

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

GUILHERME MODESTI

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DOS POROS NA
QUALIDADE DA PASSIVAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA
DO CONCRETO**

São Leopoldo

2020

GUILHERME MODESTI

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DOS POROS NA
QUALIDADE DA PASSIVAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA
DO CONCRETO**

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio.

Banca Examinadora: Prof. Dr. Enio José Pazini Figueiredo

Prof^a. Dra. Marlova Piva Kulakowski

São Leopoldo

2020

Ficha catalográfica

M691a Modesti, Guilherme.

Avaliação do efeito da composição da solução dos poros na qualidade da passivação e resistência à corrosão da armadura do concreto / Guilherme Modesti. – 2020.

129 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2020.

“Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio”.

1. Corrosão. 2. Força iônica. 3. pH. 4. Soluções dos poros de concreto I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecário: Flávio Nunes – CRB 10/1298)

GUILHERME MODESTI

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DOS POROS NA
QUALIDADE DA PASSIVAÇÃO E RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA
DO CONCRETO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 06 de abril de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauricio Mancio - UNISINOS

Prof^a. Dra. Marlova Piva Kulakowski – UNISINOS

Prof. Dr. Enio José Pazini Figueiredo – Universidade Federal de Goiás

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Luiz Alberto e Ana Cristina, e à Luana pelo apoio em todos os momentos, não só durante o período de mestrado, mas também durante todos os anos até então e que compreenderam os momentos de ausência decorrentes da dedicação necessária para atingir meus objetivos. A todos os membros e ex-colegas da Avalisinos que pela sua dedicação, permitiram que eu me ausentasse do trabalho para realizar esta pesquisa.

Ao Professor Mauricio Mancio, por mais esta parceria que se renova a cada etapa, desde a graduação, passando pela especialização e agora mestrado, pela sua orientação e auxílio. Ao colega Laércio Krein, parceiro desde a revisão bibliográfica, durante todo o programa experimental e análise de resultados, que, certamente, tornou a jornada um pouco menos tortuosa e mais divertida. Ao meu tio, Carlos Eduardo Modesti, que colaborou e me auxiliou nos momentos de maior incerteza em relação às análises químicas que se fizeram necessárias.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, em especial aos professores do GMAT, Prof. Cláudio e Prof^a. Marlova pelos comentários, contribuições e auxílios ao longo desta jornada. Aos colegas do GMAT, em especial aos colegas David e Roberto, que riram, estudaram, trabalharam e superaram juntos as dificuldades prevista e imprevistas de um trabalho acadêmico.

Às colegas do Laboratório de Química e Farmácia da UNISINOS pelo auxílio inicial na elaboração de soluções e disponibilidade para uso frequente das instalações do laboratório. Aos colegas e coordenadores do ITT Chip, que permitiram e compreenderam as necessidades de uso do potenciostato para viabilizar a realização deste trabalho.

RESUMO

MODESTI, G. **Avaliação do efeito da composição da solução dos poros na qualidade da passivação e resistência à corrosão da armadura do concreto.** São Leopoldo, 2020. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo.

Estruturas de concreto armado vem apresentando deterioração e perda de desempenho antes do previsto gerando, não só gastos com manutenção corretiva, mas também um maior impacto ambiental pela geração de resíduos e consumo de materiais utilizados nos reparos. Dentre as possíveis manifestações patológicas, destaca-se a corrosão das armaduras, usualmente provocadas pela despassivação por carbonatação, cloretos ou sulfatos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência das características das soluções dos poros, quais sejam, pH, força iônica, teor de cloretos e de sulfatos, na qualidade eletroquímica do filme de passivação, bem como o efeito combinado do pH e cloretos nas armaduras. Para tanto, foram elaboradas soluções simuladas dos poros de concreto com diferentes composições químicas, alterando o pH e a força iônica das mesmas para verificação do comportamento de aços de baixo teor de carbono. A influência das soluções na formação do filme de passivação foi verificada através de ensaios eletroquímicos de potencial de corrosão, resistência linear de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Em um segundo momento, foram adicionados teores de cloretos variados, aumentando-os gradualmente e verificando a sua influência na desestabilização do filme de passivação até o início da corrosão das armaduras, através dos mesmos ensaios eletroquímicos. Os resultados obtidos corroboram o entendimento de que, sem a presença de cloretos, a diminuição do pH para valores até 12 e da força iônica permitem a formação de filmes de passivação de melhor qualidade do que em pH's mais elevados do que 13. Este comportamento é explicado pela redução da condutibilidade elétrica das soluções e, conseqüente maior resistência à transferência de íons, permitindo a formação de filmes mais estáveis. Na presença de cloretos, o comportamento foi o oposto, pois quanto maior o pH, maior foi a concentração de cloretos suportada pelas amostras antes da despassivação. Em relação aos sulfatos, o íon mostrou-se agressivo ao filme de passivação, provocando a despassivação das armaduras e corrosão por pites,

similar ao verificado na presença de cloretos. Os resultados indicam que soluções de menor pH e menor IS, como no caso da utilização de cimentos com materiais cimentícios suplementares, geram filmes de passivação melhores para ambientes sem cloretos, porém, apresentam menor resistência à corrosão na presença deste agente agressivo.

Palavras-chave: Corrosão; força iônica; soluções dos poros de concreto.

ABSTRACT

MODESTI, G. **Effect of the pore solution composition in the passivation's film quality and corrosion resistance of rebars.** São Leopoldo, 2020. 129 f. Dissertation (Master Degree in Civil Engineering) – Post-graduate Civil Engineering, Unisinos, São Leopoldo.

Reinforced concrete structures have been deteriorating and showing performance decrease before than planned resulting in not only maintenance costs but also a bigger environmental impact due to the residues and materials consumption used in the repairs. Within the main pathological manifestations, the reinforcement corrosion stands out, usually related to the depassivation due to the carbonation, chlorides or sulfates. This study proposes the evaluation of the influence of the concrete pore solution characteristics (pH, ionic strength, chlorides contents and sulfates) in the electrochemical quality of passivation films, and the combined effect of pH and chlorides. For that, simulated concrete pore solutions were prepared with different chemical compositions, changing the pH and ionic strengths to verify the behavior of low carbon steel. Its influence on the passivation's film quality was verified with electrochemical tests, such as open circuit potential, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy. On a second opportunity, different chloride contents were added gradually, with electrochemical tests to verify its influence on the destabilization of the passivation film until corrosion. The results corroborate to the understanding that lower pH, such as 12, and lower ionic strengths lead to better passivation films than higher pH's such as 13 when there isn't chlorides. The lower electrical conductivity and, consequently, its higher charge transfer resistance, led to the formation of more stable passivation films. With chlorides, the behavior is the opposite, with the higher pH enduring a higher chloride concentration, prior of depassivation. Regarding the sulfates, it was aggressive to the passivation film due to the localized corrosion similar to chlorides. The results show that lower pH e IS solution, such as the ones originated from cements with supplementary cementitious materials lead to better passivation films without chlorides, however, they are less resistant when this ion is present.

Keywords: Corrosion, ionic strength, concrete pore solutions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Influência do pH na taxa de corrosão.....	24
Figura 2: Aumento da R_p em aços microcompósito com a diminuição do pH.	24
Figura 3: Concentração iônica x tempo de hidratação	25
Figura 4: Alteração da resistência de polarização através da mudança do pH, mantendo-se a força iônica constante.....	31
Figura 5: Alteração na resistência de polarização através da mudança do pH e da força iônica.	31
Figura 6: Aumento da resistência de polarização com a diminuição da força iônica.	32
Figura 7: Adaptação do modelo de Tuutti	37
Figura 8: Modelo de célula de corrosão em concreto armado	38
Figura 9: Volume dos produtos de corrosão do ferro	38
Figura 10: Ciclo de energia ao longo da vida útil de produtos provenientes do ferro.	39
Figura 11: Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H ₂ O	41
Figura 12: Modelo proposto para despassivação por cloretos	45
Figura 13: Relação [Cl ⁻]/[OH ⁻] para despassivação de aços de baixo teor de carbono.	47
Figura 14: Exemplo de equipamento utilizado para o ensaio de potencial de corrosão	50
Figura 15: Extrapolação das curvas de Tafel para determinação da constante de Stern-Geary e densidade de corrente.	54
Figura 16: Extrapolação da curva anódica baseada no trecho linear da curva catódica.....	55
Figura 17: Modelo de circuito equivalente para ensaios de EIS.....	57
Figura 18: Circuito proposto por Liu <i>et al</i> (2017a), Zhiyong <i>et al</i> (2016) e Liu <i>et al</i> (2016a).....	58
Figura 19: Representação do diagrama de Nyquist.	60
Figura 20: Diagrama de Nyquist em soluções com adições de cloretos onde (a) apresenta as amostras com maior impedância e (b) traz em detalhe as amostras com impedância inferior à 4 kΩ.....	60
Figura 21: Fluxograma proposto para o programa experimental.....	61
Figura 22: Exemplo de eletrodo de trabalho.....	68

Figura 23: Exemplificação do equipamento de ensaio (a) e em detalhe da célula eletroquímica (b).	69
Figura 24: (a) comparação entre a amostra 100SP000 (com corrosão generalizada) e 126SP000 (corrosão por pites), (b) eletrodo 100SP000 após limpeza, com corrosão generalizada e (c) eletrodo 126SP000 com pite de corrosão.....	85
Figura 25: Amostra 136SC080 com formação de pite de corrosão.....	96
Figura 26: Exemplos das amostras 110SC060 (a), 120CP080 (b), 120SC080 (c) e 126CP080 (d) com corrosão por pites.....	97

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Alteração da concentração iônica das soluções com a mudança de pH ..	29
Gráfico 2: Evolução da força iônica de acordo com a variação do pH	35
Gráfico 3: Relação pH força iônica utilizado.....	65
Gráfico 4: Relação pH x CE e IS x CE	74
Gráfico 5: Diagrama de Evans para o aço passivado	75
Gráfico 6: Diagrama de Evans para o aço despассивado pela queda do pH	76
Gráfico 7: Diagrama de Evans para o aço despассивado pela presença de cloretos	76
Gráfico 8: Diagrama de Evans em amostras com sulfatos.....	77
Gráfico 9: Diagrama de Evans com todas as amostras ensaiadas	78
Gráfico 10: Evolução do potencial de corrosão com a queda do pH.....	82
Gráfico 11: Evolução da Resistência de Polarização com a diminuição do pH.....	87
Gráfico 12: Relação entre E_{corr} e I_{corr} para as amostras sem cloretos.	88
Gráfico 13: Diagrama de Nyquist para as amostras sem correção da IS (a), com citrato de potássio (b) e com sulfato de potássio (c).	89
Gráfico 14: Comparativo entre as forças iônicas sem cloretos identificadas na bibliografia e aquelas com cloretos realizadas no experimento.	94
Gráfico 15: Alteração do E_{corr} em função da relação $[Cl^-]/[OH^-]$	98
Gráfico 16: Alteração do E_{corr} em função da concentração de íons Cl^-	99
Gráfico 17: Evolução da R_p em relação às adições de cloretos.....	105
Gráfico 18: Evolução do I_{corr} em função do aumento da concentração de cloretos.	106
Gráfico 19: Relação entre E_{corr} e I_{corr} para todas as amostras ensaiadas.	107
Gráfico 20: Diagramas de Nyquist para as amostras ensaiadas com cloretos, sejam eles: (a) 139SC, (b) 136SC, (c)126SC, (d)120SC, (e)126CP, (f)120CP, (g) 110SC e (h) 100SC.....	108
Gráfico 21: Evolução dos parâmetros elétricos R_s (a), R_{ct} (b), Y_o (c) e N (d) com o aumento da concentração de cloretos.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ligas metálicas de aço com baixo teor de carbono	23
Tabela 2: Alteração na solução dos poros de concretos com e sem substituição por materiais suplementares.	27
Tabela 3: Alteração da força iônica de acordo com a composição da solução dos poros	33
Tabela 4: Parâmetros controladores da penetração de agentes agressivos, despassivação e propagação da corrosão	37
Tabela 5: Energia livre de Gibbs para o ferro exposto ao ar, água e ácido.....	40
Tabela 6: Relação $[Cl^-]/[OH^-]$ para despassivação de aços de baixo teor de carbono	46
Tabela 7: Solubilidade de $CaSO_4$, K_2SO_4 e Na_2SO_4 em água.	49
Tabela 8: Potenciais dos eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.....	51
Tabela 9: Interpretação dos resultados de E_{corr} para aços de baixo teor de carbono, conforme proposto pela ASTM 876.....	51
Tabela 10: Interpretação dos resultados de E_{corr} para aços de baixo teor de carbono, conforme proposto pela RILEM.....	52
Tabela 11: Valores de I_{corr} e V_{corr} para determinação da agressividade da corrosão	56
Tabela 12: Níveis de estudo propostos para os fatores de controle pH e força iônica	62
Tabela 13: Composição das soluções simuladas de poros de concreto propostas ..	64
Tabela 14: Proposta de soluções simuladas de poros de concreto e adições de cloretos.....	65
Tabela 15: Composição química dos aços CA-50.....	68
Tabela 16: Média, desvio padrão e coeficientes de variação obtidos os resultados obtidos nos ensaios de potencial de corrosão (E_{corr}), Resistência Linear de Polarização (RLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).	72
Tabela 17: Relação entre pH, força iônica e condutividade elétrica das soluções	73
Tabela 18: Resultados da Constante de Stern-Geary na situação passivada e despassivada por cloretos, pela redução do pH e presença de sulfatos.....	79
Tabela 19: Potenciais de corrosão obtidos para as amostras sem cloretos.....	81
Tabela 20: Valores obtidos no ensaio de resistência linear de polarização	84

Tabela 21: Propriedades elétricas das amostras em solução sem cloretos.....	90
Tabela 22: Relação entre o parâmetro N e a resistência de polarização.	92
Tabela 23: Forças iônicas após a adição de cloretos.....	93
Tabela 24: Evolução do potencial de corrosão (mV vs Ag/AgCl) com a adição de cloretos.....	95
Tabela 25: Relação $[Cl^-]/[OH^-]$ para despassivação das amostras.....	98
Tabela 26: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 13,9 sem correção da IS.	101
Tabela 27: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 13,6 sem correção da IS.	101
Tabela 28: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 12,6 sem correção da IS (126SC) e com correção (126CP).	102
Tabela 29: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 12,0 sem correção da IS (120SC) e com correção (120CP).	103
Tabela 30: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 11 sem correção da IS.	104
Tabela 31: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 10 sem correção da IS.	104
Tabela 32: Propriedades elétricas das amostras 139SC.	110
Tabela 33: Propriedades elétricas das amostras 136SC.	110
Tabela 34: Propriedades elétricas das amostras em solução de pH 12,6 sem correção da IS (126SC) e com correção (126CP).....	112
Tabela 35: Propriedades elétricas das amostras em solução de pH 12,0 sem correção da IS (120SC) e com correção (120CP).....	113
Tabela 36: Propriedades elétricas das amostras 110SC.	113
Tabela 37: Propriedades elétricas das amostras 100SC.	114

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	ASTM International
a/c	Água/cimento
Ag/AgCl	Eletrodo de prata/cloreto de prata
B	Constante de Stern-Geary
Ci	Concentração molar
CPE	Elemento de fase constante
ddp	Diferença de potencial
E_{corr}	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
ESC	Eletrodo de cobre/sulfato de cobre
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
I_{corr}	Densidade de corrente
IS	Força iônica
N	Termo exponencial do CPE
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
pH	Potencial de hidrogênio
RLP	Resistência linear de polarização
R_p	Resistência de polarização
R_s	Resistência elétrica da solução dos poros
R_{ct}	Resistência à transferência de carga da armadura
V_{corr}	Velocidade/taxa de corrosão
Y_o	Admitância do CPE
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Z_i	Carga dos íons
β_a	Inclinação anódica de Tafel
β_c	Inclinação catódica de Tafel

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	18
1.2 PROBLEMA	18
1.3 OBJETIVOS	19
1.3.1 Objetivo Geral	19
1.3.2 Objetivos Específicos	19
1.4 JUSTIFICATIVA	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1 CONCRETO ARMADO	22
2.1.2 Solução dos poros e pH	23
2.1.3 Força iônica	29
2.2 CORROSÃO DAS ARMADURAS	36
2.2.1 Termodinâmica da corrosão	39
2.2.2 Filme de passivação	40
2.2.3 Despassivação por carbonatação	43
2.2.4 Despassivação por cloretos	44
2.2.5 Despassivação por sulfatos	48
2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	49
2.3.1 Potencial de Corrosão	50
2.3.2 Resistência Linear de Polarização	53
2.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	56
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	61
3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	61
3.1.1 Fatores de controle, fatores fixos e níveis de estudo	62
3.1.2 Variáveis de resposta	62
3.2 MATERIAIS	63
3.2.1 Soluções simuladas dos poros de concretos	63
3.2.2 Eletrodos de trabalho	68
3.2.3 Eletrodos de referência	69
3.2.4 Contra eletrodo	69
3.2.5 Célula eletroquímica	69
3.3 MÉTODOS DE ENSAIO.....	70

3.3.1 Tempo entre adições de cloretos	70
3.3.2 Ensaios eletroquímicos	70
3.3.3. Número de amostras e repetição de ensaios	71
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E ANÁLISE	73
4.1 RELAÇÃO ENTRE PH, FORÇA IÔNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS SOLUÇÕES	73
4.2 CONSTANTE DE STERN-GEARY	74
4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO COM A REDUÇÃO DO PH	81
4.3.1 Potencial de corrosão	81
4.3.2 Resistência de polarização.....	84
4.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	88
4.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA PRESENÇA DE CLORETOS	93
4.4.1 Potencial de corrosão	95
4.4.2 Resistência de Polarização	100
4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	107
5. CONCLUSÃO	116
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS.....	120

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção mais utilizado no mundo, tendo em vista seu baixo custo e facilidade de produção. Todavia, a combinação entre aço e concreto pode resultar em manifestações patológicas e comprometimento da estrutura em determinadas situações, sendo o principal mecanismo de degradação a corrosão das armaduras (MICHEL *et al*, 2016, LIU *et al*, 2014).

Visando garantir uma durabilidade adequada para as estruturas de concreto armado, as normas brasileiras relacionadas a este sistema estrutural [NBR 15575 (ABNT, 2013), NBR 6118 (ABNT, 2014), NBR 12655 (ABNT, 2015a) e NBR 14931 (ABNT, 2003)] indicam requisitos de projeto e execução para evitar que os mecanismos de degradação afetem as estruturas antes do previsto.

Dentre os mecanismos de degradação, a NBR 6118 (ABNT, 2014) destaca a despassivação das armaduras por ataque de cloretos e pela carbonatação. A agressividade do ataque por ambos os mecanismos estará relacionada não só aos meios de exposição, mas também às características da macro e microestrutura do concreto. Enquanto o primeiro mecanismo é afetado pelo pH da solução dos poros do concreto, o segundo causa a queda deste atributo (BROOMFIELD, 2011; FIGUEIREDO; MEIRA, 2011). Complementarmente, estudos recentes apontam que os íons sulfato também são agressivos ao filme de passivação, provocando a corrosão de armaduras (XU *et al*, 2019; HALEEM *et al*, 2013; GHODS *et al*, 2009), fenômeno ainda pouco estudado e inconclusivo quanto às reais alterações que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito (XU *et al*, 2019).

O pH do concreto está diretamente relacionado à composição das soluções dos seus poros regida pelas características do cimento e utilização de materiais cimentícios suplementares (PLUSQUELLEC *et al*, 2017; MORICONI, 2016; SCOTT; ALEXANDER, 2016; ORTOLAN *et al*, 2016 REAL *et al*, 2015; ANDRADE; BUJAK, 2013). Ainda, a composição das soluções irá ditar a força iônica das mesmas, característica ainda pouco estudada, porém com influência na qualidade do filme de passivação formado na superfície do aço (ORTOLAN *et al*, 2016, ORTOLAN, 2015, MANCIO *et al*, 2009).

A força iônica tem influência diretamente proporcional na solubilidade de íons e também na condutibilidade elétrica da solução dos poros de concreto. A redução destes parâmetros durante a passivação, é atingida com a diminuição do pH e vem

sendo associado com filmes de melhor qualidade. Mancio *et al* (2009) identificaram filmes de passivação de melhor qualidade em pH 11 do que em pH mais elevados. Já Ortolan (2015), constatou o aumento da resistência de polarização dos aços com a diminuição da força iônica através da utilização de materiais cimentícios suplementares e redução de pH.

Considerando a influência conjunta das características das soluções dos poros de concreto, esta pesquisa avaliará a influência do pH e força iônica, bem como os agentes agressivos cloretos e sulfatos, na corrosão de armaduras, através de ensaios eletroquímicos, no intuito de contribuir para o estudo da durabilidade em estruturas de concreto armado, frente à corrosão.

1.1 DELIMITAÇÃO DO TEMA

O trabalho visa contribuir com o conhecimento da influência da força iônica e do pH na qualidade da formação do filme de passivação de armaduras de baixo teor de carbono em soluções simuladas dos poros de concreto com e sem a presença de cloretos e sulfatos.

O tema é limitado à análise eletroquímica das soluções simuladas de concreto de cimento Portland com o intuito de identificar o comportamento das propriedades supracitadas sem a influência da variabilidade da interface concreto/aço e resistividade do concreto.

Não será abordado o comportamento de armaduras imersas em concreto.

1.2 PROBLEMA

A queda do pH pela carbonatação do concreto e a presença de cloretos são consideradas como as principais causas de despassivação de armaduras e a consequente corrosão das mesmas, muitas vezes de forma precoce, trazendo elevados custos de manutenção, geração de resíduos e maior impacto ambiental pelas manutenções corretivas não previstas. Ainda inexistente consenso sobre as concentrações máximas de cloretos para despassivação de armaduras, além de estudos recentes indicarem que certas reduções do pH podem melhorar o filme de passivação formado.

A influência da força iônica no comportamento das soluções dos poros de concreto em diferentes pH e com contaminação por cloretos carece de estudos e serão abordadas neste trabalho. Em relação ao efeito de íons sulfato na qualidade do filme de passivação formado, existem estudos contraditórios indicando tanto a melhora quanto a degradação do mesmo, necessitando de maiores verificações para contribuir para a determinação dos mecanismos que ocorrem nestas situações.

1.3 OBJETIVOS

Os objetivos da pesquisa foram divididos entre objetivo geral e objetivos específicos, conforme listados a seguir.

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência das características químicas da solução dos poros de concreto e da presença de íons deletérios na qualidade da passivação e resistência à corrosão do aço.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Analisar a influência do pH e da força iônica de soluções dos poros de concreto na qualidade eletroquímica do filme de passivação formado nas armaduras;
- b) Identificar o pH limítrofe de estabilidade do filme de passivação das armaduras;
- c) Analisar a influência do pH e força iônica no teor de cloretos necessários para despassivação de armaduras;
- d) Identificar a influência de sulfatos na qualidade do filme de passivação
- e) Verificar a influência da passivação e presença de agentes agressivos na Constante de Stern-Geary.

1.4 JUSTIFICATIVA

Em 2009, as centrais dosadoras brasileiras produziram 30 milhões de m³ de concreto (PEDROSO, 2009). Em termos mundiais, Sandadji (2017) traz que o consumo é de 12 bilhões de m³ a cada ano. De 2014 para 2015, a Portland Cement Association (PCA, 2015), estimou aumento de consumo do concreto em 9,2 milhões de toneladas, com a mesma tendência verificada de 2015 para 2016. Em 2019, o U.S. Geological Survey identificou aumento de 2,5% do consumo de cimento Portland nos Estados Unidos em relação à 2018 (USGS, 2020). Por causa do seu expressivo volume produzido anualmente, o cimento e o concreto são considerados um dos maiores contribuintes para o efeito estufa e vem provocando a substituição parcial de cimento por materiais cimentícios suplementares (SHI *et al*, 2019, AKHTAR; SARMAH, 2018).

O impacto ambiental gerado pela construção de novas estruturas e demolição precoce de outras, fez com que nas últimas décadas tenham aumentado os estudos relativos à durabilidade das estruturas (MEDEIROS *et al*, 2011). Atualmente, gera-se 3 bilhões de toneladas de resíduos de construção e demolição mundialmente por ano (AKHTAR; SARMAH, 2018; ZHANG *et al*, 2020).

Vista como a principal manifestação patológica e causa de deterioração precoce de estruturas de concreto armado, a corrosão gerou em 1998 um gasto de aproximadamente 276 bilhões de dólares em elementos metálicos (seja em estruturas, tubulações, edificações, navios, veículos, entre outros), equivalente à 3% do PIB americano. Deste total, 8,3 bilhões de dólares se referem à recuperação de pontes e viadutos em estrutura metálica ou concreto armado (VIRMANI, 2002). Estudos de Kruger (2011) determinaram percentual similar para a Austrália, Japão e Reino Unido.

Estima-se, ainda, que nos Estados Unidos, nos próximos vinte anos, serão gastos aproximadamente 1.8 trilhões de dólares na conservação de pontes e rodovias com estruturas em concreto armado (MICHEL *et al*, 2016). Em estudo na cidade de Viçosa/MG, Santos *et al* (2014), através da inspeção de quarenta edificações residenciais com até quarenta anos, determinaram que 39% apresentavam esta manifestação patológica.

Apesar de conhecido e da validação de normas prescritivas referenciando vidas úteis para estruturas, como a NBR 15575 (ABNT, 2013), restam aspectos

pendentes de entendimento ou consenso acerca de alguns fenômenos que desencadeiam a corrosão, como o teor de cloretos necessários para o rompimento do filme de passivação (ANGST *et al*, 2009). Da mesma forma, a influência das características das soluções dos poros de concreto na qualidade do filme de passivação ainda carece de estudos.

A composição química das soluções dos poros é afetada pelas características dos cimentos utilizados, materiais cimentícios suplementares e resíduos incorporados no concreto (AKHTAR; SARMAH, 2018). Como consequência, tem-se alterações no pH e na força iônica da fase líquida do concreto. A alteração do microambiente de exposição das armaduras pode trazer influências positivas ou negativas, dependendo do agente agressivo atuante. A utilização de materiais cimentícios suplementares, apesar de provocar uma pequena redução no pH pelo consumo, por exemplo, de Ca(OH)_2 , permite a obtenção de forças iônicas inferiores e filmes de passivação de melhor qualidade (MANCIO *et al*, 2009; ORTOLAN, 2015).

Considerando o impacto financeiro da corrosão em estruturas, necessidade de redução de resíduos através de construções de maior durabilidade e lacunas pendentes de estudos no processo de prevenção à corrosão, justifica-se o desenvolvimento desta pesquisa, visando identificar a influência das características das soluções dos poros na qualidade do filme de passivação formado e sua resistência à agentes agressivos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No capítulo de revisão bibliográfica são tratados os principais temas vinculados à pesquisa proposta. Como embasamento para o programa experimental proposto, são revisados três macro grupos de temas relacionados entre si. Inicialmente, no primeiro subcapítulo, abordou-se estruturas de concreto armado com enfoque nos tipos de armadura utilizados e na composição da solução dos poros. No segundo tratou-se da corrosão das armaduras neste tipo de estruturas, relacionando a termodinâmica da corrosão ao filme de passivação e aos principais fenômenos que provocam a alteração do estado termodinâmico do aço. Por fim, no terceiro subcapítulo, abordou-se as principais técnicas eletroquímicas de monitoramento da corrosão ou passivação das armaduras.

2.1 CONCRETO ARMADO

O concreto armado é o material estrutural mais utilizado na construção civil, devido ao seu baixo custo, facilidade de uso e disponibilidade de materiais (POURSAEE, 2016). Em suma, trata-se da combinação entre o concreto e armaduras de aço, tendo em vista suas características que se complementam onde o aço aumenta a resistência às tensões de tração no novo sistema estrutural e complementa a resistência à compressão (ROBERGE, 2000).

Conforme Poursaee (2016), a durabilidade destas estruturas está associada com a capacidade de impedir a penetração e avanço de agentes agressivos. Figueiredo e Meira (2011) explicam que o concreto atua como um protetor ao aço, evitando a sua despassivação através da formação de uma barreira física, além de uma barreira química pelo pH da solução presente em seus poros.

A durabilidade das estruturas estará, não só relacionada com os materiais empregados, mas também diretamente com o seu meio de exposição através da temperatura, umidade relativa, ventos, poluição e agressividade da água (LIMA, 2011). Neste sentido, as normativas nacionais - NBR 6118 (ABNT, 2014), NBR 8953 (ABNT, 2015b) e NBR 12655 (ABNT, 2015a) - e estrangeiras, como a EN 206-1:2013 e a ACI 318:2014, apresentam diretrizes de durabilidade em função do ambiente de exposição das estruturas. Já a NBR 15575-1 (ABNT, 2013), visando

especificar requisitos de durabilidade para estruturas, traz como vida útil mínima 50 anos para estruturas de edificações residenciais.

A NBR 6118 (ABNT, 2014) traz como principais mecanismos de degradação destas estruturas a lixiviação, expansão por sulfatos, reação álcali-agregado, ações mecânicas, térmicas, despassivação por cloretos e por carbonatação. As duas últimas estão diretamente relacionadas à corrosão das armaduras, principal manifestação patológica neste material estrutural (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Usualmente, utilizam-se armaduras de baixo teor de carbono, cuja composição química, para o Brasil, é ditada pela NBR 8965 (ABNT, 1985) e é reproduzida na Tabela 1. Dentre suas principais características, destaca-se o seu baixo custo em relação a outras ligas metálicas, boa resistência e ductibilidade (SEPÚLVEDA *et al*, 2017). Complementarmente, diversos estudos vêm sendo realizados com armaduras compostas por outras ligas metálicas que não as de baixo teor de carbono, sejam elas galvanizadas, inoxidáveis ou polímeros visando identificar o seu comportamento em concreto armado e possibilidades de substituição de aços de baixo teor de carbono (ALONSO *et al*, 2019; DUIC *et al*, 2018, SHI *et al*, 2017, LIU *et al*, 2016a; ZHIYONG *et al*, 2016; MANCIO *et al*, 2009).

Tabela 1: Composição de ligas metálicas de aço com baixo teor de carbono

Norma	Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr
ABNT NBR 8965:1985	CA-50	0,35	1,5	0,5	0,05	0,05	-

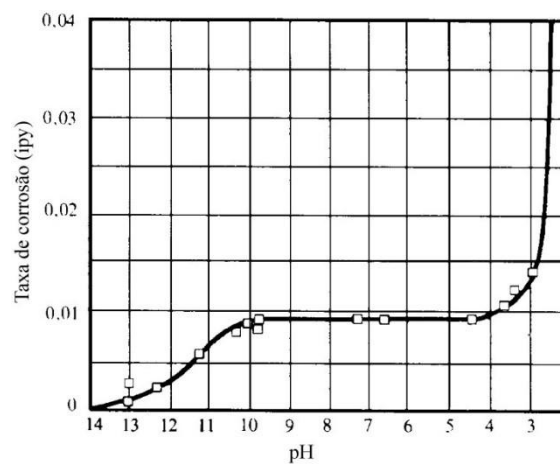
Fonte: ABNT NBR 8965:1985.

2.1.2 Solução dos poros e pH

A fase líquida do concreto, denominada de solução dos poros possui pH alcalino com valores típicos entre 12,5 e 13,5, tendo em vista seus principais constituintes de caráter alcalino. Sua composição é, basicamente, composta por hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de cálcio saturado (Ca(OH)₂). (POURSAEE, 2016; GHODS *et al*, 2009; BROOMFIELD, 2007; HAUSMANN, 2007). Apesar do Ca(OH)₂ também ser alcalino, o pH acima de 13 é mantido, majoritariamente, pelas hidroxilas provenientes do NaOH e KOH (POURSAEE, 2010a).

Nesse intervalo de pH, torna-se viável a utilização do concreto armado, tendo em vista que com estes potenciais hidrogeniônicos a armadura permanece em um estado de passivação (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Apresenta-se na Figura 1 a relação entre pH e taxas de corrosão, onde se nota que para valores entre 4 e 10, não há influência direta do pH (e sim a quantidade de oxigênio disponível). Para valores inferiores à 4 há o aumento da velocidade de corrosão pela possibilidade de redução, tanto dos íons O_2 quanto dos íons H^+ (GENTIL, 1996).

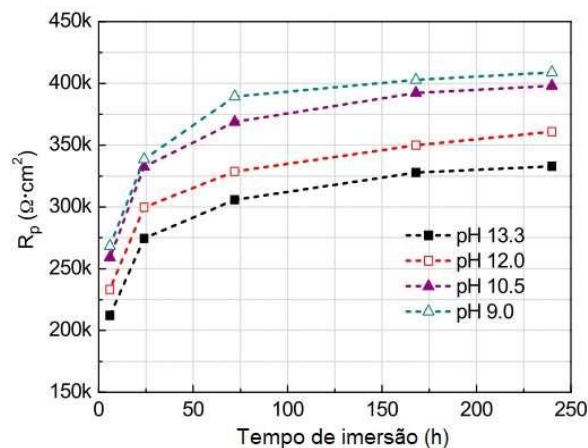
Figura 1: Influência do pH na taxa de corrosão



Fonte: Gentil (1996, p. 104))

Em contrapartida, Mancio (2008) e Zhyong *et al* (2016) identificaram, em aço microcompósito, filmes de passivação mais estáveis com a diminuição do pH, demonstrado pelo aumento na resistência de polarização (R_p), conforme reproduzido na Figura 2.

Figura 2: Aumento da R_p em aços microcompósito com a diminuição do pH.



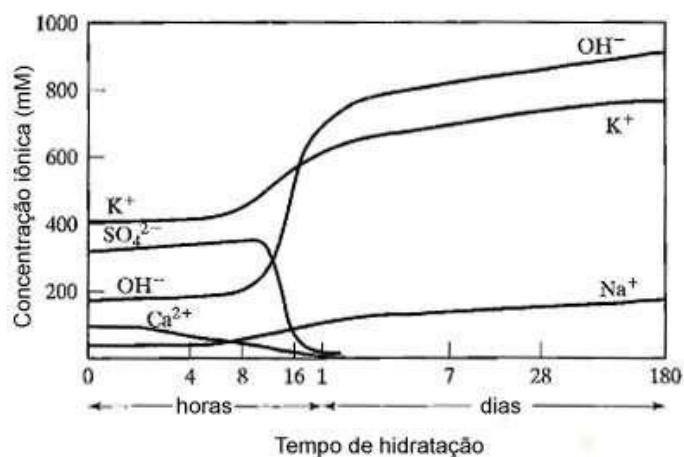
Fonte: Zhiyong *et al* (2016, p. 11).

Conforme Kulakowski (2002) e Scott e Alexander (2016), as características do cimento utilizado, presença de adições e substituições por materiais cimentícios suplementares, relação a/c, grau de hidratação e o meio externo influenciarão na composição da fase líquida dos poros. Neste sentido, diversos estudos são realizados através da extração da solução dos poros visando determinar a influência da solução na durabilidade de estruturas de concreto, como Plusquellec *et al* (2017), Scott e Alexander (2016), Ortolan (2015), Kempl e Çopuroglu (2015), Pu *et al* (2012), Kulakowski (2002), Anderson *et al* (1989); Page e Vennesland (1983).

Outra forma de estudo, é através da reprodução das soluções em laboratório, assim como proposto por Xu (*et al* 2019), Figueira *et al* (2017), Zhiyong *et al* (2016), Liu *et al* (2016b), Liu *et al*, (2014), Ghods *et al* (2010), Mancio *et al* (2009), Mancio (2008). A utilização de soluções sintéticas permite investigações mais precisas quanto à influência de composições químicas, pois possibilita um maior controle das variáveis em estudo, além de diminuir o tempo de ensaios (SCOTT; ALEXANDER, 2016, LIU *et al*, 2016b).

Apresenta-se na Figura 3 a evolução da concentração iônica da solução dos poros ao longo da hidratação do cimento.

Figura 3: Concentração iônica x tempo de hidratação



Fonte: Mindess *et al.* (2003, p. 78). Traduzido pelo autor

Resultados similares aos propostos por Mindess *et al* (2003) foram obtidos por Ortolan (2015) para concretos sem presença de materiais cimentícios suplementares. Quando da substituição parcial de cimento por cinza volante e sílica ativa, houve alteração significativa da composição da solução, com queda, principalmente, da concentração de hidroxilas e de íons de potássio.

Ainda, estudos de Kempl e Çopuroglu (2015) demonstraram que as soluções são majoritariamente constituídas de íons K^+ e Na^+ representando até 95% dos álcalis presentes na fase líquida de concretos produzidos com concretos sem substituição e com substituição de cimento por escória de alto forno. Os outros 5% se tratavam de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e S^{4+} .

Em relação aos íons Ca^{2+} , a sua concentração consideravelmente inferior é esperada, devido à sua baixa solubilidade na faixa de pH usual do concreto (SCOTT; ALEXANDER, 2016).

Conforme Andrade e Bujak (2013), a utilização de materiais suplementares, como sílica ativa, provoca a diminuição do potencial hidrogeniônico da solução em relação às soluções de concretos sem adições assim como verificado por Page e Vennesland (1983), Kulakowski (2002) e Ortolan (2015). Todavia, esta queda não é suficiente para instaurar um processo corrosivo das armaduras (PAGE; VENNESLAND, 1983).

Ortolan (2015), Pu *et al* (2012), Kulakowski (2002) e Andersson *et al* (1989) constataram a diminuição dos íons K^+ e Na^+ , além do aumento de Ca^{2+} nas soluções de concretos produzidos com adições de sílica ativa, demonstrando a influência na composição da fase líquida dos poros. Junto com a alteração da solução, houve a diminuição do pH.

Já Scott e Alexander (2016), obtiveram uma concentração de hidroxilas 50% inferior em soluções simuladas representativas de concretos com substituição de cimento por 50% de escória de alto forno e outra com 30% de substituição por cinza volante, em relação à solução simulada de concreto sem substituições do cimento. Quando da substituição por 7% de sílica ativa, a concentração de hidroxilas foi cinco vezes menor.

A composição da fase líquida também se altera com a presença de agentes externos como cloretos e CO_2 . Kempl e Çopuroglu (2015), verificaram que após a carbonatação, em cimentos com substituição por escória de alto forno, houve a diminuição da concentração de Na^+ e K^+ de aproximadamente 95% para 5,1%. Em compensação, houve o aumento da concentração de S^{4+} (53,6%), Ca^{2+} (28,2%) e Mg^{2+} (13,1%). Longuet (1976, apud SCOTT; ALEXANDER, 2016), apesar da presença de enxofre ser indicada como resultado da dissolução da etringita em pH abaixo de 9,5, também detectou o aumento de sulfitos em soluções de concretos com utilização de escória. Quanto aos íons de potássio e sódio, Pu *et al*. (2012),

também constataram esta diminuição, sendo que do teor inicial destes íons, apenas 10% se manteve após a carbonatação.

