RENAN ESPOSITO VIEIRA

Avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50 usando técnicas eletroquímicas em meio de água de poro extraída de pasta de cimento Portland com adição de escória de aciaria modificada

São Paulo

2017

RENAN ESPOSITO VIEIRA

Avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50 usando técnicas eletroquímicas em meio de água de poro extraída de pasta de cimento Portland com adição de escória de aciaria modificada

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

São Paulo
2017

RENAN ESPOSITO VIEIRA

Avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50 usando técnicas eletroquímicas em meio de água de poro extraída de pasta de cimento Portland com adição de escória de aciaria modificada

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de março de 2017

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Vieira, Renan Esposito

Avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50 usando técnicas eletroquímicas em meio de água de poro extraída de pasta de cimento Portland com adição de escória de aciaria modificada / R. E. Vieira -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

244 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Eletroquímica 2.Corrosão 3.Materiais de Construção I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Ao Grande Criador, por mais uma vitória;
A Maria Ignez Fernandes Esposito, *in memoriam*;
A Claudionor Alves Vieira e Maria Aparecida Adamos Esposito Vieira;
A Beatriz Sposito Marçal.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o Grande Criador, por me acompanhar em todos os momentos da vida e me tornar cada dia mais forte na adversidade e na alegria.

A meus pais, Claudionor Alves Vieira e Maria Aparecida Adamos Esposito Vieira, grandes amigos e mentores desde sempre e para sempre, em todos os momentos da minha vida.

A Beatriz Sposito Marçal, companheira maravilhosa, pela alegria que me dá quando estamos juntos e pela lealdade e cumplicidade em todos os aspectos da vida; também a Cristina e José Roberto, por todo o apoio, suporte e união conosco.

Ao meu orientador, Hercílio Gomes de Melo, um abraço especial, considerando que acreditou em mim e me auxiliou até a conclusão dos trabalhos, mesmo quando tudo parecia muito complicado; a Marina Martins Mennucci, que veio em meu auxílio no momento certo, por aceitar trabalhar comigo e por compartilhar conhecimentos e experiências.

Aos verdadeiros amigos, poucos em quantidade e infinitos em qualidade, pela força e verdadeira amizade oferecida ao longo de tantos anos; em especial, lembro aqui de Douglas e Rosana Ibanez, Francine e Priscila Sant'ana, Gabriel Toni, Filipe de Caires, Raphael Yokokura e André Luiz; Ricardo e Gisele Laporta; aos amigos do tempo de Fatec-SP, Arianne, Gao, Daniel, William, Bruna e Fernando; aos amigos das Faculdades Oswaldo Cruz: Letícia David, Carlos Vinícius e André Bastos; àqueles que fizeram meus pais muito felizes e, por consequência, a mim, em especial a Patrícia Vieira, Fabrício, Yasmim, Patrícia Amorim, dona Dulce, dona Cida, Regiane Borges e Cristino Roberto.

Um agradecimento especial a todos os colegas do LMCC / IPT, do LPM / IPT, da PMT / EPUSP, da PQI / EPUSP e da Intercement Brasil que tornaram o projeto possível conceitual e operacionalmente, e pela boa disposição que todos tiveram sempre que precisei: ao Dr. Valdecir Quarcioni e ao Me. Fabiano Chotoli, pelas orientações fundamentais dadas nesse trabalho; ao João Batista e ao Seiiti Suzuki,

por permitirem o desenvolvimento do tema no contexto do projeto maior; ao João Oswaldo, à Camila Massola e ao Rafael Brito, pelas preparações das amostras de escória; ao José Rubens, pela preparação das amostras de aço; ao Maciel Luz, pelo auxílio na caracterização do aço; à Thaisa Umeda, pelo auxílio constante nas preparações de materiais e reagentes e por toda a grande ajuda na caracterização dos materiais do estudo; aos colegas Givani Araújo, Nilson de Paula, Edwin Miranda, Fábio Carossi e Lucas Clementino, pela imprescindível ajuda operacional nas moldagens e no aparato das extrações; ao Sérgio Lima e à Ana Carolina (LAQ/IPT), pelo auxílio nas caracterizações das águas de poro e dos materiais do estudo; ao Rafael Francisco, Sidnei Oliveira, Alexandre Rodolfo e Alexandre Machado, pelo auxílio na caracterização física e mecânica dos materiais; à Taeko Yonamine (LCP / IPT) e ao José Veríssimo (LabMicro / PMT / EPUSP), pela obtenção das imagens de MEV do trabalho; à Edna Gubitoso pelo importante auxílio na formatação e ordem do trabalho.

Aos colegas diariamente presentes no mesmo ambiente de trabalho que também era o meu e que ainda não citei, em especial ao Daniel Malvestuto, pela amizade oferecida; também a Priscila Leal, Erick Fonseca, Anderson Andrade, José Francisco, Débora Neves, Guilherme Dias, Lucas Ranzote, Jilson Cardoso e Claudeci das Neves. Também aos colegas do LPE: Lívio, Marco, Rocio, Leandro, Reginaldo, Wilmar, Duberney e Janeth pela boa vontade e ajuda oferecida em momentos do trabalho no LPE / PMT;

Agora, de maneira geral, aos Laboratórios de Materiais de Construção Civil (LMCC) e de Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, à Intercement Brasil, à EMBRAPPII (Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial) e aos Departamentos de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) e de Engenharia Química (PQI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, por tornarem possível o desenvolvimento desse trabalho.

Seja...

Javé [de Abraão, Isaac e Jacó]

O Pai [de *Iesus Nasareus Rex Iudaeorum*]

Jeová [O Senhor]

Grande Arquiteto [Providente do Universo]

EI [O Supremo]

Alá [Al Rahman]

Zambi [O Alfa e o Ômega, de *Oxalá* {*Oxaguiã* e *Oxalufã*}]

Olòrun [o Senhor do Òrun]

Adonai [Ha'Shem]

Krishna [Hare Krishna, Hare Rama]

Jah [HalleluJah!]

Grande Espírito [dos Céus e da Mãe-Terra]

[...]

É...

YHWH [Único

Deus]

Renan

Èpa bàbá, Pai Oxalá!

Okê arô, Pai Oxóssi!

Salve Rainha, mãe de misericórdia, salve Nossa Senhora de Aparecida!

RESUMO

A indústria cimenteira busca alternativas para economia de recursos no processo produtivo, em especial envolvendo o uso de materiais residuais no cimento, como escórias siderúrgicas. A escória de aciaria, em particular, apresenta composição desfavorável para aplicação in natura, porém há metodologias na literatura de modificação do material para aplicações cimentícias. No entanto, ainda não se encontram avaliações da corrosão de armaduras de aço em compósitos cimentícios com essa adição, seja em meio sólido ou líquido (água de poro). Esse estudo avaliou, através de curvas de polarização e da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a resistência à corrosão do aço CA-50 em soluções representativas de águas de poro extraídas por pressão de pastas de cimento com 25 % de escória de aciaria in natura ou modificada por processo pirometalúrgico. Para efeitos comparativos, foi feita também a avaliação do desempenho do aço em meios de águas de poro indicadas na literatura como representativas de cimento Portland comum e de escória de alto forno. O efeito da presença de espécies agressivas na resistência à corrosão do aço foi avaliado adicionando-se 1,0 % de NaCl em massa às soluções estudadas. Nas águas de poro sem 1,0 % de cloreto, o aço CA-50 apresentou-se passivo e não mostrou indícios de corrosão nos ensaios nem de polarização nem de EIE durante 120 h de imersão. Entretanto, os ajustes dos diagramas com circuito elétrico equivalente (CEE) apontaram que as características de proteção da camada passiva formada nas águas de poro de cimento com escória de aciaria foram superiores, resultando em maior resistência à corrosão do aço CA-50 nestes meios. Por sua vez, nos meios com 1,0 % de NaCl, após polarização e EIE até 120 h, o aço sofreu corrosão para as águas de poro de cimento comum e escória de alto forno, porém não corroeu nas águas de poro representativas de cimentos com escórias de aciaria, cujo melhor desempenho foi associado à maior alcalinidade destes meios. A caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura após os ensaios de polarização anódica e de imersão mostrou que o principal produto de corrosão formado foi a lepidocrocita (γ -FeOOH), comum em ataque do aço por cloretos.

Palavras-chave: passivação; corrosão; água de poro; escória de aciaria; EIE; CEE.

ABSTRACT

The cement industry seeks alternatives to save resources in production processes, especially involving the use of residual materials in cements, such as slags. Steel slags present unfavorable composition for application as cement additions *in natura*, but there are methodologies in the literature for modifying this material for commercial application. However, there are no evaluations of the corrosion of steel reinforcements in cementitious composites with steel slags, either in solid or liquid medium (pore water). The present study employed polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to evaluate the corrosion resistance of CA-50 steel in pore water solutions representative of cement pastes with 25 % steel slag *in natura* or modified by a pyrometallurgical process. For comparison purposes, the performance of CA-50 steel in the pore waters indicated in the literature as representatives of Portland cement and blast furnace slag activated with cement were also evaluated. The effect of aggressive species on the corrosion resistance of the steel was assessed by adding 1.0 % NaCl by mass to the pore water solutions. Without 1.0 % chloride addition, CA-50 steel exhibited good performance and showed no evidences of corrosion in all of the investigated media, both in anodic polarization and in EIS tests performed up to 120 h immersion. However, the fitting of the EIS diagrams with equivalent electric circuit (EEC) revealed that the protectiveness of the passive layer formed in pore waters representative of cements with steel slags were superior, indicating better corrosion resistance of CA-50 steel in these media. Conversely, when 1.0 % chloride was added to the pore waters, CA-50 steel presented pitting corrosion, and impedance decreases with immersion in the pore waters representative of pure cement and blast furnace slag, whereas no corrosion was detected by both methodologies in pore waters representatives of cements with steel slags, which superior performance was ascribed to their higher alkalinity. Microstructural characterization by scanning electron microscopy (SEM) after anodic polarization and immersion tests showed that the main corrosion product formed was lepidocrocite (γ -FeOOH), usual of chloride attack of steel.

Keywords: passivation; corrosion; pore water; steel slag; EIS; EEC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fluxograma do processo de produção de cimento Portland por via seca.....	35
Figura 2 - Etapas da hidratação do cimento Portland conforme uma curva de fluxo de calor, bem como os eventos em cada etapa.....	41
Figura 3 - Desenvolvimento de resistência à compressão das quatro principais fases cimentícias.....	42
Figura 4 - Requisitos geométricos da barra CA-50.....	54
Figura 5 - Vida útil da estrutura tendo como referência a corrosão da armadura.....	58
Figura 6 - Influência da umidade relativa no raio dos poros abaixo dos quais se acumula água livre.....	64
Figura 7 - Esquema geral de aparato para extração de água de poro por pressão.....	72
Figura 8 - Aparato proposto para extração de água de poro por pressão.....	73
Figura 9 - Comparação de teores de Na^+ e K^+ de águas de poro extraídas de cimento Portland comum (CPC) e com 35 % de escória de alto forno.....	75
Figura 10 - Diagrama de Pourbaix do sistema ferro/água a 25 °C.....	88
Figura 11 - (a) Extrator de água de poro. (b) Disposição do aparato para realização da extração de água de poro.....	113
Figura 12 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios das águas de poro (AP1 e AP2). Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente.....	122
Figura 13 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (“log Z vs log f”) e (c) de Bode (“ ϕ vs log f”) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP1. Diagramas obtidos no potencial de corrosão...	125
Figura 14 - Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP1.....	127
Figura 15 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (“log Z vs log f”) e (c) de Bode (“ ϕ vs log f”) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP2. Diagramas obtidos no potencial de corrosão...	131

Figura 16 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios de águas de poro extraídas de pastas de cimento com escórias de aciaria. Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente.....	134
Figura 17 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (“log Z vs log f”) e (c) de Bode (“ ϕ vs log f”) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA. Diagramas obtidos no potencial de corrosão.....	136
Figura 18 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (“log Z vs log f”) e (c) de Bode (“ ϕ vs log f”) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm. Diagramas obtidos no potencial de corrosão....	139
Figura 19 - Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1. (b) AP2. (c) 75CPV25EA. (d) 75CPV25EAm.....	142
Figura 20 - Evolução dos elementos passivos dos CEEs de acordo com o ajuste dos diagramas de impedância para cada água de poro. (a) Q_{dc} . (b) α_{dc} . (c) R_{tc} . (d) R_d . (e) R_{total} . Gráficos construídos a partir dos valores apresentados nas Tabelas 3.8, 3.10, 3.13 e 3.15.....	144
Figura 21 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nas águas de poro (a) com cloreto (AP1+NaCl e AP2+NaCl), (b) AP1 e AP1+NaCl e (c) AP2 e AP2+NaCl (*). Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente.....	146
Figura 22 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (Z vs log f) e (c) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP1+NaCl. (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode (Z vs log f) e (f) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio NaCl10. Diagramas obtidos no potencial de corrosão.....	150
Figura 23 - Circuitos equivalentes propostos para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP1+NaCl. (a) De 1 h até 24 h (igual ao utilizado para ajuste dos diagramas nos meios sem cloreto – Figura 14). (b) Para 48 h. (c) Para 72 h e 120 h.....	153
Figura 24 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode (Z vs log f) e (c) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP2+NaCl. (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode (Z vs log f) e (f) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o	

aço CA-50 em meio NaCl10. Diagramas obtidos no potencial de corrosão.....	156
Figura 25 - Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP2+NaCl.....	158
Figura 26 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios de águas de poro extraídas de pastas de cimento com escórias de aciaria (a) contaminadas com cloreto, (b) envolvendo escória in natura e (c) envolvendo escória modificada. Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente.....	161
Figura 27 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($ Z $ vs log f) e (c) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. Diagramas obtidos no potencial de corrosão.....	164
Figura 28 - Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl.....	165
Figura 29 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($ Z $ vs log f) e (c) de Bode (ϕ vs log f) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl. Diagramas obtidos no potencial de corrosão.....	167
Figura 30 - Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1+NaCl. (b) AP2+NaCl. (c) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. (d) 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl.....	170
Figura 31 - Evolução dos elementos passivos dos CEEs de acordo com o ajuste dos diagramas de impedância para cada água de poro. (a) Q_{dc} . (b) α_{dc} . (c) R_{tc} . (d) R_d . (e) R_{total} . Gráficos construídos a partir dos valores apresentados nas Tabelas 3.18, 3.20, 3.23 e 3.25.....	173
Figura 32 - Evolução comparativa de R_{total} para as águas de poro. (a) AP1 e AP1+NaCl. (b) AP2 e AP2+NaCl. (c) 75CPV25EA e 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. (d) 75CPV25EAm e 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl.....	174
Figura 33 - (a) e (b) Microscopia óptica da seção transversal do aço CA-50 após ataque com reagente NITAL 2 %.....	175
Figura 34 - (a) e (b) Micrografias obtidas por MEV do aço CA-50 após polimento. (c) Análise por EDS para a área da Figura 34 (b).....	176

- Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV do aço CA-50 com detalhes de inclusões (a) com forma arredondada/geométrica e (b) alongadas. (c) Espectro EDS com composição da inclusão indicada em (a). (d) Espectro EDS com composição da inclusão indicada em (b)..... 177
- Figura 36 - (a) Micrografia obtida por MEV de uma região sem precipitação de produtos de corrosão da seção transversal do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP1+NaCl. (b) Espectro EDS da inclusão mista de óxidos e sulfetos nas proximidades da qual houve início de corrosão. (c) Espectro EDS de inclusão de MnS nas proximidades da qual houve início de corrosão..... 180
- Figura 37 - Micrografias obtidas por MEV de regiões sem precipitação de produtos de corrosão da seção transversal do aço CA-50 após polarização anódica nas águas de poro (a) AP1+NaCl e (b) AP2+NaCl. Nas figuras encontram-se demarcadas as regiões analisadas por EDS, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.26. (c) Micrografia com menor ampliação da imagem apresentada em (b), mostrando a corrosão de um grão de perlita..... 181
- Figura 38 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2..... 182
- Figura 39 - Micrografias ampliadas dos produtos de corrosão apresentados na Figura 38 (b). (a) e (b) lepidocrocita (γ -FeOOH) com morfologia de “ninho de pássaros” (*birds nest*). (c) Espectro EDS das estruturas apresentadas na micrografia (a)..... 183
- Figura 40 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e contaminada com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Espectro de EDS para a área da Região 1 (Figura 40 [a])..... 184
- Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e contaminada com 1,0 % NaCl). (a) Detalhe da região porosa da Figura 40 (b). (b) Estruturas em forma de *donuts* (Fe_3O_4) observadas nos produtos de corrosão des-

sas amostras. (c) Estrutura em *donut* com presença de lepidocrocita (γ -FeOOH) em seu interior. (d) Detalhe da lepidocrocita formada na periferia da estrutura circular (*donut*) da micrografia apresentada em (c). (e) Espectro EDS da região indicada com seta na Figura (b)..... 185

Figura 42 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio (a) AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % NaCl) e (b) AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e contaminada com 1,0 % de NaCl), evidenciando a formação de estruturas amorfas com rachaduras. (c) Ampliação da região demarcada em (a) com formação de goethita (α -FeOOH). (d) Ampliação da região demarcada em (b) com formação de lepidocrocita (γ -FeOOH)..... 187

Figura 43 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (água de poro de pasta de cimento com escória de aciaria in natura e com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Resultado de EDS para a área da Figura 43 (b)..... 188

Figura 44 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (água de poro de pasta de cimento com escória de aciaria modificada e com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Resultado de EDS para a área da Figura 44 (b)..... 189

Figura 45 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após seis dias de imersão (pH final = 10,7) em meio AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). (a) Região com estrutura pulverulenta com a presença de cristais cúbicos. Área selecionada foi analisada por EDS, cujos resultados estão apresentados. (b) Ampliação da região pulverulenta de (a). (c) Produto de corrosão com estrutura poligonal semelhante à hematita (Fe_2O_3). (d) Região com formação de hematita (Fe_2O_3) com quantificação por EDS..... 191

Figura 46 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após seis dias de imersão (pH final = 10,8) em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl). (a) Visualização geral da corrosão da superfície do aço. (b) Espectro

EDS para a região destacada em (a). (c) Magnificação da região corroída mostrando a presença de estruturas com formas de “chumaços de algodão”. (d) Micrografia identificando a presença de agulhas, normalmente associado a goethita (α -FeOOH).....	192
Figura 47 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP1.....	215
Figura 48 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP1.....	215
Figura 49 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP1+NaCl.....	216
Figura 50 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP1+NaCl.....	216
Figura 51 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP2.....	217
Figura 52 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP2.....	217
Figura 53 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP2+NaCl.....	218
Figura 54 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP2+NaCl.....	218
Figura 55 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de NaCl10.....	219
Figura 56 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de NaCl10.....	219
Figura 57 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-01”.....	220
Figura 58 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-02”.....	220
Figura 59 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-03”.....	221
Figura 60 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”)	

obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-01”	222
Figura 61 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-02”	223
Figura 62 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-03”	224
Figura 63 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-01”	225
Figura 64 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-02”	225
Figura 65 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-03”	226
Figura 66 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-01”	227
Figura 67 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-02”	228
Figura 68 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-03”	229
Figura 69 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “NaCl10-01”	230
Figura 70 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “NaCl10-02”	230
Figura 71 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ Z vs log f” e “ ϕ vs log f”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em	

meio de "NaCl10-03".....	231
Figura 72 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EA.....	233
Figura 73 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EA.....	233
Figura 74 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl.....	234
Figura 75 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl.....	234
Figura 76 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm.....	235
Figura 77 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm.....	235
Figura 78 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl.....	236
Figura 79 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl.....	236
Figura 80 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EA-01".....	237
Figura 81 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EA-02".....	237
Figura 82 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EA-03".....	238
Figura 83 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EA + 1,0 % NaCl-01".....	239
Figura 84 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EA + 1,0 % NaCl-02".....	239
Figura 85 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e "φ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em	

meio de "75CPV25EA + 1,0 % NaCl-03".....	240
Figura 86 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm-01".....	241
Figura 87 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm-02".....	241
Figura 88 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm-03".....	242
Figura 89 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-01".....	243
Figura 90 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-02".....	243
Figura 91 - (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (" Z vs log f" e " ϕ vs log f") obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de "75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-03".....	244

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição mineralógica aproximada de clínqueres convencionais.....	31
Tabela 1.2 - Tipos de cimentos Portland.....	40
Tabela 1.3 - Composição típica de escórias de alto forno e cimento Portland.....	44
Tabela 1.4 - Composição química típica de escórias de aciaria.....	46
Tabela 1.5 - Composição mineralógica típica de escórias de aciaria.....	47
Tabela 1.6 - Especificações dos tipos de cimento conforme a norma GB/T 13590/06.....	49
Tabela 1.7 - Requisitos de ensaio de tração para a barra de aço CA-50.....	54
Tabela 1.8 - Exemplo de composição química de aço CA-50.....	55
Tabela 1.9 - Composições de águas de poro de diferentes cimentos (concentrações em ppm).....	79
Tabela 1.10- Teores de elementos de fluidos extraídos por pressão e por água de equilíbrio.....	82
Tabela 1.11- Principais técnicas para determinação de íons em solução.....	86
Tabela 1.12- Limites de normas para teor de cloretos.....	93
Tabela 2.1 - Materiais utilizados	106
Tabela 2.2 - Relação de ensaios de caracterização dos materiais.....	107
Tabela 2.3 - Parâmetros dos procedimentos de FRX e DRX com quantificação por Rietveld.....	108
Tabela 2.4 - pH das águas de poro do estudo descritivo.....	109
Tabela 2.5 - Composições das pastas utilizadas para extrações das águas de poro.....	112
Tabela 2.6 - pH das águas de poro do estudo exploratório.....	114
Tabela 3.1 - Composição química do aço CA-50 determinada por ICP-OES.....	115
Tabela 3.2 - Resultados de FRX, determinações por via clássica de cimento e outras determinações por via úmida do CP V-ARI e das escórias do trabalho (em %)......	116
Tabela 3.3 - Fases encontradas através de DRX para o cimento e as escórias trabalho e teores percentuais obtidos por quantificação por Rietveld.....	118

Tabela 3.4 - Teores de CaO livre (por método do etilenoglicol) encontrados para os materiais.....	118
Tabela 3.5 - Resultados médios de pH, volume e concentração dos elementos determinados nas águas de poro extraídas por pressão (concentrações em mmol L ⁻¹).....	120
Tabela 3.6 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios AP1 e AP2.....	123
Tabela 3.7 – Monitoramento do pH da água de poro AP1 durante o ensaio de impedância.....	126
Tabela 3.8 - Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP1 a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 13 com o CEE da Figura 14.....	129
Tabela 3.9 - Monitoramento do pH da água de poro AP2 durante o ensaio de impedância.....	132
Tabela 3.10- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP2 a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 15 com o CEE da Figura 14.....	132
Tabela 3.11- Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios 75CPV25EA e 75CPV25EAm.....	134
Tabela 3.12- Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EA durante o ensaio de impedância.....	137
Tabela 3.13- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 17 com o CEE da Figura 14.....	138
Tabela 3.14- Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EAm durante o ensaio de impedância.....	140
Tabela 3.15- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 18 com o CEE da Figura 14.....	141
Tabela 3.16- Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios AP1+NaCl, AP2+NaCl e NaCl 1,0 %.....	147
Tabela 3.17- Monitoramento do pH da água de poro AP1+NaCl durante o	

ensaio de impedância.....	152
Tabela 3.18- Valores estimados para os elementos passivos dos CEEs para o aço CA-50 em meio AP1+NaCl a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 22 (a) a (c) com os CEEs da Figura 23.....	154
Tabela 3.19- Monitoramento do pH da água de poro AP2+NaCl durante o ensaio de impedância.....	158
Tabela 3.20- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP2+NaCl a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 24 com o CEE da Figura 25.....	159
Tabela 3.21- Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios 75CPV25EA + 1,0 % NaCl, 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl e NaCl 1,0 %.....	162
Tabela 3.22- Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EA + 1,0 % NaCl durante o ensaio de impedância.....	165
Tabela 3.23- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 27 com o CEE da Figura 28...	166
Tabela 3.24- Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl durante o ensaio de impedância.....	168
Tabela 3.25- Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 29 com o CEE da Figura 28...	169
Tabela 3.26- Resultados das análises por EDS (% atômica) das regiões demarcadas nas Figura 37 (a) e (b) (elementos identificados em teores inferiores a 1 % não estão sendo apresentados).....	180
Tabela 6.1 - Resultados de expansão por agulhas de Le Chatelier e por autoclave de pastas dos cimentos compostos.....	212
Tabela 6.2 - Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de argamassas dos cimentos compostos do estudo.....	212
Tabela 6.3 - Resultados de massa específica e superfície específica Blaine dos cimentos compostos.....	212
Tabela 6.4 - Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 47.....	215
Tabela 6.5 - Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 49.....	216
Tabela 6.6 - Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 51.....	217

Tabela 6.7 - Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 53.....	218
Tabela 6.8 - Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 55.....	219
Tabela 6.9 - Resultados de pH, volume e concentração dos elementos determinados nas águas de poro extraídas por pressão (concentração em mmol L ⁻¹).....	232
Tabela 6.10- Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 72.....	233
Tabela 6.11- Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 74.....	234
Tabela 6.12- Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 76.....	235
Tabela 6.13- Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 78.....	236

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ACI	<i>American Concrete Institute</i> (Instituto Americano do Concreto)
ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
AF	Altas Frequências
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Associação Americana de Testes e Materiais)
BC	Baixo Calor de Hidratação
BF	Baixas Frequências
BOF	<i>Basic Oxygen Furnace</i> (aciaria a oxigênio)
CP I	Cimento Portland Tipo I – Comum
CP I-S	Cimento Portland Tipo I – Comum com adição
CP II-E	Cimento Portland Tipo II-E – Escória de alto forno
CP II-F	Cimento Portland Tipo II-F - Fíler
CP II-Z	Cimento Portland Tipo II-Z – Pozolana
CP III	Cimento Portland com Escória de Alto Forno
CP IV	Cimento Portland Pozolânico
CP V-ARI	Cimento Portland Tipo V – Alta Resistência Inicial
CPB	Cimento Portland Branco
DRX	Difração de raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
EAF	<i>Electric Arc Furnace</i> (forno elétrico a arco)
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> (espectrometria de raios X por dispersão de energia)
EH	<i>Instrucción de hormigón estructural</i> (Instrução de concreto estrutural)
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMBRAPII	Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial
EP	<i>Instrucción de hormigón pretensado</i> (Instrução de concreto protendido)
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Canhão de Emissão de Campo)
<i>fib</i>	<i>Federation Internationale du Béton</i> (Federação Internacional do Concreto)

FRX	Fluorescência de raios X
GOF	<i>Goodness of Fitting</i> (“Melhor Ajuste”)
ICCD	<i>International Center for Diffraction Data</i> (Centro Internacional de Dados de Difração)
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado por indução)
JSCP	<i>Japan Society of Civil Engineers</i> (Sociedade de Engenheiros Civis do Japão)
LD	<i>Linz-Donawitz</i> (aciaria a oxigênio)
MCC	Materiais de Construção Civil
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
OH	<i>Open Heart</i> (“Coração Aberto”, tipo de aciaria não mais usual)
PPM	Parte por milhão
PCA	Potencial de Circuito Aberto
RS	Resistente a Sulfatos
SCM	<i>Supplementary Cementitious Materials</i> (Materiais Cimentícios Suplementares)
TG	Termogravimetria
VUP	Vida Útil de Projeto

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	27
	OBJETIVOS.....	30
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
1.1	MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL.....	31
1.1.1	Cimento Portland.....	31
1.1.1.1	Definições e características gerais.....	31
1.1.1.2	Processo de produção e consumo de recursos.....	33
1.1.1.3	Adições no cimento Portland: categorias de cimentos compostos e suas características.....	37
1.1.2	Escórias siderúrgicas como adições no cimento Portland.....	42
1.1.2.1	Escória de alto forno.....	42
1.1.2.2	Escória de aciaria.....	45
1.1.3	Aços de construção civil.....	53
1.1.4	Durabilidade de concreto armado.....	55
1.2	ÁGUA DE PORO.....	62
1.2.1	Considerações gerais.....	62
1.2.1.1	Influência da escória de alto forno na estrutura porosa do material endurecido e na corrosão da armadura de aço.....	67
1.2.2	Extração de água de poro por aplicação de pressão.....	71
1.2.3	Propriedades e composição química da água de poro.....	77
1.3	CORROSÃO DE ARMADURAS DE AÇO.....	87
1.3.1	Mecanismos de despassivação das armaduras de concreto.....	87
1.3.2	Corrosão da armadura de concreto: aplicação de técnicas eletroquímicas em estudos de compósitos cimentícios com armaduras de aço.....	94
1.3.3	Estudos de corrosão envolvendo técnicas eletroquímicas em meio de água de poro.....	98

2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	106
2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	106
2.2	ESTUDO DESCRITIVO: ÁGUAS DE PORO CONVENCIONAIS.....	108
2.2.1	Preparação dos corpos de prova.....	108
2.2.2	Composição das águas de poro.....	109
2.2.3	Relação de ensaios do estudo descritivo.....	110
2.2.3.1	Caracterização eletroquímica.....	110
2.2.3.2	Caracterização microestrutural.....	111
2.3	ESTUDO EXPLORATÓRIO: ÁGUAS DE PORO EXTRAÍDAS DE PASTAS DE CIMENTO COM ESCÓRIAS DE ACIARIA.....	111
2.3.1	Preparação dos corpos de prova e dos cimentos compostos.....	111
2.3.2	Extração e caracterização das águas de poro.....	112
2.3.3	Relação de ensaios do estudo exploratório.....	114
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CA-50.....	115
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	115
3.3	COMPOSIÇÕES QUÍMICAS E DEFINIÇÃO DAS ÁGUAS DE PORO SINTÉTICAS.....	119
3.4	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	121
3.4.1	Águas de poro “AP1” e “AP2”.....	122
3.4.2	Águas de poro “75CPV25EA” e “75CPV25EAm”.....	133
3.4.3	Considerações sobre os ajustes de CEE das águas de poro.....	141
3.4.4	Águas de poro “AP1 + 1,0 % NaCl” e “AP2 + 1,0 % NaCl”.....	145
3.4.5	Águas de poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”.....	160
3.4.6	Considerações sobre os ajustes de CEE das águas de poro com cloreto.....	170
3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	175

3.5.1	Caracterização microestrutural do aço CA-50 após polarização anódica nas soluções de água de poro com 1,0 % de NaCl.....	178
3.5.2	Caracterização microestrutural do aço CA-50 após ensaios de imersão no potencial de corrosão.....	189
4	CONCLUSÕES.....	194
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	196
6	REFERÊNCIAS.....	197
	APÊNDICES.....	211
	APÊNDICE A – Alguns resultados de caracterização física e mecânica dos cimentos de estudo.....	211
	APÊNDICE B – Resultados do Estudo Descritivo.....	215
	APÊNDICE C – Resultados do Estudo Exploratório.....	232

INTRODUÇÃO

O concreto armado é o material mais aplicado na construção civil em estruturas diversas (INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2009). A associação entre a elevada resistência à tração proporcionada pelo aço e a resistência à compressão conferida pelo concreto resulta em um material de ótimas características para as construções. A durabilidade desse material é um aspecto muito importante que vem ganhando maior atenção nas últimas décadas. Devido aos recorrentes problemas de fragilização de estruturas por problemas associados ao concreto ou à corrosão da armadura, vêm sendo realizados estudos de vida útil do concreto armado, uma vez que os prejuízos oriundos desses problemas podem ser grandes (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011).

O interior do concreto é um ambiente muito alcalino, resultante do processo de hidratação do cimento, que promove a passivação da armadura de aço. Essa passivação representa uma importante proteção contra a corrosão, porém ela depende da manutenção das condições favoráveis oferecidas pelo material endurecido. Os principais aspectos que influenciam a resistência à corrosão da armadura de aço estão relacionados sobretudo ao ambiente de exposição do concreto e à sua composição (tipo de cimento empregado, relação água/cimento, bem como aos tipos de agregados e aditivos presentes). A variedade e classificação de cimentos comerciais existentes levam em conta as possíveis adições de sua composição (pozolanas, filer calcário, escórias siderúrgicas) e, entre essas, a escória de alto forno é uma das mais consagradas, considerando-se as semelhanças de composição com o cimento Portland. As escórias de aciaria, também semelhantes ao cimento, vêm sendo objeto de interesse do mercado, uma vez que apresentam alguma reatividade hidráulica (DUDA, 1989; MASUERO, 2001; GUMIERI, 2002; CHOTOLI, 2006). Modificações em sua composição podem levar a um adequado desempenho desse material como aglomerante hidráulico, o que permite economia de recursos e energia à indústria ao substituir parcialmente a composição do cimento.

Existem muitas vantagens no uso de adições parciais no cimento, porque, como se sabe, a indústria de cimento é uma grande geradora de gases (como CO_2) de considerável impacto ambiental, resultantes principalmente do processo de

produção do clínquer. Conforme Nonat (2014), para cada 1 kg de clínquer produzido, gera-se 1 kg de CO₂, sendo que 30 % desse montante corresponde à queima de combustíveis e 70 % à descarbonatação do calcário. Para o caso dos combustíveis, a indústria pode procurar utilizar alternativas quando possível (como biomassa). Quanto à descarbonatação, uma alternativa é reduzir a quantidade de clínquer no cimento através de alguma das adições já citadas (NONAT, 2014). O uso de alguns desses materiais na produção de cimento, portanto, promove uma redução nas emissões oriundas da exploração e tratamento do calcário, reduzindo consideravelmente os impactos ambientais da extração desse recurso e de argila para a fabricação do clínquer. Além do mais, implica em uma ótima aplicação de um resíduo que, até o momento, se constitui em um grande passivo ambiental para as siderúrgicas. A importância do estudo e percepção do impacto ambiental proporcionado pela indústria cimenteira, bem como a viabilidade de aplicação desses materiais residuais como adições no cimento, é ressaltada por Pasuello et al (2014), que propuseram a avaliação do ciclo de vida (ACV) para cálculo da pegada de carbono relacionada à produção do clínquer. A metodologia dos autores demonstrou as vantagens em termos de redução de pegada de carbono de clínqueres alternativos em comparação aos convencionais.

Considerando-se, então, a presença de uma diferente adição no cimento, deve-se avaliar também sua potencial aplicação e mercado. Uma vez que o cimento é o componente principal da composição de um concreto, é necessário conhecer suas características químicas, físicas e mecânicas, de forma a avaliar a influência da presença desse material no desempenho do concreto. Estendendo-se o raciocínio para o caso de um concreto armado (no qual está presente uma armadura de aço carbono), é importante verificar a potencialidade de efeitos e influências na resistência à corrosão do material metálico embutido no sistema.

Uma maneira de avaliar a influência do meio alcalino do concreto na corrosão da armadura é através da análise do comportamento eletroquímico do metal em meio de uma solução que simule sua “água de poro” (GLASSER, 2003; SÁNCHEZ et al, 2007; ZHANG; PAN; LIN, 2009; HOOTON; THOMAS; RAMLOCHAN, 2010; SALEH et al, 2011). Esse fluido, presente na forma livre nos poros do concreto, exerce importante influência na proteção da armadura através da manutenção de um ambiente alcalino que possibilita sua passivação. Dessa forma, é fundamental considerar sua presença para uma adequada avaliação de durabilidade do concreto

armado, uma vez que, conforme Kulakowski (2002), a reação da água de poro com o ambiente de exposição do concreto pode influenciar diretamente o avanço da corrosão.

As adições de pozolanas, fíler ou escória de alto forno são comuns e muito conhecidas pela indústria e pelos pesquisadores em geral. Entretanto, não se encontram estudos de composições de águas de poro de cimentos com escórias de aciaria, considerando que se trata de um material inovador e ainda pouco aplicado. Por consequência, não se encontram, também, estudos que avaliem o comportamento de corrosão das armaduras de aço em concretos contendo adição de escória de aciaria, seja por aplicação de ensaios eletroquímicos em meio sólido ou em meio líquido (como no caso da água de poro). Em termos mais gerais, estudos como o de Masuero (2001) avaliaram a durabilidade através de determinações físicas e químicas em concretos contendo essa adição, abordando características gerais do material resultante.

OBJETIVOS

Sendo assim, o objetivo geral desse estudo é avaliar a influência de uma escória de aciaria in natura ou modificada, cujas propriedades permitem sua aplicação como adição parcial do cimento Portland, na corrosão do aço CA-50, comumente empregado em concreto armado. O estudo se baseia na realização de ensaios eletroquímicos e na avaliação microestrutural do aço em meios de águas de poro cujas composições foram determinadas a partir de extrações de pastas de cimentos com adição dessas escórias, comparando tais resultados àqueles obtidos em meios de águas de poro encontradas na literatura para cimentos Portland comuns e compostos.

O estudo está no contexto de um projeto desenvolvido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, em cooperação com a Intercement Brasil e com a Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII), que visa à aplicação de escória de aciaria modificada como adição no cimento Portland. O projeto representa uma importante inovação no conhecimento a respeito da aplicação desse material residual como adição no cimento Portland, que promoverá importantes economias financeiras, materiais e de processos à indústria cimenteira, além de contribuir à proteção ambiental pelo potencial de redução de gases de efeito estufa.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL

1.1.1 Cimento Portland

1.1.1.1 Definições e características gerais

O cimento Portland é o principal componente do concreto, sendo um material de disponibilidade quase universal. Conforme conceituado pela Associação Brasileira de Cimento Portland (2002), o cimento é um pó fino com propriedades aglomerantes, cuja mistura com a água leva ao endurecimento e, depois de endurecido, mesmo novamente em contato com a água, ele não se decompõe. De maneira geral, “[...] o cimento Portland é uma mistura de clínquer e sulfato de cálcio numa relação [aproximada] de 95 % - 5 %” (NONAT, 2014). O principal material usado na sua produção é o clínquer (também chamado “clínquer Portland”), que é uma mistura moída (até obtenção de material com alta finura) e homogeneizada de calcário e argila em uma relação aproximada de 80 % - 20 % (NONAT, 2014). Tal mistura é calcinada a 1450 °C e resulta em um material composto por pelotas (nódulos de 5 - 25 mm de diâmetro), que é bruscamente resfriado na saída do forno e moído até a obtenção de partículas menores que 75 µm (MEHTA; MONTEIRO, 1994; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

O clínquer apresenta uma composição mineralógica específica, baseada em silicatos, ferroaluminatos e aluminatos de cálcio. A Tabela 1.1 apresenta a composição de clínqueres convencionais de cimento Portland.

Tabela 1.1 – Composição mineralógica aproximada de clínqueres convencionais

Constituinte	Notação	Fórmula	% (*)
Silicato tricálcico (alita)	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅ / 3CaO.SiO ₂	60-65
Silicato dicálcico (belita)	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄ / 2CaO.SiO ₂	10-20
Aluminato tricálcico	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆ / 3CaO.Al ₂ O ₃	8-12
Ferroaluminato tetracálcico	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ / 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	8-10

(*) percentual em massa

Fonte: Mehta e Monteiro (1994); alterado de Nonat (2014)

É razoável e esperado que a composição do clínquer não seja exatamente igual em todas as fábricas, considerando-se as diferenças na matéria-prima utilizada por cada uma. Nos casos em que, por exemplo, ocorre ausência de óxido de ferro, obtém-se o chamado “clínquer branco”, no qual não existe a fase C_4AF (NONAT, 2014). Além das fases citadas na Tabela 1.1, nos cimentos, encontram-se comumente óxidos de magnésio e de cálcio, compostos alcalinos (Na e K) e sulfatos (MEHTA; MONTEIRO, 1994). A adição de sulfato de cálcio, em geral designado na literatura como “gipsita”, ao clínquer se dá pela necessidade do controle da “pega” (que se trata do momento imediato do contato entre a água e o cimento e, conforme conceituado por ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003, se define através dos tempos de início de pega e final de pega), que é muito rápida quando se estabelece o contato direto entre clínquer e água. Assim, o “gesso” é conhecido por ser um “retardador de pega” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

Variações nas características do clínquer, por consequência, podem ocasionar mudanças importantes no desempenho do cimento resultante. Girardi (2014) apresenta um levantamento técnico e estatístico da variabilidade de desempenho e características dos cimentos Portland comerciais do período de 1992 a 2012 no Rio Grande do Sul, baseando sua avaliação principalmente em propriedades físicas (análises granulométricas, índices de consistência) e mecânicas (resistência à compressão axial do material endurecido). O autor verifica que ocorrem entre pequenas e médias variações em todos os tipos de cimento, sendo que, apenas no caso dos cimentos pozolânicos, os materiais atingem os requisitos mecânicos de norma para o material endurecido em todas as idades. Essas variações são atribuídas principalmente às características dos materiais primários empregados na fabricação de cada cimento, bem como às variabilidades de processo. Assim, cada componente do cimento deve ser adicionado em proporções específicas, de forma que sejam respeitados os limites legais e os parâmetros de desempenho normalizados. Nesse sentido, o controle do processo de produção e dos materiais utilizados é fundamental na determinação das características do cimento. Tal processo será brevemente abordado nos itens a seguir.

1.1.1.2 Processo de produção e consumo de recursos

Um dos aspectos mais importantes a respeito do cimento é a sua produção. A indústria de cimento representa atualmente uma fonte notória de impactos ambientais oriundos do processo de produção do clínquer e do cimento, sendo utilizada uma grande quantidade de energia e recursos em todas as etapas. De maneira simplificada, a publicação da Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira de Cimento Portland (2012) apresenta as etapas do processo de produção do cimento Portland. Estas consistem, resumidamente, em uma “combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas, sua transformação química em clínquer (...) em um forno a cerca de 1450 °C e posterior moagem e mistura a outros materiais”. Além do calcário e da argila, podem ser aplicados eventuais “aditivos corretivos”, como minério de ferro, areia e bauxita. Mehta e Monteiro (1994) apontam que os materiais de carbonato de cálcio, principalmente pedras calcárias, giz e mármore, são fontes industriais comuns de cálcio, enquanto que as argilas e xistos argilosos são fontes preferidas de sílica.

Conforme a Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira de Cimento Portland (2012), uma vez lavrado, o calcário é britado para armazenamento em silos próprios após sua pré-homogeneização com argila e outros componentes, sendo que tais materiais são dosados em proporções exatas, resultando na chamada “farinha”. Mehta e Monteiro (1994) citam que, para facilitar a formação dos compostos desejados no clínquer, é necessário que a mistura das matérias-primas que compõem a “farinha” esteja muito bem homogeneizada antes do tratamento térmico, o que justifica as complexas operações prévias de britagem, moagem e mistura pelas quais passam os materiais.

A transformação da “farinha” em clínquer é conhecida como “clínquerização”. Conforme Mehta e Monteiro (1994), esse processo, que é realizado em forno rotativo (forno cilíndrico metálico, inclinado e revestido com tijolos refratários), consiste em uma das etapas mais importantes da fabricação por via seca. Ainda segundo os autores e conforme a publicação da Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira de Cimento Portland (2012), a “farinha” é passada em pré-calcinadores, que a aquecerão até 800 °C (temperatura na qual se inicia a descarbonatação do calcário) e, posteriormente, é introduzida pela parte superior no

forno rotativo, seguindo para sua parte inferior, respeitando-se uma taxa controlada pela inclinação e velocidade de rotação do forno. Na parte inferior da zona de calcinação, combustíveis como carvão pulverizado, óleo ou gás combustível são adicionados e, com isso, atingem-se as temperaturas entre 1450 °C e 1550 °C para ocorrência da fusão parcial da “farinha”, das reações de clínquerização e da formação dos compostos do cimento Portland. Assim, os autores apontam que, uma vez preparado, o clínquer é moído juntamente com o gesso e com os demais materiais a serem adicionados na composição do cimento, como escória siderúrgica, cinzas volantes, pozolana e fíler calcário. A ilustração geral do processo está apresentada na Figura 1.

Em termos energéticos, o Brasil possui um parque industrial cimenteiro moderno e eficiente, cujas instalações oferecem baixo consumo energético, com baixo potencial de redução de consumo deste insumo. A publicação da Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira de Cimento Portland (2012) aponta que a energia térmica gerada pelo combustível representa 90 % da energia total consumida pela planta, ao passo que a eletricidade responde por 10 % do total (sendo que essa eletricidade é, na maior parte, utilizada na moagem do clínquer [40 %], na moagem de matérias-primas [25 %] e na operação do forno e do resfriador [20 %]). Praticamente todo o cimento produzido no país é oriundo de processo de via seca, que garante uma diminuição de aproximadamente 50 % no consumo de combustíveis em relação a outros processos existentes (que são por via úmida, via semiúmida e via semisseca).

Mehta e Monteiro (1994) apontam que a maior eficiência energética do processo por via seca em comparação com o processo por via úmida se dá pelo fato de que, neste último, a moagem e a homogeneização da mistura de matérias-primas são executadas em forma de lama contendo 30 - 40 % de água, a qual deve ser evaporada antes da operação de clínquerização, exigindo a aplicação de energia adicional. Atualmente, existem diversas fontes potenciais de combustíveis utilizadas no processo de produção de cimento, sendo que a principal fonte é o coque de petróleo, que representa aproximadamente 75 % do total consumido pelo processo. Porém, outros combustíveis, como o carvão mineral, óleo combustível, resíduos industriais, pneus e biomassa também são utilizados (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2012).

Diversos impactos ambientais estão presentes nas etapas do processo de produção de cimento, iniciando-se pela extração das matérias-primas (calcário e argila), a qual, em geral, implica em impactos concentrados em áreas específicas, como alterações de vegetação e solo, bem como possivelmente em ecossistemas e bacias locais (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2012). Entretanto, o impacto ambiental mais importante está no processo de clínquerização e se trata das emissões de dióxido de carbono (CO_2). Segundo apresentado pela Confederação Nacional da Indústria e Associação Brasileira de Cimento Portland (2012), diversas características e ações adotadas pelo setor cimenteiro no Brasil vêm representando importantes contribuições na redução das emissões de CO_2 do processo. Entre essas se destacam:

- a instalação e manutenção de um moderno e eficiente parque industrial. Conforme já citado, a indústria cimenteira brasileira conta com um parque industrial muito eficiente do ponto de vista energético e de recursos, principalmente devido ao emprego do processo por via seca, resultando em consumo mais baixo de combustíveis e, portanto, menores emissões de CO_2 ;

- fabricação de cimentos com adições: a produção de cimentos com adições (entre elas pozolanas, filer calcário e escórias siderúrgicas) permite a diversificação do uso de matérias-primas e, através da redução da produção de clínquer, promove a redução nas emissões de CO_2 .

Constituindo-se como uma das principais ações realizadas pela indústria de cimento para redução dos impactos ambientais, o uso de adições implica em diferentes características e aplicações do cimento resultante, aspectos que serão abordados a seguir.

1.1.1.3 Adições no cimento Portland: categorias de cimentos compostos e suas características

As adições do cimento, citadas comumente como SCM (do inglês *Supplementary Cementitious Materials* - Materiais Cimentícios Suplementares), além de representarem grande economia de recursos e redução de impactos ambientais (porque, em geral, são materiais residuais oriundos de outros processos industriais), também podem representar melhorias nas propriedades e desempenho do cimento composto. Por exemplo, a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) cita que as escórias de alto forno conferem maior durabilidade e “resistência final” ao compósito cimentício, os materiais pozolânicos podem conferir maior impermeabilidade, e o fíler (também conhecido como “material carbonático”) melhora sua trabalhabilidade. Ludwig e Zhang (2015) ressaltam que as questões relacionadas ao desempenho do cimento com adições são aquelas que representam limitações a uma maior substituição das matérias-primas da produção por esses materiais alternativos e, portanto, devem ser cuidadosamente avaliadas. Em seu estudo, Glasser (1996) apresenta as vantagens existentes no uso de materiais residuais em cimento e cita que, muito embora não sejam tão bem definidos em composição quanto os materiais manufaturados, o uso de técnicas adequadas de caracterização pode permitir uma “compensação” a esse fato, podendo torná-los ótimos materiais cimentícios.