Apresenta-se na Tabela 2 as composições de soluções de poros extraídas de concretos com e sem substituições por materiais cimentícios suplementares. Constata-se a tendência de diminuição do teor de íons K^+ e Na^+ , e o consequente aumento do teor de íons Ca^{2+} , com o incremento dos materiais suplementares.

Tabela 2: Alteração na solução dos poros de concretos com e sem substituição por materiais suplementares.

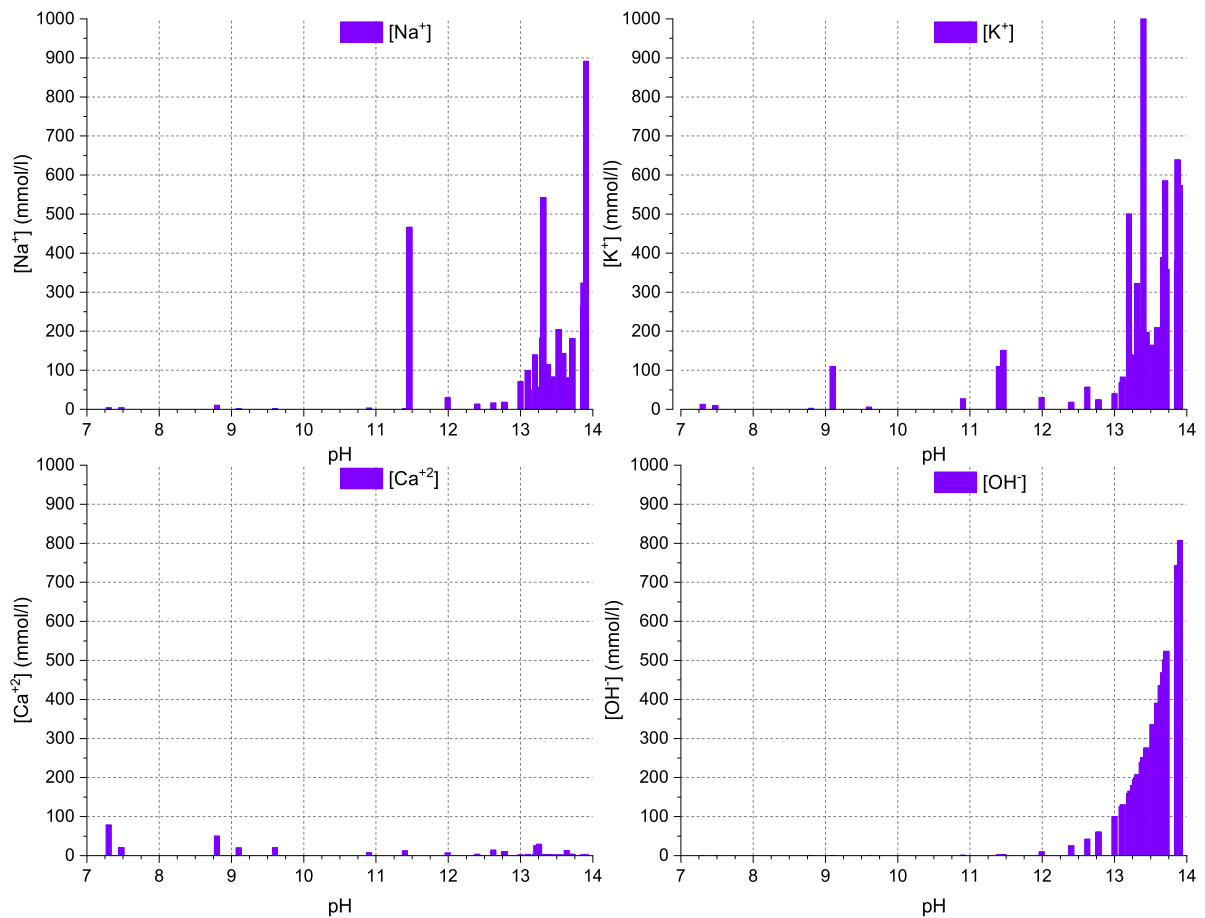
Fonte:	Materiais cimentícios suplementares			Agentes agressivos	Teores (mmol/l)				pH
	Escória de alto forno	Cinza volante	Sílica ativa		OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	
Page e Vennesland (1983)					743,00	323,00	639,00	2,00	13,9
			10%		239,00	114,00	202,00	1,00	13,4
			30%		9,80	30,00	30,00	7,00	12,0
				NaCl	807,00	891,00	573,00	2,00	13,9
				NaCl	207,00	542,00	322,00	2,00	13,3
				NaCl	2,90	466,00	151,00	0,00	11,5
Andersson <i>et al</i> (1989)	Sim				251,19	65,24	161,24	2,24	13,4
					158,49	139,19	153,46	1,24	13,2
		Sim			199,53	182,69	2,55	0,02	13,3
					251,19	69,59	191,82	0,37	13,4
Constantiner e Diamond (1997)*			Sim		25,12	13,04	17,90	3,24	12,4
					468,00	70,00	389,00	3,50	13,67
Elsener <i>et al</i> (2003)					523,00	181,00	358,00	3,50	13,72
					501,00	60,00	585,00	0,60	13,70
Anstice <i>et al</i> (2005)				CO2	159,00	35,00	218,00	0,10	13,20
					0,00	3,80	9,90	20,80	7,48
					0,00	4,00	12,40	78,50	7,30
					0,04	1,70	5,50	20,30	9,60
					0,00	5,20	11,40	22,10	7,48
					0,00	9,90	16,50	19,60	7,00
					0,01	3,90	8,90	22,30	8,70
					0,30	6,80	19,20	26,90	10,48
					0,10	6,50	16,00	22,90	10,00
					0,80	0,30	0,60	19,10	10,90
					0,60	0,50	1,20	25,00	10,78
					0,50	3,00	14,50	12,30	10,70
					0,40	4,10	13,90	26,40	10,60
					0,40	3,50	12,30	18,20	10,60
				0,80	3,10	26,40	7,10	10,90	
				CO2	0,50	0,70	1,10	23,10	10,70
Angst <i>et al</i> (2010)					335,00	204,00	164,00	2,00	13,53
Pu <i>et al</i> (2012)		15%			251,19	1,09	1000,00	2,00	13,4
				158,49	0,85	500,00	2,00	13,2	
					2,51	1,30	110,00	12,00	11,4
				CO2	0,01	1,30	110,00	20,00	9,1

Fonte:	Materiais cimentícios suplementares			Agentes agressivos	Teores (mmol/l)				pH
	Escória de alto forno	Cinza volante	Sílica ativa		OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	
Ortolan (2015)		75%			435,00	80,21	201,80	13,03	13,6
					165,00	19,57	139,65	25,26	13,2
			5%		180,00	38,02	45,08	28,94	13,3
			10%		42,00	15,83	56,78	14,22	12,6
Kempl e Çopuroglu (2015)	67%				125,89	99,05	68,11	2,77	13,1
				CO ₂	100,00	70,94	39,82	2,07	13,0
Scott e Alexander (2016)					275,00	78,00	196,20	1,48	13,4
	25%				275,00	82,71	196,20	1,48	13,4
	50%				195,00	55,00	136,61	1,75	13,3
	70%				195,00	56,54	136,61	1,75	13,3
		30%			130,00	49,96	82,15	0,54	13,1
			7%		60,00	16,00	23,88	9,99	12,8
Plusquellec et al (2017)	43%		7%		60,00	18,04	23,88	9,99	12,8
					740,00	263,80	380,90	1,40	13,87
		30%			390,00	143,00	209,00	1,50	13,59

*apud Scott e Alexander (2016)

O Gráfico 1 demonstra a tendência de alteração da composição das soluções com a queda do pH. Nota-se a diminuição da concentração de íons Na⁺ e K⁺ com a queda do potencial. Já os íons Ca⁺², menos solúveis, apresentam concentração consideravelmente menor, com tendência de aumento apenas em pH abaixo de 10.

Gráfico 1: Alteração da concentração iônica das soluções com a mudança de pH



Fonte: Plusquellec et al (2017); Scott e Alexander (2016), Kempl e Çopuroglu (2015), Ortolan (2015) Pu et al (2012), Anstice et al (2005), Anderson et al (1989) e Page e Vennesland (1983).

2.1.3 Força iônica

A presença de íons na fase líquida do concreto faz da solução dos poros um eletrólito, que possuirá uma determinada força iônica, dependendo da sua composição. A carga dos íons (se simples ou múltipla) e a sua concentração determinará a força iônica (IS), pois com o aumento da quantidade de íons, principalmente daqueles com carga múltipla, tem-se o aumento deste parâmetro. Esta característica da solução interfere na solubilidade de íons (SKOOG *et al*, 2014).

Com o aumento da quantidade de íons diferentes em uma solução, ocorre o efeito de blindagem, onde íons com uma determinada carga (positiva ou negativa) são envoltos por íons de carga oposta (ATKINS; PAULA, 2012). Como

consequência, tem-se um efeito que aparenta que íons positivos sejam menos positivos e os negativos menos negativos (SKOOG *et al*, 2014).

Este fenômeno também é descrito por Harris (2007), sendo que uma força iônica maior representa soluções com mais íons e, conseqüentemente, pelo efeito de blindagem, há uma maior dificuldade na combinação de íons e um aumento na solubilidade e dissociação de compostos químicos.

Ainda conforme Skoog *et al* (2014) para forças iônicas $< 0,1$, a solubilidade de íons depende exclusivamente deste parâmetro. Já para valores $> 0,1$, há a influência dos tipos de íons que compõem o eletrólito. A IS também possui relação com a condutividade elétrica da solução e mobilidade dos íons, sendo estas diretamente proporcionais (SNYDER *et al*, 2003, MCCLESKEY *et al*, 2012, XU *et al*, 2020). Estudos de Real *et al* (2015), através da comparação entre concretos produzidos com e sem cinza volante, relacionaram a composição iônica da solução dos poros com a condutibilidade elétrica da mesma, obtendo menores condutividades para concretos produzidos com cinza volante do que sem a utilização do material cimentício suplementar.

A força iônica pode ser calculada através da Equação 1, sendo adimensional (ATKINS; PAULA, 2012):

$$IS = \frac{1}{2} \sum_1^n Zi^2Ci \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

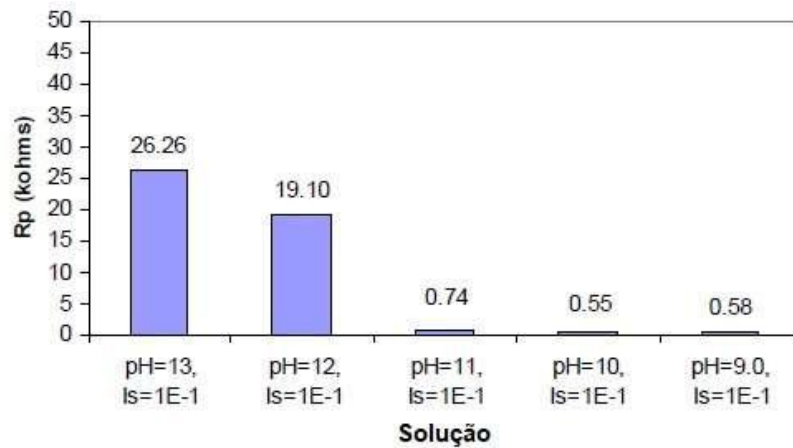
IS = Força iônica;

Zi = Carga dos íons;

Ci = Concentração molar (mol/l)

A solução dos poros apresenta uma alta força iônica (ANDRADE, 1993; ANDERSSON *et al*, 1989). Mancio *et al* (2009) realizaram estudos demonstrando a influência do pH e da força iônica na qualidade do filme de passivação. Quando mantida constante a força iônica (10^{-1}), ocorreu o comportamento esperado de redução da qualidade do filme de passivação com a diminuição do pH (verificado através da resistência de polarização). A Figura 4 apresenta o comportamento obtido.

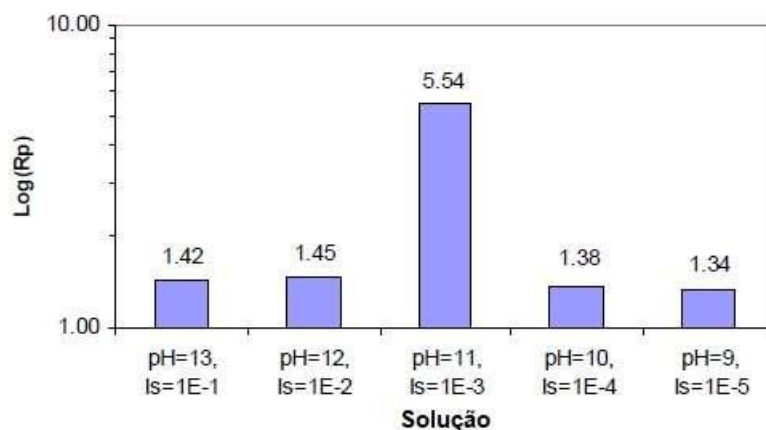
Figura 4: Alteração da resistência de polarização através da mudança do pH, mantendo-se a força iônica constante.



Fonte: Mancio *et al* (2009, p. 37)

Já a Figura 5 demonstra que, ao contrário do esperado, com a alteração da força iônica, obteve-se um filme de qualidade superior em pH 11 em relação àqueles de pH 12 e 13. Além da influência da força iônica, para o pH 11, tem-se a menor solubilidade dos íons de ferro, permitindo a formação de um filme de melhor qualidade. Tendência similar é constatada na análise dos resultados de Zuo *et al* (2019), onde, através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, amostras em soluções de pH 11,5 e 12 apresentaram maiores resistência à transferência de carga do que as demais expostas à pH's mais elevados.

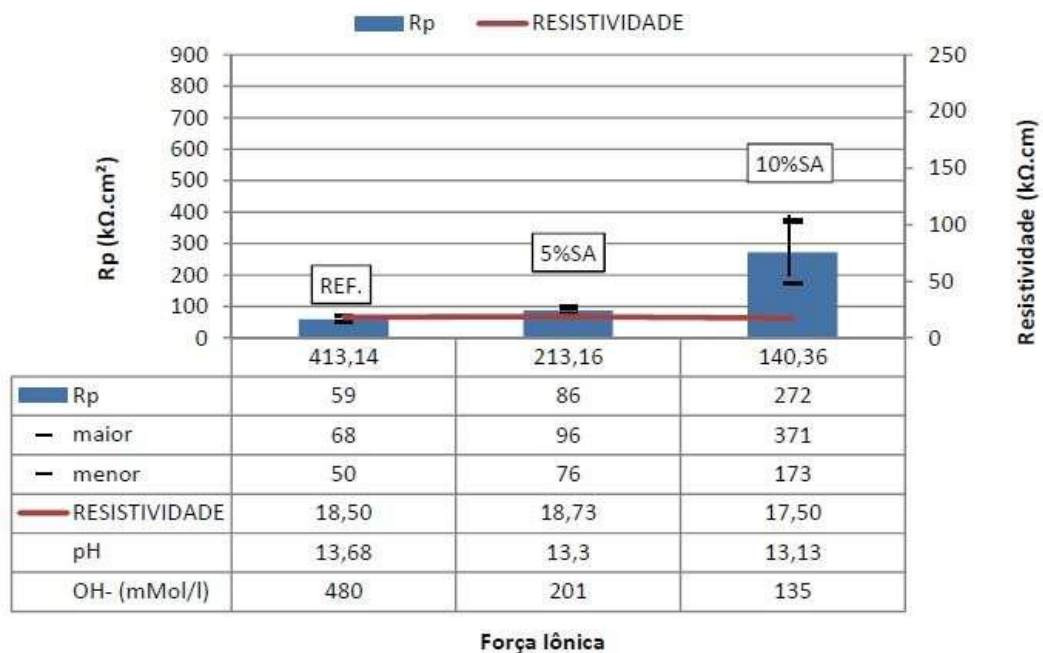
Figura 5: Alteração na resistência de polarização através da mudança do pH e da força iônica.



Fonte: Mancio *et al* (2009, p. 40)

Colaborando para o entendimento de que a força iônica da solução altera a qualidade do filme de passivação, Ortolan (2015) constataram que em concretos com adição de sílica ativa, nas primeiras idades (sem alterações significativas de pH e da resistividade), houve um aumento considerável da resistência de polarização com a queda da força iônica de 413,14 para 140,36 (calculada em mmol). A Figura 6 apresenta os resultados obtidos naquele estudo. Ou seja, para o mesmo pH é possível obter, pela alteração da força iônica (resultante da composição da solução dos poros), filmes de passivação de qualidades diferentes. A mesma tendência foi verificada para idades mais avançadas, porém, podendo haver a influência do aumento da resistividade do concreto. Ortolan *et al* (2016) obtiveram maiores resistências de polarização ao aumentar o percentual de utilização de materiais cimentícios suplementares, relacionando os resultados não somente à melhor microestrutura, mas também à redução da força iônica.

Figura 6: Aumento da resistência de polarização com a diminuição da força iônica



Fonte: Ortolan (2015, p. 114)

Já Andersson *et al* (1989), em análise de soluções de poros extraídas de concretos com relação $a/c = 0,50$, produzidos com cimentos sem adições, com adições de escória de alto forno, de cinza volante e de sílica ativa, verificaram maiores forças iônicas nos cimentos com escória e cinza volante. Já com a utilização da sílica ativa, houve queda brusca pela diminuição expressiva da quantidade de Na^+ e K^+ .

Apresenta-se, na Tabela 3, as informações já apresentadas na Tabela 2, acrescentando-se as forças iônicas determinadas para as soluções dos poros. As forças iônicas foram calculadas através da Equação 1.

Tabela 3: Alteração da força iônica de acordo com a composição da solução dos poros

Fonte:	Materiais cimentícios suplementares			Agentes agressivos	Teores (mmol/l)				pH	IS Calculada
	Escória de alto forno	Cinza volante	Silica ativa		OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²		
Page e Vennesland (1983)					743,00	323,00	639,00	2,00	13,9	0,8565
			10%		239,00	114,00	202,00	1,00	13,4	0,2795
			30%		9,80	30,00	30,00	7,00	12,0	0,0489
				NaCl	807,00	891,00	573,00	2,00	13,9	1,1395
				NaCl	207,00	542,00	322,00	2,00	13,3	0,5395
				NaCl	2,90	466,00	151,00	0,00	11,5	0,3100
Andersson <i>et al</i> (1989)	Sim				251,19	65,24	161,24	2,24	13,4	0,2433
					158,49	139,19	153,46	1,24	13,2	0,2280
		Sim			199,53	182,69	2,55	0,02	13,3	0,1924
			Sim		251,19	69,59	191,82	0,37	13,4	0,2570
Constantiner e Diamond (1997)*			Sim		25,12	13,04	17,90	3,24	12,4	0,0345
					468,00	70,00	389,00	3,50	13,67	0,4705
Elsener <i>et al</i> (2003)					523,00	181,00	358,00	3,50	13,72	0,5380
					501,00	60,00	585,00	0,60	13,70	0,5742
Anstice <i>et al</i> (2005)				CO2	159,00	35,00	218,00	0,10	13,20	0,2062
				CO2	0,00	3,80	9,90	20,80	7,48	0,0485
				CO2	0,00	4,00	12,40	78,50	7,30	0,1652
				CO2	0,04	1,70	5,50	20,30	9,60	0,0442
				CO2	0,00	5,20	11,40	22,10	7,48	0,0525
				CO2	0,00	9,90	16,50	19,60	7,00	0,0524
				CO2	0,01	3,90	8,90	22,30	8,70	0,0510
				CO2	0,30	6,80	19,20	26,90	10,48	0,0670
				CO2	0,10	6,50	16,00	22,90	10,00	0,0571
				CO2	0,80	0,30	0,60	19,10	10,90	0,0391
				CO2	0,60	0,50	1,20	25,00	10,78	0,0512
				CO2	0,50	3,00	14,50	12,30	10,70	0,0336
				CO2	0,40	4,10	13,90	26,40	10,60	0,0620
			CO2	0,40	3,50	12,30	18,20	10,60	0,0445	
			CO2	0,80	3,10	26,40	7,10	10,90	0,0294	
			CO2	0,50	0,70	1,10	23,10	10,70	0,0474	
Angst <i>et al</i> (2010)					335,00	204,00	164,00	2,00	13,53	0,3555
Pu <i>et al</i> (2012)					251,19	1,09	1000,00	2,00	13,4	0,6301
		15%			158,49	0,85	500,00	2,00	13,2	0,3337
					2,51	1,30	110,00	12,00	11,4	0,0809
Ortolan (2015)				CO2	0,01	1,30	110,00	20,00	9,1	0,0957
		75%			435,00	80,21	201,80	13,03	13,6	0,3846
					165,00	19,57	139,65	25,26	13,2	0,2126
			5%		180,00	38,02	45,08	28,94	13,3	0,1894
		10%		42,00	15,83	56,78	14,22	12,6	0,0858	

Fonte:	Materiais cimentícios suplementares			Agentes agressivos	Teores (mmol/l)				pH	IS Calculada
	Escória de alto forno	Cinza volante	Sílica ativa		OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²		
Kempl e Çopuroglu (2015)	67%				125,89	99,05	68,11	2,77	13,1	0,1521
					100,00	70,94	39,82	2,07	13,0	0,1095
				CO2	0,01	9,97	2,40	49,68	8,8	0,1055
Scott e Alexander (2016)	70%				275,00	78,00	196,20	1,48	13,4	0,2776
					275,00	82,71	196,20	1,48	13,4	0,2799
					195,00	55,00	136,61	1,75	13,3	0,1968
					195,00	56,54	136,61	1,75	13,3	0,1976
					130,00	49,96	82,15	0,54	13,1	0,1321
Plusquellec et al (2017)	43%		7%		60,00	16,00	23,88	9,99	12,8	0,0699
					60,00	18,04	23,88	9,99	12,8	0,0709
					740,00	263,80	380,90	1,40	13,87	0,6952
	30%			390,00	143,00	209,00	1,50	13,59	0,3740	

*apud Scott e Alexander (2016)

Na análise dos resultados de Pu *et al.* (2012), constata-se a diminuição de íons Na⁺ e K⁺ e das hidroxilas (OH⁻) nas soluções dos poros produzidas com adições de cinza volante, resultando em uma redução de pH na ordem de 0,2. Apesar da pequena queda no pH, há uma diminuição pela metade na força iônica, demonstrando a menor condutibilidade da solução. Enquanto a diminuição do pH está associada à diminuição das hidroxilas, no caso de carbonatação, a diminuição dos álcalis metálicos está relacionada à combinação com carbonatos da carbonatação (ANSTICE *et al.*, 2005).

A mesma tendência é verificada por Ortolan (2015), onde a utilização de 75% de cinza volante resultou em uma solução com uma força iônica aproximadamente 45% inferior do que a solução de referência sem materiais suplementares. Quando da utilização de 5% de sílica ativa, a queda atingiu 51% e com substituição de 10% de cimento por sílica ativa, já com queda do pH mais acentuada, houve redução de 78% da força iônica.

A solução referência de Page e Vennesland (1983), atingindo um pH de 13,9, demonstra o aumento expressivo da força iônica com o aumento do pH, tendo em vista a maior quantidade de íons. O mesmo ocorre com a existência de cloretos na solução (MUNDRA *et al.*, 2017). Nos resultados de Page e Vennesland (1983), quando da adição de NaCl, há um aumento expressivo da força iônica, relacionado tanto à presença de cloretos, quanto ao aumento de íons Na⁺ na solução. Para um

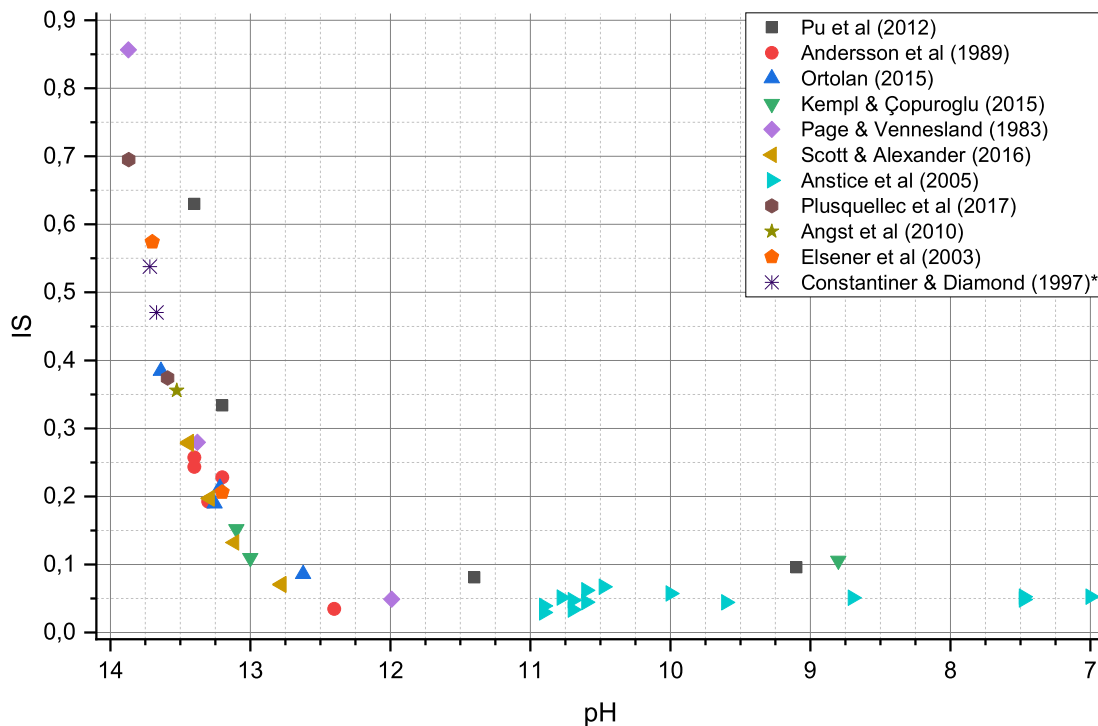
mesmo pH, a adição de NaCl provocou o aumento da força iônica de 0,8565 para 1,3715.

Já no caso da carbonatação, comparando os resultados obtidos por Pu *et al* (2012) e Kempl e Çopuroglu (2015), há, em um primeiro momento, a queda da força iônica pela diminuição de íons OH^- , Na^+ e K^+ , com posterior aumento da força iônica pela solubilização de íons Ca^{2+} e, principalmente, S^{+4} . Já os estudos de Anstice *et al* (2005), indicam a permanência da força iônica em patamares inferiores à 0,07.

Dentre os resultados compilados das diversas referências apresentadas na Tabela 3, os valores da IS variaram entre 1,3715 e 0,0294, sendo que em apenas duas ocasiões ela foi superior à 0,85. As forças iônicas superiores à 1 foram atingidas somente com a presença de íons cloreto ou com a solubilização de íons S^{+4} não apresentados na Tabela 3 pela falta de dados.

Apresenta-se no Gráfico 2 a evolução da força iônica de acordo com a variação do pH, considerando apenas as soluções sem cloretos e sem contabilizar a presença de íons S^{+4} por ter sido analisada apenas por Kempl e Çopuroglu (2015). Nota-se a tendência de diminuição da força iônica com a diminuição do pH, assim como proposto por Mancio (2008).

Gráfico 2: Evolução da força iônica de acordo com a variação do pH



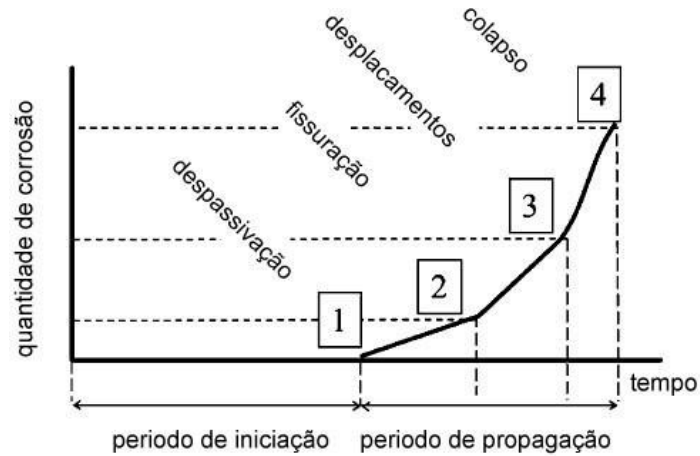
2.2 CORROSÃO DAS ARMADURAS

A corrosão das armaduras no concreto é um processo eletroquímico sustentado por reações entre regiões anódicas e catódicas no aço (POURSAEE, 2016; HANSSON, 2016; FIGUEIREDO, MEIRA, 2011). Para que haja a corrosão de armaduras, é necessária a ruptura do filme de passivação, podendo ser ocasionada pela carbonatação do concreto, e consequente diminuição do pH, ou por cloretos (MUNDRA *et al*, 2017; REVERT *et al*, 2018, NGUYEN *et al*, 2018). Novos estudos, também relacionam a despassivação à presença de sulfatos (XU *et al*, 2019).

A penetração destes agentes agressivos que provocarão a despassivação é influenciada pelas características do concreto, principalmente pela porosidade e conectividade dos poros. Uma relação água/cimento de 0,42 garante a completa hidratação do cimento ao longo do tempo, sendo que quantidades adicionais, apesar de poder atribuir uma melhor trabalhabilidade, também gerarão uma maior porosidade, facilitando a penetração de agentes deletérios (POURSAEE, 2016). Além da relação água/cimento, a cura adequada diminuirá a permeabilidade pela melhor hidratação do cimento (HOLLAND *et al*, 2016). Ainda, cobrimentos adequados se fazem necessários para garantir, através de sua espessura e características de qualidade, que agentes agressivos não provoquem a despassivação em idades inferiores à Vida Útil de Projeto, conforme a NBR 6118 (ABNT, 2014).

Segundo Figueiredo e Meira (2011), seguindo o Modelo de Tuutti, o fenômeno de penetração de agentes agressivos que precede a despassivação é denominado de fase de iniciação, enquanto que a corrosão se denomina fase de propagação (POLDER *et al.*, 2013). A fase de iniciação e propagação constam na Figura 7 em uma versão adaptada por Polder *et al.* (2013).

Figura 7: Adaptação do modelo de Tuutti



Fonte: Polder et al. (2013, p.106). Traduzido pelo autor

A Tabela 4 traz os parâmetros que controlam cada fase do Modelo de Tuutti. Destaca-se a influência do pH para despassivação, tanto no caso da carbonatação, quanto para cloretos, assim como tratado nos capítulos 2.2.3 e 2.2.4.

Tabela 4: Parâmetros controladores da penetração de agentes agressivos, despassivação e propagação da corrosão

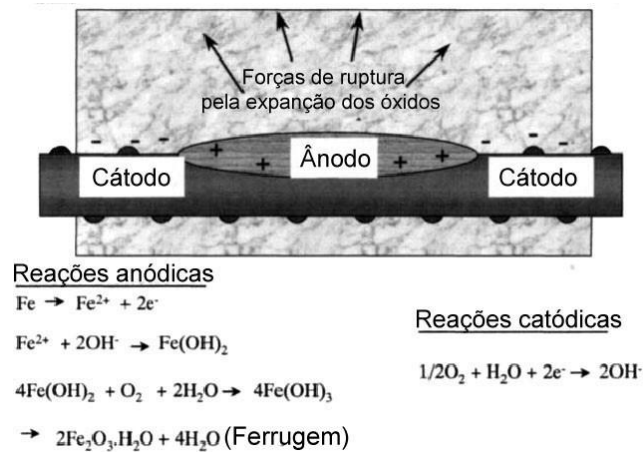
Fase	Parâmetros controladores
Iniciação	Porosidade + tortuosidade Nível de saturação do concreto Para cloretos: quantidade de C-S-H e de aluminato de cálcio hidratado Para carbonatação: quantidade de C-S-H, reserva alcalina e aluminato de cálcio hidratado
Despassivação	pH da solução dos poros Quantidade de reserva alcalina
Propagação	Quantidade de água Porosidade + nível de saturação Quantidade de reserva alcalina

Fonte: Andrade e Bujak (2013, p. 66). Traduzido pelo autor.

Após a despassivação, conforme Popov (2015), tem-se no ânodo as reações de oxidação ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$) havendo perda de seção, enquanto no cátodo, tem-se as reações de redução ($\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$). Pela dificuldade de transporte dos produtos de corrosão formados, tem-se o acúmulo destes sobre as regiões

anódicas (BROOMFIELD, 2011). Apresenta-se na Figura 8 a exemplificação da célula de corrosão em estruturas de concreto armado.

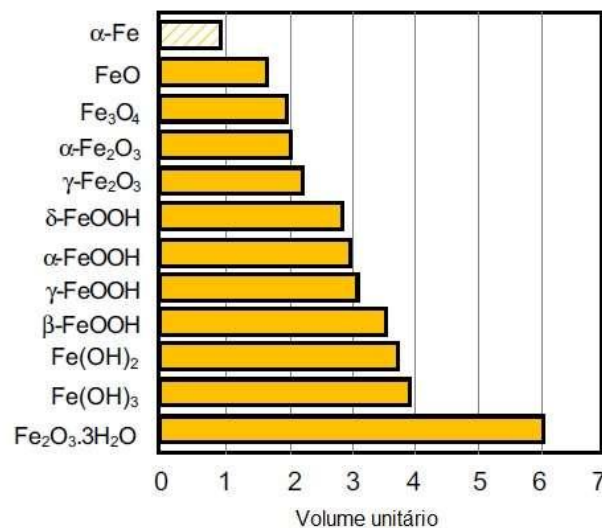
Figura 8: Modelo de célula de corrosão em concreto armado



Fonte: Broomfield (2000, p.582). Traduzido pelo autor

De acordo com Mehta e Monteiro (2014), a corrosão do aço gera produtos de corrosão expansivos, provocando a fissuração do concreto pelas forças de tração induzidas pelos óxidos formados. Na Figura 9 consta a relação de volume entre o ferro e os produtos gerados na corrosão.

Figura 9: Volume dos produtos de corrosão do ferro

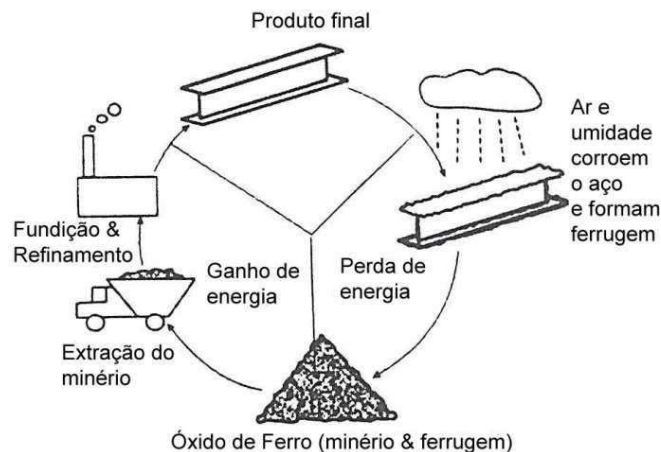


Fonte: Poursaei (2016, p. 27). Traduzido pelo autor

2.2.1 Termodinâmica da corrosão

Para a fabricação do aço, é empregada energia desde o processo de extração, passando pela remoção de impurezas e, depois conformação. Pela adição de energia e alteração do seu estado natural, o produto gerado torna-se metaestável. Dependendo do seu ambiente de exposição, caso não sejam empregadas medidas de proteção, haverá a tendência de retorno ao seu estado energético mais baixo (óxidos de ferro) através da oxidação (HANSSON, 2016). Apresenta-se na Figura 10 o ciclo de adição e perda de energia ao aço, ao longo de sua vida útil.

Figura 10: Ciclo de energia ao longo da vida útil de produtos provenientes do ferro.



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

Este processo está relacionado com a estabilidade dos metais de acordo com seus potenciais eletroquímicos, ou seja, com a facilidade de ionizar um átomo de um determinado metal. No caso específico do concreto, isto dependerá do pH e da quantidade de oxigênio disponível (HANSSON, 2016).

Segundo Groysman (2010) e Popov (2015), a tendência de uma determinada reação ocorrer (como a corrosão, ou seja, o retorno do aço ao seu estado energético mais baixo) é explicado, qualitativamente, pela energia livre de Gibbs. Através dela, se constata a tendência do aço corroer, tanto se exposto ao ar, quanto à água ou à soluções ácidas. A determinação da energia livre de Gibbs é feita através da Equação 2 (POPOV, 2015).

$$\Delta G = -nFe$$

Equação 2

Onde:

ΔG = Energia livre de Gibbs

n = número de elétrons na reação

F = Constante de Faraday (96.485 C/mol)

e = Potencial do eletrodo

Conforme Popov (2015), um resultado negativo é representativo de uma reação espontânea sob uma determinada temperatura e pressão. Entretanto, não representa uma velocidade mais rápida de reação. Apresenta-se na Tabela 5 as energias livre de Gibbs para o ferro quando exposto ao ar, ácido e água.