As adições mais comuns do cimento (e que implicam nas classificações dos tipos de cimento definidas pelas normas nacionais e internacionais) são aquelas já citadas anteriormente, e que serão brevemente conceituadas. Inicialmente, abordando-se os materiais pozolânicos, deve-se entender que esse termo engloba uma grande variedade de materiais cimentícios. Considere-se a definição a seguir, apresentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991d).

“Materiais silicosos ou silicoaluminosos que por si só possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentícias” (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991d, p. 3)

Entre os tipos de materiais pozolânicos existentes, a norma NBR 5736/91 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991d) define duas categorias: pozolanas naturais (de origem vulcânica, geralmente ácidas, ou de origem sedimentar) e pozolanas artificiais (que são resultantes de processos industriais ou tratamentos térmicos com atividade pozolânica). Entre as chamadas pozolanas artificiais, existem exemplos potencialmente aplicáveis em cimento, como argilas calcinadas, cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, microssílica, entre outras. As escórias siderúrgicas também são consideradas como materiais pozolânicos e, por se tratarem de objeto desse estudo, serão mais bem abordadas posteriormente.

Conforme a Associação Brasileira de Cimento Portland (2002), os materiais pozolânicos, quando pulverizados muito finamente, passam a apresentar propriedades de aglomerante hidráulico. Porém, para a ocorrência das reações, além de água, os materiais pozolânicos moídos em grãos muito finos devem ser colocados em presença de outro material que reagirá também (caso do clínquer), promovendo sua “ativação”. Assim, é viável a adição de materiais pozolânicos (até determinado limite) em cimentos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002).

O fíler (material carbonático) é também muito usual na indústria de cimento. Conforme a NBR 11578/91 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991e), definem-se materiais carbonáticos como “materiais finamente divididos constituídos em sua maior parte de carbonato de cálcio”. O termo “fíler” é também atribuído a outros tipos de materiais estudados pela literatura, como no caso do fíler silicoso, que é essencialmente composto de quartzo (SiO_2) e aplicado em estudos de efeitos promovidos pela superfície específica do material na hidratação do cimento (BERODIER; SCRIVENER, 2015).

A Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) cita que o uso de fíler calcário serve para aumentar a trabalhabilidade dos concretos e argamassas,

porque os grãos moídos têm dimensões adequadas para se alojar entre os grãos dos demais componentes do cimento, funcionando, de certa forma, como um “lubrificante”. Dessa forma, assim como no caso dos materiais pozolânicos, é viável o uso de quantidades específicas de calcário no cimento.

Considerando-se as adições aplicáveis em cimentos, bem como suas vantagens e características, existe uma classificação convencionalmente adotada para os cimentos, levando-se em conta a natureza e quantidade das mesmas na composição, a qual é apresentada na Tabela 1.2 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991a; 1991b; 1991c; 1991d; 1991e; 1992; 1993; 1994; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, 2002; GIRARDI, 2014).

O Cimento Portland Comum (Tipo I), que é normalizado nas classes de desempenho de 25 MPa, 32 MPa e 40 MPa, não é mais comercializado no mercado brasileiro, sendo que, dos tipos comercializados atualmente, o Cimento Portland Tipo V (Alta Resistência Inicial, CP V-ARI) é o mais semelhante ao CP I. Ainda, qualquer um dos tipos de cimento normalizados pode ser dotado, conforme a necessidade, de certa característica físico-química que o caracteriza especialmente conforme a normalização nacional (caso dos cimentos com Resistência a Ataque por Sulfatos – RS e de Baixo Calor de Hidratação – BC).

Os desempenhos de cimentos puros e compostos diferem em vários aspectos. As principais diferenças ocorrem na hidratação e se refletem diretamente no desempenho mecânico. Na hidratação do cimento, geram-se produtos que levam o material a desenvolver suas características de pega e endurecimento. Conforme Kirchheim (2008), as propriedades do clínquer são afetadas pela quantidade e composição de suas fases, sendo que o conhecimento da hidratação de uma fase pura e da interação entre as fases permite a interpretação das reações de hidratação do cimento Portland em diversas condições. Ainda conforme o autor, o calor total gerado pela hidratação pode fornecer uma resposta macroscópica da evolução das reações químicas envolvidas no mecanismo, sendo que o calor total gerado pelo cimento equivale à soma dos calores gerados nas fases individuais do mecanismo.

Tabela 1.2 – Tipos de cimentos Portland

Tipo de cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma brasileira
		(*) Clínquer + gesso	Escória de alto forno (sigla E)	Material pozolânico (sigla Z)	Fíler (sigla F)	
Comum	CP I	100	-			NBR 5732/91
	CP I-S	99 - 95	1 - 5			
Composto	CP II-E	94 - 56	6 - 34	-	0 - 10	NBR 11578/91
	CP II-Z	94 - 76	-	6 - 14	0 - 10	
	CP II-F	94 - 90	-	-	6 - 10	
Alto forno	CP III	65 - 25	35 - 70	-	0 - 5	NBR 5735/91
Pozolânico	CP IV	85 - 45	-	15 - 50	0 - 5	NBR 5736/91
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	100 - 95	-	-	0 - 5	NBR 5733/91
Resistente aos Sulfatos	RS	Qualquer tipo (**)				NBR 5737/92
Baixo Calor de Hidratação	BC	Qualquer tipo (***)				NBR 13116/94
Branco Estrutural	CPB-25	100 - 75	-	-	0 - 25	NBR 12989/93
	CPB-32					
	CPB-40					
Branco Não Estrutural	CPB	74 - 50	-	-	26 - 50	

(*) Para o caso dos cimentos “Branco Estrutural” e “Branco Não Estrutural”, considere-se “clínquer branco”.

(**) Deve obedecer a uma das condições: C_3A do clínquer máximo de 8 %; máxima adição de 5 % de fíler; 60 - 70 % de escória de alto forno em CP III; 25 - 40 % de pozolana em CP IV.

(***) A geração de calor deve ser até 260 J g^{-1} aos três dias de hidratação e 300 J g^{-1} aos sete dias de hidratação.

Fonte: alterado de Associação Brasileira de Normas Técnicas (1991a, 1991b, 1991c, 1991d, 1991e, 1992, 1993, 1994), Associação Brasileira de Cimento Portland (2002) e Girardi (2014)

Das fases mineralógicas do cimento, o C_3A (aluminato tricálcico) é a mais reativa, sendo a responsável por maior geração de calor e apresentando grande influência na trabalhabilidade da matriz cimentícia, devido ao alto consumo de água durante a hidratação (KIRCHHEIM, 2008).

Quarcioni (2008) cita que o mecanismo de hidratação do cimento Portland pode ser dividido, de maneira didática, em cinco etapas: estágio inicial (I), período de indução (II), período de aceleração (III), período de desaceleração (IV) e estágio final (V), sendo possível visualizar tais etapas em um perfil de calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Etapas da hidratação do cimento Portland conforme uma curva de fluxo de calor, bem como os eventos em cada etapa

Fonte: adaptado de Carvalho (2002)

Conforme já apresentado, existe uma relação clara entre o desenvolvimento da resistência à compressão do cimento e o calor de hidratação gerado. Tal relação se dá diretamente devido à formação de produtos hidratados como etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ou $6CaO.Al_2O_3.3SO_4.32H_2O$), sulfato de cálcio hidratado (C-S-H ou $3CaO.2SiO_2.3H_2O$), cal hidratada (C-H ou $Ca(OH)_2$) e monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_4A\bar{S}H_{18}$ ou $4CaO.Al_2O_3.SO_4.18H_2O$). Tais produtos interferem diretamente nas características de pega e endurecimento do compósito cimentício.

As fases cimentícias, por si só, possuem comportamentos distintos e particulares quanto à geração de calor e desenvolvimento de resistência. Para o caso deste último aspecto, considerar a ilustração apresentada na Figura 3 (MEHTA; MONTEIRO, 2008). A presença de maiores ou menores quantidades desses componentes no cimento permite a obtenção de desempenhos diferentes no endurecimento e, portanto, são fundamentais na sua classificação e determinação da sua aplicação conforme a normalização vigente.

Figura 3 – Desenvolvimento de resistência à compressão das quatro principais fases cimentícias

Fonte: Mehta e Monteiro (2008)

1.1.2 Escórias siderúrgicas como adições no cimento Portland

1.1.2.1 Escória de alto forno

Conforme já citado, a escória de alto forno é um dos materiais mais utilizados pela indústria de cimento. Trata-se de um subproduto da manufatura de ferro gusa no alto forno das indústrias siderúrgicas, sendo potencialmente hidráulica e aplicável em composição com cimento Portland. Em tempos anteriores, a escória de alto forno era considerada um material sem valor nem aplicação, até que se descobriu sua elevada capacidade hidráulica e o desenvolvimento de características muito semelhantes às do clínquer. Tal descoberta permitiu sua adição, em determinadas proporções, à moagem de clínquer com gesso, de modo a resultar em um tipo de cimento com propriedades adequadas para aplicações específicas. Existe ainda a

possibilidade de utilização de escória de alto forno em geopolímeros, que consiste em uma classe de ligantes cimentícios com bom viés ambiental (Longhi, 2015), o que torna sua valorização ainda maior.

Segundo Nonat (2014), para que se chame o material de “potencialmente hidráulico”, este deve ser constituído, ao menos, “[...] pelos mesmos óxidos do clínquer, CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , [...] que levem à formação dos mesmos hidratos”. Entretanto, mesmo que a composição seja muito semelhante à do clínquer, o autor aponta que, para que ocorra sua reação, é necessário que haja uma alteração no meio, considerando-se que sua solubilidade em água é muito inferior à dos componentes do clínquer. Reschke (2003) aponta que as escórias finamente moídas e em contato com a água são capazes de endurecer, porém o desenvolvimento da reação é lento.

Conforme John, Cincotto e Silva (2003), no processo siderúrgico, a escória sai do alto forno a uma temperatura entre 1350 - 1500 °C como um líquido viscoso. Se resfriada lentamente, os autores apontam que ocorre a perda de energia para a atmosfera e a formação de fases cristalinas como mervinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$), melilita [$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_7$], C_2S e outras. Nessa condição cristalina, a escória não possui capacidade aglomerante, sendo aplicável apenas como agregado em concretos. Já em caso de resfriamento brusco, forma-se um material predominantemente vítreo, considerando que não houve tempo hábil para organização cristalina adequada. Tal escória vítrea é termodinamicamente menos estável que a cristalina, apresentando maior nível de energia e, conseqüentemente, maior reatividade (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Considerando-se este aspecto, a indústria produz escórias vítreas através de dois métodos principais (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003): granulação, no qual a escória, ainda líquida e em queda livre, é interceptada por um jato de água fria à pressão de 0,6 MPa, o que leva ao resfriamento brusco e formação de um material granular com teores de vidro acima de 90 %, muito frequentemente acima de 97 %; e peletização (ou pelletização), no qual a escória cai sobre um cilindro giratório refrigerado por jatos de água fria que a arremessa em grãos para o ar. Os grãos maiores são parcialmente cristalinos e os grãos menores possuem maiores propriedades aglomerantes devido à maior composição vítrea. John, Cincotto e Silva (2003) apresentaram uma tabela com as faixas aproximadas de composição de escórias de alto forno e em comparação com o cimento Portland (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 – Composição típica de escórias de alto forno e cimento Portland

Constituinte	Escória ácida (%)	Escória básica (%)	Cimento Portland (%)
CaO	40 – 45	24 – 39	66
SiO ₂	30 – 35	38 – 55	22
Al ₂ O ₃	11 – 18	8 – 19	5
MgO	2,5 – 9	1,5 – 9	-
Fe ₂ O ₃	0 – 2	0,4 – 2,5	3
FeO	0 – 2	0,2 – 1,5	-
S	0,5 – 1,5	0,03 – 0,2	-
CaO/SiO ₂	1,05 a 1,28	0,44 a 0,87	~ 3

Fonte: John, Cincotto e Silva (2003)

As escórias básicas são as mais pesquisadas para aplicações cimentícias, já que podem desenvolver resistência lentamente depois de moídas e misturadas com água. Tal processo se deve à deposição, na hidratação, de uma camada pouco permeável de escória na superfície do compósito cimentício, que só é quebrada quando o meio está em pH acima de 12,4 e que retarda o desenvolvimento dos produtos de hidratação e endurecimento (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Em geral, com escória de alto forno, é necessário o uso de ativadores cujas principais funções são elevar o pH do meio para acima de 12 através da sua dissolução rápida e acelerar a precipitação de produtos hidratados (LONGHI, 2015). O ativador mais comum e aplicado é o cimento Portland (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Entre os fatores que influenciam diretamente a reatividade das escórias de alto forno, John, Cincotto e Silva (2003) apontam a solubilidade (função da composição química, finura e teor de fase vítrea), pH da solução e temperatura (externos à natureza do material). Uma característica particularmente importante é a composição química, uma vez que a presença ou ausência de determinados cátions na composição pode promover importantes alterações na hidratação e no desempenho do compósito cimentício com escória de alto forno. Por exemplo, os autores apresentam que, conforme a teoria de vidros de Zachariasen, estes são formados principalmente por cadeias aleatórias de átomos de Si conectados por ligações covalentes a quatro átomos de oxigênio (SiO₄), resultando em um tetraedro. Cátions como Ca²⁺ (muito comum nas escórias de alto forno e conhecidos também como “modificadores de cadeia”) interrompem essas cadeias e aumentam a

solubilidade dos vidros (menor teor de SiO_4 , maior a solubilidade, segundo os mesmos autores). Assim, exercendo esse impacto na fase vítrea de uma escória de alto forno, o cálcio pode promover maior solubilidade do material na sua aplicação.

Diversas vantagens são conseguidas ao concreto com a adição da escória de alto forno ao cimento Portland, estando entre elas a redução no calor de hidratação, a redução da distribuição de poros do concreto (reduz a quantidade de poros de 0,05 mm de diâmetro e aumenta a quantidade de poros de 0,01 mm, devido à maior formação de C-S-H) e controle da reação álcali-agregado (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Alguns efeitos adversos, entretanto, são registrados pelos autores, como o aumento de porosidade do material na cura térmica.

Hiltunen e Hiltunen (2004) apontam que as principais aplicações das escórias de alto forno estão relacionadas à indústria de cimento e a finalidades de pavimentação, sendo mais predominantes no primeiro caso.

1.1.2.2 Escória de aciaria

As escórias de aciaria são aquelas oriundas da produção e refino de aço que ocorre na aciaria das siderúrgicas. Gumieri (2002) apontou que no Brasil, em 2002, para cada tonelada de aço produzido nas siderúrgicas integradas era gerado cerca de 400 - 500 kg de escórias, sendo entre 300 - 350 kg de escória de alto forno e entre 100 - 150 kg de escória de aciaria. Ainda conforme o autor, da quantidade total de escória de aciaria gerada no país, aproximadamente 44 % é aplicado em bases rodoviárias e lastros ferroviários, e 56 % constitui um passivo ambiental para as siderúrgicas (sendo estocada nos pátios).

Gumieri (2002) e Chotoli (2006) apresentam que a produção de aço se dá principalmente através dos processos citados a seguir:

- através do gusa líquido em conversores a oxigênio (aciaria LD, *Linz-Donawitz*, também conhecido como BOF, *Basic Oxygen Furnace*);
- através da fusão de uma carga de sucata em fornos elétricos a arco (aciaria elétrica, também citada como EAF, *electric arc furnace*).

Chotoli (2006) apresenta, ainda, a existência de um terceiro tipo, que ocorre em forno Siemens-Martin OH (*Open Heart*), porém que está em desuso no mundo.

O processo de refino de aço em conversor a oxigênio se baseia na redução dos teores de carbono do ferro gusa de 4 % para aproximadamente 0,1 % através

da oxidação de elementos que compõem a escória ou pela liberação como gases (CHOTOLI, 2006). Nesse processo, a sucata e o gusa líquido (entre 1300 – 1450 °C) são adicionados ao conversor e este é posicionado verticalmente para posterior introdução da lança e injeção de O₂ (“sopro”) em alta velocidade. Ainda conforme o autor, após o refino do metal, adiciona-se cal para atuar como agente de refino juntamente com o O₂. Trata-se de um processo de rápida transformação do gusa em aço (até 600 toneladas por hora e vazamentos podendo ocorrer a cada 30 minutos) e que leva a uma economia considerável de combustível (GUMIERI, 2002). Chotoli (2006) cita que, durante o “sopro”, oxida-se preferencialmente C, Mn e Si em seu início, libera-se CO, e ocorre combinação de FeO, MnO e SiO₂ com a cal para formar a escória parcialmente líquida (parte do SiO₂ forma uma camada insolúvel de silicatos de cálcio, como C₃S e C₂S, além de CaO livre).

Ainda segundo Chotoli (2006), as escórias de aciaria sofrem influência do tipo de resfriamento. Quando resfriadas lentamente, se tornam inertes devido à formação dos óxidos específicos, e, ao serem resfriadas rapidamente, apresentam caráter vítreo, com granulometria menor. De maneira geral, as Tabelas 1.4 e 1.5 apresentam, conforme o autor, a composição química e mineralógica convencional de escórias de aciaria a oxigênio.

Tabela 1.4 – Composição química típica de escórias de aciaria

Processo	Convertedor a oxigênio (BOF)
Tipo de escória	Oxidante
Ferro total (Fe_T)	14,0 - 26,0 %
Fe²⁺	8,4 - 15,6 %
CaO	40,0 - 50,0 %
CaO livre	0,0 - 7,0 %
SiO₂	9,0 - 16,0 %
MgO	1,0 - 9,6 %
MnO	3,0 - 8,0 %
P₂O₅	0,0 - 5,0 %

Fonte: adaptado de Machado (2000 apud CHOTOLI, 2006)

Tabela 1.5 – Composição mineralógica típica de escórias de aciaria

Fase mineral	Fórmula
Silicato dicálcico (larnita)	$\beta\text{-C}_2\text{S}$ ou $\beta\text{-2CaO.SiO}_2$
Silicato tricálcico	C_3S ou 3CaO.SiO_2
Silicato de magnésio	$\beta\text{-M}_2\text{S}$ ou $\beta\text{-2MgO.SiO}_2$
Ferrita dicálcica / srebrodolskita	C_2F ou $2\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$
Mervinita	C_3MS_2 ou 3CaO.MgO.2SiO_2
Diopsídio	CMS_2 ou CaO.MgO.2SiO_2
Brownmillerita	C_4AF ou $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$
Bredigita	$\alpha\text{-C}_2\text{S}$ ou $\alpha\text{-2CaO.SiO}_2$
Gehlenita	C_2AS ou $2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$
Óxidos de alumínio e magnésio	$\text{MgO.Al}_2\text{O}_3$
Óxido de ferro II, wüstita	FeO
Magnetita	$\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$
Óxido de ferro III, hematita	Fe_2O_3
Óxido de magnésio, periclásio	MgO
Óxido de cálcio	CaO

Fonte: adaptado de Machado (2000 apud CHOTOLI, 2006)

Para a aplicação das escórias de aciaria, é importante realizar a avaliação da sua reatividade em diferentes meios, bem como avaliar potenciais modificações para bons desempenhos químicos, mecânicos e físicos em cimentos, de forma que suas características atendam adequadamente aos pré-requisitos normalizados nesses aspectos. Entre essas modificações, encontram-se métodos químicos, pirometalúrgicos e físicos, representando diferentes impactos no desempenho do material quando aplicado em cimento. Os processos pirometalúrgicos, abordados frequentemente na literatura (ALANYALI et al, 2009; GAUTIER et al, 2013; CHOTOLI et al, 2015 [a]; [b]), são aqueles nos quais se empregam grandes quantidades de calor (elevadas temperaturas) para a obtenção e refino de metais em geral e, no caso da modificação de escórias, apresentam pouca ou nenhuma emissão de CO_2 (não se encontram trabalhos abordando tal aspecto, uma vez que é pouco usual nesse processo), o que também representa vantagem nesse sentido.

Alanyali et al (2009) modificaram uma escória de aciaria para adição ao clínquer na fabricação de cimento. Os autores realizaram uma separação magnética na escória obtida, devido à presença do ferro metálico no material, e analisaram as frações não magnética e magnética através de caracterização química (por fluorescência de raios X, FRX), mineralógica (por difração de raios X, DRX, e microscopia eletrônica de varredura, MEV, juntamente com espectrometria de raios X por dispersão de energia ou *energy dispersive X-ray spectrometry*, EDS) e ensaios físicos e mecânicos em concreto (resistência à compressão, expansibilidade, superfície específica Blaine e tempos de pega). Também se avaliou a influência das diferentes frações granulométricas no desempenho de tais concretos. Verificou-se que a adição entre 20 – 30 % em massa dessa escória de aciaria após separação magnética levou a composições que atenderam a pré-requisitos de cimentos de graus 325 e 425 conforme a norma chinesa GB/T 13590/92, intitulada *Steel and iron slag cement* (Cimento de escória de ferro e de aciaria), que já é obsoleta e foi substituída pela norma GB/T 13590/06, intitulada *Portland steel slag cement* (Cimento Portland de escória de aciaria). Conforme apresenta Chotoli (2006) a respeito desta norma, o cimento pode ser classificado em três tipos principais: Grau 275, Grau 325 e Grau 425. No caso, todos apresentam composição química e propriedades físicas semelhantes, sendo que a diferença entre eles se dá na resistência à compressão e na expansibilidade por agulhas de Le Chatelier (conforme Tabela 1.6). Dessa forma, pode-se entender que, uma vez afirmando que os teores de adição aplicados pelos autores foram entre 20 – 30 % em massa, essa faixa encontra-se dentro do limite da norma para todos os tipos e, com isso, os autores atingiram resistências à compressão e expansões dentro dos limites para os tipos de cimento de melhor desempenho preconizados pela norma chinesa.

Nesse contexto, Alanyali et al (2009) constataram que a resistência diminuiu conforme aumentou o teor de escória no cimento, além de ocorrer um retardamento nos tempos de pega inicial e final dos mesmos. A caracterização química da escória indicou pouca variação entre as frações granulométricas analisadas, sendo uma escória rica em Fe (acima de 15 %, na forma de Fe_2O_3). Além disso, foi verificado que ainda havia a presença de fração magnética mesmo após separação. A caracterização mineralógica apontou a presença de óxidos de cálcio, silício, magnésio, ferro e associações entre os mesmos, e na fração não magnética também havia titânio.

Tabela 1.6 – Especificações dos tipos de cimento conforme a norma GB/T 13590/06

Parâmetros			Tipo de cimento (norma chinesa)		
			275	325	425
Composição da mistura	Clínquer		-		
	Escória de alto forno + escória de aciaria (OH ou LD), %		≤ 60		
	Escória de aciaria (OH ou LD), %		≤ 30		
Clínquer	Cloreto de magnésio (MgCl_2), %		≤ 5		
	Óxido de cálcio (CaO) livre, %		≤ 3		
	Finura		$\leq$ malha 525 (menor que $25\ \mu\text{m}$)		
Cimento	Anidrido sulfúrico (SO_3), %		≤ 4		
	Área específica, $\text{cm}^2\ \text{g}^{-1}$		≥ 3500		
	Finura do cimento em malha 0,080 mm		≤ 8		
	Início de pega (h)		≤ 1		
	Fim de pega (h)		≤ 12		
	Resistência à compressão, MPa	7 dias	13,0	15,0	21,0
		28 dias	27,5	32,5	42,5
	Expansibilidade, mm	7 dias	2,5	3,0	4,0
		28 dias	5,0	5,5	6,5

Fonte: Chotoli (2006)

Belhadj, Diliberto e Lecomte (2012) apresentaram um estudo no qual se analisou a “ativação” de escórias de aciaria a oxigênio. O termo “ativação” remete à alteração necessária no meio para que a escória apresente reação com a água, sendo possível utilizar diferentes tipos de ativadores para acelerar a formação dos produtos de hidratação. Foram tratadas amostras com diferentes teores de CaO livre e diferentes idades, sendo que se determinou sua composição química por FRX, mineralogia por DRX acoplada com EDS, e também foram avaliadas as distribuições granulométricas. Ainda, foram realizadas análises térmicas (termogravimetria, TG, e análise térmica diferencial, DTA) e ensaios de via úmida (determinação de CaO livre, dissolução seletiva de fases cimentícias e determinação de Fe^{2+}) nessas escórias.

Foram feitos, então, testes em concretos e caracterizações químicas dos produtos de hidratação nas amostras com alguns materiais para ativação (CaCl_2 , NaCl , Na_2SiO_3 e outros). As escórias apresentaram composições químicas aproximadamente semelhantes, tendo alto teor de Fe_2O_3 (entre 28 – 32 %), apontado pelos autores como um dos mais importantes a serem avaliados para suas aplicações. Mineralogicamente, as idades apontaram diferenças na quantidade de produtos de hidratação (como CaCO_3 , oriundo da carbonatação do Ca(OH)_2 , e a própria quantidade de Ca(OH)_2 , oriunda de reação entre CaO e H_2O). Os teores de CaO livre, conforme esperado, se apresentaram elevados (entre 6 - 11%). Além disso, constatou-se uma pequena diferença nos teores de C_2S . A análise das misturas com ativadores levou à conclusão de que CaCl_2 é o mais adequado, levando o corpo de prova a boas resistências e aceleração na hidratação.

Duda (1989) também abordou a questão da ativação das escórias de aciaria a oxigênio, avaliando tais escórias nas reações com água e NaOH (um dos ativadores químicos mais comuns) através de DRX, MEV e análises térmicas. O desempenho mecânico foi avaliado juntamente com escória de alto forno e cimento Portland em argamassas. A principal constatação do autor é que o NaOH alterou consideravelmente a natureza e a quantidade dos produtos de hidratação, levando a uma aceleração na hidratação (ativação) da escória. As técnicas permitiram também apresentar uma discussão a respeito das diferenças nos teores de produtos hidratados entre as mesmas e de teores de outros elementos nas fases específicas. Assim, o autor defendeu que, mesmo com o alto teor de CaO livre do material, sua aplicação cimentícia é possível e viável.

O estudo de Gautier et al (2013) abordou um método pirometalúrgico de modificação de escória de aciaria, apresentando uma análise de previsão de composição mineralógica do material a partir do método de resfriamento aplicado. Diferem-se, portanto, as composições e desempenhos de escórias resfriadas lentamente e rapidamente. De maneira geral, os autores indicaram que a presença de C_2S é predominante em todas as escórias resultantes de resfriamentos rápidos ou lentos, sendo que a fase C_2F é mais variável entre elas. Uma importante diferença constatada é que os distintos métodos de resfriamento levaram a diversos tamanhos de grãos dos materiais. No caso, o resfriamento mais rápido resultou em uma microestrutura de grãos muito pequenos, com menor tempo de formação, enquanto que o resfriamento mais lento formou grãos mais definidos. Deve-se

lembrar de que o tamanho de grãos é um importante aspecto a ser considerado na reatividade do cimento, sendo que um material com menores grãos representará maior reatividade hidráulica (MEHTA; MONTEIRO, 1994). O resfriamento lento também resultou em menores teores de CaO livre, visto que houve mais tempo para interação da CaO e formação de fases hidratadas (GAUTIER et al, 2013). Ainda conforme os autores, constatou-se a presença de fósforo nas fases cimentícias, que se deu em variáveis teores nessas fases.

Chotoli e colaboradores (2015a; 2015b) apresentaram estudos de caracterização de cimentos com escórias de aciaria modificadas por processo pirometalúrgico. Na parte 1 (CHOTOLI et al, 2015a), foram realizadas análises químicas e mineralógicas desses materiais, ao passo que, na parte 2 (CHOTOLI et al, 2015b), foi realizada uma caracterização mecânica e uma avaliação da hidratação. Conforme os autores, em estudos recentes de modificação de escórias de aciaria constatou-se que a modificação pirometalúrgica resultou em amostras com elevado teor de fases cristalinas, entre as quais constam diversas fases comuns dessas escórias, como brownmillerita (C_4AF), larnita (C_2S), fase RO (que é uma solução sólida de CaO, MgO, FeO e MnO e que se apresentou em teores menores que na amostra inicial) e CaO livre. Através de técnicas consagradas, como FRX, DRX e MEV, bem como através de cálculos de diferentes módulos envolvendo os componentes do material (como as relações CaO/SiO_2 , Al_2O_3/SiO_2 e $[CaO+MgO]/SiO_2$), os autores demonstraram que existe um bom potencial hidráulico nas escórias modificadas mesmo com as elevadas quantidades de fases cristalinas, resultado do processo pirometalúrgico realizado. Complementarmente, na parte dois do estudo (CHOTOLI et al, 2015b), os autores demonstraram os bons comportamentos mecânicos de cimentos com adição dessas escórias de aciaria (25 % em massa) através de ensaios de expansibilidade e resistência à compressão. Apresentaram-se ganhos superiores de resistência em comparação com os valores normalizados (conforme a norma NBR 11578/91), bem como as expansões pelos métodos de agulha de Le Chatelier e da autoclave se apresentaram muito abaixo dos limites normalizados (para a agulha de Le Chatelier, o limite é de 5 mm de expansão conforme a norma NBR 11578/91, enquanto que o limite pelo método da autoclave é de 0,8 % conforme a norma ASTM C151/09).

Masuero (2001) avaliou a estabilização de escórias de aciaria elétrica para substituição parcial em cimento Portland, de forma que se garantisse bom

desempenho mecânico e de durabilidade. O autor avaliou um método de resfriamento brusco após tratamento térmico de escória de aciaria e, então, avaliou a substituição parcial desse material em cimento através de ensaios normalizados para argamassas contendo os cimentos em questão. O resfriamento rápido permitiu a alteração da estrutura predominantemente cristalina da escória para uma estrutura predominantemente amorfa, o que resultou em aumento de reatividade. Verificou-se, também, uma redução considerável do teor de CaO livre, além da ausência de MgO livre como periclásio, o que garantiu a estabilidade dos corpos de prova, sem expansão. As argamassas apresentaram maior trabalhabilidade com a adição de escória, reduzindo o consumo de água para uma consistência ideal. Em termos mecânicos, as argamassas não apresentaram grandes diferenças de desempenho com a adição de escória, porém diferenças são observadas em termos dos ensaios considerados para avaliação de durabilidade, conforme o autor. No caso, a absorção de água por imersão apresentou melhores resultados com a adição de escória, o que permitiu verificar a consolidação de um material menos poroso e, portanto, menos suscetível à absorção de agentes agressivos por fluidos. Houve, em contrapartida, um aumento na frente de carbonatação, constatada pelo ensaio normalizado, para maiores teores de escória adicionada, enquanto a resistência ao ataque por íons cloreto não se mostrou muito diferente.

Outras aplicações para escórias de aciaria também são encontradas na literatura. Como exemplo, cita-se um caso no qual se avalia a aplicação de escória de aciaria como agregado em concreto. Patel (2006) cita que os agregados constituem grande parte dos concretos e o potencial uso de escória de aciaria como agregado pode representar importantes benefícios ambientais. O autor desenvolveu uma discussão e levantamento sobre as escórias de aciaria (características químicas e mineralógicas) e, então, fundamentou seu estudo essencialmente em análises mecânicas dos concretos, como resistência à compressão, módulo de ruptura e ciclos envolvendo aquecimento e resfriamento (realizou-se, também, uma avaliação da expansão dos corpos de prova). Entre suas conclusões, o autor citou que, em termos de durabilidade e desempenho mecânico, a escória não afeta negativamente o concreto, podendo substituir entre 50 – 75 % da quantidade de outros agregados.

Chotoli (2006) relatou, ainda, a existência de estudos que apontam para aplicações em produção de fertilizantes agrícolas termofosfatados, aplicações em

estabilização e tratamento de solos (que envolvem principalmente tratamento de áreas contaminadas), como material reciclável nas siderúrgicas, em construção de lastros de ferrovias, entre outras. Entretanto, o autor destaca que, para as citadas aplicações, devem-se tomar certos cuidados quanto às propriedades químicas e mecânicas das escórias de aciaria, especialmente quanto ao seu alto potencial expansivo, que pode inviabilizar certas aplicações, bem como os teores elevados de metais pesados em sua composição.

1.1.3 Aços de construção civil

Os aços são comumente aplicados para finalidade de concreto armado na construção civil. A boa resistência à compressão do concreto é aliada à resistência à tração do aço nas estruturas convencionais de concreto armado que envolvem aços carbono, e essa correlação entre as propriedades leva a um material de ótimo desempenho para estruturas. Os exemplos mais comuns de aços de construção civil encontrados comercialmente são CA-25, CA-50 e CA-60. A norma ABNT NBR 7480/2007 (Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado - Especificação) determina requisitos para armaduras de concreto armado, sendo que, no caso dos aços CA-50, estes são produzidos conforme as especificações dessa norma, em geral nas bitolas de 6,3 mm até 40 mm. A NBR 7480 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007) determina requisitos geométricos, de massa, comprimento, de propriedades mecânicas de dobramento e de tração de barras nervuradas (CA-50), fios (CA-60) e barras lisas (CA-25).

No caso particular das barras CA-50, a norma determina que estas devem ser nervuradas, sendo que os eixos das nervuras transversais devem formar ângulo de 45° a 75° com a direção do eixo da barra. Devem ter, no mínimo, duas nervuras longitudinais, contínuas e opostas diametralmente, de forma a evitar giro dentro do concreto (conforme ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007). Ainda de acordo com a norma, o espaçamento entre as nervuras deve ser de 50 – 80 % do diâmetro nominal da barra.

A Figura 4 representa esquematicamente os requisitos geométricos da norma para o material.

Figura 4 – Requisitos geométricos da barra CA-50

Fonte: NBR 7480 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2007)

A norma NBR 7480 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2007) determina, ainda:

- que o material deve estar isento de defeitos de corrosão, manchas e fissuras;
- que a massa real das barras deve ser igual à massa linear nominal;
- tolerância de $\pm 1\%$ na definição do comprimento;
- não deve ocorrer ruptura ou fissuração quando dobrado a 180° .

A Tabela 1.7 apresenta os pré-requisitos do ensaio de tração que devem ser atendidos para as barras CA-50. Para avaliação dessa tabela, considerar “ f_y ” como resistência ao escoamento (em MPa), “ f_{st} ” como limite de resistência (em MPa), “ A ” como alongamento após ruptura em 10Φ (%), “ A_{gt} ” como alongamento total na força máxima (%), “ D_{180} ” como diâmetro do pino para dobramento a 180° (em mm) e “ η ” como coeficiente de conformação superficial mínimo.

Tabela 1.7 – Requisitos de ensaio de tração para a barra de aço CA-50

Tipo	Valores mínimos de tração				D_{180} (mm)		Aderência	
	f_y (MPa)	f_{st} (MPa)	A (%)	A_{gt} (%)			H	
					$\Phi < 20$	$\Phi \geq 20$	$\Phi > 10$	$\Phi \geq 10$
CA-50	500	$1,08 \cdot f_y$	8	5	3Φ	6Φ	1,0	1,5

Fonte: NBR 7480 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2007)

A composição química dos aços CA-50 comumente encontrados baseia-se essencialmente em ferro (Fe), carbono (C), manganês (Mn), fósforo (P) e enxofre (S). A tabela 1.8 apresenta um exemplo de composição de um aço CA-50 convencional, extraída do estudo de Mennucci et al (2009).

Tabela 1.8 – Exemplo de composição química de aço CA-50

Elemento	%
Ferro	98,77
Carbono	0,26
Manganês	0,91
Fósforo	0,03
Enxofre	0,026

Fonte: Mennucci et al (2009)

1.1.4 Durabilidade de concreto armado

De maneira geral e simplificada, Banduk (1999 apud MENNUCCI, 2006) apresenta que concreto se trata de uma mistura “íntima” de aglomerante hidráulico (sendo o mais comum o cimento Portland), agregado miúdo (areia, de granulometria semelhante à de rio), agregado graúdo (brita) e água, sendo todos esses componentes adicionados em proporções adequadas e previamente definidas. Ainda segundo o autor, a pasta (constituída essencialmente de cimento e água) se trata da parte ativa do concreto, que envolve as barras de aço e agregados, além de ser uma responsável (entre outros fatores) pelo acabamento das superfícies concretadas.

Os agregados graúdos e miúdos entram na formulação do concreto com vistas a reduzir custos finais e variações de volume provocadas pela reação da pasta de cimento e da perda ou ganho de água (BANDUK, 1999 apud MENNUCCI, 2006). Além disso, no caso dos agregados graúdos, ainda se visa aumentar a resistência à abrasão do concreto, reduzir a retração e aumentar sua resistência a esforços mecânicos.

Araújo (2014) cita a possibilidade do uso de aditivos químicos e aditivos minerais na formulação do concreto. Estes, em geral, são adicionados ao cimento Portland, e suas aplicações melhoram propriedades específicas do concreto fresco e

endurecido. Como exemplos de aditivos químicos, citam-se os retardadores ou aceleradores de pega, superplastificantes e outros, enquanto que, como aditivos minerais, o autor cita as escórias, pozolanas e fíler.

O tipo mais comum de concreto aplicado na construção civil é o concreto armado, que envolve a inclusão de aço na sua estrutura (armadura). Tal armadura possibilita um considerável aumento na resistência, visto que o concreto, por si só, apresenta boa resistência à compressão, porém baixa resistência à tração que, em geral, corresponde a apenas 10 % da resistência à compressão (MENNUCCI, 2006; ARAÚJO, 2014). O concreto armado apresenta diversas vantagens sobre outros materiais estruturais (ARAÚJO, 2014). Por exemplo, representa economia, facilidade de execução de diversas formas, boa resistência a agentes atmosféricos e desgaste mecânico. Outro aspecto importante citado pelo autor é que o concreto e o aço apresentam aderência elevada, o que leva a deformações potenciais praticamente iguais nos dois componentes. Além disso, o concreto oferece importante proteção física e química contra a corrosão da armadura.

Entretanto, nas últimas décadas, tem-se constatado uma crescente quantidade de problemas associados à degradação de concreto e à corrosão da armadura, que vêm atingindo as estruturas em geral. Isso levou, ao longo dos anos, a um aumento no interesse em estudos sobre durabilidade e vida útil do concreto, uma vez que se passou a conhecer e aceitar que esse é um fator essencial a ser considerado em projetos estruturais (DAL MOLIN et al, 2016). As exigências e normas a respeito de durabilidade estão se tornando cada vez mais rígidas nas fases de projeto e execução (ARAÚJO, 2014). Conforme abordado por Brandão (2008), a maior parte dos problemas de degradação que atingem as estruturas de concreto em geral estão relacionadas à execução da obra, seguindo-se de fatores relacionados ao projeto e utilização inadequada de recursos. Ainda, os materiais aplicados na obra, bem como a interação do material com o ambiente externo, também são apontados pelo autor como importantes razões dos problemas de durabilidade. Ele acredita que o aumento da “esbeltez” dos elementos estruturais ao longo do tempo levou ao surgimento de problemas relacionados à durabilidade das estruturas e comprometimento da qualidade, uma vez que, em tempos passados, aplicavam-se materiais de menor resistência, porém em seções transversais mais robustas, bem como se realizava um adequado cobrimento da armadura.

Medeiros, Andrade e Helene (2011) apontam que o conhecimento de aspectos de durabilidade é fundamental para auxiliar na previsão do comportamento do concreto em maiores idades, na prevenção de manifestações patológicas precoces nas estruturas (reduzindo, assim, riscos de fissuras, corrosão da armadura, expansões e outros) e contribui efetivamente com a economia e a sustentabilidade das estruturas. Dessa forma, como resultado da crescente preocupação envolvendo sua consideração e adequado dimensionamento, diversos documentos normativos e orientativos vêm sendo publicados. Alguns exemplos desses documentos em nível internacional são citados pelos autores: os *fib* (*Federation Internationale du Béton*) *Model Codes* (Códigos Modelo da Federação Internacional do Concreto), a norma europeia EN-206 (*Concrete – specification, performance, production and conformity*, ou Concreto – especificação, desempenho, produção e conformidade) e alguns guias publicados pelo ACI (*American Concrete Institute*, ou Instituto Americano do Concreto). A principal finalidade de todos esses documentos é difundir as informações sobre durabilidade de maneira padronizada e estabelecer critérios e procedimentos para sua avaliação.

Em âmbito nacional, difundiu-se uma nova abordagem em normas tradicionais da construção civil, de forma que o assunto passou a ser incorporado nos requisitos e procedimentos gerais. Por exemplo, as versões mais atuais das normas NBR 6.118/14 (Projeto de estruturas de concreto – Procedimento) e NBR 12.655/15 (Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento) já estabelecem quesitos a respeito do assunto. Ainda, a publicação da NBR 15.575-1/13 (Edificações habitacionais – desempenho – Parte 1: requisitos gerais) reafirmou a importância e relevância do assunto no contexto atual.

A norma NBR 6.118/14, anteriormente conhecida como NB-1, apresenta diversos conceitos, definições e parâmetros envolvendo a “qualidade da estrutura e avaliação da conformidade do projeto”. Segundo a norma, as estruturas devem atender aos requisitos de qualidade preconizados em três grupos distintos, que são quanto à capacidade resistente (segurança à ruptura), desempenho em serviço (capacidade da estrutura se manter em boas condições de uso durante sua vida útil) e durabilidade.

O termo “Vida Útil de Projeto” é conceituado pela NBR 6.118/14 como “período de tempo durante o qual se mantêm as características das estruturas de concreto”. Medeiros, Andrade e Helene (2011) estendem esse conceito

complementando que a “vida útil de serviço” procede até o aparecimento de manchas na superfície do concreto ou de fissuras no concreto de cobrimento. A “vida útil última” é aquela que chega até o rompimento parcial ou total da estrutura, e a “vida útil residual” remete ao período de tempo no qual a estrutura ainda consegue desempenhar suas funções. Ainda conforme os autores, a ocorrência de despassivação, manchas e rupturas, alterações de seção e perda de aderência entre aço e concreto definem diretamente as regiões de limite de vida útil de projeto, vida útil de serviço e vida útil residual (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011), conforme ilustrado pela Figura 5.

Figura 5 - Vida útil da estrutura tendo como referência a corrosão da armadura

Fonte: Medeiros; Andrade; Helene (2011)

Durabilidade, em termos mais gerais, é definida pela NBR 6.118/14 como “capacidade de a estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e pelo contratante”. Essa norma é a primeira que estabelece a importância do assunto através de diretrizes e critérios para as estruturas, sendo que cita que estas devem ser projetadas e construídas de modo que se considere sua vida útil, levando-se em conta as condições ambientais previstas em projeto.

A norma apresenta, ainda, uma breve abordagem dos principais mecanismos de degradação e corrosão que podem afetar o concreto e a armadura,

respectivamente. No caso do concreto, as principais formas de degradação são causadas por lixiviação (mecanismo responsável por dissolver e carrear compostos hidratados da pasta de cimento por ações de águas puras e agressivas), expansão por sulfato (quando o sulfato presente em águas ou solos acaba dando origem a reações expansivas e deletérias com a pasta de cimento hidratado) e reação álcali-agregado (expansão por ação das reações entre álcalis do concreto e dos agregados reativos). No caso da armadura, a norma cita dois mecanismos principais de corrosão:

- despassivação por carbonatação: nesse caso, ocorre despassivação do aço por ação do gás carbônico da atmosfera, cuja reação com o hidróxido de cálcio formado na hidratação do concreto leva à formação de carbonato e bicarbonato de cálcio. Isso leva a uma queda acentuada no pH e, portanto, a uma queda no efeito de passivação do metal;

- despassivação por ação de cloretos: trata-se da ruptura local da camada de passivação ocasionada por elevado teor de íons cloreto no aço (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014). De maneira geral, os íons cloreto penetram a matriz porosa do concreto e atingem a armadura, promovendo tal ação.

Esses mecanismos serão abordados com mais detalhes em item posterior. De toda forma, é possível perceber que a norma NBR 6.118/14 apresenta uma das principais abordagens em nível nacional a respeito do assunto, estabelecendo a fundamental importância deste na consideração e viabilidade das estruturas. Paralelamente, também a NBR 12.655/15 passou a apresentar uma definição mais completa sobre o concreto, incorporando parâmetros necessários de durabilidade e vida útil nas propriedades do concreto fresco e endurecido. O concreto, conforme essa norma, “não pode conter substâncias prejudiciais em quantidades que possam comprometer sua durabilidade ou causar corrosão da armadura”, devendo, assim, atender a requisitos de norma quanto à consistência, massa específica, durabilidade, resistência e proteção quanto à corrosão da armadura.

Além da abordagem encontrada nas normas citadas, a literatura aponta que a entrada em vigor da norma NBR 15.575/13, que preconiza aspectos de desempenho das construções habitacionais, foi aquela que promoveu maior “força” ao assunto. A norma, cujo foco está no desempenho em uso das construções de até cinco pavimentos, define a essencial importância da consideração dos aspectos ambientais aos quais estará sujeito o edifício, sendo que a estrutura deve atender a

uma Vida Útil de Projeto (VUP) mínima de 50 anos. Ainda, existem categorias de desempenho acima dessa idade, podendo ser Intermediário (63 anos) e Superior (75 anos). A norma preconiza requisitos quanto a:

- Segurança: estrutural, contra o fogo e no uso/operação;
- Habitabilidade: desempenho térmico, acústico e luminoso, aspectos de saúde e qualidade do ar, estanqueidade, entre outros;
- Sustentabilidade: durabilidade, manutenção, impacto ambiental.

Considerando toda a abordagem que vem sendo desenvolvida e considerada no assunto, conforme Andrade (2001), existe um grande interesse na correlação de fatores que auxiliem na previsão adequada da vida útil das estruturas de concreto armado. Entretanto, existe a importante necessidade de se validarem os modelos propostos.

Mehta e Monteiro (1994) e Andrade (2001) citam que três fatores são determinantes na modelagem de parâmetros de influência na determinação de vida útil: a definição precisa do concreto, do meio ambiente e um arquivo de resultados de ensaios de durabilidade. Entretanto, entre as dificuldades elencadas a essas determinações, os autores citam que o concreto é um sistema muito complexo e sujeito a alterações principalmente microestruturais devido a fatores como penetração de água, CO₂, O₂ e agentes agressivos, além de que a porosidade varia bastante em função das reações de hidratação que ocorrem naquele meio. Além desses aspectos, os autores citam que as complexidades do concreto e do ambiente interferem quando se fala em avaliação do comportamento das estruturas e correlação de dados de ensaios de durabilidade acelerados aos efeitos realmente verificados no sistema.

O comportamento de durabilidade da estrutura não pode ser visto como linear, segundo Mehta e Monteiro (1994) e Andrade (2001). Existem metodologias na literatura para modelagem e previsão de vida útil de estruturas de concreto conforme o tipo de fenômeno envolvido (degradação de concreto, corrosão da armadura por cloreto), como aquela apresentada por DAL MOLIN et al (2016). De maneira geral, alguns modelos consideram a ocorrência de dois períodos (MEHTA; MONTEIRO, 1994; BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014):

- iniciação: também chamado de preliminar, dormente ou de incubação, o qual procede sem perda de funcionalidade das estruturas, mas com ocorrência de quebra

da barreira de proteção. Como exemplos, citam-se os avanços da carbonatação, da penetração de cloretos, acúmulo de sulfatos e lixiviação do concreto;

- propagação: etapa na qual os fenômenos agem de maneira efetiva, promovendo patologias importantes.