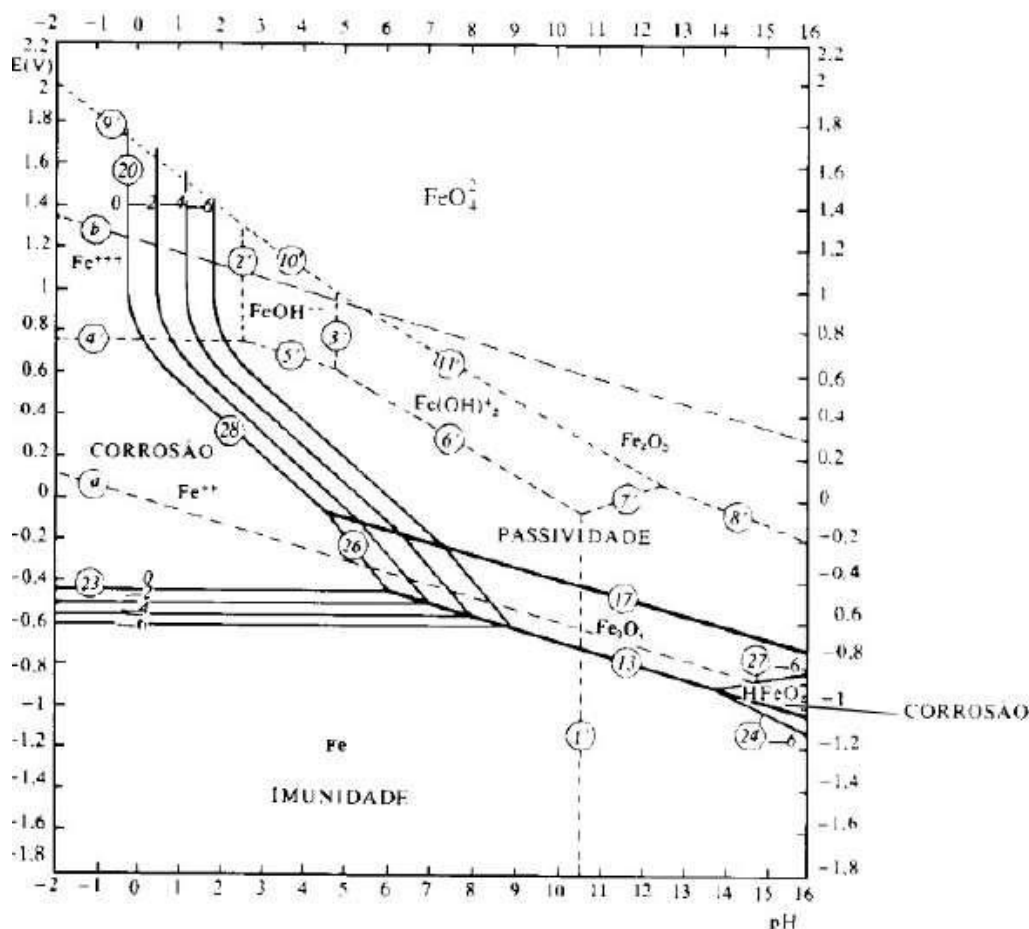
Tabela 5: Energia livre de Gibbs para o ferro exposto ao ar, água e ácido

Reação	Energia livre de Gibbs (kJ/mol)
$4\text{Fe}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	-742,2
$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	-15,7
$4\text{Fe}_{(s)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 4\text{Fe}_3(\text{OH})_{3(s)}$	-1397,2
$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{FeCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$	-84,9

Fonte: Groysman (2010, p. 8)

2.2.2 Filme de passivação

O aço quando envolto por concreto encontra-se em um estado passivado, devido à formação de uma fina película de óxidos em sua superfície pela alta alcalinidade da solução dos poros de concreto (PU *et al.*, 2012, POURSAAE, 2010a, MANCIO, 2008, RILEM, 2003). Esta camada, denominada de filme de passivação, tem origem pela imersão do aço em um ambiente alcalino, cujo pH e potencial permitem a formação de uma camada estável de óxidos (BROOMFIELD, 2011). O estado de passivação é descrito no Diagrama de Pourbaix, que apresenta o comportamento dos íons Fe de acordo com o pH (eixo X) e com o potencial em relação à um eletrodo padrão de hidrogênio (eixo Y). Apresenta-se na Figura 11 o Diagrama de Pourbaix destacando a região do aço quando passivado no concreto.

Figura 11: Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H₂O

Fonte: Adaptado de Gentil (1996, p. 15)

Conforme Verink (2011), através do diagrama é possível verificar as regiões de estabilidade de um dado elemento, bem como de qual forma ele é mais estável, seja em forma de íon ou em combinações com hidrogênio ou oxigênio. A partir do diagrama, obtém-se que os íons de ferro em pH inferior à 9 encontram-se na faixa de corrosão (onde a forma mais estável do elemento do diagrama é um íon), dependendo do seu potencial. Segundo Poursaei (2016), o estado de passivação indica a formação de um produto sólido. Entretanto, estar na zona de passivação pelo diagrama, não indica que o produto sólido formado é estável e atua como uma barreira de proteção (VERINK, 2011).

O filme de passivação de aços imersos em concreto se trata de uma fina (entre 1 e 10 nm), porém densa camada de óxidos que evita o processo corrosivo acelerado (BROOMFIELD, 2007, MANCIO, 2008, TANG *et al*, 2012; GHODS *et al*, 2012 SEPÚLVEDA *et al*, 2017). No estado de passivação, a corrosão existe, porém

em intensidade muito pequena que pode ser desprezada. (SCOTT, ALEXANDER, 2016, POURSAEE, 2016; GHODS *et al*, 2009).

Conforme Poursaee (2010a), os principais produtos formados no filme de passivação de aços carbono são α -Fe₂O₃ (hematita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) e Fe₃O₄ (magnetita). Os produtos assemelham-se àqueles verificados por Mancio (2008), Sanchez-Moreno *et al* (2009) e Ghods *et al* (2012)), sejam eles, Fe^{III} como γ -Fe₂O₃/FeOOH na camada mais externa, e Fe^{II}, como Fe(OH)₂ e Fe₃O₄ na camada mais interna.

Esta camada mais interna possui uma espessura menor (entre 2 e 3 nm), garantindo a proteção ao aço, enquanto que a camada mais externa é mais espessa (entre 10 e 15 nm), porém de pior qualidade (GHODS *et al*, 2012; WILLIAMSON; ISGOR, 2016). Apesar destes avanços, a formação exata das camadas, bem como a sua influência na qualidade da passivação ainda são objetos de estudo (GHODS *et al*, 2012).

Liu *et al* (2016a) explicam que no filme há o constante processo de formação e dissolução, tornando-se mais estável quanto mais próximo ao aço e mais solúvel em regiões mais afastadas. O mesmo se torna estável ao haver o equilíbrio entre estes dois processos.

Em relação aos estudos com soluções simuladas, Poursaee (2010a), determinou que os filmes de passivação formados em soluções saturadas de Ca(OH)₂, apresentam uma película menos estável do que em soluções simuladas com composição baseadas em extrações de corpos de prova. Williamson e Isgor (2016), atribuem a película menos estável não só à queda do pH entre soluções, mas também, justamente, pela alteração da composição da solução. Assim como comprovado por Ghods *et al* (2009), esta alteração do filme demonstra a necessidade de aproximar a composição das soluções sintéticas àquelas reais, para reprodução das suas características do filme e de uma passivação do aço efetivamente envolto por concreto.

Além das características da solução, o tratamento superficial aplicado nas armaduras também modificará as características do filme formado. Song *et al* (2014) verificaram a alteração do filme formado entre aços escovados mecanicamente e aqueles sem tratamento, ocorrendo a formação de filmes com resistências de polarização 50% superiores nas amostras tratadas em relação às amostras sem

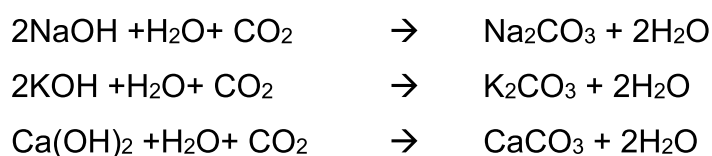
modificação da superfície. Figueira *et al* (2017), também identificaram filmes de melhor qualidade quando do polimento da superfície do aço.

A ruptura deste filme provoca a alteração do estado do aço de passivado para despassivado e, mantidos teores suficientes de água e oxigênio, instaura-se o processo corrosivo (POURSAEE, 2016).

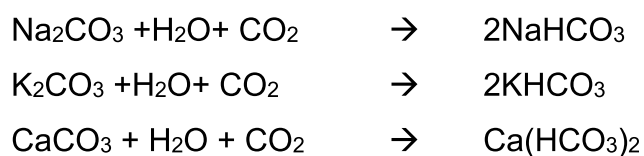
Diversas são as formas de análise das características dos filmes de passivação. A qualidade dos mesmos, pode ser avaliada, por exemplo, através de ensaios eletroquímicos, determinando a sua espessura, composição, potencial eletroquímico, resistência de polarização e resistência à transferência de carga. Entende-se que filmes de melhor qualidade possuem menor espessura, potenciais menos eletronegativos, maiores resistências de polarização e, conseqüentemente, menores densidades de corrente, bem como maiores resistências à transferência de carga (MANCIO *et al*, 2009, ORTOLAN, 2015, SONG *et al*, 2014, FIGUEIRA *et al*, 2017, ANDRADE; BUJAK, 2013, ZHIYONG *et al*, 2016, MUNDRA *et al*, 2017).

2.2.3 Despassivação por carbonatação

A carbonatação do concreto é o processo de reação dos hidróxidos presentes no concreto com o CO₂ formando carbonatos e tem como consequência a queda do pH para valores próximos à 8 (HUET *et al*, 2005; BROOMFIELD, 2011, POURSAEE, 2016). As reações que ocorrem entre o gás carbônico e os principais componentes das soluções dos poros são apresentados a seguir (HUNKELER, 2005):



Tendo em vista a maior solubilidade de Na₂CO₃ e K₂CO₃ estes permanecem na solução enquanto há a precipitação de CaCO₃. As reações continuam ocorrendo, formando produtos de pH ainda inferior (HUNKELER, 2005).



Conforme Hunkeler (2005), os íons HCO_3^- , que são formados nestas reações, e o consumo de hidroxilas provocam a queda do pH das soluções. No momento em que ocorre o rompimento do filme de passivação pela queda do pH, havendo umidade e oxigênio suficientes, começa a corrosão do aço (PU *et al.*, 2012; MALHOTRA, 2011, BROOMFIELD, 2011). É considerado conhecimento consagrado que para um pH com valores próximos à 9 e 10 ocorre a despassivação do aço pela instabilidade do filme de passivação (TANG *et al.*, 2012). Huet *et al.* (2005), constataram que a despassivação ocorre entre o pH 9,4 e 10. Entretanto, conforme Mancio (2008), com a alteração da força iônica da solução é possível obter filmes de passivação protetores, mantendo a passivação da armadura, assim como explicado no capítulo 2.1.2.

Estudos de Ghantous *et al.* (2017), verificaram que, após um determinado período de corrosão por carbonatação, houve a diminuição das densidades de corrente, provavelmente associadas à dificuldade de penetração de oxigênio e água na camada de óxidos formados na superfície.

Apesar de ser um processo corrosivo mais lento do que quando induzido por cloretos, as perdas de seção ocorrem de forma generalizada e uniforme (POURSAEE, 2016). Broomfield (2011) associa a corrosão por carbonatação à concretos de baixa qualidade, com cobrimentos deficientes, com problemas de conformação ou com idades avançadas.

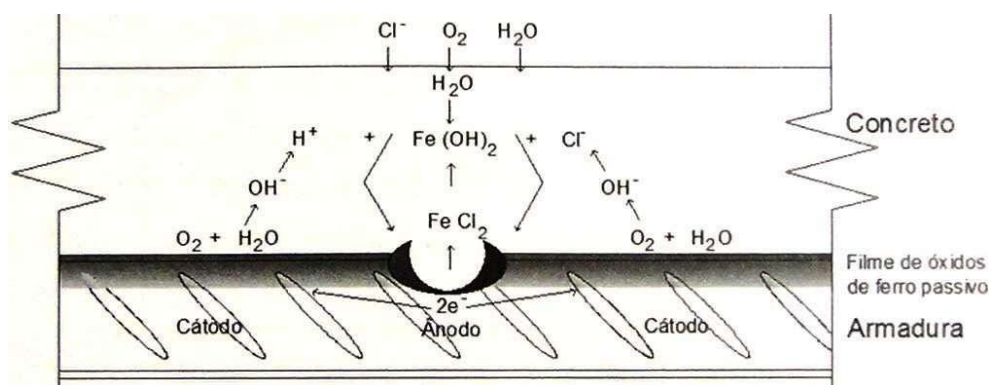
Tendo em vista que a carbonatação ocorre de forma mais acelerada em umidades relativas entre 50% e 70%, torna-se de maior preocupação em climas quentes onde, com chuvas, ocorrem frequentes períodos de molhagem e secagem (STEFANONI *et al.*, 2018; POURSAEE, 2016). Broomfield (2011) associa estes climas ao hemisfério Sul.

2.2.4 Despassivação por cloretos

A despassivação por cloretos ocorrerá quando uma quantidade crítica de íons agressivos atingir a superfície da armadura causando o rompimento do filme de passivação (POURSAEE, 2016). Hausmann (2007) e Andrade e Bujak (2013), afirmam que o valor crítico de cloretos (*chloride threshold value*, sem tradução literal) está relacionado não só a quantidade de cloretos em solução, mas também com o

pH (quantidade de hidroxilas) e ao oxigênio. Entretanto, a forma exata de como, quando e com qual teor de cloretos ocorrerá a despassivação ainda é desconhecida e objeto de estudo, com diversos valores e análises propostas (POURSAEE, 2016, LIU *et al*, 2014) A Figura 8 demonstra o processo de despassivação e reações químicas entre os íons cloreto e de ferro.

Figura 12: Modelo proposto para despassivação por cloretos



Fonte: Figueiredo; Meira (2011, p. 913)

Ghunay *et al* (2013) e Ghods *et al* (2012), consideram que o processo de despassivação por cloretos está relacionada com a transformação da camada de Fe^{+2} do filme de passivação em Fe^{+3} , diminuindo a sua estabilidade e provocando a despassivação do aço.

Conforme Scott e Alexander (2016), considerando que o filme de passivação está em constante processo de ruptura e reparo, deve-se analisar a relação entre concentração de hidroxilas $[OH^-]$ (que mantém o filme íntegro) e a concentração de cloretos $[Cl^-]$ (que provocam a ruptura do mesmo). Andrade e Bujak (2013), afirmam que a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ é o fator determinante que controla a corrosão por cloretos.

Já Ann e Song (2007), relatam valores de grande variabilidade, tendo em vista que este fator não considera a influência da matriz cimentícia e a sua capacidade de adsorção de cloretos. A matriz de C-S-H possui uma alta área específica, fazendo com que ela tenha uma grande facilidade de adsorção de íons. Isto ocorre na presença de íons cloreto, onde parte é incorporada pela matriz e parte permanece livre na solução dos poros (TANG *et al*, 2012).

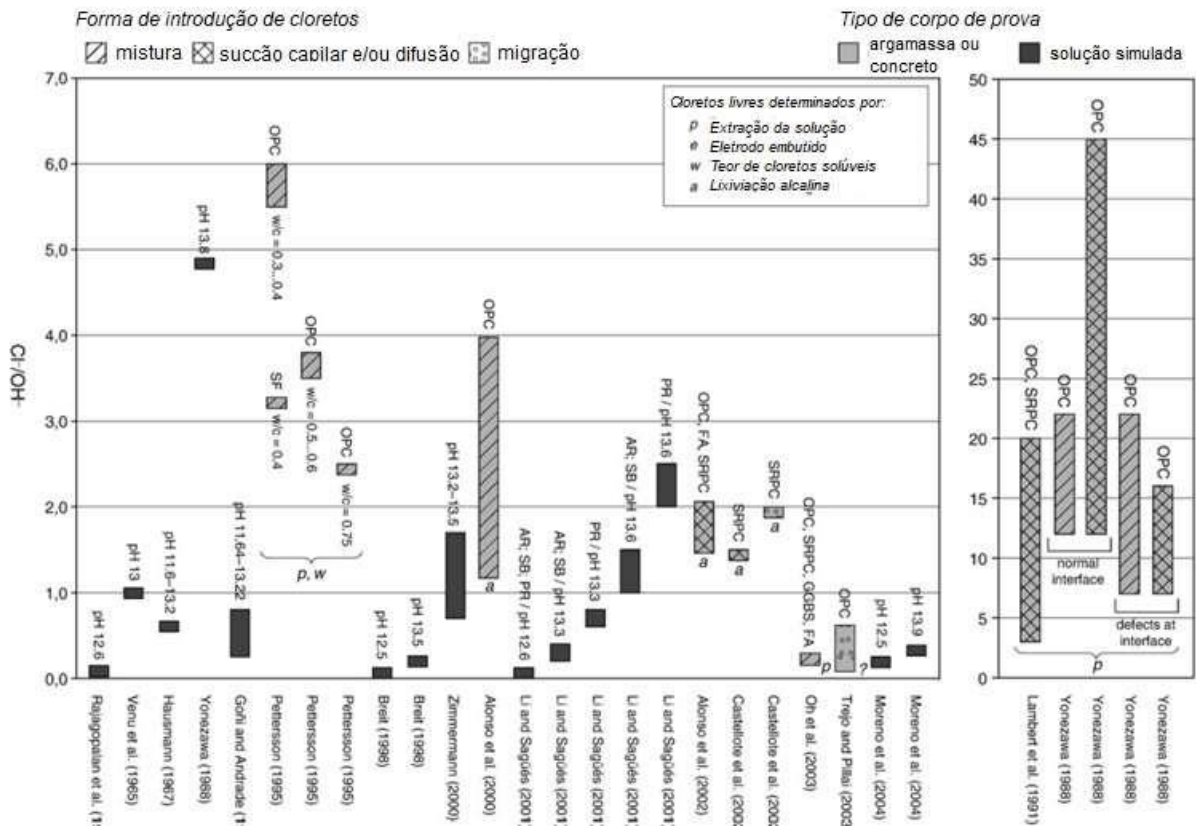
Scott e Alexander (2016), constataram relações $[Cl^-]/[OH^-]$ entre 0,51 e 1,67 para despassivação de armaduras de baixo teor de carbono expostas em soluções representativas de concretos feitos com diversas composições de cimentos e

substituição por materiais cimentícios suplementares. Mesmo com ambiente controlado e ensaios padronizados, também identificaram uma variabilidade expressiva nos resultados, indicando a existência de outros elementos no processo de despassivação por cloretos. A Tabela 6 traz uma compilação de relações $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ identificadas na bibliografia.

Tabela 6: Relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ para despassivação de aços de baixo teor de carbono

Fonte:	$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ para despassivação:
Andrade e Bujak (2013)	0,73 - 1,30
Scott e Alexander (2016)	0,51 - 1,67
Figueira <i>et al</i> (2017)	0,92 - 8,73
Compilação de Ann e Song (2007)	0,19 - 63,0

Apesar da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] > 0,6$ ser considerada como um valor de limite máximo para despassivação em aços de baixo teor de carbono (ANN, SONG, 2007; FIGUEIRA *et al*, 2017), o levantamento realizado por Angst *et al* (2009) sobre as relações determinadas em outros estudos demonstra a variabilidade encontrada (Figura 13).

Figura 13: Relação $[Cl^-]/[OH^-]$ para despassivação de aços de baixo teor de carbono.

Fonte: Angst *et al* (2009, p. 1128).

Já Mundra *et al* (2017) obtiveram melhores tendências de comportamento quando a relação entre cloretos e hidroxilas, considerou os íons alcalinos elevados na terceira potência, ou seja, $[Cl^-]/[OH^-]^3$. Em relação ao teor de cloretos, Liu *et al* (2016b) e Liu *et al* (2017a), determinaram o teor limite entre 0,05 mol/l e 0,06 mol/l para amostras em soluções saturadas de $Ca(OH)_2$.

No caso de efeito combinado de carbonatação e cloretos, há uma corrosão ainda mais severa (POURSAEE, 2016, LIU *et al*, 2014). Conforme Revert *et al* (2018), isto ocorre, pois, a diminuição de pH está associada à menor quantidade de hidroxilas presentes na solução e, portanto, para um mesmo teor de cloretos, tem-se uma maior relação $[Cl^-]/[OH^-]$. O mesmo efeito ocorre com a utilização de materiais cimentícios suplementares (ANDRADE, BUJAK, 2013). Estudos de Liu *et al* (2017a) demonstraram que, além de diminuir o teor de cloretos que permanecem combinados à matriz cimentícia, o efeito simultâneo da carbonatação e penetração de cloretos aumenta o coeficiente de difusão de cloretos, tornando a penetração do agente agressivo mais rápida.

Figueira *et al* (2017) e Yu *et al* (2012) constataram um aumento tanto na concentração de Cl^- quanto na relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ necessárias para despassivação em aços de baixo carbono com o aumento do pH. Já Zhiyong *et al* (2016), verificaram que, em aços microcompósito, para uma mesma concentração de cloretos (1,0 M) presentes em soluções simuladas de poros de concreto, houve a despassivação das soluções com pH 9 e 10,5. Já soluções com pH 12 e 13,5 mantiveram os aços ensaiados no estado passivado, demonstrando a influência do pH/quantidade de hidroxilas no teor de cloretos necessários para romper o filme de passivação.

2.2.5 Despassivação por sulfatos

Conforme Liu *et al* (2016b) e Xu *et al* (2019), poucos estudos foram realizados para verificação da influência dos íons sulfatos na corrosão de armaduras, apesar de haver mais publicações relativas à deterioração da matriz cimentícia. Dentre as publicações identificadas, Ghods *et al* (2009) determinaram a influência negativa da presença de íons SO_4^{2-} no filme de passivação formado em aços imersos em soluções simuladas de poros de concreto, onde, em soluções com pH entre 12,3 e 13,3 as amostras expostas ao sulfato apresentaram maiores densidades de corrente e potenciais de corrosão mais eletronegativos. A mesma tendência foi identificada por Haleem *et al* (2013), inclusive, reportando a maior agressividade do íon sulfato do que de cloretos.

Liu *et al* (2016b) identificaram a concentração limite de 0,02 mol/l de íons sulfato para provocar a despassivação em amostras expostas às soluções simuladas elaboradas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Apesar do fenômeno que provoca a despassivação não estar devidamente comprovado, supõe-se que a diminuição da qualidade do filme formado estaria relacionada à formação de sulfato de ferro, ao invés de óxidos de ferro (TEYYIB *et al*, 1988¹ APUD LIU *et al*, 2016b).

Estudos de Xu *et al* (2019), reportaram a corrosão por pites em amostras imersas em soluções simuladas com presença de sulfato de sódio. Na presença de sulfato de magnésio e sulfato de amônia também houve a despassivação, fazendo-se a ressalva que nestes casos houve queda de pH para valores abaixo de 10. A

¹ A.J. TEYYIB, S.K. SOMUAH, J.K., BOOH, P. LEBLAUC, A.J. AL MANA. Laboratory Study on the effect of sulfate ions on rebar corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 18, 1988, p.249-246.

concentração máxima antes da despassivação por sulfato de sódio foi de 0,1 M. Já a utilização de sulfato de cálcio não provocou alterações no filme de passivação.

Em contrapartida ao efeito deletério da presença de sulfatos, Williamson e Isgor (2016) não identificaram alterações significativas no filme de passivação com a utilização de 0,003 M de CaSO_4 , valor equivalente à 15% do utilizado por Liu *et al* (2016b) para despassivar. Já, Ogunsanya e Hansson (2019) identificaram a melhora da qualidade do filme de passivação em soluções utilizando 0,015 Mol/l de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ambos os estudos colaboram para o entendimento de Xu *et al* (2019) da influência do tipo de cátion combinado ao sulfato nas alterações do filme de passivação.

Mancio *et al* (2009), não reportaram prejuízos ao filme de passivação pela utilização de K_2SO_4 , enquanto Xu *et al* (2020) obtiveram uma maior resistência à corrosão por cloretos em amostras que continham Na_2SO_4 . Os estudos reproduzidos são condizentes com a conclusão obtida por Xu *et al* (2019), de que permanecem incertezas quanto ao tipo de corrosão que ocorre na presença de sulfatos, o quão agressivo é este íon, bem como o teor máximo até uma eventual despassivação. Apresenta-se na Tabela 7 a solubilidade dos sulfatos citados, que podem influenciar nos efeitos do íon.

Tabela 7: Solubilidade de CaSO_4 , K_2SO_4 e Na_2SO_4 em água.

Sulfato	Solubilidade em água à 20°C (g/100 ml)
CaSO_4	0,24
K_2SO_4	11,1
Na_2SO_4	13,9

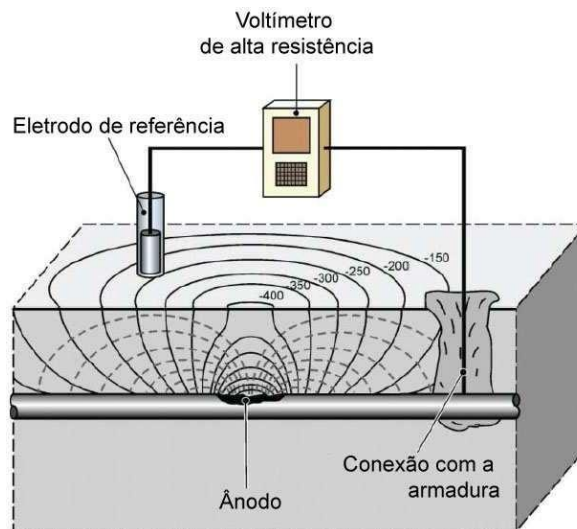
2.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Descreve-se nos capítulos subsequentes os ensaios eletroquímicos propostos e que são usualmente utilizados para análise eletroquímica da passivação e corrosão de armaduras em soluções simuladas de concreto.

2.3.1 Potencial de Corrosão

O ensaio de potencial de corrosão (também denominado de E_{corr}) tem como objetivo verificar a probabilidade do testemunho ensaiado estar em processo de corrosão, mesmo ainda não havendo manifestações patológicas, de forma qualitativa (ANDRADE; BUJÁK, 2013; POURSAEE, 2011). Conforme Figueiredo *et al* (2011), o ensaio se dá através da utilização de um voltímetro e um eletrodo de referência para verificar a diferença de potencial (ddp) existente na interface aço/concreto. A Figura 14 traz um esquema exemplificando o equipamento utilizado para o ensaio de potencial de corrosão, onde, através de uma abertura no concreto de cobertura, conecta-se um voltímetro à armadura permitindo a verificação do potencial em trechos adjacentes.

Figura 14: Exemplo de equipamento utilizado para o ensaio de potencial de corrosão



Fonte: Reichling *et al.* (2013, p. 121). Traduzido pelo autor.

Como principais eletrodos de referência se utilizam o de cobre/sulfato de cobre (ESC), calomelano saturado (ECS) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (RILEM, 2003). Apresenta-se na Tabela 8 os potenciais de cada eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Tabela 8: Potenciais dos eletrodos de referência em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio

Eletrodo de referência	Potencial em relação ao SHE (mV)
Cu/CuSO ₄	+ 316
Calomelano	+ 241
Ag/AgCl	+ 199

Fonte: Adaptado de RILEM (2003)

Conforme Poursaei (2011) a técnica é qualitativa, pois os resultados de potencial obtidos não possuem relação com a cinética da corrosão, ou seja, valores mais eletronegativos não são indicativos de um processo corrosivo mais agressivo. Já Song *et al* (2014), afirmam que o potencial de corrosão remete à qualidade do filme de passivação formado, sendo potenciais menos eletronegativos indicativos de filmes mais densos, compactos e, conseqüentemente, mais protetores.

De acordo com Mindess *et al.* (2003) o valor do potencial está relacionado com a tendência termodinâmica do aço estar sujeito ao processo de corrosão. As principais referências de metodologia de ensaio e análise de resultados são a ASTM 876 (ASTM, 2015) e as recomendações da RILEM elaboradas pelo comitê TC 154-EMC (RILEM, 2003). A Tabela 9 e Tabela 10 compilam as análises propostas por ambas referências.

Tabela 9: Interpretação dos resultados de E_{corr} para aços de baixo teor de carbono, conforme proposto pela ASTM 876.

Referência	E_{corr} (vs Cu/CuSO ₄)	Análise proposta
ASTM C 876 (2015)	menos eletronegativo que -100 mV	10% ou menos de probabilidade de corrosão em caso de despassivação por cloretos
	entre -100 mV e -350 mV	Incerto
	mais eletronegativo que -350 mV	90% de probabilidade de corrosão em caso de despassivação por cloretos

Fonte: Adaptado de ASTM (2015).

Tabela 10: Interpretação dos resultados de E_{corr} para aços de baixo teor de carbono, conforme proposto pela RILEM.

Referência	E_{corr} (vs Cu/CuSO ₄)	Análise proposta
RILEM (2003)	entre -900 e - 1000 mV	Saturada em água, concreto sem oxigênio
	entre -400 e - 600 mV	Molhado, concreto contaminado com cloretos
	entre +100 e - 200 mV	Úmido, concreto sem cloretos
	entre +100 e - 400 mV	Úmido, concreto carbonatado
	entre +200 e 0 mV	Seco, concreto carbonatado
	entre +200 e 0 mV	Seco, sem carbonatação ou cloretos

Fonte: Adaptado de RILEM (2003).

Constata-se que a ASTM C876 (ASTM, 2015) não apresenta cenários com tendência à corrosão em potenciais menos eletronegativos que -100 mV. Entretanto, a RILEM (2003) contesta a análise proposta pela ASTM e indica a necessidade de aberturas de janelas de inspeção para validação dos resultados, apresentando outros valores para análise, considerando a influência da carbonatação, cloretos e umidade. Já para monitoramento contínuo, é consenso, que a instauração da corrosão será caracterizada pela diminuição abrupta do potencial para valores mais eletronegativos (YU *et al*, 2012; ANDRADE, BUJÁK, 2013; SCOTT, ALEXANDER, 2016; WILLIAMSON, ISGOR, 2016; MUNDRA *et al*, 2017, FIGUEIRA *et al*, 2017).

Zhyiong *et al* (2016) utilizaram este ensaio eletroquímico para a análise qualitativa da passivação e despassivação de aços microcompósito. Ghods *et al* (2009) verificaram a qualidade de filmes de passivação em aços expostos à diversas soluções simuladas com composições diferentes através do potencial de corrosão. Similarmente Xu *et al* (2019) utilizaram a técnica para analisar a influência de íons sulfato na passivação de armaduras.

Já Figueira *et al* (2017) usaram do E_{corr} para determinação da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ em aços com diferentes acabamentos superficiais expostos à soluções de pH variado. O ensaio também foi utilizado por Scott e Alexander (2016), Ortolan (2015), Song *et al* (2014), Andrade e Buják (2013), Yu *et al* (2012) e Poursaei (2010a).

2.3.2 Resistência Linear de Polarização

O ensaio de resistência linear de polarização se trata de um ensaio quantitativo que permite identificar a taxa de corrosão instantânea de um metal e, através de um conjunto de medições, verificar a taxa de corrosão em um determinado período de tempo (LITTLE *et al*, 2011). O procedimento de ensaio é realizado através da aplicação de uma pequena mudança no potencial do aço e verificação da alteração na corrente existente e vice-versa.

A relação da variação de potencial (+/-20mV ou +/- 30mV), em um determinado trecho linear, pela variação de tensão é denominado de “resistência de polarização” (R_p) (MARTÍNEZ, ANDRADE, 2009; LITTLE *et al*, 2011; ANDRADE, BUJÁK, 2013). A R_p é inversamente proporcional à densidade de corrente e à taxa de corrosão (ANDRADE; BUJAK, 2013), sendo que através da fórmula de Stern-Geary, relacionam-se estes parâmetros (Equação 3).

$$I_{corr} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \times B = \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

I_{corr} = Densidade de corrente

Δi = variação da corrente

Δe = variação do potencial

B = Constante de Stern-Geary

R_p = Resistência de polarização

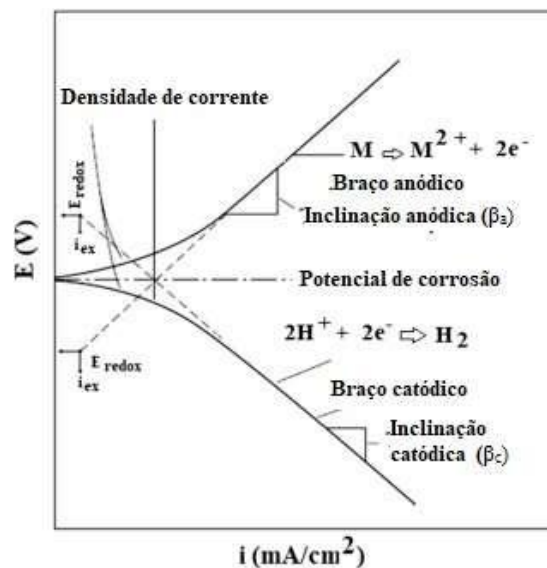
O valor de “B” varia de acordo com a condição do aço em corrosão ou passivado, com valores usualmente adotados entre 26 mV e 52 mV, respectivamente para situações onde o mesmo não é calculado (BROOMFIELD, 2007). Estes valores são baseados no estudo de Andrade e González (1978, apud NGUYEN *et al*, 2018). Contudo, conforme Song (2000) e Chang *et al* (2008), sua adoção é questionável por não considerarem cenários intermediários onde possa haver corrosões localizadas e a forma de controle da corrosão (catódico, pela redução de oxigênio, ou anódico), não havendo um consenso sobre o seu comportamento em concreto armado. Apesar dos valores de 26 mV e 52mV serem usados frequentemente, estudos demonstram que o valor de “B” é variável, muitas

vezes fora deste intervalo (NGUYEN *et al*; 2018; MITCHEL *et al*, 2016; ZHOU *et al*, 2011).

Sua determinação é baseada na extrapolação das declividades anódicas (β_a) e catódicas de Tafel (β_c) e posterior cálculo através da Equação 4. A extrapolação das declividades até atingir o potencial de corrosão do sistema permite a estimativa da sua densidade de corrente e, conseqüentemente, da velocidade de corrosão (KAKAEI *et al*, 2019). A Figura 15 ilustra um diagrama de Evans representativo da extrapolação das curvas.

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{\dots} \quad \text{Equação 4}$$

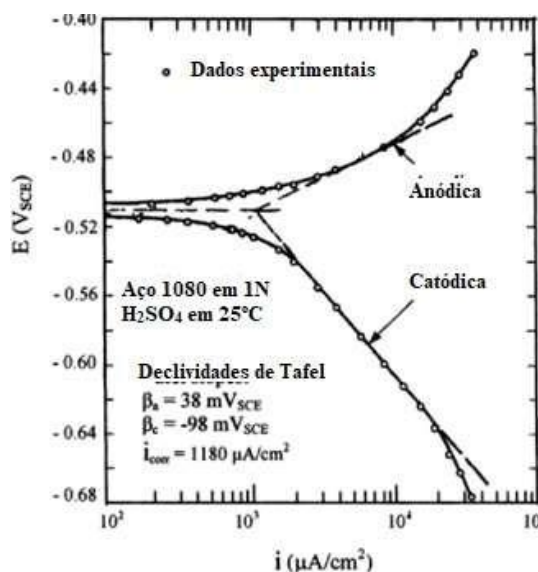
Figura 15: Extrapolação das curvas de Tafel para determinação da constante de Stern-Geary e densidade de corrente.



Fonte: Kakaei et al (2019). Traduzido pelo Autor.

De acordo com Buchanan e Stansbury (2013) e Kelly (2003), nem sempre é possível a extrapolação de ambas as curvas devido às características dos próprios metais e ligas metálicas que não apresentam trecho linear nas curvas anódicas. Neste caso, é recomendada a verificação da existência de trecho linear na curva catódica ao longo de uma década de corrente e a utilização desta como referência para extrapolação da curva anódica, mesmo em trecho não linear, até o potencial de corrosão, conforme Figura 16.

Figura 16: Extrapolação da curva anódica baseada no trecho linear da curva catódica



Fonte: Bamdy e Jones, (1976, APUD Perez, 2004 p. 172). Traduzido pelo Autor.

Conforme apresentado por Michel *et al* (2016) através de um levantamento de experimentos realizados, o valor da constante, depende da situação de exposição dos aços (em soluções simuladas, em concretos, com armaduras passivadas, despassivadas, etc.), apresentando valores entre 13 mV e 1.570 mV para experimentos com amostras em concreto armado, demonstrando sua variabilidade. Já Nguyen *et al* (2018) obtiveram resultados de 8,31 mV para o estado passivado e 28,1 mV para o estado despassivado, com a matriz de concreto já fissurada.

A variabilidade dos valores obtidos para “B” também foi identificada por Grub *et al* (2007), cujos valores foram de aproximadamente 7 mV até 14,9 mV. Poursaee (2010b) utilizando corpos de prova de concreto armado com adição de NaCl constatou valores para “B” entre 13,4 mV e 76,5 mV, dependendo do nível de degradação das amostras (despassivadas e passivadas, respectivamente).

No caso de ensaios em soluções simuladas compostas por $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado e adição progressiva de cloretos, Liu *et al* (2019) obtiveram resultados entre 26 mV e 50 mV, com a constante alterando seu valor de acordo com as adições do agente agressivo. Zhou *et al* (2011) utilizaram a técnica para determinação das declividades de Tafel em soluções simuladas com presença de cloretos para verificar a influência de inibidores de corrosão, obtendo $\beta_a = 59 \text{ mV/dec}$ e $\beta_c = 55 \text{ mV/dec}$.

A determinação destes valores é realizada com o mesmo procedimento da RLP, porém com uma alteração maior no potencial como, por exemplo, +/- 100 mV (POURSAEE, 2010b) até +/- 300mV (BUCHANAN, STANSBURY, 2012).

Considera-se que as armaduras estão em processo de corrosão quando $i_{corr} > 0,1-0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (ANDRADE; BUJAK, 2013). Broomfield (2007), explica que as densidades de corrente, através da Lei de Faraday, podem ser transformadas em velocidades (ou taxas) de corrosão anuais (V_{corr}). A RILEM (2004), relaciona as densidades de corrente com a agressividade do processo corrosivo, assim como reproduzido na Tabela 11.

Tabela 11: Valores de i_{corr} e V_{corr} para determinação da agressividade da corrosão

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/ano)	Nível de corrosão
$\leq 0,1$	$\leq 0,001$	Negligível
0,1 - 0,5	0,001 - 0,005	Baixo
0,5 - 1,0	0,005 - 0,010	Moderado
$> 1,0$	$> 0,010$	Alto

Fonte: RILEM (2004, p.635). Traduzido pelo autor.

O ensaio de RLP foi utilizado por Zhiyong *et al* (2016) para verificar o comportamento de aços microcompósito em soluções simuladas dos poros de concreto variando, tanto o pH, quanto o teor de cloretos presente. Mancio *et al* (2009), utilizaram o ensaio para análise, tanto de aços microcompósito quanto de baixo teor de carbono, variando o pH e a força iônica. Figueira *et al* (2017), Andrade e Buják (2013) e Yu *et al* (2012) controlaram a densidade de corrente para análise do seu comportamento com o aumento da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

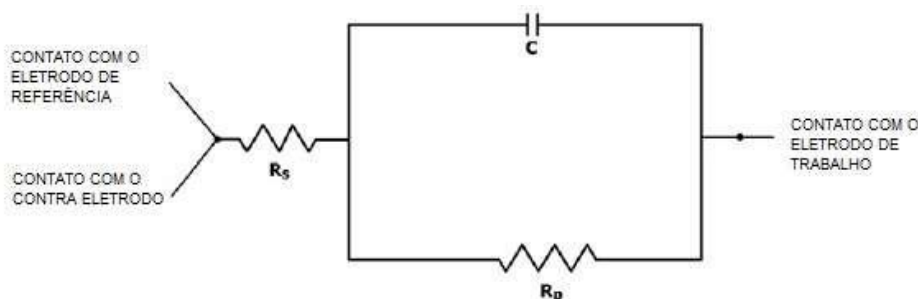
2.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) – ou impedância CA – se trata de um ensaio robusto onde, através da simulação de circuitos elétricos (com resistores e capacitores) separa-se a influência dos componentes que integram e são relevantes para o estudo da corrosão em estruturas de concreto armado (concreto/eletrólito, interface aço-concreto, dupla camada elétrica e aço) (MEHTA, MONTEIRO, 2014). A EIS traz a vantagem, em relação à RLP, de ter menos influência e alteração dos resultados por interferências externas, além de conseguir detectar taxas de corrosão inferiores à 10^{-4} mm/ano (SILVERMAN, 2011).

O ensaio é normatizado pela ASTM G-106 (ASTM, 2015) que, em sua proposta de calibragem, apresenta o modelo de circuito elétrico usualmente

empregado para estruturas de concreto armado (Figura 17), também referenciado por Cascudo (1997) e Mehta X' Monteiro (2014).

Figura 17: Modelo de circuito equivalente para ensaios de EIS



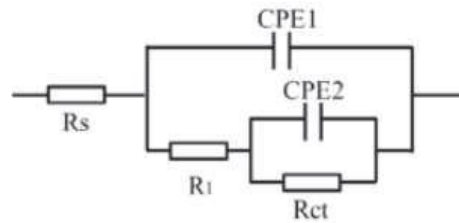
Fonte: ASTM G106 (2015, p.2).

Neste circuito, R_s representa a resistência do eletrólito, C (ou CPE), o elemento de fase constante representativo da dupla camada elétrica formada na interface aço-concreto quando da sua imersão em eletrólito e a R_p (ou R_{tc}) é a resistência à transferência de carga na armadura. Diversos circuitos são propostos na bibliografia, sendo ajustados dependendo das informações que se busca e dos resultados obtidos (ZHIYONG *et al*, 2016, LIU *et al*, 2016a, CASCUDO, 1997).

Conforme Mundra *et al* (2017) o CPE é dividido em admitância (Y_0), em $S.s^N$ e no termo exponencial "N" que representam a facilidade de difusão de íons no filme de passivação. O aumento da admitância e redução de "N", indicam uma menor difusão e, conseqüentemente, uma maior qualidade do filme. Complementarmente, Liu *et al* (2017a) e Ribeiro e Abrantes (2016), informam que o valor de N varia entre 0 e 1, representando a dupla camada elétrica, sendo que os valores mais próximos de 1 indicam uma maior homogeneidade. O parâmetro está diretamente relacionado à microestrutura, rugosidade e irregularidades existente na superfície do eletrodo (KATYAR; RANDHAWA, 2019).

Liu *et al* (2017a), Zhiyong *et al* (2016) e Liu *et al* (2016a) utilizaram o circuito proposto na Figura 18 para avaliar aços imersos em soluções simuladas de poros de concretos. Neste modelo, R_s representa a resistência da solução, R_1 a resistência iônica no filme de passivação, CPE_1 a capacitância do filme de passivação, CPE_2 a capacitância da dupla camada e R_{ct} a resistência à transferência de carga (LIU *et al*, 2017).

Figura 18: Circuito proposto por Liu *et al* (2017a), Zhiyong *et al* (2016) e Liu *et al* (2016a)



Fonte: Liu *et al* (2017a, p. 359).

Conforme Mehta e Monteiro (2014), através da aplicação de uma corrente alternada, com determinadas frequências e magnitudes, registra-se a tensão e ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente registrada. Da relação entre a tensão e a corrente obtém-se uma impedância (Equação 5) composta por uma fase real e outra imaginária, através da qual se estuda a cinética do processo corrosivo (CASCUDO, 1997).

$$\frac{V(f)}{I(f)} = Z(f) = Z_r(f) + Z_i(f) \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

$V(f)$ = tensão dependente da frequência

$I(f)$ = corrente dependente da frequência

$Z(f)$ = impedância dependente da frequência

$Z_r(f)$ = impedância real dependente da frequência

$Z_i(f)$ = impedância imaginária dependente da frequência

A impedância é a dificuldade de um sinal elétrico em se propagar através um determinado circuito em estudo, sendo inversamente proporcional à taxa de corrosão da célula eletroquímica (CASCUDO, 1997). A relação entre as impedâncias obtidas e o circuito elétrico proposto pela ASTM (2015) é expressa pela Equação 6.

$$Z(f) = Z_r(f) + Z_i(f) = R_c + \frac{R_p}{1 + i\omega R_p C_{dl}} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$Z(f)$ = impedância dependente da frequência;

$Z_r(f)$ = impedância real dependente da frequência;

$Z_i(f)$ = impedância imaginária dependente da frequência;

R_C = Resistência do eletrólito;

R_P = Resistência de polarização;

C_{dl} = Capacitância da dupla camada;

i = corrente verificada;

ω = frequência angular.

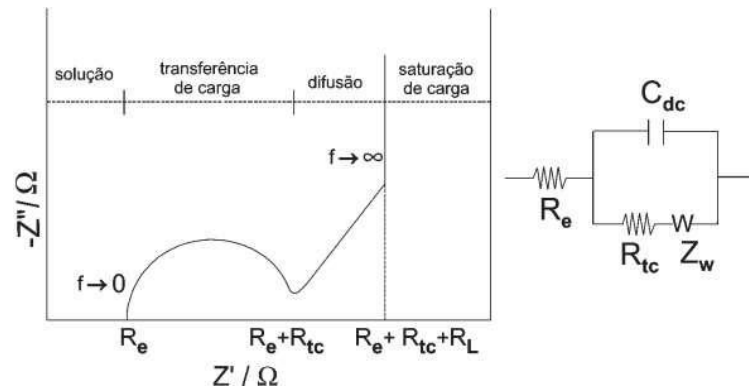
Além das características cinéticas do processo corrosivo, a EIS permite identificar se a corrosão ocorre de forma generalizada ou localizada, além de, através da adaptação do circuito elétrico proposto, ser possível estimar a espessura média do filme de passivação (CASCUDO, 1997). Complementarmente, como a técnica permite separar os elementos que compõe a célula eletroquímica em diferentes componentes elétricos, é possível identificar as características elétricas da solução e também da interface aço/solução (MUNDRA *et al*, 2017; LIU *et al*, 2017a; RIBEIRO, ABRANTES, 2016)

Ye *et al* (2013), utilizaram o ensaio para verificar a influência de adições de cloretos em soluções simuladas em pH 10, representando a carbonatação da solução. Sanchez-Moreno *et al* (2009) utilizaram a técnica em conjunto com o potencial de corrosão para analisar o tempo entre a imersão de aços em soluções até a passivação do mesmo e as alterações no potencial e na resistência de polarização. Foi determinado através da combinação, uma tendência de estabilização após 5 dias.

Liu *et al* (2017a) estudaram aços de baixo teor de carbono em soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ determinando, através da análise da R_{ct} obtida em ensaio de EIS, a despassivação das armaduras após a adição de 0,05 M de NaCl. Já Lee *et al* (2018) avaliaram a efetividade de inibidores de corrosão em soluções com adição de cloretos.

A análise dos resultados se dá através da avaliação individual de cada um dos parâmetros do circuito elétrico proposto, e também pelos gráficos de Nyquist (Figura 19) e de Bode, através dos quais é possível analisar a influência dos componentes da amostra (CASCUDO, 1997).

Figura 19: Representação do diagrama de Nyquist.

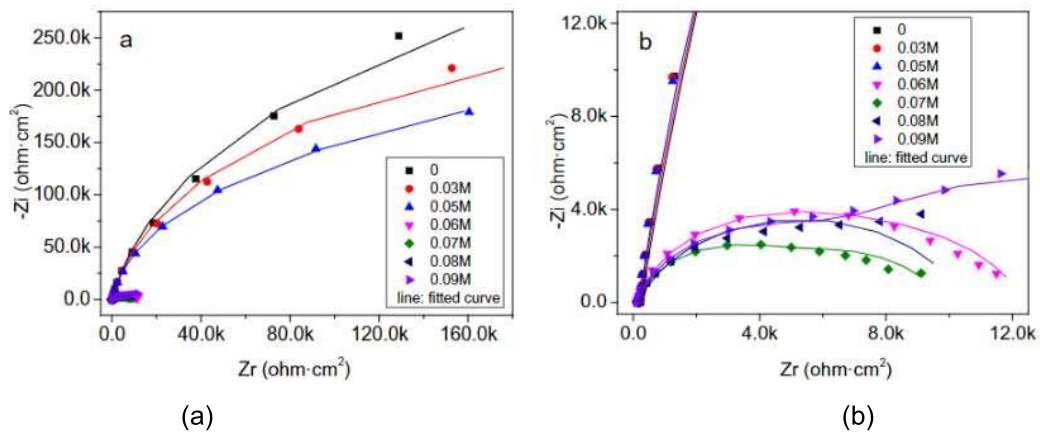


Fonte: Adaptado de Carvalho *et al* (p. 797, 2006).

Conforme Ghods *et al* (2009), frequências < 1Hz no gráfico de Bode representam a qualidade e as características do filme de passivação. Nesta análise a impedância é diretamente proporcional à qualidade da proteção do filme. Complementarmente, os ângulos de fase em frequências intermediárias (1 – 100 Hz) próximos à -90° também podem ser relacionados à filmes de melhor qualidade.

A Figura 20 exemplifica a forma de análise dos dados de Liu *et al* (2017a) com o gráfico de Nyquist. Verifica-se a diminuição da impedância imaginária (eixo Y) do filme de passivação formado em uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com pH = 12,5, com adição progressiva de cloretos. A queda da resistência de transferência de carga é constatada pela diminuição do raio do arco formado.

Figura 20: Diagrama de Nyquist em soluções com adições de cloretos onde (a) apresenta as amostras com maior impedância e (b) traz em detalhe as amostras com impedância inferior à 4 kΩ.



Fonte: Liu *et al* (2017b, p.360).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Baseando-se na revisão bibliográfica realizada, apresenta-se neste capítulo o programa experimental elaborado, visando atingir os objetivos específicos e geral.

3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

A Figura 21 traz o fluxograma representativo das etapas do programa experimental.

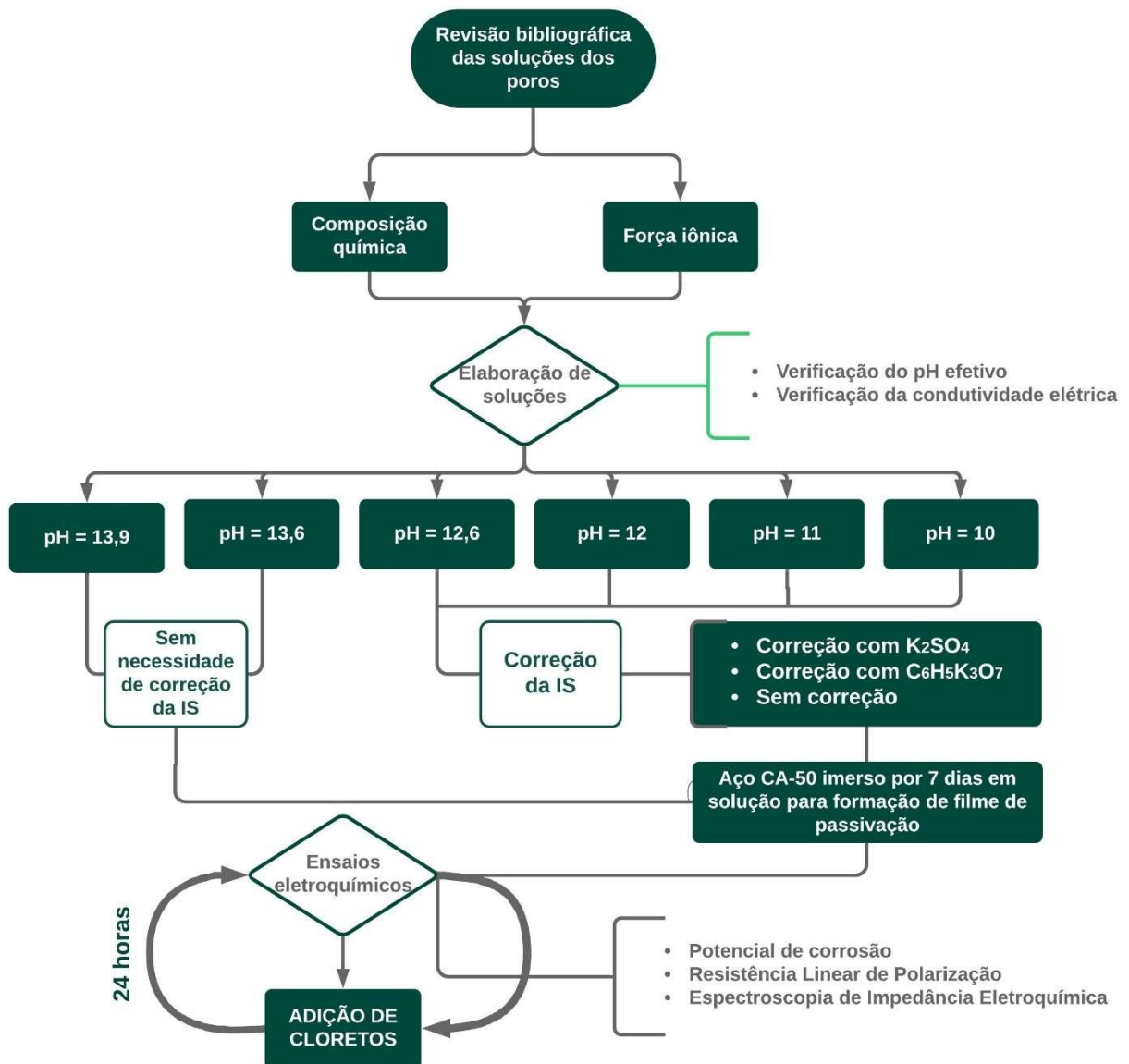


Figura 21: Fluxograma proposto para o programa experimental.

3.1.1 Fatores de controle, fatores fixos e níveis de estudo

Utilizaram-se os seguintes fatores de controle e níveis de estudo para as soluções simuladas de poros de concreto e aços:

- pH e força iônica: Soluções com uma força iônica para cada pH, seguindo a tendência apresentada no Gráfico 2 e sem correção (utilizando apenas NaOH e KOH). A Tabela 12 indica os níveis de estudos propostos. A necessidade de correção da IS ocorre, pois, a partir do pH 13, a concentração de álcalis não condiz com a quantidade de hidroxilas, impossibilitando sua reprodução fidedigna em laboratório.

Tabela 12: Níveis de estudo propostos para os fatores de controle pH e força iônica

	pH	13,9	13,6	12,6	12	11	10
Correção da IS	K ₂ SO ₄	Sem necessidade de correção		0,09	0,06	0,05	0,03
	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	Sem necessidade de correção		0,09	0,06	0,05	0,03
	Sem correção	0,85	0,40	0,04	0,01	0,001	0,0001

- Composição da liga metálica: Aço de baixo teor de carbono CA-50 ϕ 10mm;
- Cloretos ($[Cl^-]/[OH^-]$): Utilizaram-se as seguintes relações ($[Cl^-]/[OH^-]$): 0, 0.30, 0.60, 0.80, 1.0 e 1,25, com a concentração efetiva de cloretos variando para cada nível de pH;
-

Em relação aos fatores fixos, tem-se:

- Superfície do aço: Superfície sem polimento, preservando as características superficiais do aço, com limpeza química, adaptada da NBR 15158 (ABNT, 2016), através da utilização de solvente (acetona) e álcool etílico.

3.1.2 Variáveis de resposta

Apresenta-se a seguir as variáveis de resposta para todas as composições com os fatores de controle e níveis de estudo:

- Condutividade elétrica: Para todas as soluções elaboradas sem cloretos;
- Constante de Stern-Geary (B): Para a situação de aços passivados, despassivados pela presença de sulfatos, despassivados pela queda de pH e despassivados pela presença de cloretos;
- Potencial de corrosão: Para cada amostra em todos os níveis de estudo;
- Resistência de polarização (Determinada através do ensaio de RLP): Para cada amostra em todos os níveis de estudo;
- Densidade de corrente: Para cada amostra em todos os níveis de estudo;
- Análise gráfica do tamanho dos arcos através do Diagrama de Nyquist: Para cada amostra em todos os níveis de estudo;
- Propriedades elétricas do circuito equivalente da espectroscopia de impedância eletroquímica, quais sejam:
 - Resistência elétrica da solução;
 - Resistência à transferência de carga elétrica do aço;
 - Admitância (Y_0) e o termo exponencial (N) do elemento de fase constante (CPE);

3.2 MATERIAIS

Apresenta-se a seguir os materiais que foram utilizados no programa experimental.

3.2.1 Soluções simuladas dos poros de concretos

As soluções simuladas dos poros de concreto foram realizadas com água deionizada e adições dos reagentes P.A. NaOH, KOH, K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$, com níveis de pureza 98%, 85%, 99% e 99%, respectivamente. No momento da sua elaboração, a condutividade elétrica de cada solução foi verificada com o condutivímetro Digimed DM 31. Apresenta-se na Tabela 13 a composição das soluções utilizadas para este estudo.

Tabela 13: Composição das soluções simuladas de poros de concreto propostas

Solução	Adaptado de:	pH Ref.	pH Calc.	Mol/l					IS Calc.	IS Ref.	Solub. Ca(OH) ₂ (M)
				NaOH	KOH	Ca(OH) ₂	K ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇			
1	Page & Vennesland (1983)	13,9	13,9	0,3	0,55	0	0	0	0,85	0,86	0,0000761
2	Ortolan (2015)	13,64	13,6	0,10	0,30	0	0	0	0,40	0,38	0,0000449
3	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0	0	0,0400	-	0,00267
4		-	12,0	0,01	0	0	0	0	0,01	-	0,01
5		-	11,0	0,001	0	0	0	0	0,003	-	-
6		-	10,0	0,0001	0	0	0	0	0,0003	-	-
7	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0,015	0	0,0904	0,09	0,00267
8		-	12,0	0,01	0	0	0,015	0	0,06	-	0,01
9		-	11,0	0,001	0	0	0,015	0	0,05	-	-
10		-	10,0	0,0001	0	0	0,01	0	0,03	-	-
11	Ortolan (2015)	12,62	12,6	0,01	0,03	0	0	0,0084	0,0904	0,09	0,00267
12		-	12,0	0,01	0	0	0	0,0084	0,06	-	0,01
13		-	11,0	0,001	0	0	0	0,0084	0,05	-	-
14		-	10,0	0,0001	0	0	0	0,005	0,03	-	-

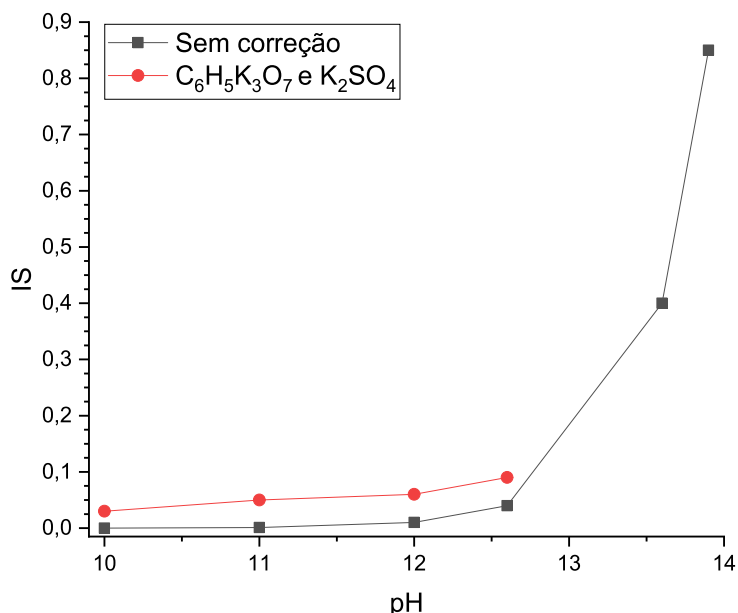
A solução “1”, “2”, “3”, “7” e “11” foram baseadas em soluções extraídas de poros de concreto. Optou-se pelas soluções de Ortolan (2015) tendo em vista a utilização de materiais disponíveis na mesma região deste estudo. A solução de Page e Vennesland (1983) foi escolhida por apresentar uma força iônica e pH elevados.

A composição foi adaptada, visando garantir a quantidade similar de hidroxilas, adaptando-se a quantidade de íons Na⁺ e K⁺, assim como realizado por Scott e Alexander (2016). O reagente Ca(OH)₂ foi desconsiderado para estas soluções, tendo em vista a sua baixa solubilidade pela presença de um íon em comum (OH⁻), assim como apresentado na Tabela 13. Para as soluções “4”, “5”, “6”, “8”, “9”, “10”, “12”, “13” e “14, dentre os constituintes de soluções dos poros de concreto, foi adicionado apenas NaOH, tendo em vista o baixo pH necessário nestas soluções.

De forma a garantir uma força iônica adequada, nas soluções “8” a “10” foi adicionado K₂SO₄, assim como realizado por Mancio *et al* (2009) e nas soluções “11” a “14” foi adicionado citrato de potássio (C₆H₅K₃O₇), pois, para simulação das soluções com os reagentes disponíveis, há queda expressiva da força iônica. A força iônica das soluções foi reduzida com a queda de pH, assim como proposto por Mancio *et al* (2009) e apresentado no capítulo 2.1.3.

Seus valores foram mantidos dentro de valores esperados, conforme apresentado na Tabela 3, cujo comportamento adotado para o experimento é reproduzido no Gráfico 3.

Gráfico 3: Relação pH força iônica utilizado.



Em cada solução simulada, foi adicionado NaCl (P.A., com 99% de pureza) para simular a presença de cloretos livres na fase líquida do concreto. A Tabela 14 traz a composição final de soluções e sua identificação após cada adição de cloretos. A nomenclatura das soluções indica o pH, seguido da forma de correção da IS (sendo SC = sem correção, SP = sulfato de potássio e CP = citrato de potássio) e, por último da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ adicionada.

Tabela 14: Proposta de soluções simuladas de poros de concreto e adições de cloretos.

Solução	Nomenclatura	$[Cl^-]/[OH^-]$	pH	NaCl (mg/l)	mMol/l				
					NaCl	NaOH	KOH	K ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇
1	139SC000	0,00	13,9	0,0	0,0	300,0	550,0	0,0	0,0
1	139SC030	0,30	13,9	13926,2	238,3	300,0	550,0	0,0	0,0
1	139SC060	0,60	13,9	27852,3	476,6	300,0	550,0	0,0	0,0
1	139SC080	0,80	13,9	37136,4	635,5	300,0	550,0	0,0	0,0
1	139SC100	1,00	13,9	46420,5	794,3	300,0	550,0	0,0	0,0
1	139SC125	1,25	13,9	58025,7	992,9	300,0	550,0	0,0	0,0
2	136SC000	0,00	13,6	0,0	0,0	100,0	300,0	0,0	0,0
2	136SC030	0,30	13,6	6979,6	119,4	100,0	300,0	0,0	0,0
2	136SC060	0,60	13,6	13959,2	238,9	100,0	300,0	0,0	0,0
2	136SC080	0,80	13,6	18612,3	318,5	100,0	300,0	0,0	0,0

(continua...)

Solução	Nomenclatura	[Cl-]/[OH-]	pH	NaCl (mg/l)	mMol/l				
					NaCl	NaOH	KOH	K ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇
2	136SC100	1,00	13,6	23265,4	398,1	100,0	300,0	0,0	0,0
2	136SC125	1,25	13,6	29081,7	497,6	100,0	300,0	0,0	0,0
3	126SC000	0,00	12,6	0,0	0,0	10,0	30,0	0,0	0,0
3	126SC030	0,30	12,6	698,0	11,9	10,0	30,0	0,0	0,0
3	126SC060	0,60	12,6	1395,9	23,9	10,0	30,0	0,0	0,0
3	126SC080	0,80	12,6	1861,2	31,8	10,0	30,0	0,0	0,0
3	126SC100	1,00	12,6	2326,5	39,8	10,0	30,0	0,0	0,0
3	126SC125	1,25	12,6	2908,2	49,8	10,0	30,0	0,0	0,0
4	120SC000	0,00	12,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0
4	120SC030	0,30	12,0	175,3	3,0	10,0	0,0	0,0	0,0
4	120SC060	0,60	12,0	350,6	6,0	10,0	0,0	0,0	0,0
4	120SC080	0,80	12,0	467,5	8,0	10,0	0,0	0,0	0,0
4	120SC100	1,00	12,0	584,4	10,0	10,0	0,0	0,0	0,0
4	120SC125	1,25	12,0	730,5	12,5	10,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC000	0,00	11,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC030	0,30	11,0	17,5	0,3	1,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC060	0,60	11,0	35,1	0,6	1,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC080	0,80	11,0	46,8	0,8	1,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC100	1,00	11,0	58,4	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0
5	110SC125	1,25	11,0	73,1	1,3	1,0	0,0	0,0	0,0
6	100SC000	0,00	10,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
6	100SC030	0,30	10,0	1,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
6	100SC060	0,60	10,0	3,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
6	100SC080	0,80	10,0	4,7	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
6	100SC100	1,00	10,0	5,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
6	100SC125	1,25	10,0	7,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
7	126SP000	0,00	12,6	0,0	0,0	10,0	30,0	15,0	0,0
7	126SP030	0,30	12,6	698,0	11,9	10,0	30,0	15,0	0,0
7	126SP060	0,60	12,6	1395,9	23,9	10,0	30,0	15,0	0,0
7	126SP080	0,80	12,6	1861,2	31,8	10,0	30,0	15,0	0,0
7	126SP100	1,00	12,6	2326,5	39,8	10,0	30,0	15,0	0,0
7	126SP125	1,25	12,6	2908,2	49,8	10,0	30,0	15,0	0,0
8	120SP000	0,00	12,0	0,0	0,0	10,0	0,0	15,0	0,0
8	120SP030	0,30	12,0	175,3	3,0	10,0	0,0	15,0	0,0
8	120SP060	0,60	12,0	350,6	6,0	10,0	0,0	15,0	0,0
8	120SP080	0,80	12,0	467,5	8,0	10,0	0,0	15,0	0,0
8	120SP100	1,00	12,0	584,4	10,0	10,0	0,0	15,0	0,0
8	120SP125	1,25	12,0	730,5	12,5	10,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP000	0,00	11,0	0,0	0,0	1,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP030	0,30	11,0	17,5	0,3	1,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP060	0,60	11,0	35,1	0,6	1,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP080	0,80	11,0	46,8	0,8	1,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP100	1,00	11,0	58,4	1,0	1,0	0,0	15,0	0,0
9	110SP125	1,25	11,0	73,1	1,3	1,0	0,0	15,0	0,0

(continua...)

Solução	Nomenclatura	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	pH	NaCl (mg/l)	mMol/l				
					NaCl	NaOH	KOH	K ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇
10	100SP000	0,00	10,0	0,0	0,0	0,1	0,0	10,0	0,0
10	100SP030	0,30	10,0	1,8	0,0	0,1	0,0	10,0	0,0
10	100SP060	0,60	10,0	3,5	0,1	0,1	0,0	10,0	0,0
10	100SP080	0,80	10,0	4,7	0,1	0,1	0,0	10,0	0,0
10	100SP100	1,00	10,0	5,8	0,1	0,1	0,0	10,0	0,0
10	100SP125	1,25	10,0	7,3	0,1	0,1	0,0	10,0	0,0
11	126CP000	0,00	12,6	0,0	0,0	10,0	30,0	0,0	8,4
11	126CP030	0,30	12,6	698,0	11,9	10,0	30,0	0,0	8,4
11	126CP060	0,60	12,6	1395,9	23,9	10,0	30,0	0,0	8,4
11	126CP080	0,80	12,6	1861,2	31,8	10,0	30,0	0,0	8,4
11	126CP100	1,00	12,6	2326,5	39,8	10,0	30,0	0,0	8,4
11	126CP125	1,25	12,6	2908,2	49,8	10,0	30,0	0,0	8,4
12	120CP000	0,00	12,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	8,4
12	120CP030	0,30	12,0	175,3	3,0	10,0	0,0	0,0	8,4
12	120CP060	0,60	12,0	350,6	6,0	10,0	0,0	0,0	8,4
12	120CP080	0,80	12,0	467,5	8,0	10,0	0,0	0,0	8,4
12	120CP100	1,00	12,0	584,4	10,0	10,0	0,0	0,0	8,4
12	120CP125	1,25	12,0	730,5	12,5	10,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP000	0,00	11,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP030	0,30	11,0	17,5	0,3	1,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP060	0,60	11,0	35,1	0,6	1,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP080	0,80	11,0	46,8	0,8	1,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP100	1,00	11,0	58,4	1,0	1,0	0,0	0,0	8,4
13	110CP125	1,25	11,0	73,1	1,3	1,0	0,0	0,0	8,4
14	100CP000	0,00	10,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	5,0
14	100CP030	0,30	10,0	1,8	0,0	0,1	0,0	0,0	5,0
14	100CP060	0,60	10,0	3,5	0,1	0,1	0,0	0,0	5,0
14	100CP080	0,80	10,0	4,7	0,1	0,1	0,0	0,0	5,0
14	100CP100	1,00	10,0	5,8	0,1	0,1	0,0	0,0	5,0
14	100CP125	1,25	10,0	7,3	0,1	0,1	0,0	0,0	5,0

As soluções com os eletrodos de trabalho (aços estudados) foram acondicionadas em recipientes poliméricos de politereftalato de etileno (PET) com, no mínimo, 200 ml de solução, preenchidos até o topo, de forma a minimizar a área de exposição ao oxigênio e transferidas para um recipiente do tipo Becker apenas no momento dos ensaios eletroquímicos. Na elaboração da solução e após a finalização dos ensaios eletroquímicos, o pH da solução foi verificado com um pHmetro (Digimed DM-20) calibrado com soluções tampões de pH 7, 10 e 14. Não foi realizada a titulação das soluções, pois, conforme Plusquellec *et al* (2017), a elevada força iônica interfere no ponto de viragem e na quantificação das hidroxilas.

3.2.2 Eletrodos de trabalho

Como eletrodos de trabalho, foram utilizados vergalhões de aço de baixo teor de carbono do tipo CA-50 de diâmetro 10 mm, produzido pela Gerdau S.A. cuja composição, conforme previsto na NBR 8965 (ABNT, 1985) é apresentada na Tabela 15. Os vergalhões foram utilizados em seu estado “como recebidos” (sem tratamentos superficiais), tendo em vista que a alteração da superfície do aço através de usinagem provoca alterações nos resultados de teor máximo de cloretos para despassivação (WHEAT *et al.*, 1997; SONG *et al.*, 2014; FIGUEIRA *et al.*, 2017).

Tabela 15: Composição química dos aços CA-50

Norma	Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr
ABNT NBR 8965:1985	CA-50	0,35	1,5	0,5	0,05	0,05	-

Os eletrodos foram montados ligando o aço estudado a um contato elétrico de cobre e isolado através de um isolante termo retrátil e resina de base epóxi. As pontas dos aços também foram revestidas com resina epóxi, mantendo apenas a superfície lateral do vergalhão aparente, similar ao realizado por Ghods *et al.* (2010). Os eletrodos foram baseados na ASTM G71 (ASTM, 2014). A Figura 22 representa o eletrodo de trabalho.

Figura 22: Exemplo de eletrodo de trabalho



As amostras utilizadas possuíam 17,7 mm de altura útil e área de 5,92 cm². A área fio determinada através de digitalização tridimensional à laser, no equipamento Digimill 3D do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS devido à existência de ranhuras nos aços.

3.2.3 Eletrodos de referência

Foi utilizado como eletrodo de referência um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) saturado em cloreto de potássio (KCl), da marca Metrohm.

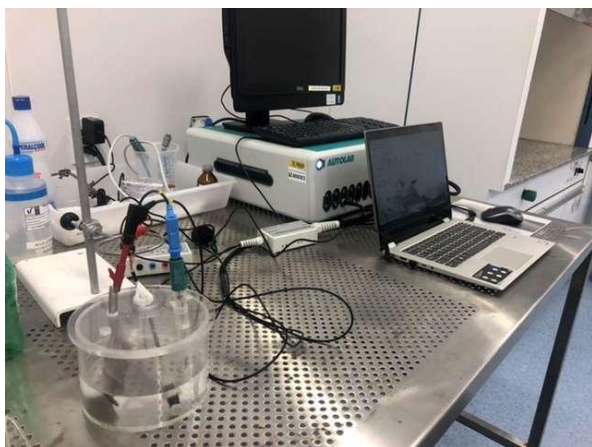
3.2.4 Contra eletrodo

Foi utilizado como contra eletrodo uma tela de aço inoxidável com área superior ao eletrodo de trabalho.

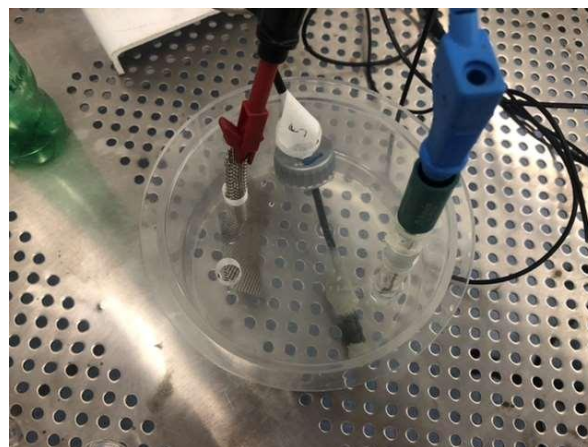
3.2.5 Célula eletroquímica

O eletrodo de trabalho, de referência e contra eletrodo foram imersos nas soluções simuladas formando uma célula eletroquímica que é conectada através de uma ponte salina à célula de referência. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato e este à um computador, conforme demonstrado na Figura 23.

Figura 23: Exemplificação do equipamento de ensaio (a) e em detalhe da célula eletroquímica (b).



(a)



(b)

As células eletroquímicas utilizaram 500 ml de solução simulada dos poros de concreto descritas em 3.2.1. O volume de solução atende a recomendação de quantidade mínima de 0,20 ml/mm² de área de aço proposta pela NACE TM0169/G31 (NACE, 2012).

Os eletrodos de trabalho foram imersos nas soluções sem adições de cloretos por sete dias, de forma a garantir a formação de um filme de passivação estável e de qualidade equivalente à de uma estrutura real (GHODS *et al*, 2009; SONG *et al*, 2014; LIU *et al*, 2019). Neste período, as soluções com os eletrodos de trabalho foram preservadas em recipientes PET preenchidos até o topo e vedados.

3.3 MÉTODOS DE ENSAIO

3.3.1 Tempo entre adições de cloretos

Após o período de estabilização dos eletrodos de trabalho nas soluções com a formação do filme de passivação, realizou-se os ensaios eletroquímicos propostos e adicionados os teores de cloretos apresentados em 3.2.1 progressivamente.

Para cada adição aguardou-se, no mínimo, 24 horas entre adições de cloretos para estabilização (WILLIAMSON; ISGOR, 2016, LIU *et al*, 2016b).

3.3.2 Ensaio eletroquímicos

Para o monitoramento das células eletroquímicas e da evolução do aço, tanto no estado passivado, quanto despассивado, foram realizados ensaios de potencial de corrosão, resistência linear de polarização (RLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica. Para tanto, utilizou-se o potenciostato Autolab PGSTAT302N disponível no Instituto Tecnológico ITT Chip na UNISINOS.

Os ensaios de potencial de corrosão seguiram as recomendações da ASTM C876 (ASTM, 2015) quanto ao método de ensaio, bem como quanto à análise dos resultados para o aço de baixo carbono. Complementarmente, a tendência à despассивação foi caracterizada pela queda igual ou superior à -150 mV no E_{corr} (RILEM, 2014).

Quanto ao RLP, aplicou-se uma tensão de +/- 100 mV à uma velocidade de 0,1667 mV/s para determinação das inclinações anódicas e catódicas de Tafel (β_a e β_c , respectivamente) para cada um dos aços e posterior cálculo da constante de Stern-Geary (B), assim como descrito na ASTM G102 (ASTM, 2015). A constante de Stern-Geary foi determinada tanto para o estado passivado quanto despассивado. Para tanto, utilizou-se a amostra "126CP000" para determinação da constante em

estado passivo (por ter IS equivalente àquelas extraídas da bibliografia), “126CP100” para corrosão por cloretos, “126SP000” para presença de sulfatos e as soluções “110CP000” e “100CP000”, além de amostra específica com pH 9.

Para o ensaio de resistência de polarização (R_p), aplicou-se tensão entre +/- 30 mV, verificando-se a alteração no E_{corr} dos aços ensaiados. A R_p e a I_{corr} foram determinadas através da Equação 3. Os valores da Constante de Stern-Geary utilizados variaram dependendo do estado da armadura (passivada, despassivada pelo pH, por sulfatos ou pela presença de cloretos). A determinação do seu estado se deu através da análise do potencial de corrosão somado à análise visual (existência de pites ou de corrosão generalizada).

Em relação à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) utilizou-se a metodologia proposta pela ASTM G106 (ASTM, 2015) O ensaio foi gravado nas frequências de 10^4 Hz até 10^{-2} Hz. Utilizou-se o circuito elétrico de Randles, já reproduzido na Figura 17, e indicado pela normativa supracitada, tendo em vista que este circuito apresentou os resultados mais compatíveis com o comportamento esperado das amostras.

3.3.3. Número de amostras e repetição de ensaios

As Normas dos ensaios eletroquímicos (ASTM), referências (RILEM) e especificações de metodologias nos estudos citados ao longo da revisão bibliográfica não indicam a quantidade de amostras ou repetições de ensaios necessários. A ASTM G59, explicita que, em caso de realizar mais de uma repetição (indicando se tratar de uma situação atípica), deve-se utilizar a média dos resultados.

Durante o estudo piloto de uma das amostras (126CP000), os ensaios de potencial de corrosão e resistência linear de polarização foram repetidos por cinco vezes para verificar eventual discrepância ou erro nos resultados. Já a espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em três oportunidades, devido ao tempo necessário para o ensaio, além de maior quantidade de variáveis a serem analisadas, conforme exposto na Tabela 16.