Conforme citado, os diferentes tipos de cimento, ou seja, cimentos Portland com adições específicas em sua composição se comportam diferentemente com relação à durabilidade e vida útil do concreto e, portanto, seu desempenho na estrutura. Alguns estudos, como de Osborne (1999), discutiram o assunto especificamente. Esse autor, por exemplo, avaliou a durabilidade de concreto de cimento Portland com escória de alto forno em sua composição. De maneira geral, citou que as vantagens conferidas pela escória de alto forno na composição do cimento, entre elas a menor evolução de calor, menor permeabilidade e maior ganho de resistência nas maiores idades, reduziram a penetração de íons cloreto e aumentaram a resistência a ataques por sulfato, interferindo diretamente na sua durabilidade. Ele usou corpos de prova de concreto com cimento que contém escória de alto forno, cuja densidade registrada é de 370 kg m^{-3} . Entre suas análises, foi avaliada a carbonatação que ocorreu nos corpos de prova, afirmando que os principais fatores influentes em tal processo foram as condições ambientais (microclima) e o teor de escória no cimento. Concluiu que até 50 % de adição de escória no cimento apresenta o mesmo desempenho do cimento convencional no concreto, podendo tal cimento ser aplicado com as mesmas finalidades que aquele. Ainda cita que, em casos acima de 50 % de adição de escória de alto forno, devem-se tomar cuidados associados à cura insuficiente do concreto.

Beh (2013) apresentou um estudo no qual defendeu que a composição de um cimento com teores adequados de cinzas volantes e escória permitiu a produção de um concreto menos permeável que aumentará o tempo para início de corrosão da armadura e estenderá a vida útil da estrutura. Ainda, o autor partiu para um estudo com cobertura da barra por resina epóxi e comparação com barra sem essa proteção adicional, mostrando que tal recobrimento implica em melhores resultados de durabilidade.

A importância dos aspectos de durabilidade e vida útil, portanto, já é reconhecida e vista como positiva pelos profissionais e serviços de construção civil, uma vez que os requisitos para sua garantia trazem maior segurança, conforto e confiabilidade às estruturas em geral. Já se reconhece também a existência de

vantagens e limitações relacionadas ao uso de diferentes tipos de cimento em concretos com diferentes composições, bem como às aplicações específicas do material quanto à durabilidade da estrutura, o que merece atenção e cuidado no momento do projeto.

1.2 ÁGUA DE PORO

1.2.1 Considerações gerais

Os materiais cimentícios endurecidos são porosos. Com o desenvolvimento da hidratação e a consolidação da estrutura do material, forma-se uma estrutura de poros que tem grande importância e influência em termos de desempenho mecânico e de durabilidade desses materiais. Conforme Atahan, Oktar e Tasdemir (2009), e Chen e Wu (2013), a quantidade, o tamanho e a conectividade dos poros, que são aleatoriamente dispostos na matriz cimentícia, interferem diretamente nas suas propriedades gerais de permeabilidade. Nessa estrutura, conforme Powers (1958) e Chen e Wu (2013), o material endurecido apresenta alguns tipos principais de poros:

- poros de gel (“xerogel”): espaços entre as camadas do gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H);
- poros capilares: também conceituados como “cavidades”, que representam espaços não ocupados por gel ou outros componentes sólidos;
- poros ocupados por ar: também chamados de “vazios”.

Considerando que existe essa classificação para os poros da estrutura do material, também a água presente na estrutura do material endurecido possui algumas classificações na literatura. Powers e Brownyard apud Oliveira (2000) apontam que a água pode estar presente de três formas principais no material cimentício endurecido e saturado, podendo ser:

- água não evaporável: quimicamente ligada aos produtos de hidratação do material, cuja remoção ocasionaria a decomposição de tais produtos;
- água do gel: é aquela que ocupa os poros de gel com diâmetro de 2 - 4 nm. Conforme Oliveira (2000), esse gel apresenta uma estrutura baseada essencialmente em C-S-H (silicato de cálcio hidratado), o que levou a se falar mais comumente em “água interlamelar”, que ocupa espaço entre camadas desse silicato;

- água capilar: se trata da água presente na forma livre na estrutura porosa, que não sofre tensão e que ocupa espaços vazios do material endurecido e saturado, com exceção dos poros interlamelares (OLIVEIRA; AGOPYAN, 2000). Trata-se, portanto, da chamada “água de poro”.

Os modelos de classificação, com o tempo, foram aprimorados considerando-se o diâmetro dos poros da estrutura. Assim, classificações mais específicas como a de Mehta e Monteiro (1994), apresentada a seguir, passaram a ser consideradas também:

- água adsorvida: fisicamente ligada à superfície dos sólidos por força de atração molecular, sendo que sua perda resulta em retração do material na secagem;

- água interlamelar: associada à estrutura do gel C-S-H e se trata de camada monomolecular ligada às lamelas por pontes de hidrogênio, sendo que preenchem vazios de aproximadamente 1 - 4 nm;

- água quimicamente combinada: aquela que integra a estrutura de diversos produtos de hidratação do cimento, sendo que é liberada mediante aquecimento (superiores a 100 - 120 °C);

- água capilar: presente na forma livre nos espaços vazios maiores que 50 Å, sendo um volume de água livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida. Ainda conforme Mehta e Monteiro (1994), é aconselhável dividir essa categoria em água livre (em vazios grandes, maiores que 50 nm) e água retirada por tensão capilar em vazios pequenos (de 5 - 50 nm), sendo que a remoção desta pode levar à retração do sistema. Essa água capilar, contemplando as duas categorias citadas, é a chamada “água de poro”.

A água de poro, presente na forma livre nos poros capilares do material cimentício endurecido, fica apta a reagir com os grãos anidros, bem como com os produtos hidratados e com espécies químicas que venham a penetrar no interior da pasta (OLIVEIRA; AGOPYAN, 2000). Esse fluido fornece uma grande variedade de informações a respeito das reações e propriedades do material, sendo que, na literatura, os estudos envolvendo água de poro permitiram conhecimentos mais aprofundados quanto ao mecanismo de hidratação do material cimentício, investigações mais detalhadas sobre a reação álcali-agregado, aspectos de durabilidade do concreto em águas e gases agressivos, e hidratação e endurecimento do cimento em presença de adições e aditivos (OLIVEIRA, 2000).

Além desses, a literatura apresenta diversos estudos de análise de corrosão de armadura de concreto armado e protendido através da exposição à água de poro, variando-se pH e teores de íons agressivos (MORENO et al, 2004; ZHANG; PAN; LIN, 2009; MACDONALD et al, 2011; SALEH et al, 2011; CESEN et al, 2014). Esses estudos demonstraram que a água de poro é um importante fator de influência na corrosão de armaduras de concreto.

A quantidade de água livre presente no material, bem como a sua estrutura de poros, depende diretamente de fatores ambientais (principalmente a umidade) e fatores associados à sua preparação (como tempo de cura e relação água/cimento, conforme indicado por OLIVEIRA, 2000, e CHEN; WU, 2013). A quantidade de água livre do interior do material endurecido tende a entrar em equilíbrio com o vapor de água do ambiente e esse equilíbrio depende diretamente da porosidade do sólido. Portanto, a umidade relativa do ambiente de exposição, seja durante a cura ou utilização do material, afeta a sua quantidade de água livre (OLIVEIRA, 2000). A Figura 6 ilustra a relação entre a umidade relativa e o raio dos poros abaixo do qual ocorre condensação capilar. Através dessa curva, o autor indica que é possível determinar a umidade relativa ideal para a cura, de forma que se obtenha um volume razoável de água de poro a partir do material endurecido em questão.

Figura 6 – Influência da umidade relativa no raio dos poros abaixo dos quais se acumula água livre

Fonte: Oliveira (2000)

Conforme se pode verificar, não se trata de uma relação linear, porém é proporcional. Maiores umidades relativas conduzem a tamanhos maiores de poros preenchidos. Em 95 % de UR, o autor verifica que todos os poros de raio igual ou inferior a 60 nm estão saturados. Vale ressaltar, segundo colocado no trabalho, que as pressões parciais consideradas para cálculo dessa umidade relativa foram para água pura. Em sistemas de águas com sais, ocorre diminuição da pressão de vapor e da umidade relativa.

O volume de água de poro presente no material endurecido é influenciado por determinados fatores, entre os quais alguns são citados e estudados por Shattaf, Alshamsi e Swamy (2001) e Chen e Wu (2013):

- relação água/cimento: conforme citado por Chen e Wu (2013), um aumento na relação água/cimento promove aumento na porosidade do material e, portanto, pode implicar em maior volume de água de poro. Vale citar que a adição de maiores quantidades de água melhora a trabalhabilidade da massa cimentícia, o que é comum em obras civis e, conseqüentemente, resulta na existência da água de poro;
- condições de cura e do ambiente: em especial as condições de umidade e temperatura.

Diversos estudos na literatura demonstraram a relação das condições de cura com a estrutura porosa do material endurecido e, conseqüentemente, com o volume de água de poro presente (ALDEA et al, 2000; POON; WONG; LAM, 1997; ÇAKIR; AKÖZ, 2008). Aldea et al (2000) e Çakir e Aköz (2008) estudaram a influência de diferentes condições de cura na estrutura de poros e nas propriedades relacionadas em concretos e argamassas, respectivamente, com substituições parciais de escória de alto forno no cimento. No caso de Aldea et al (2000), os autores compararam as curas em autoclave, em vapor e em condições normais (adotadas pelos autores como sendo a 100 % de umidade relativa e 20 °C durante 28 dias de exposição), para concretos com 0 %, 25 %, 50 % e 75 % de substituição de cimento por escória de alto forno. Através de verificações microestruturais, os autores avaliaram a distribuição de tamanhos dos poros de cada material curado e, com isso, apresentaram as curvas comparativas de cada condição. As curvas indicaram que as menores diferenças em termos de distribuição de diâmetro de poros *versus* percentual de substituição de cimento por escória de alto forno são conseguidas através da cura em autoclave, cuja maioria dos poros possui diâmetro inferior a 0,1 µm em todas as condições de cura (muito próximas). Também é possível verificar

claramente que, conforme aumenta o teor de escória de alto forno na composição do concreto, os poros dos materiais são menores, o que permite observar a importante ação desta escória na formação de uma estrutura de poros mais refinada (o que será abordado posteriormente). Isso consistiu, segundo os autores, em redução na permeabilidade de cloretos nos concretos.

De maneira semelhante, Çakir e Aköz (2008) avaliaram argamassas com substituições parciais de cimento por escória de alto forno, sendo que os autores estudaram os teores de 0 %, 30 % e 60 % de substituição, e as condições de cura foram a 40 °C e 100 % de umidade relativa para um grupo de amostras, e a 20 °C imersos em água para outro grupo de amostras. Os autores constataram que, com a substituição parcial por escória de alto forno, a cura envolvendo maior temperatura (40 °C) promoveu menor porosidade nas menores idades. Porém, obteve-se uma redução muito pequena de porosidade nas maiores idades (até 180 dias), o que permitiu observar que a temperatura melhorou a estrutura de poros nas menores idades, porém isso não aconteceu tão intensamente para as maiores idades.

Poon, Wong e Lam (1997) estudaram a influência das condições de cura envolvendo pastas e argamassas de cimento com cinzas volantes, outro material comum para substituição parcial de cimento. Foram avaliadas duas condições de cura (em água a 27 °C, e ao ar a 15 °C com umidade relativa de 60 %) e os autores perceberam que, na condição de cura em água a 27 °C, a adição de cinzas volantes promoveu uma redução no diâmetro médio dos poros das pastas e argamassas aos 28 dias, mas na condição de cura ao ar, a 15 °C e 60 % de umidade relativa, ocorreu um aumento no diâmetro médio dos poros das pastas e argamassas. A porosidade aparente das pastas aumentou conforme foram usados maiores teores de cinzas volantes, porém nas argamassas se verificou redução.

Como também ficou evidente através desses estudos, a presença de adições no cimento influenciou diretamente a estrutura porosa do material endurecido e, portanto, o volume de água de poro potencialmente presente no mesmo. Panesar e Francis (2014), por exemplo, que avaliaram a influência da presença de calcário e escória de alto forno no cimento quanto à estrutura porosa do material endurecido através de porosimetria por intrusão de mercúrio e absorção de vapor d'água, constataram que a adição de escória de alto forno implicou na formação de uma estrutura mais refinada de poros (assim como Aldea et al, 2000), ao passo que o calcário resultou em uma rede porosa relativamente mais grosseira. O item

subsequente abordará em maiores detalhes a influência da escória de alto forno na estrutura porosa do material cimentício endurecido e abordando brevemente a influência na corrosão da armadura de aço.

É importante levar em conta as condições citadas e os volumes de água de poro obtidos, uma vez que, quando se deseja realizar a extração e caracterização desse fluido, é necessário conhecer tais condições de forma a viabilizar o processo. Em itens posteriores, serão abordados os aspectos referentes à extração por pressão e caracterização química da água de poro.

1.2.1.1 Influência da escória de alto forno na estrutura porosa do material endurecido e na corrosão da armadura de aço

As principais medidas preventivas à ocorrência de desp passivação da armadura de aço remetem a impedir a penetração de agentes agressivos na estrutura do material. Nesse sentido, a estrutura de poros do material endurecido exerce grande influência, uma vez que, quanto mais refinada for essa estrutura, mais efetiva é a proteção da armadura. Uma das maneiras de se obter uma estrutura refinada de poros é utilizar materiais de alta finura. Por exemplo, Gouda, Mikhail e Shater (1975) demonstraram em seu estudo que materiais com maiores superfícies Blaine iniciais (ou seja, materiais mais finos) resultaram em maiores graus de hidratação, o que levou a menores quantidades de poros e, portanto, menor quantidade de acessos a gases como CO_2 .

Na parte dois do estudo dos mesmos autores (GOUDA; SHATER; MIKHAIL, 1975), eles também endossaram a importante relação entre a finura do cimento e a resistência à corrosão do aço em questão e, na parte três, apresentaram as conclusões gerais de todas as partes, citando que:

- 1) Cimentos com escória que apresentaram alta finura Blaine levaram a maior resistência à corrosão da armadura. Cita-se que a carga necessária para passivar um aço embutido em um concreto fabricado com cimento de Blaine de $6535 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ é aproximadamente semelhante àquela demandada pelo cimento Portland comum. Além disso, altas finuras levaram a menores porosidades no concreto;

- 2) As relações a/c de 0,25 e 0,40 representaram melhores condições de passivação ao aço que as relações de 0,18 e 0,70 (empregadas pelos autores). Aumentos em tal relação podem levar a maiores porosidades e aumento no grau de hidratação, o que pode facilitar a despassivação e desenvolvimento da corrosão da armadura;
- 3) A adição de cal não leva a alterações significativas no desempenho de corrosão e resultam em concretos com baixas porosidades. Em contrapartida, a presença de CaCl_2 é muito influente na corrosão do metal, visto que afeta diretamente a estrutura porosa do concreto.

Os produtos de corrosão do aço embutido também influenciam no desenvolvimento do processo. Conforme constatado por Wong et al (2010) através de técnicas de análise de imagens, a corrosão do aço no concreto pode levar à formação de produtos que podem migrar ou difundir através da matriz cimentícia, e isso depende diretamente da estrutura e distribuição dos poros do material. Em geral, tais produtos se depositam em vazios, nos produtos de hidratação da pasta e em regiões com presença de partículas reagidas de escória. Conforme apontado pelos mesmos, estudos anteriores indicaram a deposição de uma densa camada de produtos de corrosão na região de interface entre o concreto e o aço, levando a uma proteção contra o desenvolvimento do processo corrosivo do material nessa situação, o que se mostra favorável e, portanto, indica que nem todos os produtos de corrosão são responsáveis por início de fratura do material. Essa camada densa de produtos é constituída principalmente por óxi-hidróxidos de ferro (como goethita $\alpha\text{-FeOOH}$, akagenita $\beta\text{-FeOOH}$ e lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$) que contêm óxidos de ferro como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4).

A influência da adição de escória de alto forno na estrutura do material cimentício e na corrosão da armadura foi avaliada por alguns estudos na literatura, como de Maslehuddin et al (1990), que avaliaram as adições de cinzas volantes, pozolanas naturais e escória de alto forno no concreto armado, verificando principalmente a resistência à corrosão do aço. Através da imersão do material em solução de 5 % de NaCl e realização de ensaios de resistência de polarização linear, os autores comprovaram que as adições aumentaram a resistência à corrosão da armadura, sendo que o concreto com adição de escória de alto forno representou menores taxas de corrosão que os outros materiais como adição.

Outro estudo foi apresentado por Song e Saraswathy (2006), no qual foi avaliada a influência da escória de alto forno na penetração de cloretos, resistência à corrosão, microestrutura e porosidade do concreto armado. O aumento do teor de escória de alto forno na composição levou claramente a um decréscimo nos valores de perda de massa, densidade de corrente de corrosão e profundidade de carbonatação, sendo que ocorreu aumento do potencial de corrosão. Foi verificado também que, muito embora tenha ocorrido redução de pH do meio no qual se insere a barra conforme o aumento do teor de escória, não se tratou de algo significativo para o desempenho. Ainda, os autores citaram que a adição de escória de alto forno levou à redução na porosidade, além de resultar em poros mais finos, o que favorece a proteção do aço.

Topçu e Boga (2010) também apresentaram um estudo de aspectos mecânicos e de corrosão da armadura de concreto com cimento de escória de alto forno. Em seu estudo, foram realizados ensaios físicos e mecânicos (como resistência à compressão e resistência à flexão), bem como ensaios acelerados de corrosão (determinação de potencial de meia célula), em corpos de prova de concretos armados com substituição de 0 %, 25 % e 50 % da matriz cimentícia por escória de alto forno. Os autores constataram que, entre os teores analisados, o teor de 25 % de escória de alto forno foi o ideal para a produção de concreto armado com elevada resistência do compósito nas idades em questão (28 dias e 90 dias de hidratação) e, ao mesmo tempo, elevada resistência do aço à corrosão.

Outra avaliação da influência dos teores de escória de alto forno na corrosão do concreto é apresentada por Valentini, Berardo e Alanis (1990). Foram preparados corpos de prova envolvendo cimentos com diferentes percentuais de escória de alto forno (0 %, 20 %, 45 % e 75 % em massa) e com barras de aço embutidas para avaliação da corrosão através de polarização linear. Durante os primeiros 28 dias, os corpos de prova foram curados e, posteriormente, levados a cura em atmosferas de 50 % e 100 % de umidade relativa. De maneira geral, foi constatado que o cimento com todos os teores de escória de alto forno analisados permitiram a formação da camada passiva do aço, verificada através da polarização linear e do potencial de corrosão analisados para cada composição. Cita-se que a densidade de corrente de corrosão foi reduzida conforme o aumento do teor de adição de escória.

Yeau e Kim (2005) avaliaram a influência de teores específicos de escória de alto forno na composição do concreto armado, principalmente verificando a

resistência à corrosão da armadura em relação à penetração de íons cloreto. O estudo é orientado à aplicação de ensaios de permeabilidade de cloretos (conforme ASTM C 1202, segundo os autores) e ensaios de difusão de íons cloreto para cálculo dos coeficientes de difusão no concreto. Após esses testes, aplicaram-se técnicas eletroquímicas que permitiram a avaliação do desempenho de corrosão do aço no meio especificado. Assim, os autores concluíram que a adição de escória de alto forno é mais benéfica aos cimentos ASTM Tipo I (cimento comum) que aos cimentos ASTM Tipo 5 (cimento resistente a sulfato). Entre seus resultados, verificou-se que os coeficientes de difusão de cloretos decresceram conforme aumentou o teor de escória na composição, o que provocou a redução da permeabilidade do íon. Ainda, o aumento do teor de escória de alto forno representou redução nos potenciais de corrosão, tendo as taxas de corrosão se mantido baixas em todas as situações.

Barrio (2012) avaliou a influência da adição de escória de alto forno na composição de argamassa armada quanto à corrosão da barra de aço embutida. Foram preparados corpos de prova de argamassas de dimensões (6 x 8 x 2) cm³ com diferentes teores de íons Cl⁻ e diferentes teores de adição de escória de alto forno no compósito cimentício. Através da aplicação de técnicas eletroquímicas (em especial de potencial de circuito aberto, polarizações potenciodinâmicas e lineares) nos corpos de prova submetidos aos materiais em questão, o autor concluiu que o comportamento das barras de aço embutidas nas argamassas contendo escória de alto forno e das barras embutidas nas argamassas de cimento puro são muito semelhantes, o que indica, portanto, que a adição de escória não afeta o desempenho da armadura. No caso de ambiente sem cloretos, o desempenho da barra embutida em argamassa de cimento puro é melhor que no caso da argamassa com adição de escória. Ainda, constatou-se que o potencial e a velocidade de corrosão aumentaram quando se elevaram os teores de íons Cl⁻ e umidade na preparação dos corpos de prova.

A literatura indica que a presença de escória no compósito cimentício promove vantagens globais em termos de desempenho (em ambientes sem poluentes como CO_x, uma vez que, em presença destes, a presença de escória interfere negativamente), não somente ao material cimentício, mas também à armadura embutida, o que representa um incentivo à sua aplicação.

1.2.2 Extração de água de poro por aplicação de pressão

A extração da água de poro de materiais cimentícios endurecidos é um procedimento que não possui normalização, além de que sua realização sofre influência direta das características do material e das variáveis de extração consideradas. Algumas das principais técnicas de extração da água de poro dos materiais endurecidos são citadas por Oliveira (2000) e melhor abordadas em outros estudos da literatura. Conforme o autor, além da extração por aplicação de pressão, foco do presente estudo, a literatura aplica comumente, por exemplo, a técnica de lixiviação *in situ* (SAGÜÉS; MORENO; ANDRADE, 1997; LI; SAGÜÉS; POOR, 1999; CÁSERES et al, 2006), considerada simples e de bons resultados pelos autores que a aplicaram.

A “extração da água de poro por aplicação de pressão triaxial induzida pela força no topo de corpos de prova cilíndricos” é o método de extração de água de poro mais conhecido e aplicado pela literatura (BARNEYBACK JUNIOR; DIAMOND, 1981; ANDERSSON et al, 1989; DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994; OLIVEIRA, 2000; KULAKOWSKI, 2002; ANSTICE; PAGE; PAGE, 2005; CYR et al, 2008; ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014), uma vez que é o método que “apresenta os resultados de caracterização da água de poro mais próximos da realidade do material” (TRITTHART, 1989). A extração comumente é realizada em pastas de material cimentício, uma vez que os principais produtos formados na hidratação deste são oriundos da reação entre os componentes da pasta (cimento puro, adições e água), enquanto que outros componentes, como areia, são quimicamente inertes. Mesmo assim, é possível também realizar a extração de água de poro de argamassas e concretos, como no caso dos estudos de Cyr et al (2008), Vaillant (2013) e Anders, Bergsma e Hansson (2014).

Hooton, Thomas e Ramlochan (2010) ressaltam que a extração e análise de água de poro de materiais cimentícios endurecidos se tornou, nos últimos tempos, uma ferramenta de grande importância e aplicação em estudos de durabilidade, uma vez que a correlação entre o conhecimento da composição química da água de poro e as fases sólidas presentes no material endurecido permitem a predição de futuras interações e fenômenos que interferem diretamente na durabilidade do material, como a ocorrência de reação álcali-sílica, a permeabilidade a íons cloreto e a formação de etringita tardia.