Tabela 16: Média, desvio padrão e coeficientes de variação obtidos os resultados obtidos nos ensaios de potencial de corrosão (E_{corr}), Resistência Linear de Polarização (RLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

Amostra	E_{corr}	RLP	EIS			
	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω)	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	CPE 1	
					Y_o	N
1	-91	25,06	130,80	454	3,49E-04	0,876
2	-85	66,78	126,17	488	3,25E-04	0,881
3	-87	56,89	129,55	537	2,92E-04	0,877
4	-89	55,81	-	-	-	-
5	-82	69,34	-	-	-	-
Média	-87	62,20	128,84	493,0	3,22E-04	0,878
Desvio padrão	+/- 3	+/- 6,85	+/- 2,4	+/- 42	+/-28,6E-6	+/- 0,0026
Coef. Variação	4,02%	11,02%	1,86%	8,46%	8,89%	0,30%

Onde:

E_{corr} = Potencial de corrosão;

R_p = Resistência de Polarização;

R_s = Resistência elétrica da solução;

R_{ct} = Resistência à transferência de carga na dupla camada elétrica;

Y_o = Admitância do Elemento de Fase Constante;

N = Termo exponencial do Elemento de Fase Constante.

A amostra 1 do ensaio de RLP foi desconsiderada para a determinação da média e desvio padrão da resistência de polarização, pois o resultado obtido destoou dos demais. Nota-se que o desvio padrão para o potencial de corrosão é de apenas 3 mV, indicando uma tendência de comportamento definida e constante, para um mesmo procedimento de preparação das amostras.

A mesma tendência se visualiza no ensaio de RLP, com coeficiente de variação aproximadamente 11%. A média e desvio padrão determinadas para as variáveis do EIS foram ainda inferiores, demonstrando a viabilidade de utilização de uma amostra pela adequada reprodutibilidade dos resultados.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E ANÁLISE

Os resultados obtidos são apresentados ao longo dos capítulos 4.1 a 4.4 conjuntamente com sua análise e comparativo com o referencial bibliográfico.

4.1 RELAÇÃO ENTRE pH, FORÇA IÔNICA E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DAS SOLUÇÕES

A Tabela 17 traz as condutividades elétricas (CE) obtidas nas soluções analisadas. Constata-se que a redução da força iônica resultou, também, na redução da condutividade elétrica. Na solução 139SC000, de maior IS (0,85) a CE também foi maior, atingindo 201,2 mS/cm. A redução da IS para 0,40 na solução 136SC000 reduziu a CE para 93,49 mS/cm. A redução de ambos os parâmetros foi de aproximadamente 52%, demonstrando um comportamento similar entre si.

Tabela 17: Relação entre pH, força iônica e condutividade elétrica das soluções

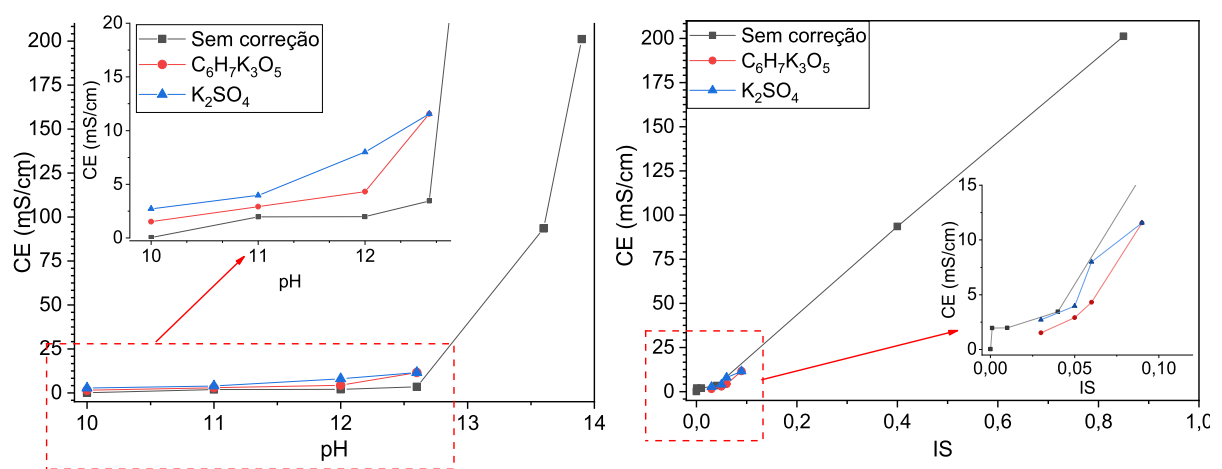
Solução	pH	Correção IS	IS	CE (mS/cm)
139SC000	13,9	-	0,85	201,2
136SC000	13,6	-	0,40	93,49
126SC000	12,6	-	0,04	3,45
120SC000	12,0	-	0,01	1,98
110SC000	11,0	-	0,001	1,96
100SC000	10,0	-	0,0001	0,03
126CP000	12,6	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	0,09	11,56
120CP000	12,0	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	0,06	4,31
110CP000	11,0	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	0,05	2,91
100CP000	10,0	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	0,03	1,52
126SP000	12,6	K ₂ SO ₄	0,09	11,55
120SP000	12,0	K ₂ SO ₄	0,06	4,82
110SP000	11,0	K ₂ SO ₄	0,05	3,97
100SP000	10,0	K ₂ SO ₄	0,03	2,71

As amostras 126CP000 e 126SP000, ambas com IS = 0,09, apresentaram CE = 11,56 mS/cm e 11,55 mS/cm, respectivamente. A redução da IS para 0,04 na amostra 126SC000 reduziu a condutividade para 3,45 mS/cm, demonstrando a maior relação da condutividade com a quantidade de íons (IS) do que com o pH. Isto é evidenciado, também, na comparação das amostras 120CP000 e 120SP000,

ambas de pH inferior, porém com IS maior (0,06), resultando em uma condutividade de 4,31 mS/cm e 4,82 mS/cm. A tendência de redução da CE diretamente proporcional à redução da IS persistiu nas demais amostras.

As condutividades elétricas verificadas em pH 12 e 12,6 se assemelham àquelas reportadas por Ghods *et al* (2009), bem como a tendência de crescimento com a maior quantidade de íons na solução (verificado através do aumento do pH). A relação entre pH, IS e condutividade elétrica é apresentada no Gráfico 4.

Gráfico 4: Relação pH x CE e IS x CE

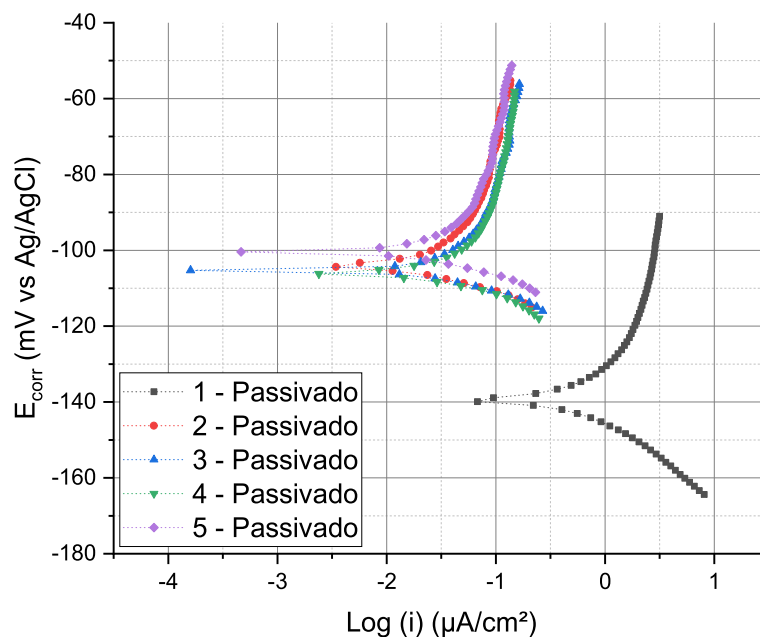


A comparação da condutividade elétrica com o pH demonstra a influência de outro fator, no caso a IS, tendo em vista a variação da condutividade para um mesmo pH. Comparando-se com a força iônica, a relação das duas variáveis é mais linear. O aumento da condutividade elétrica em maiores forças iônicas segue a tendência descrita por Xu *et al* (2020), Snyder *et al*, (2003) e McCleskey *et al* (2012).

4.2 CONSTANTE DE STERN-GEARY

As curvas de Tafel e, conseqüentemente, a Constante de Stern-Geary foram determinadas para as armaduras em situação passivada, despassivadas por cloretos despassivadas pela redução do pH e com presença de sulfatos. O Gráfico 5 apresenta o diagrama de Evans para as amostras ensaiadas na situação passivada.

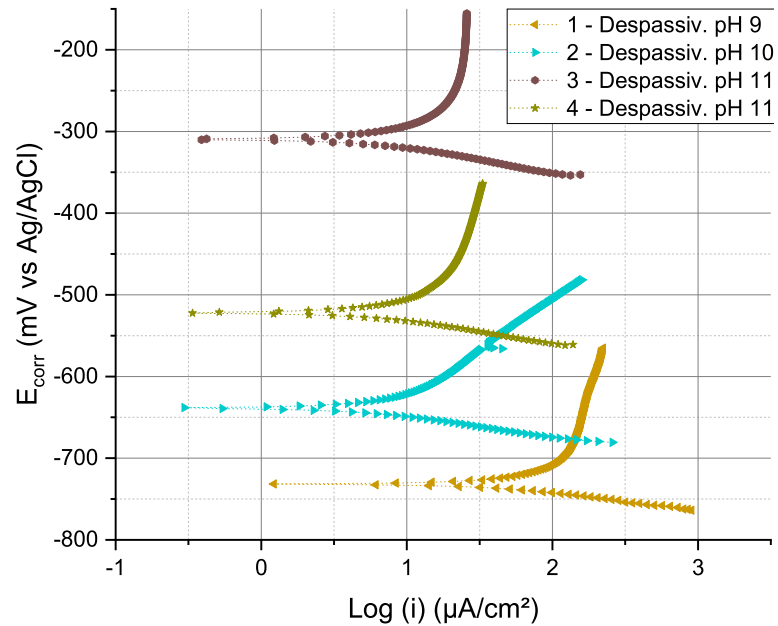
Gráfico 5: Diagrama de Evans para o aço passivado



A partir da análise das curvas, verifica-se que das cinco amostras apenas a amostra 1 destoou das demais, devido ao potencial mais eletronegativo e maior densidade de corrente, indicando um filme de passivação de menor qualidade, assim como já indicado na Tabela 16. As demais, apresentaram comportamento similar, com pouca variação no potencial e na inclinação das curvas de Tafel. A declividade catódica (mais eletronegativa) foi utilizada como referência para determinação do valor de “B”, enquanto que a declividade anódica foi determinada através da posição correta do E_{corr} , conforme explanado no capítulo 2.3.2, pois seu trecho linear não permite o cruzamento com a declividade catódica em potenciais próximos ao efetivamente identificado, assim como descrito por Gentil (1996).

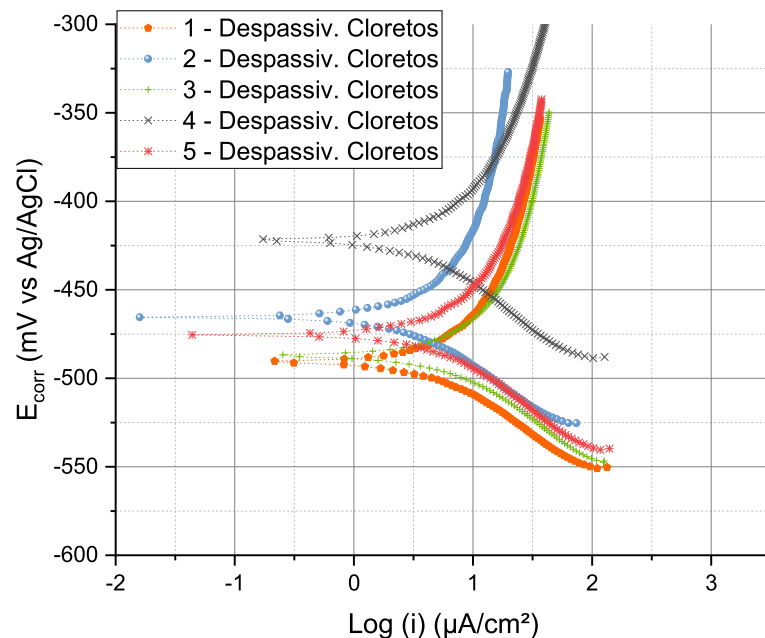
Em relação às amostras utilizadas para despassivação pela queda do pH, o diagrama de Evans exposto no Gráfico 6 demonstra as curvas obtidas. Uma amostra de pH 10 foi desconsiderada, pois manteve-se passivada, utilizando-se 4 paradigmas. Constata-se a tendência mais eletronegativa com a queda do pH, bem como o aumento das densidades de corrente. Isto indica a maior tendência à corrosão com a queda do pH nos valores entre 11 e 9. Apenas a amostra 4 apresentou declividade anódica constante que permitisse a sua utilização para determinação da constante de Stern-Geary. As demais foram extrapoladas.

Gráfico 6: Diagrama de Evans para o aço despassivado pela queda do pH



No Gráfico 7 apresenta-se os diagramas relativos às amostras despassivadas pela presença de cloretos. Nota-se, novamente, pouca variabilidade nos gráficos e nas declividades identificadas, assim como na situação de passivação.

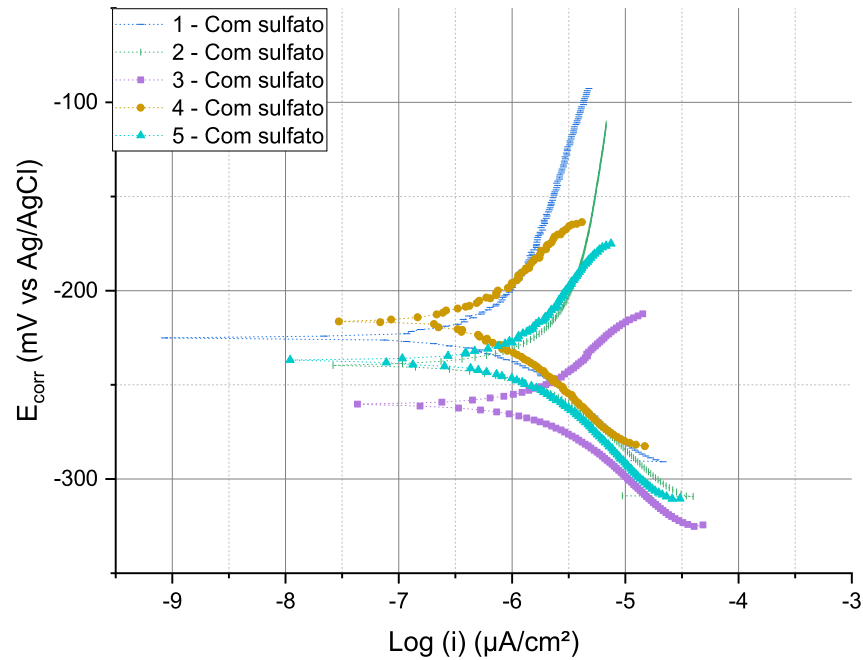
Gráfico 7: Diagrama de Evans para o aço despassivado pela presença de cloretos



O Gráfico 8 traz o diagrama de Evans para as amostras na presença de sulfatos. Houve o comportamento homogêneo entre amostras, similar ao verificado na presença de cloretos e amostras passivadas sem agentes agressivos. Nota-se que em relação ao segundo caso, os potenciais foram mais eletronegativos no limiar

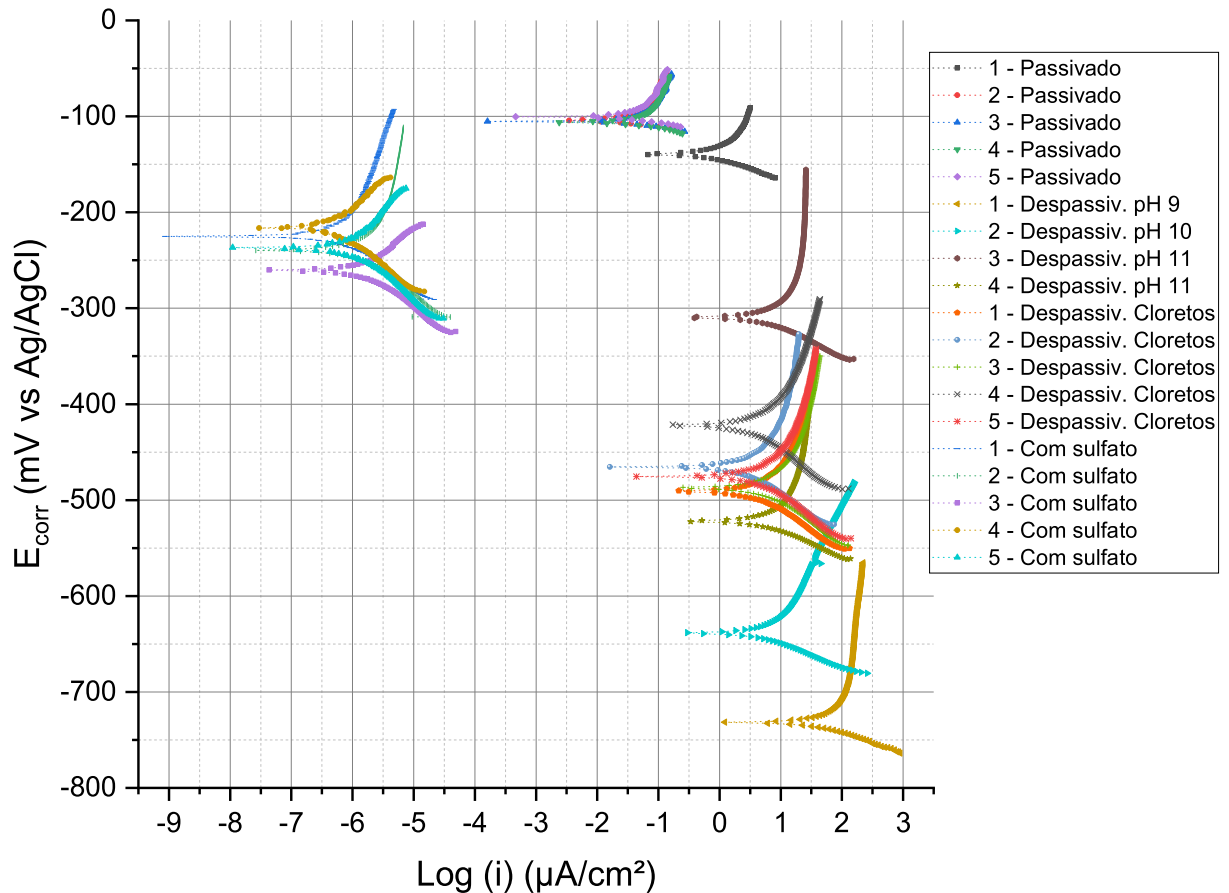
entre valores indicativos de incerteza e de probabilidade de corrosão >90% e as densidades de corrente foram as menores, com comportamento destoante dos demais casos.

Gráfico 8: Diagrama de Evans em amostras com sulfatos.



Já no Gráfico 9, constam todos os diagramas de Evans sobrepostos, sendo possível identificar dois grupos distintos, amostras passivadas e despassivadas por cloretos, com aquelas despassivadas pela redução do pH entre elas. Através do gráfico, nota-se não só a tendência menos eletronegativa nas amostras passivadas, mas também seu comportamento diferente em relação à corrente, com valores logarítmicos inferiores àqueles constatados nas amostras despassivadas.

Gráfico 9: Diagrama de Evans com todas as amostras ensaiadas



O comportamento das amostras na presença de sulfatos destoa das demais, pois apresentaram as menores densidades de corrente apesar da queda do potencial em relação às amostras passivadas. Ou seja, enquanto o logaritmo da densidade de corrente indicou uma melhora no filme de passivação, o potencial de corrosão indicou uma maior tendência termodinâmica à corrosão, necessitando de estudos complementares. Não se identificaram estudos similares na bibliografia.

A Tabela 18 indica os valores obtidos para a Constante de Stern-Geary a partir da determinação das curvas de Tafel. Constata-se que o valor da constante aumentou nas situações de despassivação em relação à passivação, similar aquele reportado por Nguyen *et al* (2018), onde o valor de B foi determinado em 8,31 mV para um cenário de passivação e 28 mV para despassivação.

Tabela 18: Resultados da Constante de Stern-Geary na situação passivada e despассивada por cloretos, pela redução do pH e presença de sulfatos.

Cenário	Amostra	pH	$ \beta_a $ (mV/dec)	$ \beta_c $ (mV/dec)	B (mV)	Média (mV)	Desvio padrão
Passivado	1	12,6	39,2	25,0	6,63	6,19	+/- 0,38
	2	12,6	31,5	21,4	5,55		
	3	12,6	37,6	24,8	6,50		
	4	12,6	37,2	22,1	6,02		
	5	12,6	34,4	24,8	6,26		
Despassivado pH	1	9	36,2	21,4	5,86	7,78	+/- 1,42
	2	10	50,4	30,8	8,30		
	3	11	62,8	34,8	9,74		
	4	11	41,8	27,6	7,23		
Despassivado Cloretos	1	12,6	66,3	48,0	12,11	12,56	+/- 0,75
	2	12,6	61,1	46,1	11,42		
	3	12,6	80,0	50,7	13,49		
	4	12,6	62,2	54,1	12,58		
	5	12,6	71,8	52,6	13,20		
Presença de Sulfatos	1	12,6	92,3	52,3	14,52	14,69	+/- 0,45
	2	12,6	91,3	55,5	15,01		
	3	12,6	91,9	50,1	14,11		
	4	12,6	90,0	52,6	14,43		
	5	12,6	99,2	54,9	15,36		

Para o cenário de passivação, o coeficiente catódico apresenta ordem de grandeza similar àquele descrito por Nguyen *et al* (2018), cujo valor foi determinado em 19,8 mV/dec. No cenário de despассивação por cloretos, ambas as declividades seguiram a tendência e valores apresentados por Zhou *et al* (2011) para amostras em soluções simuladas e saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e adição de NaCl. Os β_c , mesmo inferiores aos reportados por Nguyen *et al* (2018) e Michel *et al* (2016), apresentaram a mesma tendência de aumento na despассивação.

Não se identificou na bibliografia referências para os coeficientes em situação de presença de sulfatos. Nota-se que o seu comportamento é similar àquele identificado na presença de cloretos, principalmente para o β_c . No caso do β_a , os valores obtidos foram superiores, provocando um aumento em “B” e, conseqüentemente, uma maior densidade de corrente para uma mesma R_p .

Já os coeficientes anódicos, destoaram das demais referências bibliográficas, apresentando valores inferiores àqueles reportados. Isto pode estar relacionado ao

procedimento de extrapolação deste coeficiente, baseado no coeficiente catódico, tendo em vista que o procedimento realizado nos experimentos não é explicitado nas referências comparadas.

Quanto aos valores finais para a constante de Stern-Geary, o resultado obtido para o cenário de passivação se assemelha ao identificado por Nguyen *et al* (2018), cujo valor foi de 8,31 mV, e também por Grubb *et al* (2007), cujo menor B foi de 7,1 mV para aços com densidades de corrente indicativas de passivação. Já para a despassivação por cloretos os resultados também vão de acordo com Grubb *et al* (2007), com valores entre 10 mV e 15 mV para aços com exposição à NaCl. Esta mesma tendência de valores foi identificada na presença de sulfatos.

Em relação aos valores usuais de 26-52 mV baseados em Andrade e Gonzáles (1978, APUD NGUYEN *et al*, 2018) o comportamento identificado foi o oposto, pois nesta situação, considera-se um valor de B superior para a passivação e menor para a corrosão. Todavia, assim como já exposto, estes valores seriam válidos apenas para corrosão uniforme e sem polarização (SONG, 2000), diferentemente do obtido, além de se referirem a amostras de concreto armado e não de soluções sintéticas. Faz-se a ressalva de que não foram realizadas verificações quanto à perda de massa neste estudo.

Nota-se que, para o presente estudo, caso tivessem sido utilizados os valores de 26 mV e 52 se teria um erro de aproximadamente oito vezes na determinação das densidades de corrente e taxas de corrosão para a situação passivada, três vezes na corrosão pela queda do pH e duas vezes na corrosão por cloretos, baseando-se nos valores obtidos neste estudo.

Os resultados demonstram que, apesar da homogeneidade dos resultados obtidos, os diferentes sistemas propostos para análise (amostras em concreto armado ou em soluções simuladas, tipo de amostra e demais características) influenciam na constante de Stern-Geary. Por consequência, há necessidade da sua determinação para cada situação ensaiada, assim como exposto por Poursaei (2010b).

Baseando-se nos valores de B obtidos para ambos os cenários de despassivação, no valor de referência de I_{corr} para passivação de $0,1 \mu A/cm^2$ e utilizando-se da Equação 3, tem-se que a R_p deve ser superior à $10,45 k\Omega$ para representar a passivação na queda de pH. Na presença de cloretos e de sulfatos,

este valor limite pode subir para 21,2 k Ω , devido ao aumento do valor de “B”, havendo uma faixa de transição de 10,75 k Ω entre a passivação e a despassivação.

4.3 RESISTÊNCIA À CORROSÃO COM A REDUÇÃO DO pH

Apresenta-se a seguir os resultados obtidos nos ensaios com redução de pH, com e sem correção da força iônica, porém sem presença de cloretos.

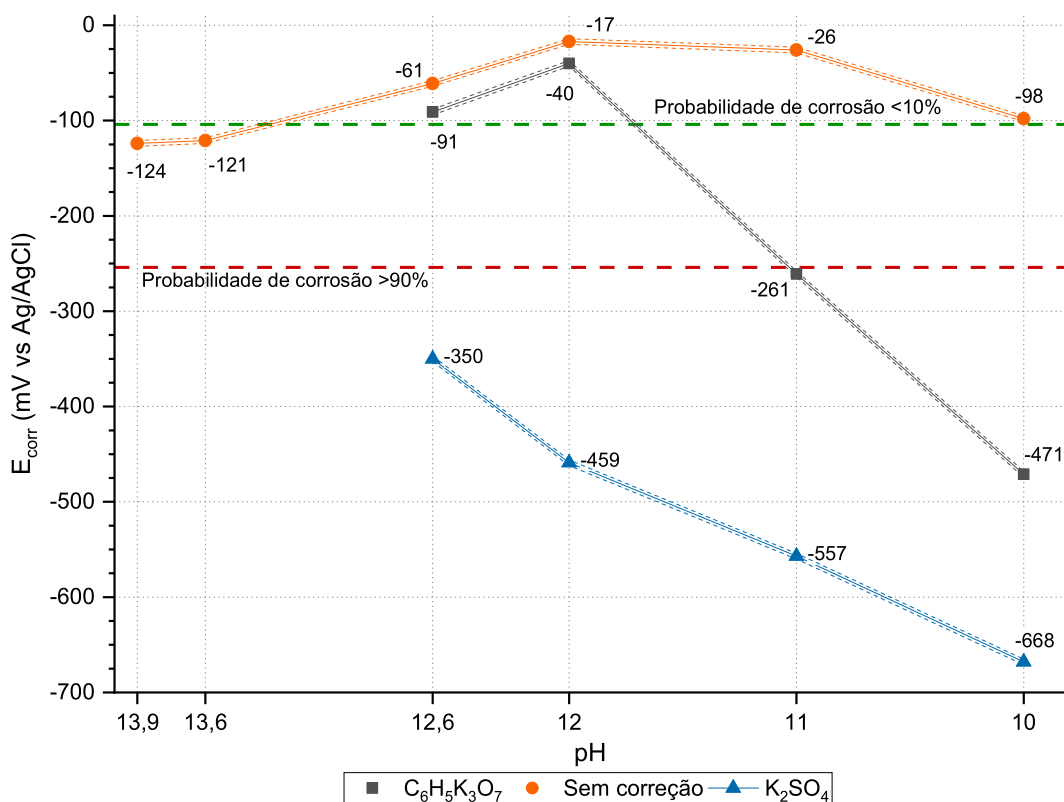
4.3.1 Potencial de corrosão

A Tabela 19 e o Gráfico 11 trazem os potenciais de corrosão obtidos com a redução do pH para as amostras sem correção de força iônica e com correção através da utilização de $C_6H_5K_3O_7$ e K_2SO_4 . Na representação gráfica, adicionou-se no entorno dos potenciais, linhas de referência do erro de +/- 3 mV determinados previamente.

Tabela 19: Potenciais de corrosão obtidos para as amostras sem cloretos

Solução	pH	Correção IS	IS	E_{corr} (mV vs Ag/AgCl)	Probabilidade de corrosão das armaduras
139SC000	13,9	-	0,85	-124	Incerta
136SC000	13,6	-	0,40	-121	Incerta
126SC000	12,6	-	0,04	-82	< 10% (Passivação)
120SC000	12,0	-	0,01	-17	< 10% (Passivação)
110SC000	11,0	-	0,001	-26	< 10% (Passivação)
100SC000	10,0	-	0,0001	-98	< 10% (Passivação)
126CP000	12,6	$C_6H_5K_3O_7$	0,09	-91	< 10% (Passivação)
120CP000	12,0	$C_6H_5K_3O_7$	0,06	-40	< 10% (Passivação)
110CP000	11,0	$C_6H_5K_3O_7$	0,05	-261	> 90% (Corrosão)
100CP000	10,0	$C_6H_5K_3O_7$	0,03	-471	> 90% (Corrosão)
126SP000	12,6	K_2SO_4	0,09	-350	> 90% (Corrosão)
120SP000	12,0	K_2SO_4	0,06	-459	> 90% (Corrosão)
110SP000	11,0	K_2SO_4	0,05	-557	> 90% (Corrosão)
100SP000	10,0	K_2SO_4	0,03	-668	> 90% (Corrosão)

Gráfico 10: Evolução do potencial de corrosão com a queda do pH



Nota-se que a utilização de K_2SO_4 alterou o comportamento esperado de passivação em pH acima de 12, tendo em vista que os potenciais estiveram em faixa indicativa de 90% de probabilidade de corrosão. A tendência de redução do potencial persistiu com a redução do pH indo de -350 mV na amostra 126SP000 até -668 mV na situação 100SP000.

Em relação aos resultados obtidos por Mancio *et al* (2009), nota-se que o comportamento da utilização de K_2SO_4 foi o oposto, pois, naquele experimento, o reagente não prejudicou a qualidade do filme formado, sendo considerado inerte e interferindo somente na força iônica. Entretanto, naquele experimento houve tratamento superficial da amostra com polimento, podendo ter influência na diferença de comportamento entre experimentos.

A alteração do comportamento e da resistência à corrosão de aços devido ao tratamento superficial foi identificado por Figueira *et al* (2017), Song *et al* (2014) e Ghods *et al* (2009), inclusive reportando a melhora da qualidade do filme quando do polimento, condizente com as diferenças de comportamento entre este trabalho e o realizado por Mancio *et al* (2009). Os resultados obtidos estão de acordo com os reportados por Liu *et al* (2016b), nos quais a despassivação ocorreu com a utilização de 0,02 mol/l e neste a despassivação ocorreu com valores de 0,015 mol/l para pH

similar, 12 e 12,6. Estas concentrações são menores do que as identificadas por Xu *et al* (2019), colaborando para o entendimento de que o tipo de sal de sulfato pode influenciar no fenômeno.

Para as amostras sem adição de reagente para correção da força iônica, verifica-se a tendência de potenciais gradativamente menos eletronegativos com a redução do pH de 13,9 até 12, indicando uma menor tendência termodinâmica à corrosão. Neste intervalo os potenciais vão se tornando menos eletronegativos indo de -124 mV (139SC000), até -17 mV (120SC000), passando pelo potencial -121 mV na amostra 136SC000 e -61 mV na 126SC000. Isto faz com que os potenciais obtidos para o pH acima de 13 estejam em zona de incerteza de corrosão, enquanto que os valores para o pH 12,6 e 12 estão na faixa indicativa de menos de 10% de probabilidade de corrosão.

No pH 11 e pH 10, os potenciais tornaram-se mais eletronegativos do que em pH 12, com valores de -26 mV e -98 mV, respectivamente, ambos ainda em valores representativos de probabilidade de corrosão inferior à 10%. Os valores indicam uma menor tendência termodinâmica à passivação com a queda do pH para valores inferiores à 12. Todavia, estes valores ainda foram menos eletronegativos do que o pH 13,6 e 13,9.

A melhora do filme de passivação em pH inferior à 13 está de acordo com o proposto por Mancio *et al* (2009) e Ortolan (2015), além de estarem em concordância com o reportado por Figueira *et al* (2017), onde foi obtido potenciais de corrosão menos eletronegativos em pH 11,6 do que em pH 13,5. Esta melhora do filme ocorre na faixa de pH onde há uma redução expressiva na força iônica de 0,85 no pH 13,9 para 0,01 no pH 12, passando por 0,40 no pH 13,6 e 0,04 no pH 12,6. A passivação em pH inferior à 11 está provavelmente relacionada à redução da IS para valores 29 vezes ($IS=0,001$) e 294 vezes ($IS=0,001$) inferior aos menores identificados no referencial bibliográfico ($IS=0,0294$) citado na Tabela 3.

Nas amostras com adição de $C_6H_5K_3O_7$ os potenciais obtidos para o pH 12,6 e 12 também indicam probabilidade inferior à 10% de corrosão, com valores de -91 mV e -40 mV, respectivamente. Em comparação aos valores obtidos em pH 13,6 e 13,9, novamente os potenciais nesta faixa de pH foram menos eletronegativos, assim como identificado nestes pH sem correção da IS.

Com a queda do pH para valores inferiores à 12, houve queda de 221 mV até o pH 11 (-261 mV) e nova queda de 210 mV para o pH 10 (-471 mV), caracterizando

a despassivação do aço. As quedas de potencial entre a passivação e despassivação são compatíveis com a RILEM (2014).

Analisando os valores de potencial para um mesmo pH, nota-se que as soluções sem correção da força iônica foram menos eletronegativas do que aquelas com citrato de potássio em todas as faixas de pH. A partir do pH 11, a diferença de potenciais aumenta, gerando em um mesmo pH amostras com potenciais indicativos de passivação (sem correção da IS) e outras indicativas de corrosão (com correção da IS).

Ou seja, a maior força iônica (adequada aos valores descritos na Tabela 3) gerou potenciais mais eletronegativos, indicando uma menor qualidade no filme pela alteração deste parâmetro e não pelo pH, similar ao obtido por Mancio *et al* (2009). Conseqüentemente, através do controle da IS o ensaio indica que é possível manter a passivação em valores de pH condizentes com concretos em processo de carbonatação.

4.3.2 Resistência de polarização

A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos de Resistência de Polarização para as diferentes soluções ensaiadas sem a presença de cloretos. Complementarmente, apresenta-se a constante de Stern-Geary utilizada para cada situação e o E_{corr} obtido.

Tabela 20: Valores obtidos no ensaio de resistência linear de polarização

Solução	pH	IS	Rp (kΩ)	B (mV)	Icorr (μA/cm ²)	Ecorr (mV vs Ag/AgCl)	Estado da armadura	
Sem correção	139SC000	13,9	0,85	37,35	6,19	0,028	-124	Passivação
	136SC000	13,6	0,40	39,27	6,19	0,027	-121	Passivação
	126SC000	12,6	0,04	57,04	6,19	0,018	-82	Passivação
	120SC000	12,0	0,01	67,71	6,19	0,015	-17	Passivação
	110SC000	11,0	0,001	76,42	6,19	0,014	-26	Passivação
	100SC000	10,0	0,0001	19,60	6,19	0,053	-98	Passivação
C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	126CP000	12,6	0,09	55,81	6,19	0,019	-91	Passivação
	120CP000	12,0	0,06	61,29	6,19	0,017	-40	Passivação
	110CP000	11,0	0,05	0,31	7,78	4,295	-261	Corrosão
	100CP000	10,0	0,03	0,29	7,78	4,579	-471	Corrosão
K ₂ SO ₄	126SP000	12,6	0,09	1,14	14,68	2,175	-350	Corrosão
	120SP000	12,0	0,06	0,27	7,78	4,849	-459	Corrosão
	110SP000	11,0	0,05	0,31	7,78	4,295	-557	Corrosão
	100SP000	10,0	0,03	0,33	7,78	3,958	-668	Corrosão

Assim como indicado no ensaio de potencial de corrosão, a utilização de K_2SO_4 como forma de correção da força iônica, provocou a despassivação das armaduras, inclusive em pH 12 e 12,6 onde, nos demais casos, houve a passivação. Entre o pH 12,6 e o pH 12, há uma redução da R_p de 1,14 k Ω para 0,27 k Ω . Com o pH 11 e 10 não houve alteração significativa dos valores obtidos, indicando que não há formação de filme na amostra a partir do pH 12. Isto é evidenciado pela R_p em valores que não superam 0,33 k Ω , conseqüentemente, gerando densidades de corrente superior à 3,9 $\mu A/cm^2$ indicativas de despassivação e corrosão acelerada. As densidades de corrente superiores à 0,1 $\mu A/cm^2$ em todas as amostras com sulfato colabora para o entendimento da agressividade do íon, assim como exposto por Ghods *et al* (2009), Haleem *et al* (2013), Liu *et al* (2016b) e Xu *et al* (2019).

Para as soluções com sulfato de potássio, utilizou-se do valor de B obtido para a presença de sulfatos para o pH 12,6, tendo em vista que a corrosão ocorreu em forma de pites. Já para os demais casos, assumiu-se o valor de B para despassivação pela queda de pH, tendo em vista a corrosão generalizada. A Figura 24 apresenta o comparativo entre as amostras 100SP000 e 126SP000 imersas em solução, bem como dos eletrodos de trabalho.



Figura 24: (a) comparação entre a amostra 100SP000 (com corrosão generalizada) e 126SP000 (corrosão por pites), (b) eletrodo 100SP000 após limpeza, com corrosão generalizada e (c) eletrodo 126SP000 com pite de corrosão.

As amostras expostas às soluções sem correção da IS apresentaram aumento da R_p gradativamente com a redução do pH de 13,9 até 11 em intervalo em que também há a redução constante da força iônica de 0,85 para 0,001. A R_p

aumentou de 37,35 k Ω no pH 13,9 para 76,42 k Ω no pH 11, comprovando a melhora do filme de passivação que já havia sido sinalizada nos ensaios de potencial de corrosão. O comportamento da R_p foi o mesmo identificado por Mancio *et al* (2009) e seguiu a tendência identificada por Ortolan (2015). O contraditório é o pH 11, onde há um E_{corr} mais eletronegativo em relação ao pH 12, porém uma R_p maior. Todavia, faz-se a ressalva da característica qualitativa do potencial de corrosão e quantitativa da resistência de polarização, prevalecendo o segundo ensaio.

Todas estas amostras apresentaram densidades de corrente inferiores à 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, comprovando o estado de passivação, mesmo que o E_{corr} em pH 13,6 e 13,9 estejam em zona de incerteza. O maior aumento da R_p entre valores de pH consecutivos ocorre entre 13,6 e 12,6, sendo o segundo 45% superior. Isto ocorre na zona onde há a transição entre potenciais de incerteza e indicativos de passivação.

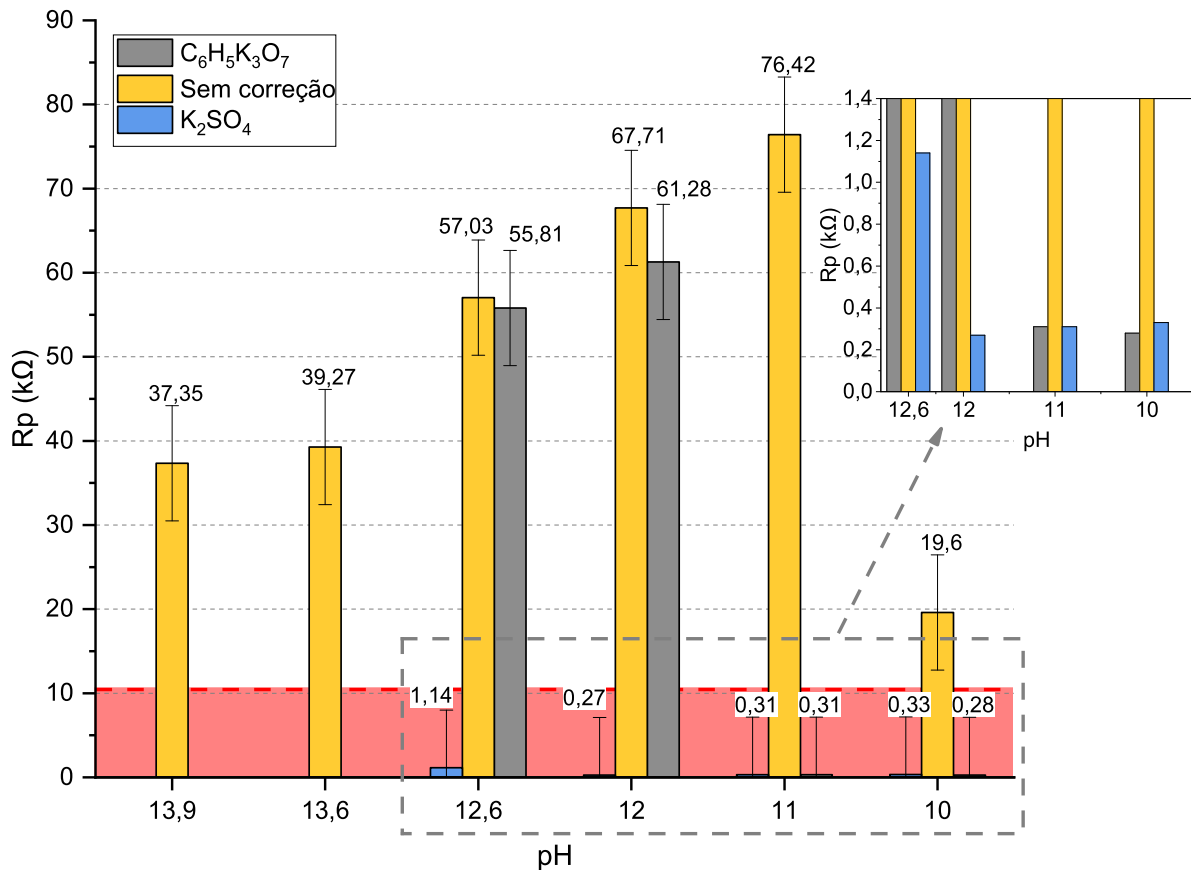
No pH 10, há uma queda expressiva na qualidade do filme de passivação, representada por uma redução na R_p de 76,42 k Ω (110SC000) para 19,60 k Ω (100SC000), equivalente à 36 % da R_p do pH superior. O valor obtido para este pH está próximo do valor limite de resistência de polarização para passivação (10,45 k Ω), refletindo, também, no potencial de corrosão que se tornou mais eletronegativo. Nestes casos, com as mesmas forças iônicas utilizadas por Mancio *et al* (2009) o comportamento das amostras se assemelhou ao retratado naquela publicação, também havendo o pico da qualidade do filme de passivação em pH 11. A possibilidade de passivação de armaduras em pH 10 foi reportada, também, por Ye *et al* (2013) e Zuo *et al* (2019).

Em relação às soluções elaboradas com $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$, estas mantiveram a passivação no pH 12,6 e 12. Novamente, a diminuição do pH e da força iônica geraram melhores filmes de passivação neste intervalo, tendo em vista a R_p de 55 k Ω . Na amostra 126CP000 e de 61,29 k Ω na amostra 120CP000. A despassivação destas soluções é identificada entre o pH 12 e 11, onde além da redução no potencial de corrosão houve uma redução na resistência de polarização superior à 60 k Ω , gerando densidades de corrente condizentes com armaduras despassivadas. A tendência de despassivação em pH inferior à 12 vai de acordo com o proposto por Gouda (1970 APUD SCOTT; ALEXANDER, 2016). A R_p obtida para o pH 11 e 10 são similares às obtidas nas soluções com K_2SO_4 , demonstrando que nestes valores

de pH com as forças iônicas equivalentes à de soluções reais extraídas de concretos, não há formação de filme de passivação e sim corrosão generalizada.

O Gráfico 11 traz a representação das resistências de polarização acompanhadas do erro do ensaio determinado previamente, bem como dos limites de R_p para passivação pela queda de pH (10,45 k Ω).

Gráfico 11: Evolução da Resistência de Polarização com a diminuição do pH



Nota-se que, mesmo com o erro de ensaio, as R_p obtidas para o pH 12 e 12,6 (tanto com citrato de potássio, bem como sem correção da IS), são superiores àquelas obtidas para as soluções de pH acima de 13. A maior R_p é obtida na solução de pH 11 sem correção da IS. A melhora do filme em pH 12 e 12,6 em relação àqueles superiores à 13, colabora, por exemplo, para o entendimento de que a utilização de materiais cimentícios suplementares, mesmo com a redução do pH, formará filmes de passivação superiores (ORTOLAN, 2015).

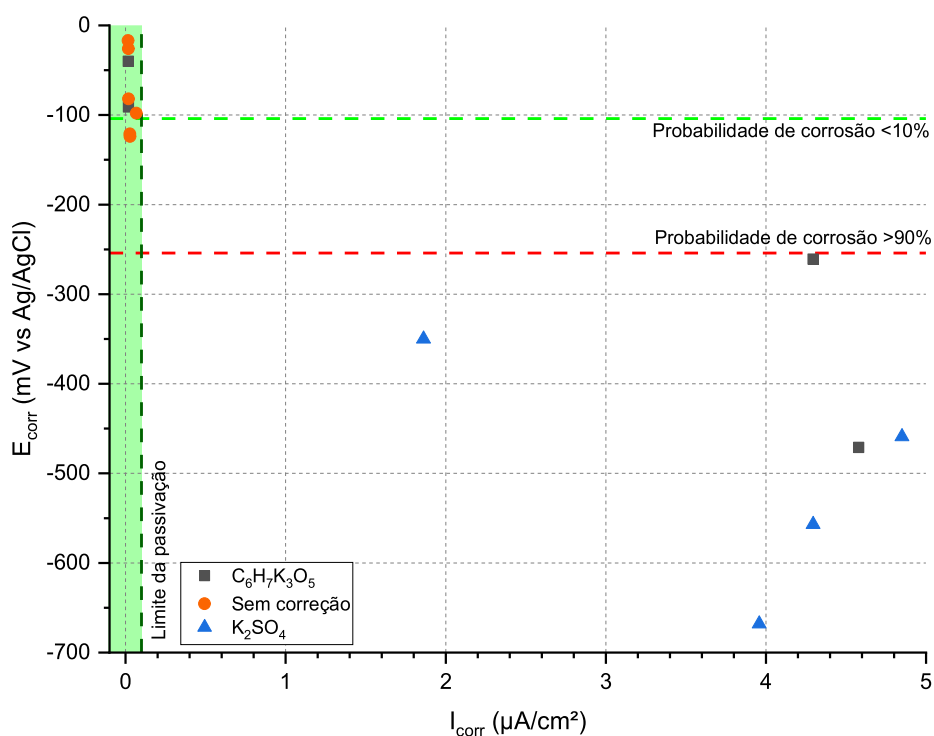
Na comparação entre soluções com o mesmo pH, sem correção de IS e com correção com citrato de potássio, as soluções com maior força iônica (aquelas corrigidas para representar soluções reais), resultaram em resistências de polarização inferiores, ainda que sobrepostas por eventual erro de ensaio. Este

comportamento é evidenciado no pH 12, onde a solução sem correção de IS tem R_p 6,43 k Ω superior àquela com correção.

No pH 12,6 esta diferença é menor, sendo de 1,22 k Ω . Isto indica a influência da força iônica na qualidade do filme de passivação, seguindo a mesma tendência já relatada por Mancio *et al* (2009) e Ortolan (2015) de que a sua redução gera filmes mais protetores. Em pH 11 e 10, a diferença é ainda maior e comprova a influência da força iônica na qualidade dos filmes de passivação.

Os resultados de R_p comprovaram as tendências termodinâmicas de corrosão obtidas no ensaio de potencial de corrosão, conforme exposto no Gráfico 12. As amostras que efetivamente estavam passivadas apresentaram E_{corr} menos eletronegativo que -124 mV e, em sua maioria, superiores à -104 mV vs Ag/AgCl (limite para probabilidade de corrosão <10%). Já aquelas com densidades de correntes comprobatórias da despassivação apresentaram potenciais inferiores à -254 mV vs Ag/AgCl.

Gráfico 12: Relação entre E_{corr} e I_{corr} para as amostras sem cloretos.

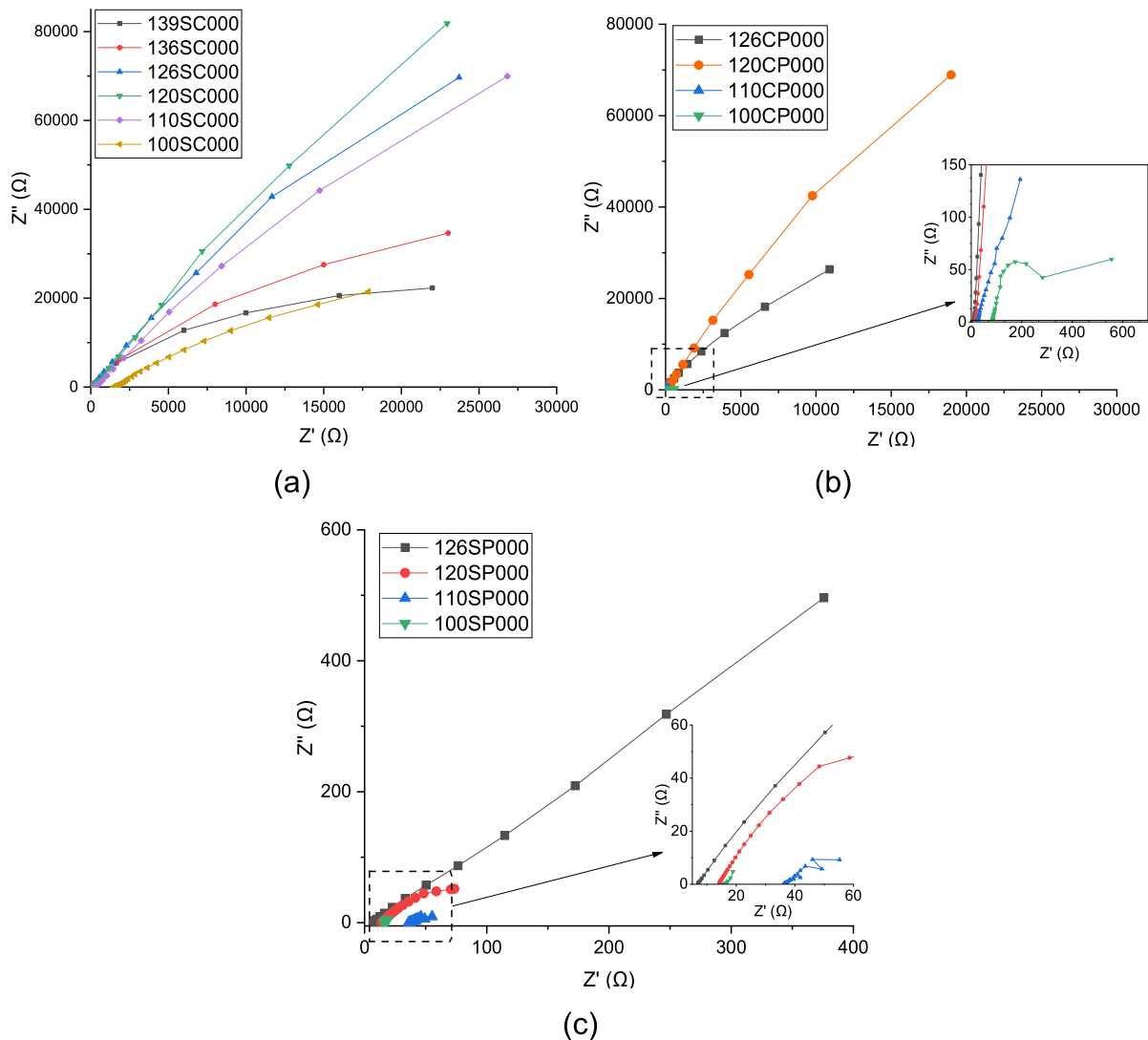


4.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

O Gráfico 13 traz os diagramas de Nyquist para todas as amostras ensaiadas sem a presença de cloretos. Nas amostras sem correção da IS, o raio do arco

formado foi maior no pH 12, seguido pelo pH 12,6, pH 11, 13,9, 13,6 e, por fim, pH 10, indicando a maior qualidade do filme de passivação quanto maior o arco. Em nenhum dos cenários houve a formação completa do arco, devido à alta resistência elétrica das amostras e, conseqüente, baixa transferência de carga na amostra (RIBEIRO; ABRANTES, 2016). Similarmente, nas amostras com utilização de $C_6H_5K_3O_7$, o maior arco ocorreu no pH 12, com diminuição expressiva para o pH 12,6 e arcos mínimos, já indicativos de despassivação, no pH 11 e 10. No caso das amostras com K_2SO_4 , para todas as amostras os arcos possuem raio mínimo, inclusive com formato prejudicado no pH 11 e 10.

Gráfico 13: Diagrama de Nyquist para as amostras sem correção da IS (a), com citrato de potássio (b) e com sulfato de potássio (c).



Nota-se que em todas as soluções de pH 10, quais sejam, 100SC000, 100CP000 e 100SP000, o início do arco no eixo X ocorre em maiores impedâncias,

sendo mais visível na amostra 100SC000, de menor IS. Este deslocamento indica uma maior resistência elétrica da solução ou, por similaridade, uma menor condutividade.

A Tabela 21 traz as propriedades elétricas determinadas através do circuito elétrico utilizado. Para as amostras sem reagentes para correção da IS, o parâmetro R_{ct} referente à resistência à transferência de carga elétrica que representa a qualidade do filme de passivação aumentou com a diminuição do pH de 13,9 até 12,0, indo de 57,48 k Ω para 1.126,10 k Ω . Na situação 110SC000 e 100SC000, houve a tendência de redução deste parâmetro para 532, k Ω e 101,51 k Ω , respectivamente. Este comportamento vai de acordo com a tendência identificada no E_{corr} , R_p e diagrama de Nyquist. Este comportamento, com maior R_{ct} em pH's próximos de 12 e 11 é visível nos gráficos apresentados por Zuo *et al* (2019). Apesar de nesta análise a maior resistência ter ocorrido na amostra 120SC000, o resultado obtido na situação 110SC000 ainda foi o segundo maior.

Tabela 21: Propriedades elétricas das amostras em solução sem cloretos.

Amostra	IS	Rs (Ω)	Rct (k Ω)	CPE	
				Yo (S.s ⁿ)	N
139SC000	0,85	0,3	57,5	2,76E-04	0,87
136SC000	0,4	17,2	119,0	1,34E-03	0,85
126SC000	0,04	304,1	503,5	3,16E-04	0,89
120SC000	0,01	474,2	1126,1	1,41E-04	0,88
110SC000	0,001	507,5	532,1	3,00E-04	0,86
100SC000	0,0001	1541,2	101,5	6,61E-04	0,74
126CP000	0,09	126,2	488,0	3,25E-04	0,88
120CP000	0,06	328,0	657,0	2,42E-04	0,90
110CP000	0,05	25,1	0,60	6,92E-03	0,53
100CP000	0,03	83,8	0,51	3,37E-02	0,59
126SP000	0,09	14,1	0,25	4,77E-03	0,71
120SP000	0,06	21,0	0,04	1,26E-02	0,50
110SP000	0,05	32,2	0,004	1,80E-03	0,41
100SP000	0,03	15,8	0,002	1,19E-02	0,41

Nestas mesmas amostras, a admitância (Y_o) e o termo exponencial "N" apresentaram variação mínima (salvo na amostra 100SC000), apenas com leve disposição à valores maiores no pH 12,6 e 12 (identificado através dos valores de 0,90 na amostra 120CP000, 0,89 na 126SC000 e 0,88 nas 126CP000 e 120SC000). De forma geral, isto indica uma maior homogeneidade na interface eletrodo/eletrólito, porém sem alteração significativa na difusão de íons no filme ou

na dupla camada elétrica. A constância está, provavelmente, relacionada ao fato de todas as amostras estarem passivadas. Valores próximos à 0,90 para amostras passivadas sem cloretos entre pH 10,5 e 13,6 vão de encontro com os resultados obtidos por Zuo *et al* (2019).

No caso da amostra 100SC000, houve redução do R_{ct} associado ao aumento da admitância e redução de N , indicando a perda expressiva da qualidade do filme de passivação (mesmo que ainda não sendo caracterizado como corrosão) e maior heterogeneidade na interface aço/solução. Isto é condizente com os resultados obtidos no ensaio de resistência de polarização.

Para as situações de ensaio com citrato de potássio, a amostra 126CP000 apresentou $R_{ct} = 488 \text{ k}\Omega$, aumentando para $657 \text{ k}\Omega$ na amostra 120CP000. Nota-se também a diminuição do Y_o de $3,25E^{-04}$ para $2,42E^{-04}$ e o aumento de N de 0,88 para 0,90. Todos os parâmetros refletem a melhora do filme de passivação e menor difusão de íons na dupla camada elétrica. Com o decréscimo do pH para 11 e 10, a despassivação é indicada pela redução do R_{ct} para valores inferiores à $1 \text{ k}\Omega$ em ambas as situações. Nota-se que há a alteração da ordem de grandeza da admitância, indo de $3,25E^{-04}$ para $3,37E^{-02}$, bem como a redução de N para 0,53 e 0,59, respectivamente, quando antes estava em 0,90 (126CP000). A redução demonstra a perda de qualidade e maior heterogeneidade, seja da dupla camada ou do filme de passivação. Entende-se que esta redução possa estar relacionada à corrosão generalizada pela despassivação oriunda da queda do pH.

Para as amostras com sulfato de potássio, nota-se que a variação do parâmetro R_{ct} é mínimo, por todas amostras estarem despassivadas. O parâmetro Y_o também apresentou os maiores valores identificados para amostras sem cloretos. Assim como nas amostras com $C_6H_5K_3O_7$, o termo exponencial N reduziu significativamente em pH inferior à 12. Na amostra 126SP000 seu valor foi de 0,71, reduzindo-se para 0,50 na amostra 120SP000 e 0,41 na situação 110SP000 e 100SP000.

A análise do índice N (somado aos valores de R_p identificados na RLP) entre amostras passivadas e despassivada permite concluir que as amostras de menor pH (K_2SO_4 de $pH \leq 12$ e $C_6K_7O_3H_5$ de $pH \leq 11$) apresentaram R_p mínimas e “ N ” em valores próximos ou inferiores à 0,50, demonstrando grande heterogeneidade do filme ou, até mesmo, característicos de corrosão generalizada pela redução do pH.

Valores intermediários, próximos à 0,70, também indicaram a existência de irregularidades na interface eletrodo/eletrólito, necessitando da análise conjunta da R_p para determinar o estado da armadura. No caso da amostra 126SP000, com $N=0,71$, a amostra apresentava-se despassivada com corrosão por pites, enquanto que na amostra 100SC000, com $N = 0,74$, a amostra estava passivada, porém com filme de baixa qualidade. A tendência de valores e N inferiores com o aumento da degradação do filme pela redução do pH está em concordância com o reportado por Carnot *et al* (2003). A compilação dos valores de N e de R_p (obtidos pela RLP), são apresentados na

Tabela 22: Relação entre o parâmetro N e a resistência de polarização.

Amostra	N	R_p (k Ω)
139SC000	0,87	37,35
136SC000	0,85	39,27
126SC000	0,89	57,04
120SC000	0,88	67,71
110SC000	0,86	76,42
100SC000	0,74	19,60
126CP000	0,88	55,81
120CP000	0,90	61,29
110CP000	0,53	0,31
100CP000	0,59	0,29
126SP000	0,71	1,14
120SP000	0,50	0,27
110SP000	0,41	0,31
100SP000	0,41	0,33

Em relação ao parâmetro R_s (Tabela 21), representativo da solução dos poros, nota-se que nas amostras passivadas, a redução do pH provocou o aumento da resistência ôhmica. Isto é evidenciado, por exemplo, na comparação entre a amostra 139SC000 ($R_s = 0,3 \Omega$) e a amostra 100CP000 ($R_s = 1.541,2 \Omega$). Quando da despassivação das amostras, as soluções apresentaram redução da sua resistência assim como o parâmetro R_{ct} , demonstrando que, uma vez em corrosão a resistência ôhmica da solução não interferiu no processo corrosivo. A tendência de aumento da resistência ôhmica da solução com a redução do pH é condizente com os resultados apresentados por Zhyiong *et al* (2016).

Comparando soluções de mesmo pH e IS variáveis, constata-se as maiores R_s nas soluções de menor IS. Este comportamento aparece na comparação entre as amostras 126SC000 (IS = 0,04; $R_s = 304,1 \Omega$) e 126CP000 (IS = 0,09; $R_s = 126,2 \Omega$), bem como entre as amostras 120SC000 (IS = 0,01; $R_s = 474,2 \Omega$) e 120CP000

(IS = 0,06; $R_s = 328,0 \Omega$). Isto demonstra a influência da menor quantidade de íons na condutividade elétrica da solução, assim como descrito no capítulo 4.1. Apesar desta tendência não ter sido identificada por Xu *et al* (2020), este comportamento foi descrito como o esperado para estes parâmetros.

A tendência de aumento da R_{ct} nas soluções com maior R_s também é evidenciado, corroborando para a tese da melhor qualidade de filmes de passivação em soluções de menor força iônica.

4.4 RESISTÊNCIA À CORROSÃO NA PRESENÇA DE CLORETOS

Uma vez adicionado cloretos nas amostras em que houve a formação de filmes de passivação, a força iônica altera-se pela adição gradativa de novos íons Na^+ e Cl^- , conforme reproduzido na Tabela 23. O aumento da força iônica é mais expressivo nas soluções sem correção da IS, tornando-se até 125% superior ao seu valor original. Nas soluções com adições de K_2SO_4 e $C_6H_5K_3O_7$ o aumento percentual é menor (entre 0,4% e 59%), tendo em vista a existência dos reagentes adicionais (sulfato de potássio e citrato de potássio) que tem maior influência devido à carga e concentração dos seus íons.

Tabela 23: Forças iônicas após a adição de cloretos.

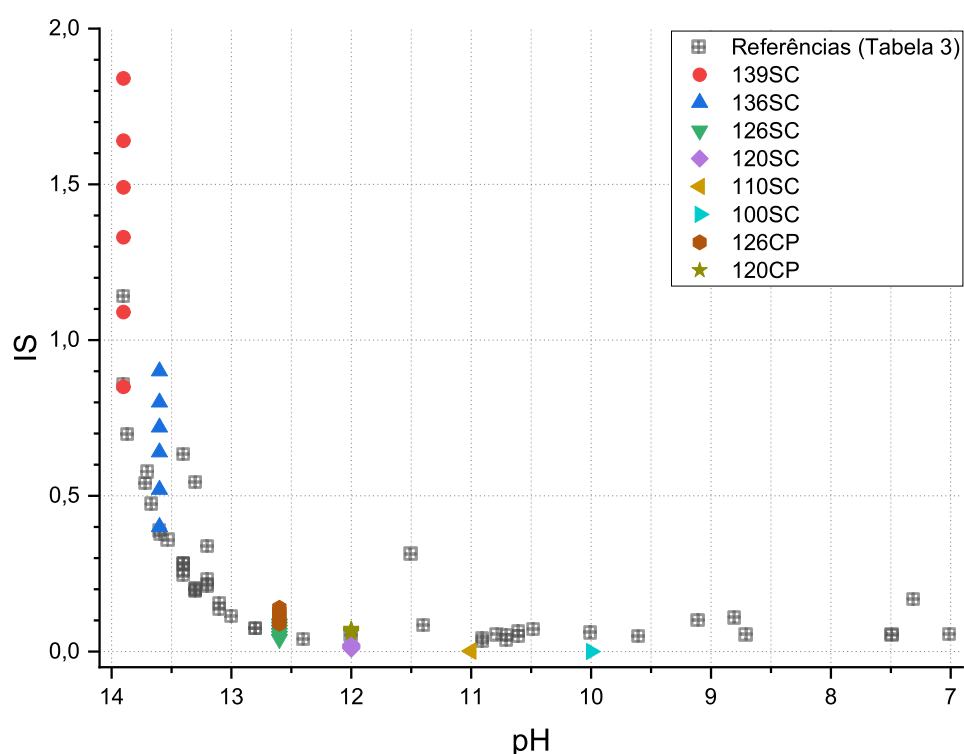
Solução	Correção IS	pH	[Cl ⁻]/[OH ⁻]						Aumento máximo da IS
			0,00	0,30	0,60	0,80	1,00	1,25	
1	-	13,9	0,85	1,09	1,33	1,49	1,64	1,84	117%
2	-	13,6	0,40	0,52	0,64	0,72	0,80	0,90	124%
3	-	12,6	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	124%
4	-	12	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	125%
5	-	11	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	125%
7	$C_6H_5K_3O_7$	12,6	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14	55%
8	$C_6H_5K_3O_7$	12	0,060	0,063	0,066	0,068	0,070	0,073	21%

Nota-se que o comportamento da IS na presença de cloretos é inverso entre as soluções sem correção e com reagente corretivo. Nas soluções “1” até “6”, a queda do pH provoca um maior aumento percentual da força iônica. Já nas demais soluções, a redução deste parâmetro faz com que a alteração percentual da força iônica seja menor.

Isto está relacionado à utilização dos reagentes corretivos, pois para que seja mantido uma determinada IS com a redução do pH a concentração destes reagentes

é superior à concentração de hidroxilas. Conseqüentemente, sua concentração também é maior do que o teor de cloretos adicionados -vide Tabela 14. A adição de cloretos faz com que a nova força iônica das soluções extrapole os limites identificados na bibliografia para soluções sem a presença deste agente agressivo, principalmente em situações de pH mais elevado que, conseqüentemente, gerou maiores adições do reagente adicional. A tendência de aumento da IS com a adição de cloretos vai de acordo com o indicado por Mundra *et al* (2017) e é reproduzido no Gráfico 14. A partir do pH 12 e inferiores, a alteração é mínima e permanece nos patamares já indicados.

Gráfico 14: Comparativo entre as forças iônicas sem cloretos identificadas na bibliografia e aquelas com cloretos realizadas no experimento.



Apresentam-se a seguir os resultados dos ensaios eletroquímicos obtidos para as soluções com adição de NaCl.

4.4.1 Potencial de corrosão

A Tabela 24 traz os resultados obtidos para o potencial de corrosão quando da adição de cloretos nas amostras que passivaram sem a presença do agente agressivo.

Tabela 24: Evolução do potencial de corrosão (mV vs Ag/AgCl) com a adição de cloretos.

Amostra	pH	Correção IS	[Cl ⁻]/[OH ⁻]					
			0,00	0,30	0,60	0,80	1,00	1,25
139SC	13,9	-	-124	-136	-144	-187	-385	-494
136SC	13,6	-	-121	-141	-216	-370	-425	-447
126SC	12,6	-	-82	-103	-146	-281	-390	-373
120SC	12,0	-	-17	-29	-56	-384	-442	-455
110SC	11,0	-	-26	-7	-368	-387	-401	-407
100SC	10,0	-	-98	-98	-263	-318	-399	-386
126CP	12,6	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	-91	-74	-296	-342	-418	-435
120CP	12,0	C ₆ H ₅ K ₃ O ₇	-40	-69	-222	-343	-333	-327

A amostra 139SC000 apresentava inicialmente E_{corr} de -124 mV, apresentando pequena redução até -144 mV quando da adição de cloretos até uma relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0,6$. Com a continuação da adição de cloretos, a amostra 139SC080 obteve potencial de -187 mV, havendo queda de -198 mV ao atingir a $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 1,0$, caracterizando a despassivação da amostra. Neste valor, além da redução superior à -150 mV indicado pela RILEM (2014), os potenciais também atingiram valores característicos de despassivação pela ASTM C876 (ASTM, 2015). O aumento da concentração de cloretos (amostra 139SC125) provocou nova queda do potencial até -494 mV, comprovando a instabilidade do filme nestas condições.

Para a amostra 136SC, o potencial inicial era de -121 mV, reduzindo gradativamente com a adição de cloretos e com queda de 75mV entre a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0,3$ e 0,6, indicando a perda de qualidade do filme, porém ainda em zona de incerteza pela análise proposta pela Norma americana (ASTM, 2015). Nova queda de potencial ocorreu para a amostra 136SC080, com redução de -154 mV até o $E_{\text{corr}} = -370$ mV, caracterizando o rompimento do filme de passivação. Colaborando para a queda do potencial, houve a identificação visual do pite de corrosão, conforme reproduzido na Figura 25.



Figura 25: Amostra 136SC080 com formação de pite de corrosão.

As amostras 126SC e 120SC apresentaram comportamento similar, ambas apresentando potenciais iniciais indicativos de passivação e redução progressiva à cada adição de cloretos. A amostra 126SC não teve queda de -150mV , sendo a maior redução a de -135 mV que ocorre entre a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 0,6 e 0,8. Neste mesmo intervalo a amostra 120SC teve redução de potencial de -328 mV , também indicando a despassivação da amostra. Com o acréscimo de mais cloretos, as amostras permaneceram em estado de corrosão, com tendência de redução do potencial.

As demais amostras 110SC, 100SC, 126CP e 120CP tiveram quedas expressivas de potencial superior à -150mV entre a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 0,3 e 0,6. Especificamente em relação à amostra 120CP, houve tendência de aumento do E_{corr} , nas condições 120CP080 (-343 mV), 120CP100 (-333 mV) e 120CP125 (-327 mV), mesmo com a adição de cloretos. A Figura 26 exemplifica as amostras com pites de corrosão identificados visualmente.

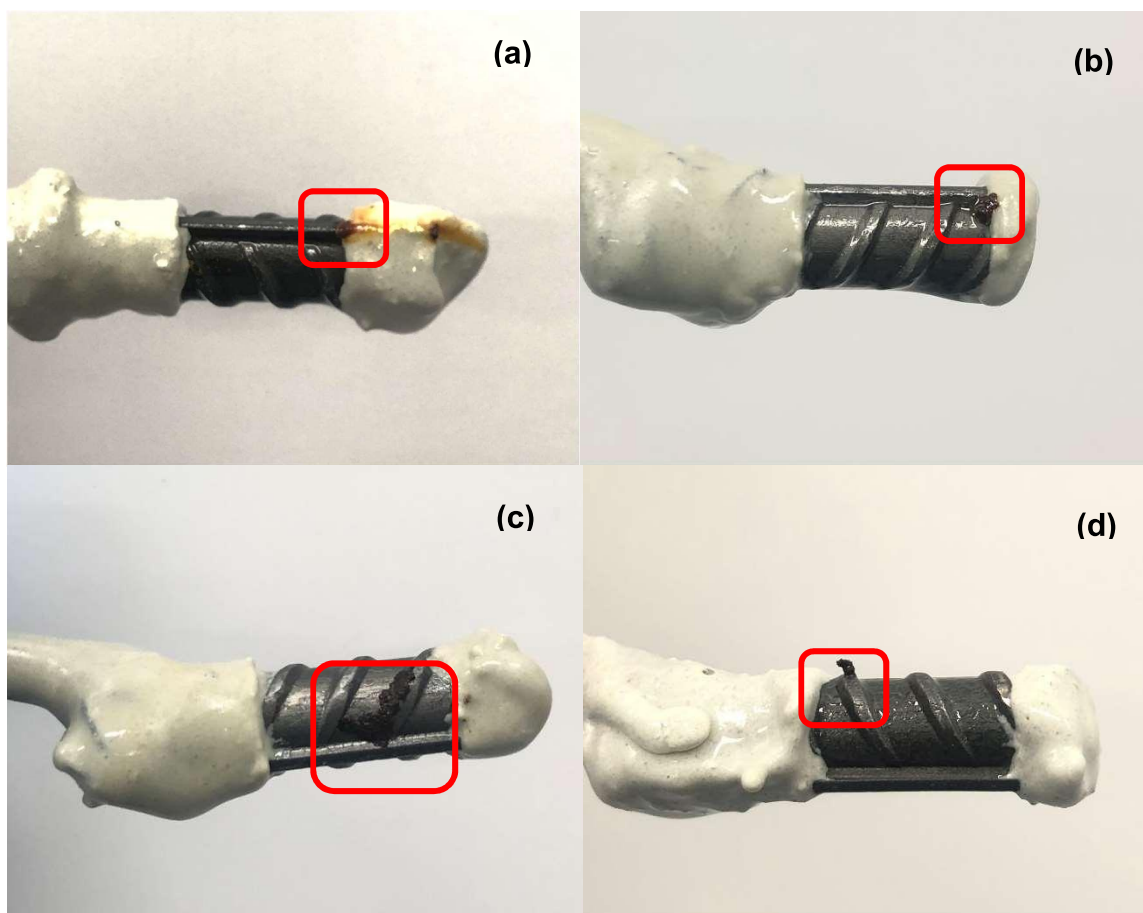


Figura 26: Exemplos das amostras 110SC060 (a), 120CP080 (b), 120SC080 (c) e 126CP080 (d) com corrosão por pites.

A análise entre amostras com mesmo pH, porém com forças iônicas diferentes, indica uma melhora na resistência à corrosão nas amostras de menor IS. Isto é identificado através da comparação dos resultados obtidos para as amostras 120SC em relação à 120CP e também 126SC em relação à 126CP. Enquanto a amostra 120SC060 obteve $E_{\text{corr}} = -56$ mV, a amostra 120CP060 indicou $E_{\text{corr}} = -222$ mV. Já a amostra 126SC080 apresentou potencial de -146 mV enquanto a amostra 126CP080 teve potencial de -222 mV. A queda de potencial indicativa de despassivação também ocorreu com maior teor de cloretos, pois as amostras sem correção da IS mantiveram-se passivadas até a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 0,8, enquanto que as amostras com $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7$ despassivaram na relação 0,6.

O Gráfico 15 e a Tabela 25 trazem os resultados compilados, permitindo a identificação visual da faixa de transição entre a passivação e a corrosão ocorrendo, de forma geral, entre as relações $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ 0,6 e 0,8. A maior resistência à corrosão

ocorreu no pH 13,9, pois foi possível manter a passivação até uma relação $[Cl^-]/[OH^-] = 1,00$. As amostras com pH inferior (amostras 110SC e 100SC) em conjunto com as duas amostras de pH 12,6 e 12 cujas forças iônicas foram adequadas às soluções extraídas dos poros de concreto, apresentam suas maiores reduções do E_{corr} ao atingir a relação $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$.