A extração da água de poro é realizada pela aplicação de cargas elevadas em corpos de prova cilíndricos confinados em câmaras especiais para tal finalidade. O aparato de extração é constituído de materiais altamente resistentes (ligas metálicas de elevada resistência mecânica), já que as cargas podem atingir cerca de 100 tf, portanto muito elevadas, e o aparato deve resistir a solicitações cíclicas (portanto deve apresentar boa resistência à fadiga). O modelo utilizado na maior parte dos trabalhos foi idealizado inicialmente por Longuet et al (1973), em seu estudo “*La phase liquide du ciment hydraté*”. Posteriormente, foi adaptado para sua concepção mais conhecida, publicada por Barneyback Junior e Diamond (1981), apresentado na Figura 7. A Figura 8 apresenta um esquema do aparato usado especificamente no presente estudo.

Figura 7 – Esquema geral de aparato para extração de água de poro por pressão

Fonte: Barneyback Junior e Diamond (1981)

Figura 8 – Aparato proposto para extração de água de poro por pressão

Fonte: Oliveira (2000)

O aparato representado na Figura 7, conforme estudo de Barneyback Junior e Diamond (1981), foi desenvolvido para operar a uma pressão de 550 MPa, aplicada a um corpo de prova cilíndrico de 250 g e a uma taxa de $2,8 \text{ MPa s}^{-1}$. Ele foi todo desenvolvido em aço SAE 4340, recomendado para uso mediante altas tensões e nos quais a resistência à fadiga é importante (porque, conforme os autores e citado por Oliveira (2000), é importante que seja feito o carregamento cíclico de forma a se conseguir maior volume de água para as análises químicas). Esse aparato foi baseado no estudo prévio de Longuet et al (1973), porém foi desenvolvido para uma pressão de operação muito maior que a aplicada por estes autores (de 350 MPa).

A partir desse esquema, outros estudos na literatura apontaram o uso de aparatos muito semelhantes e com o mesmo princípio do proposto pelos autores, apenas encontrando variações quanto aos materiais usados na sua fabricação, às dimensões e condições de moldagem e cura dos corpos de prova, e às cargas e parâmetros de ensaio empregados. Alguns estudos que utilizaram tal aparato em sua metodologia são apresentados a seguir.

Andersson et al (1989) realizaram a extração através da aplicação de carga de 375 MPa em corpos de prova de pastas de cimento cilíndricos, com 45 mm de diâmetro e 80 mm de altura, aplicando uma relação água/cimento de 0,50. Assim, sete diferentes tipos de cimento foram estudados pelos autores e foi realizada a caracterização química das águas de poro. Para esse rol de amostras e condições

de extração, considerando-se tempos de cura adotados entre 4 meses e 10 meses, os autores obtiveram volumes que variaram entre 4 - 9 mL de água de poro.

Tritthart (1989) apresentou um estudo voltado à determinação do teor de cloreto na água de poro extraída por aplicação de pressão, citando que esse método de extração permitiu a diversos autores anteriores que estudassem adequadamente a composição de íons na água, em especial para o caso do cloreto. No caso, o autor avaliou a concentração de íons cloreto na água de poro de materiais cimentícios endurecidos que contaram com adição de determinados sais de cloreto em teores conhecidos durante sua preparação (NaCl e CaCl_2). Conforme o autor, a determinação do cloreto total da água de poro está diretamente relacionada (e é influenciada) à natureza do composto presente, principalmente se tratando de NaCl ou CaCl_2 , e as diferenças consideráveis nos teores de cloreto encontrados podem ser explicadas pela larga influência que o tipo de sal exerce nas quantidades solúveis do íon.

O estudo de Duchesne e Bérubé (1994) tratou-se de uma avaliação abrangente dos volumes e composições químicas de águas de poro obtidas a partir de extração por aplicação de pressões variadas em pastas e argamassas de diferentes tipos de cimento. No caso, os autores avaliaram carregamentos de 0 - 200 MPa e de 200 - 560 MPa, buscando observar a influência da carga na composição química (focando nos íons Ca^{2+} , Na^+ e K^+) e no volume de água de poro obtido para cada material. Ainda, foram avaliadas diferentes adições no cimento, de forma que os autores puderam estabelecer uma correlação entre a presença e quantidade de adições, relação água/cimento de cada amostra, volume e composição da água de poro extraída. A principal observação dos autores é que, em todos os tipos de cimento estudados, a presença de agregado não interferiu na concentração dos álcalis determinados, considerando-se que foram mantidas as relações água:cimento:adições e foram utilizados agregados reativos e não reativos. Ainda, as diferentes cargas não exerceram influência ou alterações nas concentrações de íons alcalinos determinadas nas águas de poro.

A partir dos dados de Duchesne e Berubé (1994), Oliveira (2000) apresentou um gráfico de comparação dos teores de Na^+ e K^+ determinados nas águas de poro extraídas nas faixas de pressão estudadas (Figura 9). Conforme citado pelo autor, a variação entre os resultados é inferior a 5 %, sendo que os intervalos de pressão e a

presença de agregados reativos ou não reativos não resultaram em grandes alterações nos teores determinados de álcalis.

Figura 9 – Comparação de teores de Na^+ e K^+ de águas de poro extraídas de cimento Portland comum (CPC) e com 35 % de escória de alto forno

Fonte: conforme dados de Duchesne e Berubé (1994 apud OLIVEIRA, 2000)

Muito embora os autores tenham relatado tal conclusão, Oliveira (2000) aponta a existência de importantes discussões sobre a pressão a ser aplicada, uma vez que a literatura apresenta opiniões discordantes acerca do efeito da intensidade da carga na composição da água de poro. Conforme o autor, alguns estudos apontam que a aplicação de cargas muito elevadas pode promover a retirada de águas de outra natureza, e cargas muito baixas podem não retirar toda a água livre da pasta.

Já se abordando o estudo de Oliveira (2000), que também realizou a extração da água de poro de pastas de cimento por aplicação de pressão com uso de um aparato semelhante ao de Barneyback Junior e Diamond (1981), o autor realizou a aplicação de carga de 318 MPa a uma taxa de $2,6 \text{ MPa s}^{-1}$ nos corpos de prova cilíndricos, cujas dimensões são de 40 mm de diâmetro por 80 mm de altura e cuja relação água/cimento empregada foi de 0,48. A água extraída foi rapidamente coletada por uma seringa e imediatamente transferida a um frasco plástico hermeticamente fechado, de modo a evitar o contato com o ar atmosférico. Quanto a esse último aspecto, considera-se que a água de poro pode sofrer carbonatação se mantida em contato prolongado com a atmosfera, uma vez que a natureza das reações que promovem a queda do seu pH é semelhante às ocorridas no concreto

endurecido (explicadas em item posterior). O termo é comumente aplicado a essa situação na literatura (OLIVEIRA, 2000; MORENO, 2007).

Kulakowski (2002) utilizou corpos de prova de pastas de cimentos nas mesmas dimensões do estudo de Oliveira (2000), tendo também utilizado um aparato semelhante ao de Barneyback Junior e Diamond (1981), porém com outras ligas metálicas aplicadas na confecção do equipamento. O autor estudou corpos de prova moldados com relações água/cimento de 0,40, 0,50 e 0,70, tendo aplicado uma carga de 450 MPa a uma taxa de $3,5 \text{ MPa s}^{-1}$. Nas etapas de extrações das águas de poro desses corpos de prova, o autor ressaltou que, nos casos de cimentos com maiores adições de sílica ativa e relação a/c 0,40, não foi possível obter quantidade de solução suficiente para posteriores determinações, o que já expõe uma consequência inicial da adição de sílica ativa e uma limitação do método para o estudo desse autor.

Cyr et al (2008) também utilizaram o método de extração da água de poro por pressão. Porém, os autores partiram para a aplicação de cargas consideravelmente maiores que as usualmente encontradas na literatura. Aplicaram-se cargas de até 1000 MPa (1 GPa) em corpos de prova de argamassas de cimento, sendo que os autores defenderam a aplicação de cargas tão elevadas devido à maior eficiência da extração e à não interferência nas concentrações de Ca^{2+} , Na^+ , K^+ e Si^{4+} determinadas pelos autores. Os corpos de prova de argamassas foram preparados conforme a especificação da norma europeia EN 196-1/2005, sendo que se utilizaram três partes de areia quartzosa, uma parte de cimento Portland e meia parte de água (em massa) nessa preparação. A água de poro foi extraída após 28 dias de hidratação dos corpos de prova, que foram mantidos em água ou cobertos com plástico para evitar contaminações. Após o período, os corpos de prova foram particionados e resultaram em pedaços menores, que foram utilizados na extração (corpos de prova de aproximadamente 280 g, conforme os autores). Aplicou-se taxa de $1,0 \text{ MPa s}^{-1}$ que levou a um tempo de extração de 17 minutos. Os autores apontaram que, em taxas menores, é possível que a eficiência seja ainda maior, porém existe o risco de carbonatação da solução, o que demanda certa agilidade no procedimento.

1.2.3 Propriedades e composição química da água de poro

É fundamental que, após a correta extração da água de poro, seja realizada uma adequada caracterização desse fluido, uma vez que a sua composição fornece respostas e observações importantes a respeito da hidratação e consolidação do material cimentício. Gaztañaga, Goñi e Sagrera (1993) apontaram que a composição da água de poro e sua evolução conforme o desenvolvimento da hidratação é bem conhecida para o caso do cimento comum, no qual as principais fases hidratadas formadas são a portlandita (Ca(OH)_2 , que é a responsável por garantir o pH da solução) e o gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H, principal responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica do material). Nas primeiras horas de hidratação, a água de poro do material conta com altas concentrações dos íons Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- e SO_4^{2-} . A partir do intervalo entre 12 - 16 h, as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} são expressivamente reduzidas e, a partir daí, a solução de poro passa a ser essencialmente composta de hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (TAYLOR, 1997).

Considerando-se isso, Glasser (2003) fundamenta que, ao longo do processo de hidratação, na água de poro se constata uma grande diferença na solubilidade do Ca(OH)_2 presente na solução em relação ao seu valor teórico (dado pelo autor como $1,1 \text{ g L}^{-1}$), o que ocorre devido à presença dos outros íons alcalinos, Na^+ e K^+ , que levam a uma queda na solubilidade do Ca^{2+} . A hidroxila relativamente insolúvel presente em solução, bem como outros ânions (sulfato, aluminato, silicato) do ambiente do material hidratado, interage com os cátions alcalinos em solução, o que influencia a solubilidade do Ca^{2+} . Dessa forma, com o desenvolvimento do processo, os íons alcalinos seguem se concentrando em pequenos volumes de solução de poro na forma de seus hidróxidos, e a concentração de Ca(OH)_2 é reduzida (conforme CHATTERJI, 1991, a concentração de Ca(OH)_2 na água de poro costuma estar entre $1 - 9 \text{ mmol L}^{-1}$, variando conforme a quantidade de álcalis do cimento). Com isso, as crescentes concentrações de NaOH e KOH na água de poro promovem aumento mais expressivo do valor de pH.

Glasser (2003) abordou também a importante influência da concentração dos hidróxidos de sódio e potássio na solubilidade do gel C-S-H. Conforme o autor, a solubilidade do gel é relacionada à relação Ca/Si de cimentos hidratados, cujo valor geralmente encontra-se entre 1,7 e 1,8. Como os álcalis influenciam de maneira

diferente a solubilidade do Ca e do Si (promovem redução na solubilidade do Ca e aumento na solubilidade do Si), a relação Ca/Si é alterada, o que interfere na formação e solubilidade do gel. Através dessas observações, o autor aponta que é possível analisar e conhecer mais especificamente o processo de hidratação de um material cimentício, uma vez que a presença dos hidróxidos de sódio e de potássio na água de poro relaciona-se diretamente à solubilidade dos principais compostos do material endurecido, que são baseados essencialmente em Ca e Si.

Considerando a relevância da composição da água de poro para o estudo e reconhecimento do material hidratado, os estudos na literatura que apresentaram sua extração dos corpos de prova visaram à sua adequada caracterização, de forma a poder analisar e conhecer as características intrínsecas ao material em questão. Alguns estudos nesse sentido são abordados a seguir.

Andersson et al (1989) apresentaram as composições químicas de águas de poro extraídas de sete pastas de diferentes cimentos: cimento padrão sueco, cimento padrão francês, cimento resistente a sulfato, cimento com escória de alto forno, cimento com cinzas volantes, cimento com sílica ativa e cimento com alta alumina. Conforme os autores, o conhecimento de sua composição é fundamental para a compreensão da mobilidade de elementos de traço e processos de migração no cimento, que podem ser de interesse para a corrosão e na relação com os cloretos. Os autores citaram que os parâmetros mais importantes na caracterização e análise da composição da solução de poro são a condutividade iônica (relacionada às reações de troca iônica com as fases sólidas do material endurecido), o pH, o potencial “redox” e a composição de cátions. A composição de ânions apresenta grande importância principalmente em estudos envolvendo durabilidade de concreto armado, uma vez que íons como sulfato (potencialmente presente em solução) e cloreto são importantes agentes agressivos ao concreto e à armadura, e o íon hidroxila está diretamente relacionado à manutenção do meio alcalino e protetor do metal. De toda maneira, todos esses aspectos são diretamente influenciados pela presença de adições no cimento, bem como pelas condições de moldagem, cura e extração do material.

Os autores, conforme já citado, prepararam pastas de cimento empregando relação a/c de 0,50, com a forma de cilindros de 45 mm de diâmetro e 80 mm de altura para a extração por aplicação de pressão (375 MPa). A cada teste, estes citaram que se obteve entre 4 - 10 mL de água de poro. Realizaram as

determinações dos elementos usando espectrometria de absorção atômica de chama e utilizou-se eletrodo de Pt/(Ag/AgCl) para determinações de pH e potencial redox.

A Tabela 1.9, extraída e adaptada do estudo de Andersson et al (1989), sintetiza os principais resultados obtidos. Os íons Na^+ e K^+ foram dominantes em todas as composições, sendo que o Ca^{2+} também assumiu importância no cimento com sílica ativa, e o teor de Al^{3+} foi expressivo no cimento com alta alumina. As composições de Si^{4+} e Fe^{3+} se mostraram baixas em todas as composições.

Tabela 1.9 – Composições de águas de poro de diferentes cimentos (concentrações em ppm)

Tipo / Variável	Cimento padrão sueco	Cimento padrão francês	Cimento resistente a sulfatos	Cimento com EAF	Cimento com alta alumina	Cimento com cinzas volantes	Cimento com sílica ativa
Volume (mL)	8	4	9	9	7	8	4
Idade (meses)	10	4	9	10	10	10	10
a/c	0,5	0,36	0,5	0,5	0,5	0,5	0,35
Na^+	1500	1800	600	3200	4200	1600	300
K^+	6300	5700	600	6000	100	7500	700
Ca^{2+}	90	20	470	50	1	15	130
Mg^{2+}	0,2	0,1	0,2	0,1	0,06	0,15	0,1
Al^{3+}	5	30	5	5	2800	15	5
Si^{4+}	6	6	6	6	6	6	6
Fe^{3+}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9	0,7	0,5
pH	13,4	13,2	13,1	13,5	13,3	13,4	12,4

Fonte: Andersson et al (1989)

A literatura apresenta muitos estudos envolvendo a extração de água de poro de materiais com diferentes adições em diferentes teores. Estudos como os de Glasser, Luke e Angus (1988) e Larbi, Fraay e Bijen (1990) voltaram sua atenção à influência das pozolanas na composição da água de poro extraída. De maneira

geral, Glasser, Luke e Angus (1988) não observaram grandes diferenças nos teores de Na^+ e K^+ da água de poro extraída de cimento com pozolana em comparação ao cimento Portland comum, e essa consideração é estendida para o caso de cimento com escória de alto forno utilizado em seu estudo. Os autores apontaram que as adições podem interferir de duas maneiras diferentes na composição da água de poro: alterando a solubilidade dos álcalis, o que leva ao aumento do seu teor dissolvido, e, em longo prazo, reduzindo a relação Ca/Si da fase C-S-H e aumentando seu potencial para retenção de íons alcalinos.

Larbi, Fraay e Bijen (1990), na mesma linha, analisaram o comportamento da sílica ativa adicionada ao cimento através da caracterização química da água de poro de pastas desses cimentos. Eles prepararam pastas de cimento considerando relações água/(cimento + sílica ativa) de 0,40, 0,45 e 0,56, e realizaram a extração após cura por 10 minutos, 4 horas, e de 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias. Os autores resumiram que a sílica ativa acelerou o processo de hidratação nas primeiras horas de desenvolvimento, sendo que atribuíram as maiores taxas à possibilidade de precipitação de produtos de hidratação nas partículas submicroscópicas de sílica ativa que serviram possivelmente como sítios de nucleação dos produtos enquanto a adição se comportava como filler inerte. Apontaram também que é evidente que a sílica ativa interferiu diretamente na evolução dos teores dos íons OH^- , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ na fase líquida do cimento hidratado, o que permite afirmar, de maneira geral, que o material exerce influência na taxa de hidratação e no desenvolvimento das reações pozolânicas do cimento em questão.

Da mesma forma que as outras pozolanas, a influência da escória de alto forno na composição da água livre do material endurecido foi intensamente estudada, uma vez que, como é conhecido, exerce influência na estrutura porosa do material. Song e Jennings (1999), Puertas, Jiménez e Varela (2004) e Chen e Brouwers (2011) avaliaram a água de poro de cimentos com determinados teores de escória de alto forno, ou então de escória de alto forno ativada com hidróxido de sódio. No estudo de Song e Jennings (1999), por exemplo, foram preparadas pastas de escória de alto forno ativadas com diferentes concentrações de hidróxido de sódio, bem como com água deionizada. Complementarmente à caracterização química das águas, os autores realizaram difrações de raios X nos materiais endurecidos, de forma a embasar suas observações conforme a formação de produtos de hidratação. Em um primeiro momento, é claramente perceptível que o

uso de maiores concentrações de hidróxido de sódio na ativação da escória levou a águas de poro com maiores valores de pH, tendência que se manteve ao longo de maiores tempos de hidratação. O comportamento dos íons estudados pelos autores é variado. Para as águas ativadas com diferentes concentrações de NaOH, percebeu-se que, já nas primeiras idades de hidratação, as concentrações de Si^{4+} e Al^{3+} decaíram consideravelmente, permanecendo em uma faixa de baixas concentrações (a concentração de Si^{4+} permaneceu entre 0 - 5 mmol L⁻¹ e do Al^{3+} permaneceu aproximadamente entre 0 - 1 mmol L⁻¹). Ainda no caso dessas águas de poro, percebeu-se que os teores de Mg^{2+} e Ca^{2+} presentes foram extremamente baixos, praticamente próximos de zero, sendo que, para o caso do Ca^{2+} , as menores concentrações de NaOH levaram a maiores quantidades desse íon dissolvido. Inclusive, para a menor concentração de hidróxido empregado como ativador, ocorreu aumento do teor de Ca^{2+} dissolvido na água de poro conforme o desenvolvimento da hidratação. Essa constatação dos autores embasa as observações teóricas propostas por autores anteriores nessa revisão, uma vez que o Na^+ presente interfere diretamente na solubilidade do Ca^{2+} .

Para o caso da água de poro da pasta de escória de alto forno que envolve o uso de água deionizada, é importante lembrar que a reação da escória com água é muito lenta e, portanto, nas idades iniciais, a quantidade de água livre é alta e contém elevadas concentrações de alguns íons como Ca^{2+} e Mg^{2+} em sua composição. Isso também é verificado por Song e Jennings (1999), que constataram que a pasta ativada com água deionizada apresentou a maior concentração desses íons nas menores idades, que reduziram quase linearmente com o desenvolvimento da hidratação. A partir de todas essas constatações, os autores foram capazes de traçar um comparativo entre as concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} presentes na água livre e o seu pH, de forma que afirmaram que a solubilidade desses íons é influenciada diretamente por essa propriedade, bem como reafirmaram a necessidade de elevados valores de pH (acima de 11,5) para a ativação efetiva da escória de alto forno (SONG; JENNINGS, 1999; LONGHI, 2015).

Oliveira (2000) também realizou a extração de água de poro de pastas de cimento com escória de alto forno por pressão e por água de equilíbrio. Ainda, foram analisadas as condições de cura e teores de ativadores nas composições. Para tanto, foi adotada a relação água/aglomerante de 0,48 e avaliadas as pastas após 28 dias de cura. Com isso, Oliveira (2000) apresentou as informações da Tabela

1.10, obtidas das águas de poro extraídas para as composições do seu estudo por pressão e pelo método de água de equilíbrio.

Tabela 1.10 – Teores de elementos de fluidos extraídos por pressão e por água de equilíbrio (*)

Extração por pressão									
Cimento	Cura	Concentração (mmol L ⁻¹)				pH - titulação	pH calculado		
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻				
10CPC	Cura ambiente	47,68	34,60	0,00	35,11	12,5	12,9		
2C6G		6,57	2,12	24,00	5,03	11,7	12,7		
2N,34S		452,20	14,21	0,00	269,22	13,4	13,7		
5C		28,21	25,56	2,30	31,61	12,5	12,8		
10CPC	Cura térmica	22,85	27,60	2,40	21,93	12,3	12,7		
2C6G		29,52	24,50	16,10	8,88	11,9	12,9		
2N3,4S		657,81	12,24	0,00	331,48	13,5	13,8		
5C		18,02	13,84	2,80	12,41	12,1	12,6		
Água de equilíbrio									
Cimento	Cura	Concentração (mmol L ⁻¹)							
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Al ³⁺	Si ⁴⁺	OH ⁻	pH
100CPC	Cura ambiente	1,05	17,28	17,78	-	-	-	54,00	12,5
10CPC		0,95	2,43	3,27	-	-	-	9,33	11,7
2C6G		0,30	0,30	1,13	1,34	-	-	3,00	9,4
2N,34S		57,73	0,28	1,30	2,76	-	-	60,67	12,3
5C		128,90	2,50	1,00	3,60	0,79	1,39	133,25	12,7
100CPC	Cura térmica	1,20	19,5	11,28	-	-	-	43,00	12,4
10CPC		0,00	0,75	2,60	-	-	-	6,00	11,6
2C6G		1,00	0,50	2,68	0,87	-	-	6,50	11,5
2N3,4S		31,95	0,95	1,00	1,36	0,52	1,08	34,75	12,1
5C		99,63	1,80	0,87	2,91	-	-	103,50	12,5

(*) 100CPC – 100 % cimento Portland comum; 10CPC – escória de alto forno com 10 % de cimento Portland comum; 2C6G – escória de alto forno + cal hidratada + gipsita (2 % Ca(OH)₂ + 6 % CaSO₄.2H₂O); 2N3,4S – escória de alto forno + silicato de sódio (2 % Na₂O+ 3,4 % SiO₂); 5C – escória de alto forno + cal hidratada (5 % Ca(OH)₂).

Fonte: Oliveira (2000)

O método de água de equilíbrio, segundo Oliveira (2000), foi adaptado para o trabalho em função da dificuldade de extração de água de poro de algumas pastas, nas quais o equilíbrio se dá por difusão das espécies dissolvidas no interior da pasta para a água do entorno do corpo de prova submerso. Segundo o autor, e conforme dados apresentados na Tabela 1.10, os teores de Na^+ e K^+ foram menores em todas as composições por esse método em comparação com os teores determinados após extração por pressão. Ainda, no caso do Ca^{2+} , este foi menor no caso da mistura contendo Ca(OH)_2 e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para as duas condições de cura pelo método de água de equilíbrio, bem como os valores de pH das águas obtidas por pressão foram maiores que os valores obtidos por esse método. O autor afirma, então, que o método de água de equilíbrio se mostrou sensível na detecção de diferenças entre as pastas.