Gráfico 15: Alteração do E_{corr} em função da relação $[Cl^-]/[OH^-]$

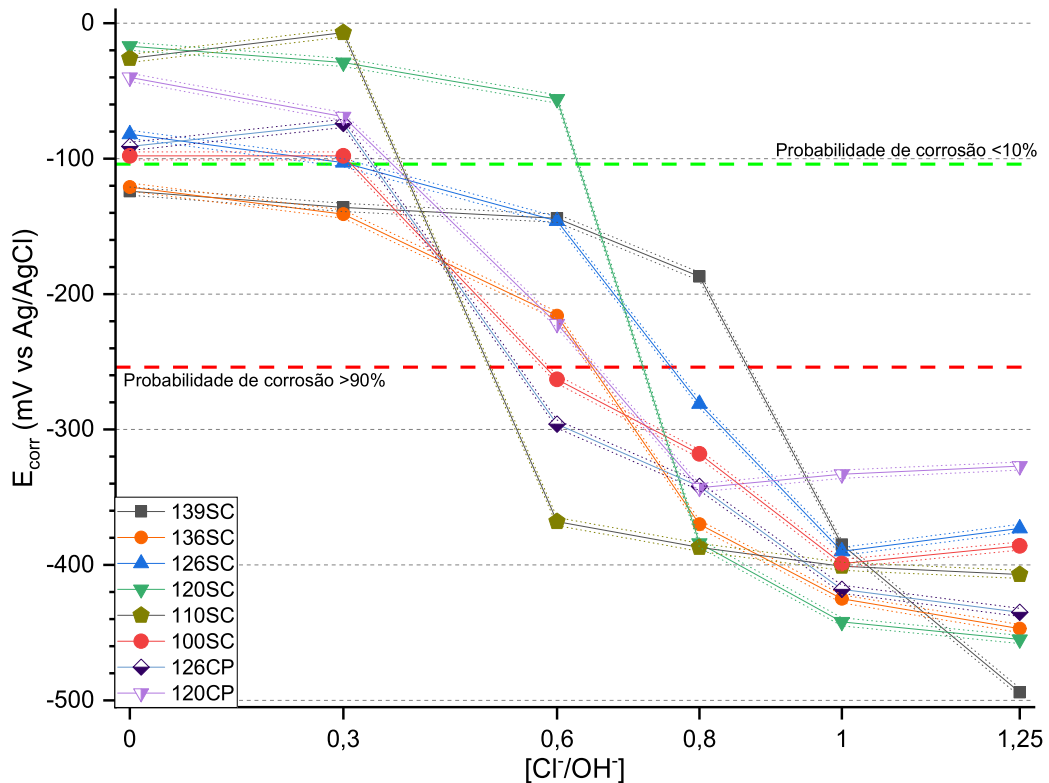


Tabela 25: Relação $[Cl^-]/[OH^-]$ para despassivação das amostras

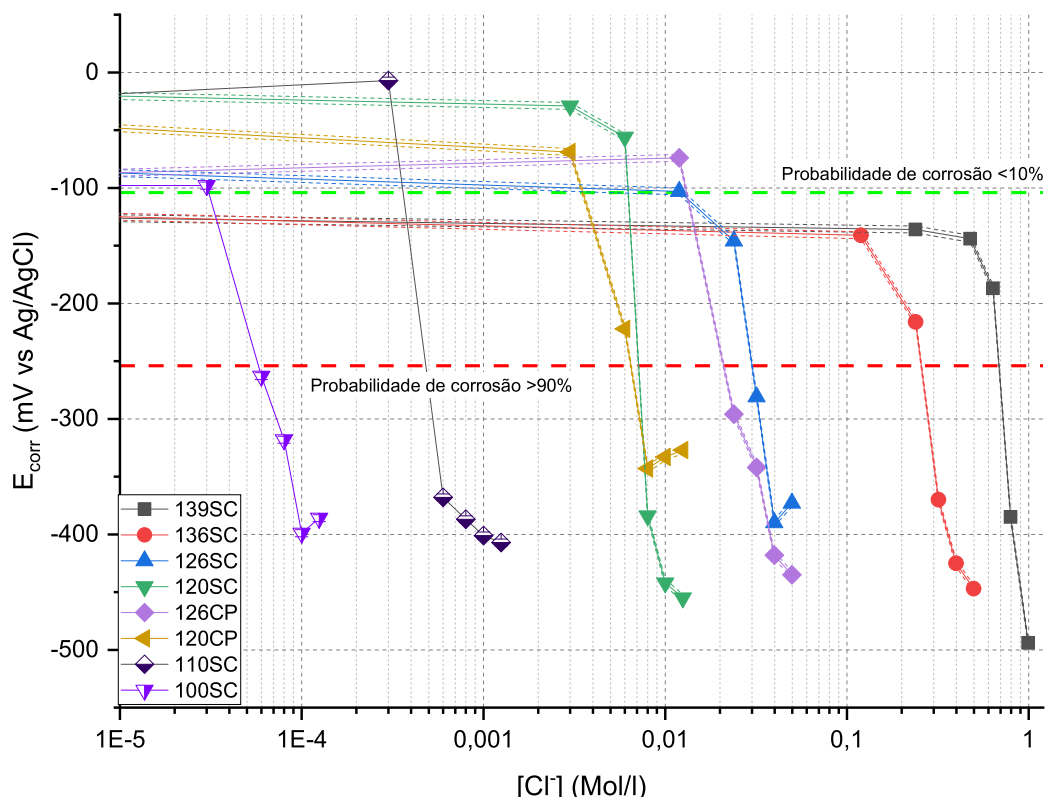
pH	Correção IS	Amostra	$[Cl^-]/[OH^-]$ de despassivação
13,9	-	139SC	1,00
13,6	-	136SC	0,80
12,6	-	126SC	0,80
12,0	-	120SC	0,80
11,0	-	110SC	0,60
10,0	-	100SC	0,60
12,6	$C_6H_5K_3O_7$	126CP	0,60
12,0	$C_6H_5K_3O_7$	120CP	0,60

A tendência de despassivação próxima à relação $[Cl^-]/[OH^-] = 0,6$, vai de acordo com o usualmente reportado na bibliografia como por Liberati *et al* (2016 APUD Figueira *et al*, 2017) e Mancio *et al* (2009), além de que o intervalo entre 1,00

e 0,60 está dentro dos valores propostos por Scott e Alexander (2016), que reportaram a despassivação ocorrendo entre 0,6 e 1,39 para amostras em soluções de composições variadas. Em relação aos resultados de Yu *et al* (2012) as amostras 110SC, 120SC e 120CP apresentaram maior resistência à corrosão, tendo em vista que, naquela oportunidade, a despassivação ocorreu em uma relação $[Cl^-]/[OH^-]$ de aproximadamente 0,25 para amostras em solução de pH 11,6. O teor máximo de cloretos para a amostra 139SC foi similar ao obtido naquele experimento para pH 13,4 ($[Cl^-]/[OH^-] = 1$). Mundra *et al* (2017), também indicaram valores nesta faixa para amostras de baixo teor de carbono em solução de pH 13,9, mantendo a passivação das amostras até a relação $[Cl^-]/[OH^-] = 0,9$.

A análise da resistência à corrosão das amostras em função da concentração de cloretos absoluta é apresentada no Gráfico 16. A menor resistência à corrosão aos cloretos em amostras de menor pH é ainda mais evidente, pois concentrações inferiores à 0,0006 Mol/l provocaram a despassivação da amostra em pH 11, enquanto que a amostra 100SC não resistiu à 0,00006 Mol/l. Tais concentrações são 1316 e 13166 vezes inferior à suportada pela amostra 139SC.

Gráfico 16: Alteração do E_{corr} em função da concentração de íons Cl^-



A menor resistência à corrosão em pH inferior é condizente com o reportado por Figueira *et al* (2017), onde houve a comparação entre amostras em pH 11,6 e 13,5, bem como por Williamson e Isgor (2016), com soluções de pH entre 12,5 e 13,4 e por Zuo *et al* (2019), que variou o pH entre 10,5 e 13,6. As amostras de pH 12,6 também apresentaram despassivação em concentrações similares ao proposto por Liu *et al* (2016b) e Williamson e Isgor (2016) nesta mesma faixa de pH, enquanto que as amostras de pH 13,9 e 13,6 despassivaram em concentrações inferiores às reportadas nestes experimentos, porém equivalentes às identificadas por Zuo *et al* (2019).

Apesar da análise através da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ indicar uma maior resistência em um mesmo pH desde que haja a redução da IS, através da análise das concentrações de Cl^- nota-se que a influência, apesar de existir, é mínima. Isto é evidenciado nas amostras 120SC e 120CP, bem como 126SC e 126CP. Conseqüentemente, tem-se que na presença de cloretos, os resultados obtidos indicaram que a concentração de hidroxilas é mais relevante do que a IS na resistência à corrosão.

4.4.2 Resistência de Polarização

A Tabela 26 traz a compilação dos resultados para as amostras 139SC, onde não há a correção da IS. Verifica-se que a adição de cloretos até a relação $[Cl^-]/[OH^-] = 0,8$ não provocou alterações significativas na R_p , inclusive, apresentando aumento deste parâmetro nas primeiras duas adições do agente agressivo, iniciando em 37,35 k Ω e atingindo o pico de 45,16 k Ω na primeira adição de cloretos. As densidades de corrente obtidas nestas situações foram indicativas de passivação, por ser inferior à 0,1 $\mu A/cm^2$. Ao atingir a relação $[Cl^-]/[OH^-] = 1,00$ na amostra 139SC100, ocorre a queda da R_p e o conseqüente aumento do I_{corr} , caracterizando o início da corrosão. A comparação entre I_{corr} e E_{corr} demonstra que para estas amostras, a transição entre passivação e corrosão para ambos os ensaios ocorre no mesmo teor de cloretos.

Tabela 26: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 13,9 sem correção da IS.

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R _p (kΩ)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	Estado da armadura
139SC000	0,00	0,85	0,00619	37,35	0,03	-124	Passivação
139SC030	0,30	1,09	0,00619	45,16	0,02	-136	Passivação
139SC060	0,60	1,33	0,00619	41,93	0,02	-144	Passivação
139SC080	0,80	1,49	0,00619	38,73	0,03	-187	Passivação
139SC100	1,00	1,64	0,01256	2,38	0,89	-385	Corrosão
139SC125	1,25	1,84	0,01256	0,89	2,37	-494	Corrosão

No caso das amostras 136SC, cujos resultados constam na Tabela 27, constata-se que o comportamento da R_p divergiu daquele apresentado das amostras em pH 13,9, pois a cada adição de cloretos, houve a redução da resistência de polarização. Na situação 136SC030, a amostra já apresentou redução da R_p que atingiu o valor de 21,94 kΩ, próximo ao limite de 21,2 kΩ determinado para amostras com o agente agressivo, devido às alterações que ocorrem no valor de B.

Tabela 27: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 13,6 sem correção da IS.

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R _p (kΩ)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	Estado da armadura
136SC000	0,00	0,40	0,00619	39,27	0,03	-121	Passivação
136SC030	0,30	0,52	0,00619	21,94	0,05	-141	Passivação
136SC060	0,60	0,64	0,00619	11,87	0,09	-216	Passivação
136SC080	0,80	0,72	0,01256	1,70	1,25	-370	Corrosão
136SC100	1,00	0,80	0,01256	0,89	2,37	-425	Corrosão
136SC125	1,25	0,90	0,01256	0,75	2,82	-447	Corrosão

Na situação 136SC060 a nova queda da R_p que atingiu 11,87 kΩ fez com que a armadura estivesse na faixa de possível densidade de corrente superior à 0,1 μA/cm² indicativas de despassivação caso utilizado o valor de B para amostras despassivadas por cloretos. Neste cenário o I_{corr} seria de 0,18 μA/cm². Todavia, por não terem sido identificados indícios visuais de corrosão, bem como o ensaio de potencial ainda caracterizar a amostra como em estado incerto de corrosão, manteve-se o B indicativo de passivação e a densidade de corrente de 0,09 μA/cm², no limite da passivação. Nas situações 136SC080, 136SC100 e 136SC125, a R_p apresentou redução expressiva, para os valores de 1,70 kΩ, 0,89 kΩ e 0,75 kΩ,

respectivamente, todas indicativas de despassivação e corrosão acelerada, devido ao $I_{corr} > 1,00 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Em relação às amostras em solução de pH 12,6 com e sem correção da IS, os resultados obtidos constam na Tabela 28. Verifica-se o comportamento diferenciado entre amostras, pois, enquanto à amostra 126SC apresentou redução contínua da R_p , a amostra 126CP, teve aumento inicial da R_p na situação 126CP030 (atingindo 66,81 k Ω , superior ao verificado na situação de menor IS) com posterior redução brusca na resistência de polarização. Em ambas as amostras, o momento da despassivação é bem identificável nas situações 126SC080 e 126CP060, onde há a queda da R_p e aumento expressivo do E_{corr} .

Tabela 28: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 12,6 sem correção da IS (126SC) e com correção (126CP).

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R_p (k Ω)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV)	Estado da armadura
126SC000	0,00	0,04	0,00619	57,04	0,02	-82	Passivação
126SC030	0,30	0,05	0,00619	52,36	0,02	-103	Passivação
126SC060	0,60	0,06	0,00619	36,41	0,03	-146	Passivação
126SC080	0,80	0,07	0,01256	8,15	0,26	-281	Corrosão
126SC100	1,00	0,08	0,01256	2,18	0,97	-390	Corrosão
126SC125	1,25	0,09	0,01256	1,54	1,38	-373	Corrosão
126CP000	0,00	0,09	0,00619	55,81	0,02	-91	Passivação
126CP030	0,30	0,10	0,00619	66,81	0,02	-74	Passivação
126CP060	0,60	0,11	0,01256	4,41	0,48	-296	Corrosão
126CP080	0,80	0,12	0,01256	3,41	0,62	-342	Corrosão
126CP100	1,00	0,13	0,01256	1,38	1,54	-418	Corrosão
126CP125	1,25	0,14	0,01256	0,778	2,73	-435	Corrosão

A comparação entre as amostras em um mesmo pH, porém com a variação da IS, indica, novamente, a melhor qualidade do filme de passivação com a redução da força iônica. Isto é evidenciado, principalmente na comparação entre as soluções 126SC060, com $R_p = 36,41 \text{ k}\Omega$, e 126CP060, já despassivada com $R_p = 4,41 \text{ k}\Omega$. O mesmo efeito ocorreu em todas as soluções, mesmo após a despassivação (mantendo resistências de polarização superiores e menores densidades de corrente), com exceção das amostras 126SC030 e 126CP030.

Situação similar, de melhor resistência à corrosão com IS inferior, ocorre na comparação entre as amostras 120SC e 120CP, cujos resultados constam na Tabela 29. Comparando-se o comportamento das amostras com relação [Cl⁻]/[OH⁻]

0, 0,30, 0,70 e 0,80, as amostras sem correção da IS apresentaram R_p maior do que as amostras equivalentes, porém com correção deste fator.

Tabela 29: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 12,0 sem correção da IS (120SC) e com correção (120CP).

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R_p (k Ω)	I_{corr} (μ A/cm ²)	E_{corr} (mV)	Estado da armadura
120SC000	0,00	0,01	0,00619	67,71	0,02	-17	Passivação
120SC030	0,30	0,013	0,00619	69,44	0,02	-29	Passivação
120SC060	0,60	0,016	0,00619	32,86	0,03	-56	Passivação
120SC080	0,80	0,018	0,01256	2,53	0,84	-384	Corrosão
120SC100	1,00	0,02	0,01256	0,96	2,21	-442	Corrosão
120SC125	1,25	0,023	0,01256	0,70	3,05	-455	Corrosão
120CP000	0,00	0,06	0,00619	61,28	0,02	-40	Passivação
120CP030	0,30	0,063	0,00619	62,75	0,02	-69	Passivação
120CP060	0,60	0,066	0,01256	14,23	0,15	-222	Corrosão
120CP080	0,80	0,068	0,01256	4,29	0,49	-343	Corrosão
120CP100	1,00	0,07	0,01256	4,63	0,46	-333	Corrosão
120CP125	1,25	0,073	0,01256	3,91	0,54	-327	Corrosão

Nesta faixa de pH, apesar do filme de passivação inicial ser de maior qualidade do que o identificado nas amostras expostas às soluções de pH mais elevado, o início da corrosão ocorreu nas relações $[Cl^-]/[OH^-] = 0,80$ e $0,60$ para a situação sem correção da IS e com correção, respectivamente. Comparando-se os resultados das soluções com forças iônicas equivalentes àquelas identificadas na bibliografia, quais sejam, 139SC, 136SC, 126CP e 120CP, verifica-se a tendência de diminuição da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ máxima com a queda do pH.

A Tabela 30 traz os resultados obtidos para a amostra 110SC que, sem cloretos, teve a maior resistência de polarização. Na situação 110SC030, houve aumento da qualidade do filme de passivação, evidenciado não só pelo E_{corr} menos eletronegativo, mas também pelo aumento na R_p , que atingiu 79,08 k Ω . Com nova adição de cloretos, no cenário 110SC060 houve a despassivação da amostra, com redução da resistência de polarização para 1,79 k Ω . Nos demais ensaios na situação 110SC080, 110SC100 e 110SC125, não houve alteração significativa deste parâmetro, mantendo-se com corrosão ativa.

Tabela 30: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 11 sem correção da IS.

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R _p (kΩ)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	Estado da armadura
110SC000	0,00	0,001	0,00619	76,42	0,01	-26	Passivação
110SC030	0,30	0,001	0,00619	79,08	0,01	-7	Passivação
110SC060	0,60	0,002	0,01256	1,79	1,19	-368	Corrosão
110SC080	0,80	0,002	0,01256	1,62	1,31	-387	Corrosão
110SC100	1,00	0,002	0,01256	1,28	1,65	-401	Corrosão
110SC125	1,25	0,002	0,01256	1,05	2,02	-407	Corrosão

Quanto à amostra 100SC, constam na Tabela 31, os resultados do ensaio de resistência de polarização. O valor inicial de R_p de 19,6 kΩ aumentou para 21,16 kΩ na situação 100SC030. Neste cenário, utilizou-se o B indicativo de passivação, pois houve o aumento da R_p, indicando que a concentração adicionada não prejudicou a qualidade do filme de passivação, mesmo estando em valor que já poderia indicar situação de corrosão. Com a adição de novos teores de cloretos, houve a despassivação e redução da resistência de polarização para 3,95 kΩ (100SC060), 2,31 kΩ (100SC080), 1,51 kΩ (100SC100) e 0,99 kΩ (100SC125). A redução ocorreu no mesmo patamar onde houve a transição do E_{corr} para potenciais mais eletronegativos.

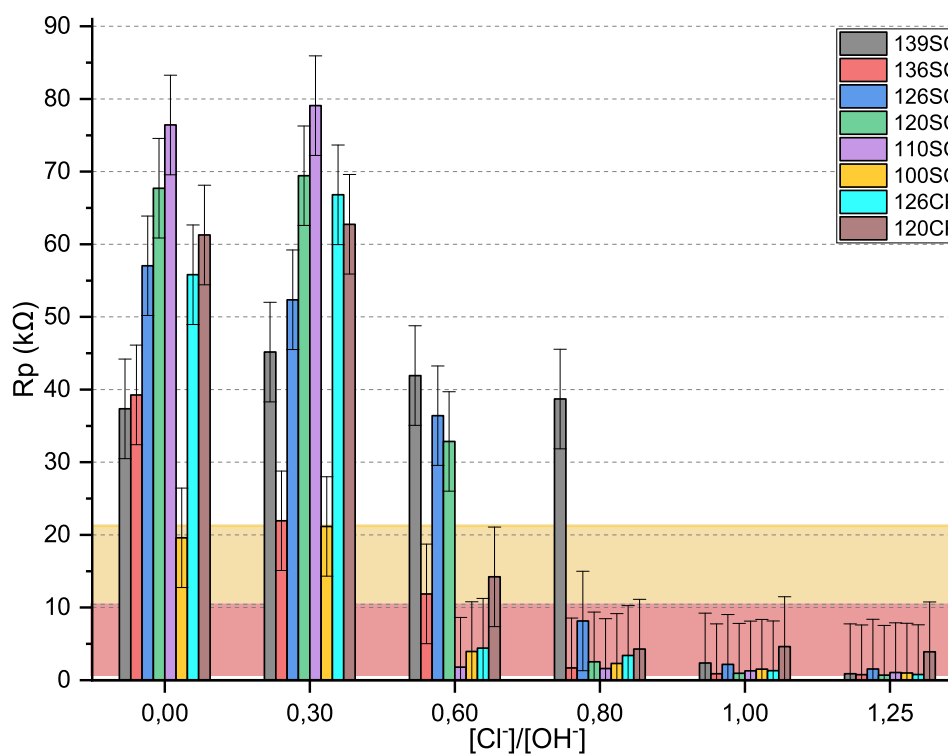
Tabela 31: Resultados do ensaio de resistência de polarização para as amostras em solução de pH 10 sem correção da IS.

Amostra	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	IS	B (V)	R _p (kΩ)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mV)	Estado da armadura
100SC000	0,00	0,0001	0,00619	19,6	0,05	-98	Passivação
100SC030	0,30	0,0001	0,00619	21,16	0,05	-98	Passivação
100SC060	0,60	0,0002	0,01256	3,95	0,54	-263	Corrosão
100SC080	0,80	0,0002	0,01256	2,31	0,92	-318	Corrosão
100SC100	1,00	0,0002	0,01256	1,51	1,40	-399	Corrosão
100SC125	1,25	0,0002	0,01256	0,99	2,14	-386	Corrosão

No Gráfico 17 consta a compilação dos resultados obtidos. Identifica-se que, com exceção da amostra 136SC, todas as demais não foram afetadas pela presença de cloretos na relação [Cl⁻]/[OH⁻] = 0,30, evidenciado pelo aumento da R_p em relação à situação original. Entende-se que este aumento não está relacionado à uma melhora do filme pela presença de cloretos, e sim pelo maior tempo de imersão

em solução. É evidente, também, a tendência à uma maior resistência à corrosão em pH mais elevado, principalmente quando da comparação das amostras 139SC, 126SC e 120SC em relação às amostras 110SC e 100SC.

Gráfico 17: Evolução da R_p em relação às adições de cloretos

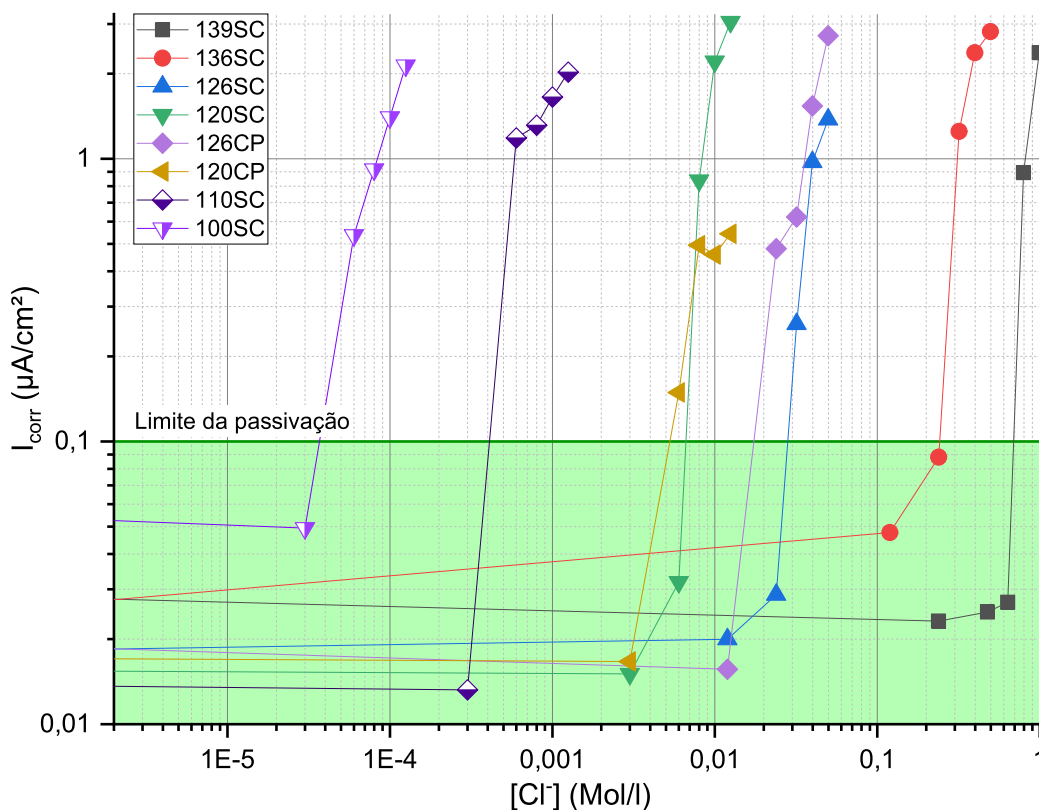


As amostras 100SC030, 136SC060 e 120CP060 apresentaram valores de resistência de polarização dentro do intervalo de R_p onde há a transição entre passivação e despassivação por cloretos. Destas amostras, apenas a situação 120CP060 apresentava indícios visuais de despassivação, indicando que a alteração de B e, conseqüentemente da R_p mínima necessária para a passivação não é constante. Este comportamento é equivalente à transição de 26mV e 52mV reportada, por exemplo, por Broomfield (2007) e usualmente utilizada, como por Ogunsanya e Hansson (2019) e Liu *et al* (2017a).

Em relação à IS, assim como já explanado, as amostras 126SC e 120SC apresentaram maior resistência à corrosão do que as amostras 126CP e 120CP, com maiores forças iônicas. Todavia, da mesma forma ao retratado pela análise de potenciais de corrosão, esta melhora não faz com que uma amostra de pH inferior tenha resistência à corrosão equivalente ou melhor à outra de pH superior. Por conseqüência, tem-se que a influência do pH (pela concentração de hidroxilas) é maior do que a da força iônica no que tange a resistência à corrosão por cloretos. O

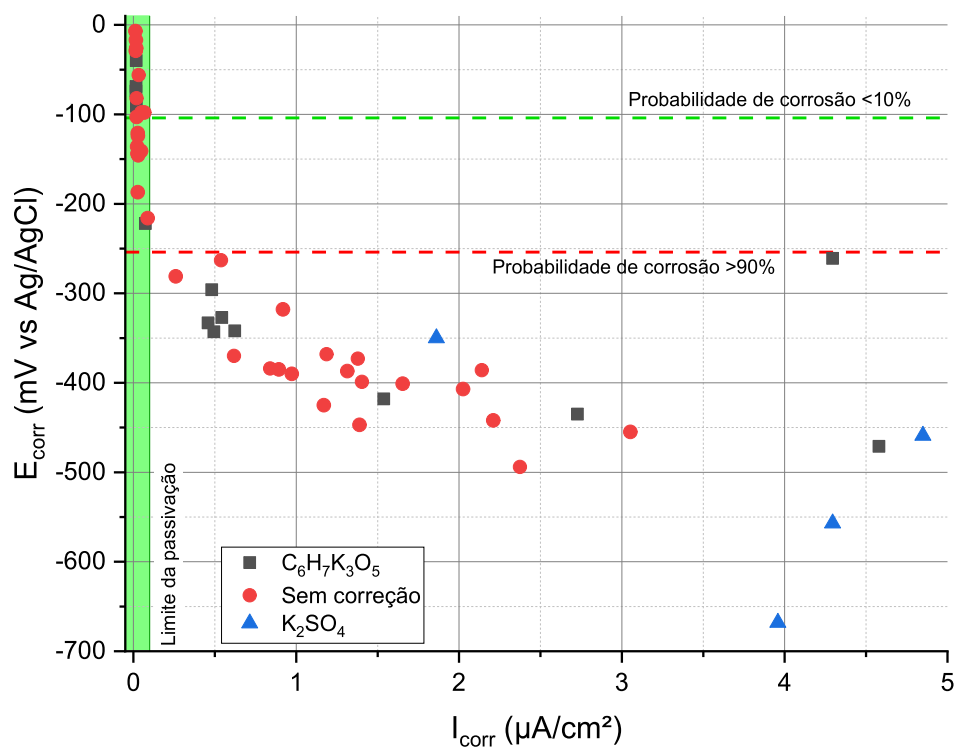
Gráfico 18 traz a relação entre as densidades de corrente obtidas para cada amostra em relação à concentração de cloretos, demonstrando este comportamento.

Gráfico 18: Evolução do I_{corr} em função do aumento da concentração de cloretos.



A ordem de grandeza da concentração de cloretos necessária para despassivação vai de acordo com o relatado por Yu *et al* (2012), onde em pH 11,6 a despassivação ocorreu em concentrações entre 0,0006 Mol/l e 0,0015 Mol/l, aumentando para valores até aproximadamente 0,4 Mol/l em pH 13,3. Comparando-se com Zuo *et al* (2019), as amostras em pH acima de 12 despassivaram em concentrações equivalentes. Ogunsanya e Hansson (2019) e Mancio *et al* (2009) identificaram o mesmo comportamento.

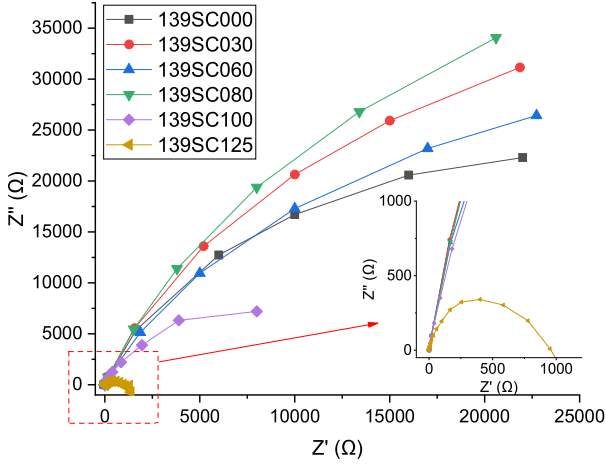
A boa correlação entre os resultados obtidos no ensaio de potencial de corrosão e no ensaio de resistência de polarização é reproduzido no Gráfico 19. Nota-se que todas as densidades de corrente indicativas de corrosão ocorreram somente em potenciais que também indicavam a ocorrência do fenômeno.

Gráfico 19: Relação entre E_{corr} e I_{corr} para todas as amostras ensaiadas.

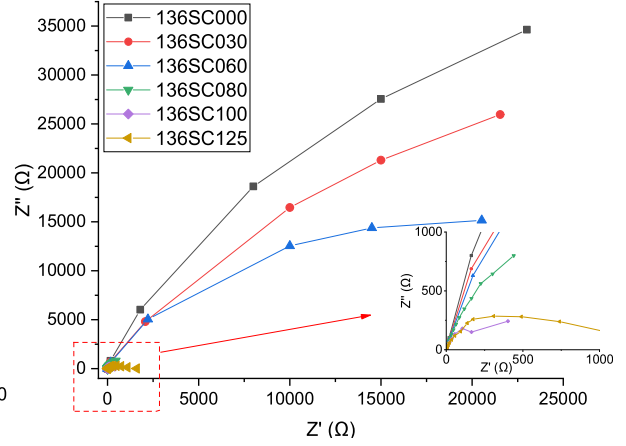
4.4.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist para as amostras que foram ensaiadas na presença de cloretos são reproduzidos no Gráfico 20. A amostra 139SC, teve crescimento do arco de impedância entre as amostras 139SC000 até 139SC080, refletindo uma melhora da qualidade do filme de passivação. No trecho do arco formado até 0,01 Hz (frequência máxima de ensaio representada pelo último ponto do arco), a impedância aumentou da faixa de 20 k Ω para 34 k Ω . Este aumento está em concordância com as R_p e E_{corr} analisados nos capítulos 4.4.1 e 4.4.2. As situações de ensaio 139SC100 e 139SC125 apresentaram redução expressiva do diâmetro do arco, compatível com a despassivação da armadura já caracterizada.

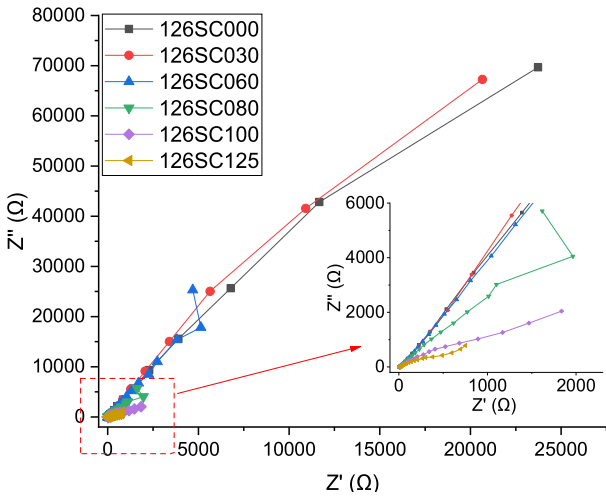
Gráfico 20: Diagramas de Nyquist para as amostras ensaiadas com cloretos, sejam eles: (a) 139SC, (b) 136SC, (c)126SC, (d)120SC, (e)126CP, (f)120CP, (g) 110SC e (h) 100SC.



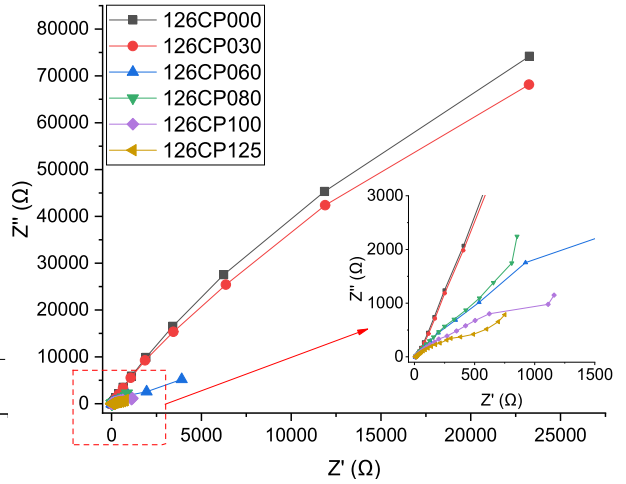
(a)



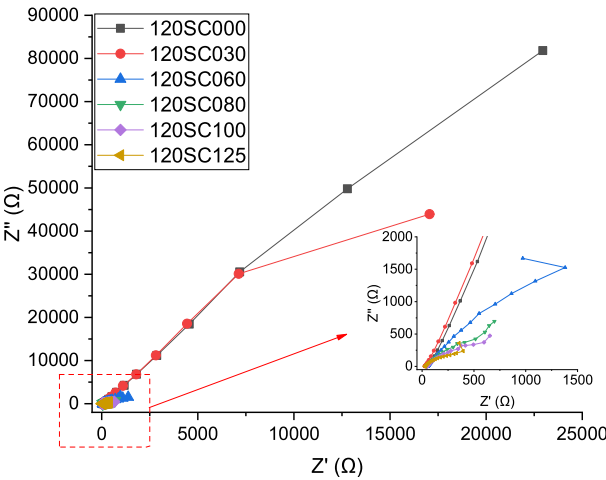
(b)



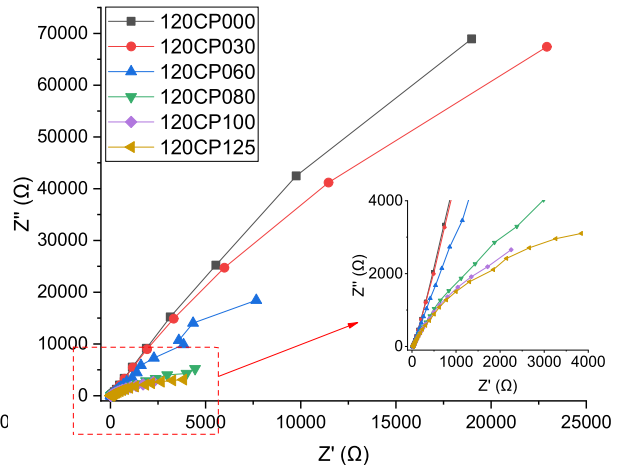
(c)



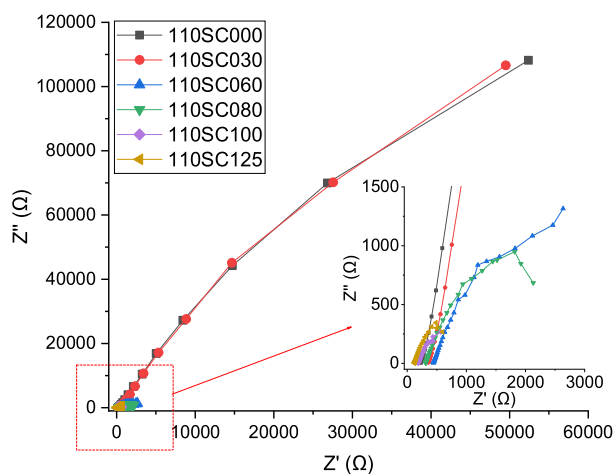
(d)



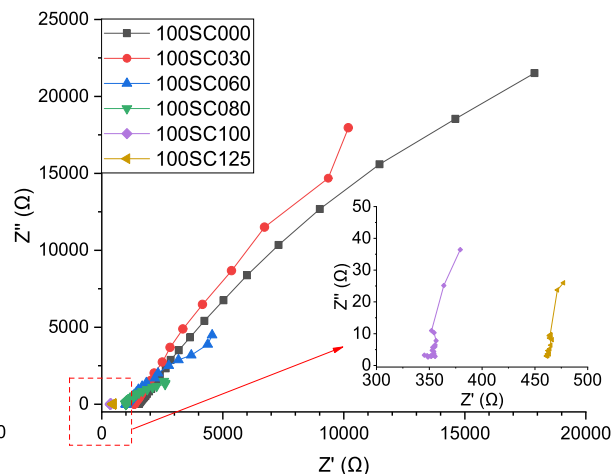
(e)



(f)



(g)



(h)

Para a amostra 136SC, na inexistência de cloretos o arco na frequência 0,01 Hz o arco atingiu impedâncias imaginárias (Z'') de 34,63 k Ω , diminuindo a cada adição de cloretos, em concordância com os demais ensaios. A despassivação é verificada a partir da situação 136SC080, cujo topo do arco atinge aproximadamente 0,5 k Ω . Em relação às amostras 126SC, 120SC e 110SC, constata-se o aumento expressivo do arco, atingido Z'' de 108,17 k Ω na situação 110SC000. Todavia, a menor resistência à presença de cloretos é identificada a partir da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ 0,60, onde todas apresentam arcos mínimos, já demonstrativos da despassivação das armaduras. Comportamento similar ocorre nas amostras 126CP e 120CP.

Os arcos formados na amostra 100SC, já com redução expressiva em relação ao raio dos arcos das demais amostras, apresentaram comportamento atípico. Na situação 100SC000 o arco atinge a impedância Z'' de 21,52 k Ω . Na situação seguinte (100SC030), seu comportamento inicial indica uma melhora do filme de passivação até 14,6 k Ω na frequência 0,004 Hz, porém, a medição seguinte na frequência 0,003 Hz registrou aumento na impedância imaginária (Z'') desproporcional ao aumento na impedância real (Z'). Isto é característico de comportamento capacitivo do filme e indicativo de difusão de oxigênio no filme de passivação ((RIBEIRO; ABRANTES, 2016), podendo indicar a perda de qualidade do mesmo. Com as demais adições de cloretos, houve a diminuição dos raios dos arcos, característicos de despassivação.

Em relação às propriedades elétricas determinadas através do circuito equivalente, na Tabela 32 são reproduzidos os resultados obtidos para a amostra 139SC. A melhora do filme de passivação até a situação 139SC080 (sem relação

com a presença de cloretos e sim, provavelmente, com o maior tempo de imersão em solução), identificada tanto no diagrama de Nyquist quanto na R_p da RLP é identificada através do aumento R_{ct} que inicia em 57,5 k Ω e chega até 125 k Ω , equivalente ao reportado por Zu *et al* (2019). Os parâmetros Y_o e N apresentaram pouca variação e sem tendência de comportamento, mesmo após a despassivação identificada pela redução do R_{ct} na situação 139SC000.

Tabela 32: Propriedades elétricas das amostras 139SC.

Amostra	IS	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	CPE	
				Y_o (S.s ⁿ)	N
139SC000	0,85	0,3	57,5	2,76E-04	0,87
139SC030	1,09	0,3	96,7	1,64E-03	0,86
139SC060	1,33	0,3	80,8	1,97E-03	0,82
139SC080	1,49	0,1	125,0	1,28E-03	0,86
139SC100	1,64	0,3	12,7	1,25E-03	0,87
139SC125	1,84	0,4	0,8	3,12E-03	0,87

O parâmetro R_s relativo à resistência ôhmica do eletrólito foi praticamente constante ao longo dos ensaios, em valores mínimos entre 0,1 Ω e 0,4 Ω . A ordem de grandeza da propriedade está, provavelmente, relacionada às altas forças iônicas da solução, permitindo uma maior condutividade elétrica. Em comparação com os valores da R_s nas amostras de pH 13,6 (Tabela 33), verifica-se a similaridade de valores para IS equivalentes através da amostra 136SC125 (IS = 0,90; R_s = 0,4 Ω) com a amostra 139SC000 (IS = 0,85; R_s = 0,3 Ω).

Tabela 33: Propriedades elétricas das amostras 136SC.