Puertas, Jiménez e Varela (2004) avaliaram a composição da água de poro resultante da ativação de pastas de cimento com escória de alto forno, sendo as mesmas ativadas com diferentes compostos alcalinos. Em paralelo, os autores correlacionaram essa composição com a estrutura dos principais produtos de hidratação do cimento, em especial o C-S-H. Os autores verificaram que, nesses cimentos compostos, as principais alterações de concentrações iônicas ocorreram entre 3 h e 24 h de hidratação do material, sendo que, para os materiais ativados com os dois ativadores fortemente alcalinos utilizados, o teor de Na^+ apresentou considerável queda conforme a idade de hidratação, e os íons Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} se apresentaram em teores muito baixos nas águas de poro. A partir de 3 h, conforme os autores, o processo de hidratação é iniciado, segundo resultados obtidos por técnicas de espectroscopia e ressonância magnética nos materiais hidratados. Ainda conforme seus resultados, é a partir de 24 h que o processo é acelerado, com quedas progressivas nas concentrações de Na^+ e Si^{4+} dissolvidos na água de poro em função do tempo de hidratação.

Chen e Brouwers (2011), da mesma forma que os autores anteriores, abordaram a questão dos álcalis dissolvidos na água de poro de pastas de cimentos com escória de alto forno. No estudo desses autores, entretanto, é avaliada uma modelagem computacional para predição de tais teores a partir da modelagem do mecanismo de hidratação do material, de forma que, uma vez prevendo a quantidade e formação dos principais produtos de hidratação, esses dados são correlacionados à alcalinidade da água de poro. Entre suas conclusões, é apontado

que a quantidade de escória presente no cimento influencia os teores de álcalis dissolvidos na água de poro, mas, de maneira geral, um aumento na quantidade de compostos alcalinos presentes no clínquer resulta em aumentos mais expressivos nos teores de álcalis dissolvidos na água de poro do que um aumento na quantidade de álcalis da escória promoveria. Isso demonstra ação mais efetiva do clínquer quanto ao aumento no teor de álcalis da água de poro.

Alguns autores (TRITTHART, 1989; TRITTHART, 1992; COLEMAN; PAGE, 1997) ofereceram especial atenção ao teor de cloreto presente na água de poro de materiais cimentícios endurecidos que contenham adições determinadas (considerando-se a importância desse íon em estudos de durabilidade). Conforme Tritthart (1992), a relação $[Cl^-] / [OH^-]$ é fundamental no conhecimento e predição de corrosão em estruturas que envolvam o material estudado. Assim, para fazer tal determinação, o autor manteve corpos de prova de pasta de cimento endurecida submetidos durante seis meses a solução de 3 % NaCl para verificação de mudanças no teor total de Cl^- . Então, manteve pastas de cimento armazenadas durante um ano em água, em ambiente externo (sem proteção), e outras protegidas por plástico para analisar as concentrações dos íons cloreto e hidroxila e, assim, avaliar também a variação da relação $[Cl^-] / [OH^-]$. Entre as conclusões do autor, cita-se que houve, com o tempo, aumento da concentração de íons Cl^- nas camadas mais internas das pastas e redução nas camadas mais externas, sendo que o transporte iônico dependeu das condições de armazenamento, da relação a/c e do tipo de cimento utilizado (o autor utilizou um cimento comum com máximo de 5 % de aditivos e outro cimento com 30 % de escória de alto forno). Verificou-se, de fato, que o Cl^- total das amostras aumentou com o tempo de exposição à solução de 3 % de NaCl até atingir um patamar “limite”. Ainda, outros gráficos apresentados pelo autor indicaram claramente o distanciamento dos íons Cl^- da superfície do material conforme a evolução do tempo, o que demonstrou a migração iônica no material para as regiões mais internas.

Outra abordagem dessa questão foi apresentada por Coleman e Page (1997), que prepararam pastas de cimento contendo 0 %, 10 % e 20 % de metacaulim como adição e determinaram a concentração de íons hidroxila e cloreto nas águas de poro extraídas em diferentes etapas da hidratação. Os autores prepararam corpos de prova cilíndricos de 49 mm de diâmetro por 80 mm de altura, armazenados com revestimento plástico e curados a 22 °C durante períodos de 1, 7, 36 e 100 dias. A

adição de metacaulim à composição do cimento promoveu uma notável redução nos teores de cloreto verificados nas águas de poro, mas também implicou em queda no valor de pH das águas. Todos esses fatores promoveram diferenças nas relações $[Cl^-] / [OH^-]$ das águas extraídas.

As condições ambientais (em especial, a temperatura e a umidade relativa), de moldagem e cura dos corpos de prova, que também exercem influência na composição da água de poro (influenciando a formação da estrutura de poros e os produtos de hidratação), são discutidas na literatura. Por exemplo, Lothenbach et al (2007) apresentaram uma discussão sobre os efeitos da temperatura na composição da água de poro, nos produtos de hidratação e nas propriedades do material endurecido. De maneira geral, os autores constataram que as maiores temperaturas promoveram elevada resistência nas menores idades, bem como uma hidratação inicial mais rápida. Entretanto, em idades mais avançadas, a resistência dos cimentos submetidos à alta temperatura foi menor que dos cimentos submetidos a condições normais (temperatura do ambiente). Os autores realizaram um estudo de dois cimentos Portland submetidos a temperaturas entre 5 °C e 50 °C, e, conforme verificado, a composição das águas de poro analisadas refletiu o progresso mais acelerado da hidratação nas maiores temperaturas (50 °C) e nas idades iniciais. Entretanto, após 150 dias, a maior parte dos elementos das soluções de poro apresentaram concentrações similares, excetuando-se alumínio, ferro e sulfato (a concentração deste aumentou muito devido ao aumento da solubilidade da etringita em maiores temperaturas, enquanto a concentração dos metais apresentou uma leve queda). De maneira geral, o perfil das curvas de concentração dos elementos seguiu tendências semelhantes, sendo que apenas as concentrações de sulfato e cálcio apresentaram diferentes tendências entre 3 h e 6 h a 50 °C, o que evidenciou a hidratação mais rápida nessa temperatura.

A carbonatação é também um aspecto de grande influência na composição e nas propriedades da água de poro porque, nesse caso, existem elevadas quantidades dissolvidas de íons carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) no fluido. Quantidades relativamente altas desses ânions, aliadas à potencial presença de outros ânions agressivos, levam a uma forte queda do pH do meio, o que promove a redução de sua alcalinidade e, portanto, afeta gravemente a camada passiva do metal facilitando o início do processo corrosivo. Uma melhor abordagem da influência da carbonatação na corrosão da armadura, bem como sua relação com a

água de poro do material endurecido, é apresentada em item posterior nesse estudo.

As técnicas analíticas empregadas na determinação da composição química da água de poro são muito semelhantes na maioria dos trabalhos revisados. Por exemplo, Andersson et al (1989) realizaram a caracterização por espectrometria de absorção atômica de chama (AAS, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*), muito comum em outros estudos com o mesmo objetivo, como no caso de Barneyback Junior e Diamond (1981). Estes autores realizaram a determinação dos íons Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} por AAS, e a determinação dos íons Na^+ , K^+ e Li^+ foi realizada por fotometria de chama. A determinação de SO_4^{2-} , segundo os autores, foi feita indiretamente através de precipitação de BaSO_4 , sendo o Ba^{2+} determinado também por AAS.

Oliveira (2000) apresenta uma síntese das principais técnicas possíveis para as determinações de íons específicos em solução conforme levantamento prévio realizado pelo autor. Essas técnicas são elencadas na Tabela 1.11, bem como são citadas as espécies químicas determinadas por cada técnica.

Tabela 1.11 – Principais técnicas para determinação de íons em solução

Método	Espécie química
Titulação	Hidroxila
	Cloreto
Gravimetria	Sulfato
Fotometria de chama	Álcalis
Espectrometria de absorção atômica	Cátions em geral
Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma	Cátions em geral
Cromatografia iônica	Sulfato
	Sulfito
	Ânions em geral
Eletrodo de íon específico (Ag/S)	Sulfeto

Fonte: Oliveira (2000)

Ainda conforme Oliveira (2000), alguns autores na literatura expressam os resultados encontrados na forma de óxidos, muito embora não seja nessa forma que eles se encontram. Vale citar que, em águas de poro convencionais, após um dia de idade, os principais íons presentes são cálcio (Ca^{2+}), hidroxila (OH^-), sódio (Na^+), potássio (K^+), sulfato (SO_4^{2-}), bem como pode haver silicatos (H_3SiO_4^- e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) e aluminatos específicos (H_2AlO_3^- e HAlO_4^-).

1.3 CORROSÃO DE ARMADURAS DE AÇO

1.3.1 Mecanismos de despassivação das armaduras de concreto

Conforme apresentado por Borgard et al (1990), a corrosão de metais em concreto é um problema de “multibilhões de dólares” que afeta diretamente as indústrias de construção, transporte e muitas outras. É, portanto, um ponto primordial a ser conhecido nas aplicações de concretos armados em estruturas.

Conforme apresentado por American Society for Testing and Materials (2006), quando o metal sofre corrosão, ele tende a voltar a seu estado natural, ou seja, à forma de óxido ou hidróxido. Isso se dá principalmente pelo fato de que, na forma metálica, o material se apresenta em um estado de alta energia e, naturalmente, tende a estados de mais baixa energia. Alguns poucos metais de elevada nobreza, como ouro (Au), cobre (Cu) e platina (Pt), são encontrados naturalmente na forma metálica. De toda forma, se tal tendência fosse considerada, ela poderia levar, ainda conforme a publicação, a uma menor aplicação de metais no concreto, uma vez que seria um item de pouca durabilidade e que, portanto, logo cederia em serviço. Entretanto, a formação de um filme passivo na superfície da armadura enquanto no ambiente do concreto (alcalino) torna viável tal aplicação e demonstra as vantagens e necessidade da manutenção do material em um estado de menor energia, uma vez que tal situação protege o aço das mais adversas condições de corrosão.

Pourbaix (1974) determinou, através de um diagrama de equilíbrio, as condições de potencial e pH nas quais o ferro sofre passivação, tendo sido tal diagrama elaborado para o sistema ferro/água a 25 °C através de considerações estritamente termodinâmicas. Mesmo assim, o diagrama serve para se obter uma ótima predição aproximada dos estados esperados do metal em determinadas condições. Através de sua análise, verifica-se que, no pH elevado no qual se

encontra a armadura de aço (em torno de 12,4) e considerando-se a faixa de potencial típica do aço embutido em concreto (que está entre +100 mV e -400 mV-EPH, conforme Mennucci, 2006), este se encontra passivo, uma vez que se apresenta claramente a formação de Fe_2O_3 pelo diagrama. A Figura 10 apresenta o diagrama de Pourbaix do sistema ferro/água a 25 °C, conforme Pourbaix (1974).

Figura 10 – Diagrama de Pourbaix do sistema ferro/água a 25 °C

Fonte: Pourbaix (1974)

Mesmo com a proteção oferecida pelo ambiente alcalino do concreto, American Society for Testing and Materials (2006) cita que o aço aplicado como armadura de concreto deve ser de boa qualidade, e que a cobertura deve ter profundidade mínima de 50 mm, enquanto que a norma brasileira cita cobertura mínima variando entre 20 mm e 50 mm, conforme a classe de agressividade do ambiente de exposição do concreto. Em casos contrários a esses, a publicação cita que pode ocorrer o desenvolvimento da corrosão do aço através de sua despassivação por um dos dois principais mecanismos encontrados e estudados na literatura, conforme já citados anteriormente: a despassivação por carbonatação e a

despassivação por ação de cloretos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014).

Na norma NBR 6.118/14 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2014), encontra-se uma definição geral e simples da despassivação por carbonatação: “[é a despassivação] por ação do gás carbônico da atmosfera sobre o aço da armadura”. Polito (2006) apresenta que a carbonatação, em geral, é essencial para o início da corrosão da armadura no concreto, apontando, ainda, que é importante lembrar que o teor de Ca(OH)_2 liberado das reações do cimento é reduzido com o tempo. No caso, os principais agentes que podem promover o início do processo, que leva a uma drástica redução de pH do ambiente do interior do concreto, são CO_2 , SO_2 e H_2S , além de água de chuva, sendo o CO_2 o agente mais comum.

De maneira geral, o autor apresenta que a carbonatação ocorre quando o CO_2 do ar ou de águas agressivas reage com o Ca(OH)_2 do concreto, o que leva à formação de CaCO_3 . Trata-se de um produto insolúvel que leva a uma queda no pH de aproximadamente 13 para 9,4, sendo este o pH de precipitação do carbonato (POLITO, 2006). Diversos autores apresentam diferentes pHs aos quais chegam os concretos carbonatados. Como exemplos citados pelo autor, a literatura apresenta que pode chegar à faixa entre 8,5 e 9,0, e alguns autores aceitam que pode chegar a pH 7.

A reação que governa o processo é dada pela eq. (1).

Polito (2006) cita que a reação é complexa e se dá em diversas etapas, porém, de maneira geral, o produto é CaCO_3 . Entretanto, em caso de excesso de CO_2 , Gentil (2003 apud POLITO, 2006) indica a possibilidade de outra reação, que leva à formação de bicarbonato de cálcio, $\text{Ca(HCO}_3)_2$, cuja solubilidade é muito maior que a do CaCO_3 (1890 mg L^{-1} contra 13 mg L^{-1} do CaCO_3). Portanto, o bicarbonato apresenta efeitos mais adversos ao concreto, reduzindo o pH mais rapidamente e provocando maior deterioração (POLITO, 2006). Apresenta-se tal reação em eq. (2).

Andrade (2001) e Mennucci (2006) indicam que uma das características do processo de carbonatação é a existência de uma frente de avanço do processo, separando-se, assim, duas zonas com pHs diferentes: uma em torno de 9,0 (carbonatada) e outra com pH acima de 12,5 (não carbonatada). Chama-se tal zona de “frente de carbonatação” conforme Andrade (2001) e Bouny, Capra e Laurens (2014). Kulakowski (2002) explica que isso ocorre devido à existência de uma “rede de poros” que modifica a velocidade da frente de carbonatação e leva a um avanço decrescente da mesma. Dessa forma, se estabelecem regiões carbonatadas, regiões em processo de carbonatação e regiões não carbonatadas quando o material está submetido a esse processo.

Alguns dos principais fatores de influência na carbonatação de concretos são apresentados a seguir, segundo Andrade (2001) e Kulakowski (2002):

- concentração de CO₂: quanto maior tal concentração, maior a velocidade da carbonatação. Como valores referenciais, Kulakowski (2002) cita que a concentração de CO₂ no ar pode ser de 0,03 - 0,05 % em áreas rurais, de 0,10 - 1,20 % em locais de tráfego pesado e pode chegar a 1,80 % em ambientes específicos. Nos tempos atuais, tais valores são ainda mais elevados, sendo que, em 2015, já foi registrado um índice superior a 400 ppm de CO₂ na atmosfera (superior a 0,04 %);

- umidade relativa: parâmetro que exerce influência na quantidade de água contida nos poros do concreto, condicionando a velocidade de difusão do CO₂ através dos poros do material. Em caso de poros secos, o CO₂ penetra no material sem maiores dificuldades ao passo que, em caso de presença de água de poro, a difusão do CO₂ é mais lenta e a progressão da frente de carbonatação segue o mesmo princípio (ANDRADE, 2001). Em concretos saturados, Kulakowski (2002) cita que a carbonatação praticamente para, e que as maiores velocidades de carbonatação ocorrem entre os teores de 65 % e 80 % (ANDRADE, 2001, apresenta a faixa de 60 – 80 % como típica de maiores velocidades de carbonatação);

- relação água/cimento (a/c): relacionada à quantidade e tamanho dos poros do concreto endurecido. Maiores relações a/c levam a maiores porosidades e permeabilidade do concreto, aumentando assim a penetração de CO₂;

- tempo de cura: maiores tempos de cura levam a maiores graus de hidratação do cimento, o que minimiza a porosidade e permeabilidade do CO₂.

Um item adicional citado a esse respeito por Kulakowski (2002) é a temperatura. Segundo o autor, existe uma influência muito grande da temperatura na carbonatação, uma vez que ele cita que pesquisas anteriores apresentaram, em concretos com mesmo nível de resistência à compressão, profundidades de carbonatação aproximadamente 70 % maiores no local onde a temperatura média é maior (no caso, Singapura, com aproximadamente 28 °C, contra Reino Unido e Europa em geral, com médias de 8 - 9 °C). Entretanto, em ensaios acelerados de carbonatação, a influência não é tão significativa, tendo sido constatada como menos influente que a quantidade atmosférica de CO₂.

A composição química do concreto e do cimento é também citada por Kulakowski (2002) como um fator de grande importância na carbonatação. No caso do cimento, a composição química determinará a quantidade de álcalis disponíveis para hidratação, ou seja, quantidade de KOH, Ca(OH)₂ e NaOH, C-S-H e C-A-H. De maneira geral, o autor cita que o cimento comum apresenta 64 % de CaO e entre 0,5 - 1,5 % de Na₂O e K₂O, sendo que cimentos com escória apresentam aproximadamente 44 % de CaO, o que reduz consideravelmente a quantidade de álcalis para carbonatação.

Conforme Kulakowski (2002), alguns autores citaram que concretos com adições pozolânicas apresentaram maiores profundidades de carbonatação que os concretos comuns, ocorrendo diminuição no teor de álcalis na reação da sílica com Ca(OH)₂. Os estudos em geral citados pelo autor apresentaram que as variações da profundidade de carbonatação de concretos com adições específicas, em comparação a concretos comuns, são muito pequenas e, em alguns casos, pouco significativas. Teores de 4 - 15 % de escória de alto forno e cinzas volantes, por exemplo, são citados como não influentes na carbonatação, sendo que teores maiores podem aumentar a profundidade do processo (KULAKOWSKI, 2002). No caso da composição do concreto, o autor cita que existe uma correlação direta entre esta e a estrutura e tamanho dos poros, o que altera as condições de acesso de agentes agressivos.

Como medidas preventivas à ocorrência de despassivação por carbonatação, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014) sugere que deve se dificultar o ingresso dos agentes agressivos ao interior do concreto, sendo que o cobrimento de armaduras e o controle de fissuração podem minimizar os efeitos deletérios. A norma sugere o uso de concreto de baixa porosidade.

O segundo mecanismo de despassivação muito comum apresentado na literatura é o mecanismo de ação de cloretos. Conforme a Associação Brasileira de Normas Técnicas (2014), “consiste na ruptura local da camada de passivação, causada por elevado teor de íon (cloreto)”. Segundo Andrade (2001), a penetração dos íons cloreto leva o concreto a ter aproximadamente 0,77 kg de íons Cl^- por m^3 , e esses íons podem penetrar na estrutura a partir de diversas fontes, como:

- com o uso de aceleradores de pega, como CaCl_2 ;
- contaminação dos constituintes do concreto (agregados e água);
- contato com névoa salina ou água do mar.

Ainda, o contato com outras fontes, como sais de degelo e névoas industriais, também potencializam a penetração de cloretos no concreto. Conforme Andrade (2001), não existe um consenso ou valor fixo sobre o teor de cloretos a partir do qual ocorre a despassivação do metal, iniciando o processo corrosivo. De toda forma, autores como Chen et al (2010), Garcia et al (2014), Liu et al (2014) e Ahlström (2015) assumem que existe um valor crítico, denominado por eles como *Chloride Threshold Level* (CTL, Nível Limiar de Cloreto) ou *Critical Chloride Level* (CCL, Nível Crítico de Cloreto), a partir do qual a corrosão se desenvolve consideravelmente. Relativa indefinição quanto a esse valor ocorre devido à grande variedade de fatores que influenciam nos fenômenos de transporte e absorção dos cloretos no material, como dosagem, temperatura, umidade relativa, pH da água de poro, teor de cloretos solúveis e quantidade de C_3A do cimento. Um ponto importante a ser citado é que, conforme Andrade (2001) e Yuan et al (2009), os íons cloreto podem ser encontrados no concreto em três principais formas, a saber: quimicamente combinados (no qual se combina com C_3A e C_4AF , forma na qual não fica disponível para despassivação da armadura), fisicamente adsorvidos na superfície dos poros do concreto ou livres na água de poro do concreto, forma na qual interagem diretamente com a armadura e promovem sua despassivação.

Duas maneiras convencionais de se expressar o teor de cloretos do concreto são dadas por Andrade (2001): através da relação $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$ da água de poro e da quantidade de cloretos por unidade de cimento ou concreto. A relação entre as concentrações de cloreto e hidroxila ($[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$) é apontada como a forma mais adequada para verificação do início da corrosão, porém é uma relação complicada de ser obtida, devido à grande quantidade de intervenientes possíveis. Assim, em geral, se aplicam e analisam valores em função da massa de cimento ou concreto e,

como exemplo referencial, a Tabela 1.12 apresenta alguns valores limite dados por normas específicas internacionais e nacionais para concreto armado.

Tabela 1.12 – Limites de normas para teor de cloretos

País	Norma	Limite máximo de cloretos	Referente à/ao
Brasil	NBR 6118	0,05 %	Água de amassamento
	NBR 7197	-	
	NBR 9062	-	
	NBR 12655	0,05 % (concreto protendido)	Cimento
		0,15 % (concreto armado exposto a cloretos)	
		0,30 % (Concreto armado não exposto a cloretos)	
		0,40 % (Concreto armado em brandas condições de exposição)	
Espanha	EH-88	0,40 %	Cimento
	EP-80	-	
Estados Unidos	ACI-222	0,20 %	Cimento
	ACI-201	0,20 %	
	ACI-318	0,30 % ambiente normal 0,15 % ambiente com cloreto 1,0 % ambiente seco	
Europa	<i>fib</i>	0,05 %	Concreto
	<i>fib</i>	0,40 %	Cimento
	EN-206	1,0 % concreto simples 0,40 % concreto armado	
Japão	JSCE SP-2	0,60 kg m ⁻³	Concreto

Fonte: alterado de Andrade (2001)

Estudos na literatura avaliaram especificamente o caso do ataque à armadura por íons cloreto. Yuan et al (2009), por exemplo, apresentaram um estudo no qual avaliaram os fatores que influenciam as ligações de íons cloreto no concreto, entre

os quais constataram a concentração de cloretos, composição do cimento, concentração de hidroxilas (OH^-), presença de sais de cloreto e de adições no cimento, ocorrência de carbonatação, entre outros fatores. Outro fator importante a ser citado é que o teor de SO_3 dificulta as ligações dos íons cloreto com o cimento, principalmente porque o SO_3 reage com as fases do cimento, gerando monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{18}$ ou $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SO}_4.18\text{H}_2\text{O}$) e etringita ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ou $6\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SO}_4.32\text{H}_2\text{O}$).

Hansson e Sorensen (1990) também avaliaram a influência de determinados fatores na concentração crítica de íons cloreto. Entre as variáveis que exercem influência nessa concentração, os autores citam as condições de endurecimento, a relação água/cimento e o tipo de cimento empregado. Os autores constataram que esses fatores são muito influentes na corrosão do metal, considerando que, em alguns casos, a concentração crítica de íons Cl^- pode ser menor ou maior conforme essas variáveis. Por exemplo, realizaram testes em relações a/c de 0,40 a 0,60 e constataram que a redução de tal relação levou ao aumento na concentração crítica de Cl^- devido ao maior pH da água de poro e à reduzida porosidade da pasta nessa condição.

Conforme a norma NBR 6118/14 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS), assim como no caso da despassivação por carbonatação, as medidas preventivas a esse mecanismo consistem em dificultar o ingresso dos agentes agressivos ao interior do concreto. Nesse sentido, a norma cita o cobrimento das armaduras e o controle da fissuração como potenciais minimizadores desse efeito, recomendando também o uso de concreto de baixa porosidade. A norma também aponta que o uso de cimento com adição de escória ou material pozzolânico é recomendável nesses casos, resultando em benefícios preventivos ao material. Porém, Catusso et al (2016) ressaltaram que maiores quantidades de materiais pozzolânicos no cimento podem resultar em maiores profundidades de carbonatação no concreto, o que demanda cuidado.