Amostra	IS	R_s (Ω)	R_{ct} (k Ω)	CPE	
				Y_o (S.s ⁿ)	N
136SC000	0,40	17,2	119,0	1,34E-03	0,85
136SC030	0,52	6,2	40,4	3,93E-03	0,82
136SC060	0,64	2,8	4,1	3,86E-03	0,87
136SC080	0,72	0,3	4,9	3,21E-03	0,85
136SC100	0,80	0,5	0,7	2,05E-03	0,87
136SC125	0,90	0,4	1,0	4,03E-03	0,81

A amostra 136SC000 com IS = 0,40 apresentava R_s = 17,2 Ω . A partir da primeira adição de cloretos na situação 136SC030, houve redução da resistência superior à 50%, atingindo o patamar de 6,2 Ω . As adições subsequentes fizeram com que a tendência se repetisse, provocando a redução da resistência ôhmica para

2,8 Ω no ensaio 136SC060 e posteriormente se estabilizasse entre 0,3 Ω e 0,5 Ω nas demais relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

A inclinação à redução da R_s pela adição de cloretos segue a mesma tendência de redução do parâmetro pelo aumento do pH (provocado pela maior IS), comprovando a maior condutibilidade das soluções com o aumento da concentração de íons. Este comportamento foi identificado através da EIS por Katyar e Randhawa (2019), Liu *et al* (2017a), Mundra *et al* (2017), Ziyong *et al* (2016) e Liu *et al* (2016b).

Quanto aos índices relativos à qualidade do filme de passivação, a R_{ct} apresentou tendência de queda em todas as adições de Cl^- , reduzindo-se de 119 Ω na situação sem o agente agressivo para 40,4 Ω na primeira adição. Na situação 136SC060, onde o E_{corr} havia indicado incerteza de corrosão e a RLP que a amostra estaria no limite entre passivação e despassivação, no ensaio de EIS, a R_{ct} foi de 4,1 Ω , valor inclusive inferior ao identificado no ensaio 136SC080 (4,9 Ω).

Ou seja, pelo ensaio de EIS, a amostra já poderia estar despassivada na relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-] = 0,6$. Todavia, tendo em vista que os valores são resultantes de um circuito equivalente simplificado, entende-se que a análise mais conclusiva quanto à passivação é a resultante da RLP. A tendência de queda continuou nas demais adições. Em relação aos parâmetros N e Y_o , o primeiro, novamente, não apresentou tendência de comportamento, oscilando entre 0,81 e 0,87, enquanto que o segundo aumentou com o acréscimo de Cl^- , indicando a perda de qualidade do filme. O aumento da admitância com o aumento da concentração de cloretos também foi reportado por Liu *et al* (2016b).

A Tabela 34 indica os resultados obtidos para todas as amostras de pH 12,6 (com e sem correção da IS). Os valores de R_{ct} seguiram a tendência identificada no ensaio de RLP, em redução constante na amostra 126SC e aumento entre a 126CP000 e 126CP030, com posterior redução. A queda expressiva desta resistência também ocorreu nas mesmas relações $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, 0,8 no caso da não correção da IS, e 0,6 com correção. Nestas amostras é possível identificar, complementarmente, o aumento do Y_o e diminuição do N indicando a heterogeneidade do filme na maior presença de cloretos.

Tabela 34: Propriedades elétricas das amostras em solução de pH 12,6 sem correção da IS (126SC) e com correção (126CP).

Amostra	IS	Rs (Ω)	Rct (k Ω)	CPE	
				Yo (S.s^n)	N
126SC000	0,04	230,8	512,8	3,10E-04	0,88
126SC030	0,05	174,8	493,9	3,22E-04	0,89
126SC060	0,06	73,6	203,2	3,40E-06	0,88
126SC080	0,07	18,8	22,1	5,33E-05	0,84
126SC100	0,08	11,4	3,7	2,45E-03	0,76
126SC125	0,09	6,9	1,4	2,90E-03	0,71
126CP000	0,09	126,2	488,0	3,25E-04	0,88
126CP030	0,10	9,1	517,6	3,07E-04	0,88
126CP060	0,11	8,0	10,4	1,54E-03	0,77
126CP080	0,12	7,8	9,0	7,47E-04	0,78
126CP100	0,13	6,8	4,6	1,43E-03	0,71
126CP125	0,14	6,9	1,4	2,90E-03	0,71

Assim como identificado por Ye *et al* (2013), a redução do parâmetro N com o aumento do teor de cloretos indica a maior heterogeneidade do filme, resultante da perturbação provocada pela presença do agente agressivo, fazendo-se a ressalva da existência de diferença de pH. Inclusive, os valores observados são próximos, tendo sido reportados naquele experimento valores iniciais de 0,92 reduzindo-se para 0,78 para a camada externa do filme iniciando em 0,77 e diminuindo para 0,68 para a camada interna do filme. A existência de dois valores de N está relacionada à circuitos mais complexos. Tendo em vista que, no presente caso, foi utilizado apenas um CPE no circuito, os valores obtidos aparentam ser intermediários entre as duas camadas descritas por Ye *et al* (2013), pois iniciam em 0,88 e reduzem até 0,71. Independentemente do circuito utilizado, a redução do parâmetro N com o aumento do teor de cloretos vai de acordo, também, com o obtido por Zuo *et al* (2019).

Na Tabela 35 são apresentados os resultados obtidos para as amostras 120SC e 120CP. O parâmetro R_{ct} seguiu o mesmo comportamento de redução na presença de cloretos verificado na R_p explanada no capítulo 4.4.2. A admitância aumentou e o termo exponencial N diminuiu a cada adição do agente agressivo. Assim como no caso das amostras 126SC e 126CP, o N diminuiu para patamares próximos à 0,7, provavelmente representativos de corrosão por pites. A R_s seguiu a tendência de redução com o aumento de íons na solução.

Tabela 35: Propriedades elétricas das amostras em solução de pH 12,0 sem correção da IS (120SC) e com correção (120CP).

Amostra	IS	Rs (Ω)	Rct (k Ω)	CPE	
				Yo (S.s ⁿ)	N
120SC000	0,01	474,2	1126,1	1,41E-04	0,88
120SC030	0,013	340,5	2091,4	1,41E-04	0,91
120SC060	0,016	53,2	6,7	3,37E-04	0,72
120SC080	0,018	39,9	1,5	2,55E-03	0,70
120SC100	0,02	47,2	1,0	2,44E-03	0,70
120SC125	0,023	26,0	0,6	2,12E-03	0,69
120CP000	0,06	328,0	657,0	2,42E-04	0,90
120CP030	0,063	112,0	477,0	3,34E-04	0,89
120CP060	0,066	98,0	108,0	4,46E-04	0,87
120CP080	0,068	47,0	13,9	2,03E-03	0,79
120CP100	0,07	33,6	8,3	1,43E-03	0,79
120CP125	0,073	12,7	9,8	2,88E-03	0,74

A Tabela 36 traz os resultados da amostra 110SC e a Tabela 37 os da amostra 100SC. Nestas amostras, o aumento de Y_o e redução de N com a presença de cloretos não é tão aparente. Isto está provavelmente relacionado às imperfeições dos arcos capacitivos-resistivos formados (vide diagrama de Nyquist), que impossibilitaram a aferição adequada dos circuitos equivalentes. A R_s continuou apresentando tendência de aumento com a redução da IS e do pH e, mesmo na presença de cloretos, manteve-se em patamares acima do que as demais soluções. Isto está provavelmente relacionado às menores concentrações de cloretos adicionadas que não alteraram significativamente a IS.

Tabela 36: Propriedades elétricas das amostras 110SC.

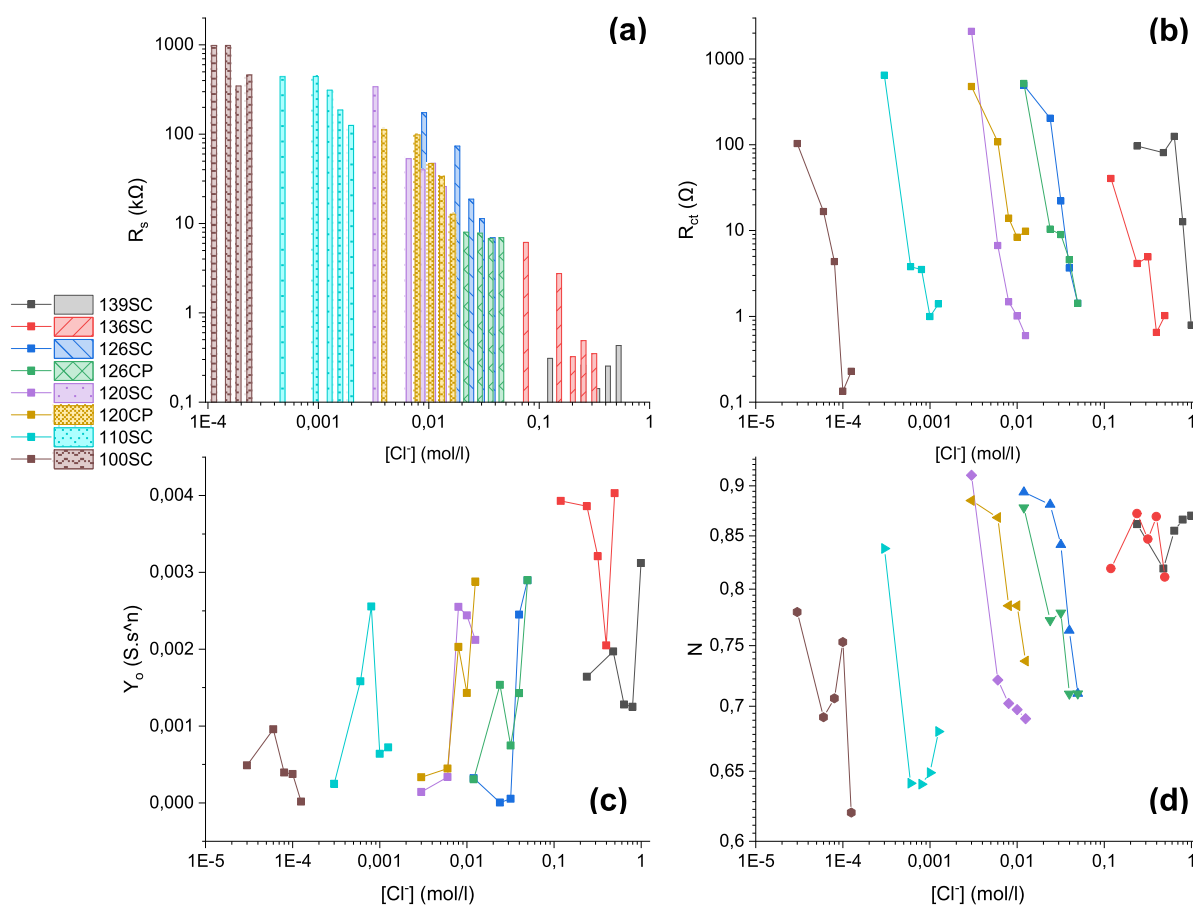
Amostra	IS	Rs (Ω)	Rct (k Ω)	CPE	
				Yo (S.s ⁿ)	N
110SC000	0,001	507,5	532,1	3,00E-04	0,86
110SC030	0,001	440,0	645,9	2,46E-04	0,84
110SC060	0,002	442,0	3,8	1,58E-03	0,64
110SC080	0,002	312,0	3,5	2,56E-03	0,64
110SC100	0,002	187,0	1,0	6,38E-04	0,65
110SC125	0,002	125,2	1,4	7,21E-04	0,68

Tabela 37: Propriedades elétricas das amostras 100SC.

Amostra	IS	Rs (Ω)	Rct (k Ω)	CPE	
				Yo (S.s ⁿ)	N
100SC000	0,0001	1541,2	101,5	6,61E-04	0,74
100SC030	0,0001	1340,0	103,1	4,88E-04	0,78
100SC060	0,0002	986,4	16,6	9,57E-04	0,69
100SC080	0,0002	987,6	4,4	3,95E-04	0,71
100SC100	0,0002	346,6	0,1	3,74E-04	0,75
100SC125	0,0002	460,3	0,2	1,67E-05	0,62

A representação gráfica da evolução dos parâmetros consta no Gráfico 21, através do qual constata-se a maior influência do pH (devido à concentração de hidroxilas) no teor máximo de cloretos do que da IS. O parâmetro R_s reduziu-se de forma inversamente proporcional ao aumento do pH, constantemente, apesar de ser identificado a redução do seu valor quando mantido o pH constante e redução da IS.

Gráfico 21: Evolução dos parâmetros elétricos R_s (a), R_{ct} (b), Y_o (c) e N (d) com o aumento da concentração de cloretos.



Os parâmetros R_{ct} , Y_o e N também demonstraram ser influenciados pelo pH, verificando-se o aumento de Y_o e N proporcionalmente ao aumento do pH, inclusive, sendo visível a maior sensibilidade do termo exponencial N em pH menor, indicando sua maior fragilidade na presença de cloretos. Por fim, o parâmetro R_{ct} apresentou comportamento similar à R_p determinada no ensaio de RLP, onde quanto maior o pH maior a resistência à corrosão na presença de cloretos, colaborando para o entendimento de que a IS é um fator secundário neste caso. O comportamento de todos os fatores na presença de cloretos é condizente com o reportado por Liu *et al* (2016b) e Ye *et al* (2013).

5. CONCLUSÃO

Considerando a revisão bibliográfica realizada, ensaios propostos e análises dos resultados obtidos, é possível tecer as seguintes conclusões: Em relação aos valores da **Constante de Stern-Geary na passivação e na presença de agentes agressivos**, os ensaios indicaram que o valor de B varia de acordo com o estado termodinâmico da armadura e, conseqüentemente a R_p mínima para a passivação irá se alterar, não sendo um valor fixo. Os valores de B em soluções sintéticas foram de 6,19 mV para a situação de passivação, 7,78 mV na despassivação pela queda do pH, 12,56 mV na presença de cloretos e 14,69 mV na presença de sulfatos, fazendo-se a ressalva de que não foram feitas comparações com perdas gravimétricas.

Isto provoca uma faixa de valores da R_p indicativos de transição da passivação para despassivação foi entre 10,45 k Ω e 21,2 k Ω , com amostras na presença de cloretos e sulfatos podendo necessitar de maiores R_p para permanecerem no estado passivo.

Quanto à **influência do pH e da força iônica de soluções dos poros de concreto na qualidade eletroquímica do filme de passivação formado** os resultados obtidos indicaram que para um mesmo pH a redução da força iônica produz filmes de passivação de melhor qualidade. Neste cenário, a menor IS teve como consequência potenciais de corrosão menos eletronegativos e resistências de polarização mais elevadas.

A redução conjunta do pH e força iônica também provocou a melhora dos filmes de passivação. As soluções com maiores pH e IS (13,9 e 13,6) apresentaram resultados indicativos de que há um decréscimo da qualidade do filme em relação àquelas amostras expostas às soluções em pH 12,6 e 12. Este aumento da qualidade foi acompanhado de indícios de um filme mais homogêneo nesta faixa de pH. Em reduções de maior magnitude da força iônica foi possível, inclusive, obter a melhor qualidade de filme em pH 11. Em pH 10, a amostra em solução sem correção da IS ainda permaneceu passivada, mesmo que tenha gerado filmes de baixa qualidade.

Através da espectroscopia de impedância eletroquímica, constatou-se que a redução da IS e do pH tornaram as soluções menos condutoras, tendo em vista o

aumento da sua resistência ôhmica do eletrólito, além de melhorar as propriedades elétricas da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/eletrólito. Complementarmente, a análise específica da condutividade elétrica demonstrou que esta característica possui relação direta e é proporcional à força iônica. Isto colabora para o entendimento de que a melhora no filme esteja relacionada à diminuição da condutividade elétrica das soluções, da solubilidade e da dissociação de compostos químicos, gerando filmes mais estáveis na interface aço/eletrólito. Além disso corrobora com os demais estudos de que a utilização de materiais cimentícios suplementares permite a formação de filmes de maior qualidade pela redução conjunta do pH e força iônica.

Em relação ao **pH limítrofe de estabilidade do filme de passivação das armaduras**, foi demonstrada a influência direta da força iônica e composição da solução dos poros, tendo em vista que, variando a IS alterou-se o pH limítrofe de passivação de 12 (soluções com $C_6H_5K_3O_7$) para 10 (sem correção da IS). A interferência da composição da solução dos poros também foi identificada através da utilização de K_2SO_4 que impossibilitou a passivação de armaduras em pH 12,6.

Tendo em vista que as soluções com citrato de potássio representaram forças iônicas equivalentes às soluções reais extraídas de concreto, bem como o reagente não aparentou prejudicar as características do filme de passivação, tem-se que estas são as mais representativas de estruturas reais. Portanto, entende-se que, dentre as soluções estudadas, estas são as mais fidedignas à uma situação real, sendo o pH 12 o mais indicado para representar o limite para passivação.

Constatou-se que **a presença de sulfatos** diminuiu a qualidade do filme de passivação formado, tendo em vista que provocou a despassivação de todas as amostras em que foi adicionada a concentração de 0,015 Mol/l. Os resultados obtidos indicaram que o sulfato provocou a corrosão por pites em pH 12,6 e abaixo deste pH, não houve formação de filme de passivação, provocando a corrosão generalizada das amostras. Nos cenários ensaiados, nenhuma amostra passivou na presença do reagente.

No que diz respeito à **influência do pH e força iônica no teor de cloretos necessários para despassivação de armaduras**, os resultados demonstraram que a resistência à corrosão aos cloretos possui maior influência do pH do que da IS, devido à variação da concentração de hidroxilas. A análise da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ máxima suportada pelas amostras demonstrou que esta relação é diretamente

proporcional ao pH da solução, variando entre 0,6 e 1,0 para os níveis de estudo propostos. Com o aumento da concentração de cloretos, a qualidade do filme reduziu progressivamente, tornando-se mais heterogêneo.

Apesar do efeito reduzido da IS na presença de íons Cl^- , identificou-se uma possível tendências nas amostras de pH 12,6 de que as densidades de corrente e, conseqüentemente, a agressividade da corrosão, é menor nos cenários onde a força iônica é reduzida. Esta hipótese não foi tão aparente nas amostras de pH 12, indicando a necessidade de maiores estudos da influência desta característica após a despassivação.

O domínio do pH nesta característica é destacado quando da análise das concentrações absolutas de cloretos adicionadas até a despassivação, onde é possível identificar a relação direta com a quantidade de hidroxilas existente em cada solução. Complementarmente, mesmo com o aumento significativa da IS nas soluções de pH mais elevado, como pH 13,6 e 13,9, o desempenho das armaduras ainda foi expressivamente superior àqueles de pH inferior.

O parâmetro de resistência ôhmica da solução não aparentou influenciar na quantidade de cloretos necessários para despassivação, tendo em vista que as maiores R_s foram obtidas em pH menor. Similarmente, as maiores resistências de transferência de carga (determinado pela EIS) e de polarização (determinada pela RLP) não provocaram uma maior dificuldade na despassivação pelo agente agressivo, bastando a amostra estar em um valor mínimo representativo de passivação.

Isto indica, também, que a qualidade inicial do filme sem presença deste agente agressivo (obtida entre o pH 11 e 12) não é fator determinante para uma maior resistência à cloretos. Ou seja, aquelas amostras com maiores resistências de polarização e à transferência de carga sem cloretos não foram as mais resistentes na presença deste agente agressivo, sinalizando, novamente, a maior influência da concentração de hidroxilas e, portanto, do pH.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido aos diversos fatores influenciantes na corrosão de armaduras, bem como delimitações propostas para o presente estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Verificar as alterações provocadas na composição do filme de passivação na presença de sulfatos;
- b) Identificar as alterações da composição do filme de passivação pela alteração da força iônica e pH;
- c) Analisar a composição química de concretos carbonatados, identificando a razão da discrepância entre a quantidade de álcalis e de hidroxilas;
- d) Realizar estudo similar com aços de diferentes ligas metálicas;
- e) Realizar ensaios em amostras de concreto armado com diferentes pH e IS expostos à ambientes favoráveis à carbonatação e com presença de cloretos.

REFERÊNCIAS

- AKHTAR, A.; SARMAH, A.J. Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 262-281, 2018.
- ALONSO, M.C.; LUNA, F.J.; CRIADO, M. Corrosion behavior of duplex stainless steel reinforcement in ternary binder concrete exposed to natural chloride penetration. **Construction and Building Materials**, v.199, p. 285-295, 2019.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 318-14**. Building Code Requirements for Structural Concrete. Farmington Hills: ACI, 2014.
- ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTSSON, M., MAGNUSSON, C. Chemical composition of cement pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 19. p. 327-332, 1989.
- ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 724-742, 1993.
- ANDRADE, C.; BUJAK, R. Effects of some mineral additions to Portland Cement on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 59-67, 2013.
- ANGST, U., ELSENER, B., LARSEN, C.K., VENNESLAND, Ø. Critical chloride content in reinforced concrete - a review, **Cement and Concrete Research**, v.39, p. 1122–1138, 2009.
- ANGST, U.; ELSENER, B.; MYRDAL, R.; VENNESLAND, O. Diffusion potentials in porous mortar in moisture state below saturation. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8545-8555, 2010.
- ANN, K.Y.; SONG, H. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4113-4133, 2007.
- ANSTICE, D.J.; PAGE, C.L.; PAGE, M.M. The pore solution of carbonated cement phase. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 377-383, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6118** – Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. **NBR 8953** – Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro, 2015b.
- _____. **NBR 8965** – Barras de aço CA 42 S com características de soldabilidade destinadas a armaduras de concreto armado. Rio de Janeiro, 1985.
- _____. **NBR 12655** – Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015a.
- _____. **NBR 14931**: Execução de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 15158**: Limpeza de superfícies de aço por produtos químicos. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 15575-1**: Edificações Habitacionais – Desempenho Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM A1035**: Standard Specification for Deformed and Plain, Low-Carbon, Chromium, Steel Bars for Concrete Reinforcement. EUA, 2016.

_____. **ASTM C876**: Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. EUA, 2015.

_____. **ASTM G59**. Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. EUA, 2014.

_____. **ASTM G71**. Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes. EUA, 2014.

_____. **ASTM G102**. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. EUA, 2014.

_____. **ASTM G106**. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. EUA, 2015.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**, 9 ed., Rio de Janeiro:LTC, 2012.

BROOMFIELD, J. P. Corrosion of Steel in Concrete In:REVIE, R.W. (3 ed) **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 633-647, 2011.

_____. **Corrosion of steel in concrete**: Understanding, investigation and repair. 2 ed., Londres, Inglaterra: E e FN Spon, 2007.

_____. Corrosion of Steel in Concrete In: REVIE, W. (ed.). **Uhlig's Corrosion Handbook**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley e Sons, 2000, p. 581-599.

BUCHANAN, R.A.; STANSBURY, E.E. Electrochemical Corrosion, In: KUTZ, M. (ed.). **Handbook of Environmental Degradation of Materials**. 2 ed. EUA, Elsevier,p. 87-125, 2013.

CARNOT, A.; FRATEUR, I.; ZANNA, S.; TRIBOLLET, B.; DUBOIS-BRUGGER, I.; MARCUS, P. Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2513-2524, 2003.

CARVALHO, L.A.; ANDRADE, A.R.; BUENO, P.R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, p. 796-804, 2006.

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

CHANG, Z.; CHERRY, B.; MAROSSZEKY, M. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 50, p. 357-364, 2008.

DAVIS, J. R. **Corrosion: Understanding the Basics**. EUA: ASM International, 2000.

DUIC, J.; KENNO, S.; DAS, S. Performance of concrete beams reinforced with basalt fibre composite rebar. **Construction and Building Materials**, v. 176, p. 470-481, 2018.

ELSENER, B.; ZIMMERMANN, L.; BÖHNI, H. Non destructive determination of the free chloride content in cement based materials. **Materials and Corrosion**, v. 54, 440-446, 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 206-1: Concrete – Specification, performance, production and conformity**. Bruxelas, 2013.

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**, v. 141, p. 183-200, 2017.

FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. Corrosão das armaduras das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1, p.903- 931.

GHANTOUS, R.M.; POYET, S.; L'HOSTIS, V.; TRAN, N.; FRANÇOIS, R. Effect of crack openings on carbonation-induced corrosion. **Cement and Concrete Research**, v.95, p.257-269, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996

GHODS, P.; ISGOR, O.B.; BENSEBAA, F.; KINGSTON, D. Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 58, p. 159-167, 2012.

GHODS, P.; ISGOR, O.B.; MCRAE, G.; GU, G.P. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions. **Corrosion Science**, v. 52, p.1649-1659, 2010.

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 e Concrete Composites**, v. 31, p. 2-11, 2009.

GHUNNAY, H.B.; GHODS, P.; ISGOR, O.B.; CARPENTER, G.J.C.; WU, X. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. **Applied Surface Science**, v. 274, p. 195-202, 2013.

GROYSMAN, A. **Corrosion for Everybody**. New York: Springer, 2010.

- GRUB, J.A.; BLUNT, J.; OSTERTAG, C.P.; DEVINE, T.M. Effect of steel microfibers on corrosion of steel reinforcing bars. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1115-1126, 2007.
- HALEEM, S.M.A.; WANEES, S.A.E.; BAHGAT, A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. V. Role of chloride and sulphate ions in the corrosion of reinforcing steel in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. **Corrosion Science**, v. 75, p. 1-15, 2013.
- HANSSON, C.M. An introduction to corrosion of engineering materials. In: POURSAEE, A. (ed). **Corrosion of steel in concrete structures**, Cambridge: Woodhead Publishing, p. 19-3, 2016.
- HARRIS, D.C. **Quantitative chemical analysis**. 7 ed. Nova York: W. H. Freeman and Company, 2007.
- HAUSMANN, D.A. Three myths about corrosion of steel in concrete. **Materials Performance**, v. 46, p. 70-73, 2007.
- HOLLAND, R.B.; KURTIS, K.E.; KAHN, L.F. Effect of different concrete materials on the corrosion of the embedded reinforcing steel. In: POURSAEE, A. (ed). **Corrosion of steel in concrete structures**, Cambridge: Woodhead Publishing, p. 131-149, 2016.
- HUNKELER, F. Corrosion of reinforced concrete: processes and mechanisms. In: BÖHNI, H (ed.). **Corrosion in reinforced concrete structures**. EUA: CRC Press, 2005, p. 1-45.
- HUET, B.; L'HOSTIS, V.; MISERQUE, F.; IDRISSE, H. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonated contents of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**, v. 51, p 172-180, 2005.
- KAKAEI, K.; ESRAFILI, M.D.; EHSANI, A. Graphene and anticorrosive properties. In: KAKAEI *et al* (ed.): **Graphene surfaces: Particles and Catalysts**, EUA, Elsevier, v. 27, p. 303-337, 2019.
- KATYAR, P.K.; RANDHAWA, N.V. Corrosion behavior of WC-Co tool bits in simulated (concrete, soil, and mine) solutions with and without chloride additions. **International Journal of Refractory Metals and Hard Metals**, v. 85, 2019.
- KELLY, R.G. Electrochemical thermodynamics and kinetics of relevance to corrosion. In: KELLY, R.G. *et al* (ed.). **Electrochemical techniques in corrosion science and engineering**. EUA, Marcel Dekker Inc., 2003.
- KEMPL, J.; ÇOPUROGLU, O. The interaction of pH , pore solution composition and solid phase composition of carbonated blast furnace slag cement paste activated with aqueous sodium monofluorophosphate. **15th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials**, Holanda, 2015.
- KRUGER, J. Cost of metallic corrosion In: REVIE, R.W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 15-20, 2011

KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**, 2002. 199 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

LEE, H.; YANG, H.; SINGH, J.K.; PRASAD, S.K.; YOO, B. Corrosion mitigation of steel rebars in chloride contaminated concrete pore solution using inhibitor: An electrochemical investigation. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 443-451, 2018.

LIMA, M.G. Ações do meio ambiente sobre as estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1, p.733-772.

LITTLE, B.J.; RAY, R.I.; LEE, J.S. Diagnosis, measuring and monitoring microbilogically influenced corrosion. In:REVIE, R.W. (3 ed) **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 1203-1216, 2011.

LIU G.; ZHANG, Y.; WU, M.; HUANG, R. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 357-362, 2017a.

LIU J.; QIU, Q.; CHEN, X.; XING, F.; HAN, N.; HE, Y.; MA, Y. Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 95, p. 217-225, 2017b.

LIU, M.; CHENG, X.; LI, X.; PAN, Y.; LI, J. Effect of Cr on the passive film formation mechanism of steel rebar in saturated calcium hydroxide solution. **Applied Surface Science**, v. 389, P.1182-1191, 2016a.

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, 2016b.

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.

LIU, Y.; SONG, Z.; WANG, W.; LINHUA, J.; ZHANG, Y.; GUO, M.; SONG, F.; XU, N. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. **Journal of Cleaner Productions**, v. 214, p. 298-307, 2019.

MALHOTRA, V.M.. Durability of concrete In:REVIE, R.W. (3 ed) **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 439-450, 2011

MANCIO, M. **Electrochemical and in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) study of passive films formed on low-carbon steel in highly alkaline environments**. 2008. 221 f. Tese (Ph.D em Engenharia Civil e Engenharia Ambiental), University of California, Berkeley, 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 microcomposite steel in simulated concrete pore solutions.** University of California, Berkeley, 2009.

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

MCCLESKEY, R.B.; NORDSTROM, D.K.; RYAN J.N. Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters. **Limnology and Oceanography Methods**, v. 10, p. 952-967, 2012.

MEDEIROS, M.H.F.; ANDRADE, J.J.O; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.) **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, p.773-808, 2011.

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

MICHEL, A.; OTIENO, M.; STANG, H., GEIKER, M.R. Propagation of steel corrosion in concrete: Experimental and numerical investigations. **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p.171-182, 2016.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. EUA: Pearson Education, 2nd ed, 2003.

MORICONI, G. Effect of using recycled materials in concrete on the corrosion of steel rebars. In: POURSAEE, A. (ed). **Corrosion of steel in concrete structures**, Cambridge: Woodhead Publishing, p. 149-166, 2016.

MUNDRA, S.; CRIADO, M.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J L. Chloride-induced corrosion of steel rebars in simulated pore solutions of alkali-activated concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 385-397, 2017.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE - International). **TM 0169/G31: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. Texas: NACE International, 2012.

NGUYEN, W., DUNCAN, J.F., DEVINE, T.M., OSTERGAG, C.P. Electrochemical polarization and impedance of reinforced concrete and hybrid fiber-reinforced concrete under crack matrix conditions. **Electrochimica Acta**, v. 271, p. 319-336, 2018.

OGUNSANYA, I.G.; HANSSON, C.M. Influence of chloride and sulphate anions on the electronic and electrochemical properties of passive films formed on steel reinforcing bars. **Materialia**, v. 8, 2019.

ORTOLAN, V. K. **Avaliação da influência do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto na resistência à corrosão da armadura**, 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2015.

ORTOLAN, 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.1, 2016.

PAGE, C.L.; VENESLAND, Ø. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. **Materials and Structures**, v. 19, p.19-25, 1983.

PEDROSO, F.L. Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem. **Revista Concreto e Construções**. Ibracon, v. 53, p.14-19, 2009.

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Kluwer Academic Publishers, EUA, 2004.

PLUSQUELLEC, G.; GEIKER, M.R;LINDGARD, J.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; WEERDT, K. Determination of the pH and the free álcali metal contente in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison. **Cement and Concrete Research**, v. 96, p. 13-26, 2017.

POLDER, R. B.; PEELEN, W. H. A.; RAUPACH, M.; REICHLING, K. Economic effects of full corrosion surveys for aging concrete structures. **Materials and Corrosion**, v.64, p. 105-110, 2013.

POPOV, B.N. **Corrosion engineering: Principles and solved problems**. Elsevier, 2015.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION (PCA). **Global Cement Consumption on the Rise**, 2015. Disponível em: < <https://www.cement.org/newsroom/2015/06/03/global-cement-consumption-on-the-rise>>. Acesso em 15 jan 2019.

POURSAEE, A. Corrosion of steel rebars in saturated Ca(OH)₂ and concrete pore solution. **Concrete Research Letters**, v. 1, p. 90-97, set. 2010a.

_____. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosioncurrent density and Stern–Geary constant of reinforcing steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1451-1458, 2010b.

_____. Corrosion Measurement Techniques in Reinforced Steel Concrete. **Journal of ASTM International**, v.8, 2011.

_____. Corrosion of steel in concrete structures. In: POURSAEE, A. (ed). **Corrosion of steel in concrete structures**, Cambridge: Woodhead Publishing, p. 19-3, 2016.

POURSAEE, A.; HANSSON, C.M. R Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1127-1133, 2007.

PU, Q; JIANG, L; XU, J; CHU, H; XU, Y; ZHANG, Y. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 28, n.1, p. 519-524, mar. 2012.

RILEM TC 154-EMC. Recommendations: Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures. **Materials and Structures**, v. 36, p. 461-471, 2003.

_____. Recommendations: Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. **Materials and Structures**, v.37, p. 623-643, 2004.

RILEM TC 235-CTC. **Corrosion initiating chloride threshold concentrations in concrete**: Final test report on DTI's participation in round robin test, 2014.

REAL, S.; BOGAS, J.A.; PONTES, J. Chloride migration in structural lightweight aggregate concrete produced with different binders. **Construction and Building Materials**, v. 98, p.425-436, 2015.

REICHLING, K.; RAUPACH, M.; BROOMFIELD, J.; GULIKERS, J.; L'HOSTIS, V.; KESSLER, S.; OSTERMINSKI, K.; PEPENAR, I.; SCHNECK, U.; SERGI, G.; TACHÉ, G. Full surface inspection methods regarding reinforcement corrosion of concrete structures. **Materials and Corrosion**, v.64, p. 116-127, 2013b.

REVERT, A.B.; WEERDT, K.D.; HORNBOSTEL, K.; GEIKER, M.G. Carbonation-induced corrosion: Investigation of the corrosion onset. **Construction and Building Materials**, v. 162, p. 847-856, 2018.

RIBEIRO, D.V.; ABRANTES, J.C.C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. **Construction and Building Materials**, v.111, p.98-104, 2016.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. EUA: McGraw-Hill, 2000.

SANCHEZ-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.

SANGADJI, S. Can Self-healing Mechanism Helps Concrete Structures Sustainable? **Procedia Engineering**, v. 171, p. 238–249, 2017.

SANTOS, W.; DARDENGO, C.; CARVALHO, C.; ALVARENGA, R.C.; SILVA, R.C. Prescrições para construções de edificações residenciais multifamiliares com base nas patologias identificadas na cidade de viçosa-MG. **Revista de engenharia e tecnologia**, v. 6, p. 104-123, 2014.

SCOTT, A.; ALEXANDER, M.G. Effect of supplementary cementitious materials (binder type) on the pore solution chemistry and the corrosion of steel in alkaline environments. **Cement and Concrete Research**, v.89, p. 45-55, 2016.

SEPÚLVEDA, J.A.; VÁSQUES-ARROYAVE, F.A.; CALDERÓN-GUTIÉRREZ, J.A. Effect of aeration on Tafelian behavior of the carbon steel corrosion in acid sulfate medium. **Revista Facultad de Ingeniería**, Universidad de Antioquia, v. 83, p. 36-42, 2017.

SHI, J.; MING, J.; SUN, W. Passivation and chloride-induced corrosion of a duplex alloy steel in alkali-activated slag extract solutions. **Construction and Building Materials**, v.155, p. 992-1002, 2017.

SHI, Y.; LONG, G.; MA, C.; XIE, Y.; HE, J. Design and preparation of ultra-high performance concrete with low environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 633-643, 2019.

SILVERMAN, D.C. Practical corrosion prediction using electrochemical techniques. In:REVIE, R.W. (3 ed) **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 1129-1168, 2011.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; WEST, D.M. **Fundamentos da Química Analítica**, 9ª ed. Trilha, 2014.

SNYDER, K.A.; FENG, X.; KEEN, B.D.; MASON, T.O. Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 793-798, 2003.

STEFANONI, M.; ANGST, U.; ELSENER, B. Corrosion rate of carbon steel in carbonated concrete – A critical review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p.35-48, 2018.

SONG, G. Theoretical analysis of the measurement of polarization resistance in reinforced concrete. **Cement e Concrete Composites**, v. 22, p. 407-415, 2000.

SONG, D.; MA, A.; SUN, W.; JIANG, J.; JIANG, J.; YANG, D.; GUO, G. Improved corrosion resistance in simulated concrete pore solution of surface nanocrystallized rebar fabricated by wire-brushing. **Corrosion Science**, v. 82, p. 437-441, 2014.

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.

USGS. **Mineral Commodity Summaries**, 2020. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>>. Acesso em 21 fev. 2020.

VERINK, E.D. Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams. In: REVIE, R.W. (3 ed) **Uhlig's Corrosion Handbook**. 3 ed. Ontario, EUA, John Wiley e Sons, p. 93-102, 2011

VIRMANI, Y. P. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**, Publication No. FHWA-RD-01-156. U.S. Federal Highway Administration, 2002.

WHEAT, H.G.; KASHTURIRANGAN, J.; KITOWSKI, C.J. Behaviour of steel in simulated concrete solutions. In: SCRIVENER, K.L.; YOUNG, J.F. **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**. P. 143-150, 1997.

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.

XU, J.; TAN, Q.; MEI, Y. Corrosion protection of steel by Mg-Al layered double hydroxides in simulated concrete pore solution: Effect of SO_4^{2-} . **Corrosion Science**, v. 163, 2020.

XU, P.; JIANG, L.; GUO, M.; ZHA, J.; CHEN, L.; CHEN, C.; XU, N. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 352-359, 2019.

YE, C.; HU, R.; DONG S.; ZHANG X.; HOU, R.; DU, R.; LIN, C.; PAN, J. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 688, p. 275-281, 2013.

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

ZHANG, N.; DUAN, H.; MILLER, T.R.; TAM, V.W.Y; LIU, G.; ZUO, J. Mitigation of carbon dioxide by accelerated sequestration in concrete debris. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 117, 2020.

ZHIYONG, A.; SUN, W.; JIANG, J.; SONG, D.; MA, H.; ZHANG, J.; WANG, D. Passivation Characteristics of Alloy Corrosion-Resistant Steel Cr10Mo1 in Simulating Concrete Pore Solutions : Combination Effects of pH and Chloride. **Materials**, v. 9, 749, 2016.

ZHOU, X.; YANG, H.; WANG, F. [BMIM] BF_4 ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4268-4275, 2011.

ZUO X.; LI, X.; LIU, Z.; HUANG W.; SUN, X. Electrochemical and microstructural study on depassivation of ductile iron surface in chloride-contained simulated cement-mortar pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 229, 2019.