1.3.2 Corrosão da armadura de concreto: aplicação de técnicas eletroquímicas em estudos de compósitos cimentícios com armaduras de aço

A aplicação de técnicas eletroquímicas em concreto armado é conhecida e normalizada, sendo que um exemplo importante nesse assunto é a norma ASTM

C876/2009 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2009a), que define procedimentos para determinação de potenciais de corrosão de concreto em campo. Entre essas técnicas, abordando-se mais em termos laboratoriais, Ribeiro, Souza e Abrantes (2015) citaram que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma das mais aplicadas e poderosas, uma vez que permite a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e a determinação das influências entre eletrólito e eletrodo nesses sistemas. Entretanto, os autores citaram também que sua aplicação é limitada pelas dificuldades na interpretação dos resultados e pelos problemas que podem ser ocasionados nos mesmos, como a sobreposição de arcos devido à grande heterogeneidade do sistema aço-concreto. Porém, apresentaram possibilidades de análises mais simples e diretas dos resultados em seu estudo.

Duarte et al (2014) utilizaram a EIE na avaliação da corrosão de aços inoxidáveis austeníticos e duplex embutidos em concreto, e realizaram uma comparação com um aço carbono comum não especificado. Os concretos foram submetidos a ciclos de imersão e emersão em soluções agressivas (com cloreto) e o comportamento dos metais foi avaliado através do monitoramento do potencial de circuito aberto e das impedâncias dos metais embutidos. Os autores apresentaram apenas os diagramas de Bode relacionados a cada metal e, através dos mesmos, percebeu-se a forte queda de desempenho que o aço carbono apresentou em comparação a todos os aços inoxidáveis. Este aço apresentou uma forte queda na impedância em baixas frequências (BF) dos diagramas, bem como o diagrama de fases indicou uma constante de tempo nessas frequências com baixos ângulos que foi relacionada aos processos interfaciais e evidenciou sua maior suscetibilidade ao desenvolvimento da corrosão. Nos outros materiais, apenas uma constante de tempo com caráter quase capacitivo (altos valores de ângulo de fase, próximos de um capacitor puro) foi evidente, relacionada à evolução do filme passivo nos materiais. Em altas frequências (AF), seus diagramas se mantiveram em um mesmo patamar, o que se associa à resistência do eletrólito (concreto). Os circuitos equivalentes ajustados pelos autores evidenciaram as diferenças, sendo que a maioria dos modelos remeteu à constante de tempo associada à passivação e, em um terceiro modelo, os autores levaram em conta as intensas transferências de cargas nos metais menos resistentes.

Deus et al (2014) aplicaram a técnica de EIE para avaliação dos efeitos da temperatura em amostras de argamassas armadas contaminadas com cloreto. Em um primeiro momento, as impedâncias foram realizadas em argamassas armadas imersas durante longo período em ambiente marinho simulado em laboratório. Os diagramas de Bode apresentados pelos autores evidenciaram pequenas mudanças no módulo de impedância considerando o intervalo de temperatura entre 10 - 60 °C, especialmente na região AF. Conforme aumentou a temperatura de exposição, a impedância nestas frequências caiu nos diagramas de Nyquist, o que pode indicar alterações na resposta do meio (R_e), enquanto que as baixas frequências permaneceram praticamente inalteradas. Já os diagramas de ângulos de fase trouxeram maiores informações associadas à BF, nas quais os autores observaram uma mudança do seu caráter para mais resistivo. O circuito equivalente indicou duas constantes de tempo representadas por duas associações em paralelo entre capacitores puros e resistores dispostos em cascata, associadas à passivação e aos processos interfaciais. Os parâmetros eletroquímicos avaliados pelos autores (resistências do circuito) foram influenciados diretamente pela temperatura, sendo que todas, em especial a impedância de R_e , diminuíram conforme o aumento de temperatura em todas as condições (diferentes teores de cloreto) analisadas.

De maneira geral e usando também outros resultados, os autores concluíram que a temperatura é um dos fatores mais importantes na avaliação da resistência do aço à corrosão e em características do compósito cimentício (como a química da água de poro, conforme citaram), uma vez que seu aumento promoveu desestabilização da camada passiva e alterações no pH do meio (verificadas pela mudança na resistência do eletrólito do sistema).

Um terceiro estudo envolvendo a aplicação da impedância em concreto armado para avaliação da corrosão da armadura é o de Andrade et al (1995), no qual é discutida a influência de “aspectos geométricos” nos resultados de EIE para o sistema, uma vez que, segundo os autores, a capacitância e a resistência são variáveis dependentes diretamente da “geometria” do eletrodo. Nesse estudo, os autores consideraram como “aspectos geométricos” o posicionamento dos eletrodos nos corpos de prova, em especial do contra eletrodo. Os autores testaram diferentes posicionamentos de contra eletrodos em argamassas cilíndricas de mesmas dimensões e preparadas com a mesma relação água/cimento e cimento/areia, com e sem cloreto. No caso mais interessante para discussão, que é da avaliação da

influência da posição do eletrodo de trabalho em argamassas armadas com ou sem cloreto nos resultados de impedância, os autores verificaram grandes diferenças entre os resultados. Com um dia de preparação, as argamassas sem cloreto praticamente não diferiram, porém a partir de 10 dias ocorreu uma resposta bem diferenciada em BF dos diagramas de Nyquist. No caso em que o contra eletrodo está mais distante, ocorreu uma resposta mais capacitiva nessas frequências, que está justamente mascarada devido à maior influência da matriz cimentícia nesse resultado, que conduziu a uma divergência na avaliação. Com 30 dias isso é ainda mais evidente, quando ocorreu uma forte queda no diagrama de Nyquist na primeira situação enquanto que, na segunda situação, praticamente não caiu a impedância e se manteve a tendência quase capacitiva do eletrodo. Isso endossa a forte influência que a matriz gerou nesse resultado e a importância de se manter os eletrodos dispostos próximos na célula (a poucos milímetros de distância). No caso das amostras com cloreto, as observações foram relativamente semelhantes, porém com ressalvas. As diferenças não foram tão intensas quanto na situação anterior, porém a região de BF dos diagramas ainda apresentou grandes diferenças.

Um caso que avaliou especificamente a despassivação por carbonatação é o do estudo de Aperador, Gutiérrez e Bastidas (2009). Os autores avaliaram o desempenho de barras de aço em concreto com escória álcali-ativada, expondo-as, após 28 dias de embutimento em concreto, a testes acelerados de carbonatação e comparando o desempenho ao da armadura de concreto de cimento comum através de técnicas eletroquímicas conhecidas (monitoramento de potencial de circuito aberto, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os autores verificaram a formação de magnetita (Fe_3O_4), wüstita (FeO) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) como produtos de corrosão no aço. Os testes eletroquímicos indicaram que os valores de taxa de corrosão obtidos foram menores no caso de aplicação de cimento comum do que para o caso de cimento com escória. Em meio de concreto de cimento com escória, os autores indicaram, através de impedância eletroquímica, um comportamento fortemente capacitivo, bem como no caso do cimento comum, e a presença de duas constantes de tempo que estão associadas ao filme passivo e/ou propriedades dielétricas do concreto (AF) e aos processos interfaciais entre o fluido de poro e o metal (BF). Eles interpretaram que, até o 10º dia de ensaio, aparentemente ocorreu um período de “inércia” na superfície do metal, possivelmente devido à sua passivação, que impediu o início do processo corrosivo

e levou à formação de um semicírculo mal definido como resultado da EIE. Depois, os dois semicírculos ficaram mais definidos e passaram a representar melhor o mecanismo proposto.

De maneira geral, a EIE apresenta relevância em estudos envolvendo concretos e argamassas armadas, principalmente caracterizando o sistema e seu desenvolvimento em maiores detalhes em comparação com outras técnicas convencionais.

1.3.3 Estudos de corrosão envolvendo técnicas eletroquímicas em meio de água de poro

Conforme já citado anteriormente, existe uma grande quantidade de estudos na literatura que utilizaram a água de poro como forma de avaliação da corrosão de armaduras de concreto na construção civil. Diversos autores, como Chen et al (2010), Koleva et al (2011) e Liu et al (2014) defendem que a análise do desempenho do metal em meio de água de poro através de técnicas eletroquímicas é de mais fácil execução que a moldagem de concretos, bem como fornece boas respostas, porém aproximadas, de tal desempenho. Tais respostas atendem adequadamente a demandas de curto prazo envolvendo os materiais em questão, portanto tornam viável a execução desses ensaios. Considerando isso, serão abordados alguns trabalhos a seguir, nos quais os autores fizeram uso das análises eletroquímicas com eletrodo imerso em meio de água de poro com vistas à aplicação em concreto armado.

Moreno et al (2004) apresentaram um estudo de corrosão de armaduras de aço em soluções de água de poro avaliando os efeitos da carbonatação e da concentração de cloretos no desenvolvimento da corrosão. Os autores recorreram à determinação do teor crítico de cloretos para início dos ataques localizados na amostra imersa em todas as soluções de estudo. Nesse sentido, verificaram poucas diferenças em relação aos teores determinados e aqueles verificados em estudos anteriores envolvendo aços sem proteção superficial. Nas soluções com altas concentrações de carbonatos e bicarbonatos, verificou-se que a iniciação dos pites provocou aumento considerável na densidade de corrente de corrosão, fator que não foi observado em soluções com menores teores desses agentes, ou seja, soluções com maior alcalinidade. No caso destas últimas, os autores não

perceberam efeitos tão intensos em relação ao valor de taxa de corrosão instantânea. Ainda, verificaram uma diferença em termos de mecanismos de desenvolvimento de corrosão localizada em soluções mais alcalinas e mais concentradas de carbonatos e bicarbonatos. No primeiro caso, originaram-se pites (ataques localizados) no filme passivo, enquanto que no segundo caso não ocorreu na camada passiva, mas na própria superfície metálica, uma vez que não houve estabilização iminente da camada passiva devido à baixa alcalinidade e, portanto, procedendo ao desenvolvimento generalizado da corrosão.

A sequência de cinco estudos publicados por El Haleem, El Aal e colaboradores (EL AAL et al, 2009; EL HALEEM et al, 2010a; EL HALEEM et al, 2010b; EL HALEEM et al, 2010c; EL HALEEM et al, 2013) apresenta uma análise de fatores que afetam a corrosão da armadura de aço em meios de soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, simulando portanto águas de poro.

Na primeira parte do estudo (EL AAL et al, 2009), os autores analisaram o desenvolvimento da camada passiva e a relação existente entre a concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da solução e seu crescimento, demonstrando que tal crescimento segue uma relação logarítmica que é função da concentração do hidróxido. Na segunda parte (EL HALEEM et al, 2010a), a discussão é voltada exclusivamente aos potenciais ânions inibidores e aos agressivos, sendo que é avaliada principalmente a evolução do potencial de circuito aberto em soluções alcalinas saturadas com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que contam com a presença dos agentes agressivos (Cl^- , SO_4^{2-}) ou inibidores (conforme os autores, a eficiência de inibição seguiu a seguinte ordem: $\text{MoO}_4^{2-} > \text{WO}_4^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-}$). Assim como na primeira parte, os autores se preocuparam em analisar modelagens de crescimento da camada passiva e de velocidade/início de ataque da mesma, tendo chegado às considerações apresentadas. No caso, as considerações quanto ao ataque da camada passiva por parte dos ânions agressivos estudados vêm a ser o enfoque dos trabalhos seguintes, nos quais os autores avaliaram a corrosão do metal em meios contendo tais elementos e verificaram a quebra da camada passiva e desenvolvimento do processo corrosivo através de técnicas eletroquímicas e de caracterização microestrutural convencionais.

Abosrra (2010) realizou um estudo no qual avaliou a corrosão para dois aços (um de baixo carbono e outro inoxidável) em soluções alcalinas, salinas e em concreto através de curvas de polarização. No caso do aço embutido em concreto,

verificou-se uma relação entre a taxa de corrosão e a resistência do concreto, sendo que o aumento de resistência à compressão do concreto (de 20 MPa a 46 MPa) se mostrou diretamente relacionado às menores taxas de corrosão da armadura. A aplicação das águas de poro pelo autor se deu para comparação do caráter mais ativo ou passivo do metal nas condições como recebido e polido, bem como a influência de diferentes teores de cloreto no comportamento desses metais. As diferenças verificadas principalmente através dos resultados de polarização potenciodinâmica são muito claras, evidenciando que, conforme aumentou o teor de cloreto da água de poro (solução saturada com $\text{Ca}(\text{OH})_2$), para as duas situações de superfície (polida e sem preparação), ocorreu uma mudança drástica na região anódica, tornando-se o metal cada vez mais ativo e não mais apresentando uma densidade de corrente passiva, característica de situação de passivação. A cada teor de cloreto, o autor realizou polarizações com uma hora, 15 dias e 28 dias de imersão, e isso também ressaltou uma diferença na comparação entre o aço polido e o aço sem preparação superficial. Neste último, para todos os teores de cloreto analisados, a queda no potencial de corrosão e o aumento da densidade de corrente de corrosão foram muito mais expressivos que no aço polido, o que ressaltou a forte influência da preparação superficial do material nos resultados obtidos. Posteriormente, o autor também avaliou com sucesso a influência de inibidores nesses meios.

Cesen et al (2014) verificaram a influência de diferentes teores de íons agressivos e do pH do meio na proteção e corrosão de um aço carbono comumente aplicado como armadura de concreto. Através das técnicas de polarização linear e polarização potenciodinâmica, bem como de análises microestruturais complementares, os autores constataram diferenças microestruturais resultantes dos processos corrosivos em meios com diferentes valores de pH (meios alcalinos ou meios carbonatados) e diferentes teores de íons cloreto. Foram também constatadas diferenças nas formações de produtos de corrosão em corpos de prova do metal com diferentes formas (barra, chapa, haste), uma vez que tal geometria exerceu influência nos resultados verificados.

Estudos relevantes também aplicando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para avaliação dos sistemas foram realizados. Sánchez et al (2007), por exemplo, realizaram monitoramento e identificação por EIE dos diferentes processos envolvidos no crescimento da camada passiva de uma

armadura de aço, sendo que os autores analisaram o crescimento espontâneo da camada protetora e o crescimento induzido por aplicação de potencial, todos em meio de água de poro. Os autores trataram dados de até cinco dias de imersão para análise do crescimento espontâneo da camada passiva, ao passo que o crescimento induzido se deu mediante aplicação de potencial e análise do mecanismo por EIE e voltametria cíclica. O crescimento espontâneo da camada passiva propiciou um rápido aumento de potencial no início e uma estabilização do mesmo após três dias de imersão. Os resultados de EIE indicaram que, em até três dias, o processo se desenvolveu com duas constantes de tempo, associadas às características do filme passivo em desenvolvimento e aos processos de transferência de cargas da superfície. Acima de três dias, ficou evidente uma região linear nas baixas frequências dos diagramas de Nyquist, o que se permitiu associar um elemento de Warburg no circuito equivalente. A partir destes resultados, os autores propuseram um mecanismo de passivação do material baseado nas etapas elencadas a seguir (eq. (3), (4), (5) e (6)):

1) Formação de magnetita, eq. (3):

2) Fe(OH)_2 é formado da oxidação do Fe em potenciais mais catódicos que de formação da magnetita, eq. (4):

3) Em potenciais mais anódicos que de formação da magnetita, a oxidação toma lugar conforme eq. (5) e (6):

Entre outras observações, os autores apontaram as evidências de enriquecimento da camada passiva com óxidos de Fe^{3+} nos maiores tempos de imersão, uma vez que o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é menos condutor que a magnetita e verificou-se

uma queda no valor dos elementos capacitivos do circuito equivalente proposto pelos autores.

No caso do crescimento induzido, verificou-se que houve aumento do limite de impedância nas baixas frequências conforme aplicação de maiores potenciais, o que pode indicar um caráter mais protetor em condições de potenciais mais nobres. O circuito elétrico equivalente contou com um elemento de Warburg, uma vez que o desempenho em baixas frequências foi muito semelhante ao de difusão e uma vez que tal elemento foi também verificado pelos diagramas de Nyquist. Pode-se associar o mesmo ao transporte de cargas dentro do filme passivo. A resistência de transferência de cargas permaneceu constante, o que indica que os processos *redox* ocorrem à mesma taxa na interface, e a aplicação de potenciais mais positivos que o do circuito aberto pode levar à formação mais acentuada de óxidos de Fe^{3+} .

No trabalho de Zhang, Pan e Lin (2009), foi estabelecida uma correlação entre a microestrutura e o início e desenvolvimento do processo de corrosão localizada em um aço de baixo carbono aplicado em armaduras de concreto, através de análises em meio de água de poro. Realizaram-se ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarizações potenciodinâmicas, que evidenciaram a influência da concentração de cloretos e do pH no início da corrosão do material. Para avaliação de microestrutura e do desenvolvimento do ataque localizado, foram utilizadas a SKPFM (*Scanning Kelvin Probe Force Microscopy* – varredura por sonda Kelvin), microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*) e mapeamento de potencial Volta. Os autores realizaram a associação entre o início e desenvolvimento da corrosão e as regiões microestruturais mais ou menos suscetíveis a esse desenvolvimento. O aço utilizado no estudo (em princípio, muito semelhante ao aplicado nesse projeto em termos de composição química) tem baixo teor de carbono e sua microestrutura é predominantemente ferrítica, apresentando também regiões de estrutura lamelar perlítica e inclusões de MnS. Conforme os autores, os locais mais suscetíveis ao ataque localizado foram os contornos dos grãos de ferrita, os próprios grãos de perlita e as inclusões de MnS, constatados através das análises microscópicas.

As técnicas eletroquímicas trouxeram importantes informações a respeito das diferenças de desempenho promovidas pelos diferentes pH e teores de cloreto ao metal. No caso da impedância em especial, as diferenças foram muito evidentes na comparação entre os diferentes teores de cloreto, porém não tanto na comparação

entre diferentes pHs. Para um mesmo teor de cloreto ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl) e diferentes pH (10,5 a 12,5), os diagramas de Nyquist evidenciaram um comportamento mais resistivo (queda forte do ângulo de fase em BF, tendendo ao fechamento de um semicírculo) e que resultou em menores impedâncias em baixas frequências para o menor valor de pH, enquanto que a queda na impedância foi muito forte na comparação entre os grupos de resultados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, independente do pH. Em meio com maior teor de cloreto, a resposta do sistema foi muito mais resistiva em BF, o que também foi verificado claramente pelos diagramas de Bode. Os diagramas de ângulo de fases indicaram respostas mais capacitivas em BF para menores teores de cloreto, o que indica menor suscetibilidade do aço ao início da corrosão nesses meios. De toda forma, o principal ponto evidenciado por esses resultados é que a variação no pH não promoveu diferenças tão grandes em termos de impedância quanto a variação na concentração de cloretos, mesmo que tenha ocorrido uma tendência levemente mais resistiva em BF naquele caso.

Outro aspecto importante estudado por Zhang, Pan e Lin (2009) foi a estabilidade e desenvolvimento dos pites, nos quais o pH e o teor de cloretos exerceram importante influência. Verificou-se a ocorrência de “pites metaestáveis” na superfície do material em meio de solução com elevado pH e elevado teor de cloretos, que resultaram da ruptura rápida da cobertura. Porém, devido à alcalinidade do meio, iniciou-se logo a repassivação do aço. Nos casos de meios com baixo pH (águas caracteristicamente carbonatadas), os pites são formados e estabilizados devido à formação de um produto de corrosão sobre os mesmos, o que cria um ambiente confinado e permite a acidificação e o aumento da concentração de cloretos. Analisando um pite específico, os autores verificaram a variação da sua altura e a formação da camada de cobertura sobre ele. As imagens, obtidas após 20 minutos, 2 h, 4 h e 6 h de imersão em solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e pH 10,5 indicam que, nos primeiros tempos, ocorreu pouca variação de profundidade do pite, sendo que, em 4 h, houve uma diminuição da altura desse pite. Trata-se da formação induzida de uma “capa” sobre o pite que reduziu sua profundidade. Porém, em 6 h de imersão, ocorreu um aumento brusco e catastrófico da sua profundidade, devido ao colapso repentino dessa camada, tornando o ataque muito mais profundo que antes. Esse ataque localizado, conforme os autores, se

iniciou em algum “ponto fraco” (contorno de grão e inclusão de MnS), que resultou na formação de produto de corrosão sobre o pite.

Liu et al (2014) utilizaram uma solução composta por Ca(OH)_2 , NaOH e KOH, bem como um extrato preparado com cimento Portland e água, para realizarem uma avaliação da influência da carbonatação na corrosão induzida por cloretos em um aço de baixo carbono semelhante ao da presente dissertação. Adicionando diferentes teores de íons bicarbonato e cloreto às soluções, os autores, através de técnicas eletroquímicas (potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica), verificaram diferentes aspectos acerca de tal influência. Em um primeiro momento, para a solução sintética analisada, os resultados de potencial de circuito aberto indicaram que o aumento da concentração de íons cloreto levou a queda gradual no valor de E_{corr} , sendo que uma queda brusca ocorreu ao se atingir determinada concentração de cloretos, o que evidenciou a quebra da camada passiva nesse momento.

Os diagramas de Nyquist apresentados pelos autores demonstraram expressiva influência da concentração de íons cloreto nas impedâncias do aço nos meios em questão. Em meio de água de poro sem cloreto, o metal apresentou impedância muito alta, com tendência pouco resistiva em BF. O que se verificou, então, com o aumento da concentração de cloretos foi justamente a queda expressiva na impedância, ainda pequena quando se utiliza $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e que se tornou muito grande a partir de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. O comportamento do sistema passou a ser cada vez mais resistivo em BF, formando semicírculos cada vez mais definidos e indicando, assim, a queda de resistência à corrosão conforme maior teor de cloreto. O circuito equivalente proposto pelos autores confirmou a presença de duas constantes de tempo, sendo que existe uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor puro que estão associados à resposta do filme passivo e compõem a primeira constante de tempo, enquanto que a segunda constante de tempo é representada pela associação em paralelo entre a resistência de transferência de cargas e a capacitância da dupla camada elétrica, elementos típicos de resposta de processos interfaciais.

Verificou-se também, através dos monitoramentos de potencial e densidade de corrente de corrosão em função do teor de cloretos e de bicarbonatos, que a resistência à corrosão por íons cloreto é afetada pelo grau de carbonatação, sendo que altas concentrações de bicarbonato reduziram o risco de corrosão induzida por

cloreto. Os autores verificaram um “atraso” no início da corrosão em solução com maior quantidade de bicarbonato. Isso foi atribuído ao efeito “tampão” dos íons bicarbonato, uma vez que, aumentando-se o teor de HCO_3^- , o equilíbrio químico se desloca e forma-se FeCO_3 adsorvido em solução com pH menor que 9,5. Assim, soluções com pH 9,46 e maiores concentrações de bicarbonato (conforme realizado no trabalho) promoveram formação de FeCO_3 adsorvido na superfície, que posteriormente se torna Fe(OH)_2 e FeOOH (componente da camada passiva). Os autores citam que uma alta relação $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{OH}^-]$ favorece a formação do FeCO_3 , e tal fato encontra explicação considerando-se o mecanismo a seguir (eq. [7], [8] e [9]).

Conforme os autores, as baixas concentrações de bicarbonato aceleram a corrosão do aço porque o FeCO_3 não pode existir e o equilíbrio (eq. 7) se desloca para o outro sentido. Analisando-se, agora, o extrato de cimento com adição de NaHCO_3 , os autores perceberam diferenças na influência da adição dos íons bicarbonato. Conforme os mesmos, tal adição reduziu a quantidade de cloreto necessária ao início da corrosão e aumentou a suscetibilidade do metal, o que não está de acordo com a solução anterior. Nesse caso, os produtos de hidratação do cimento, como o gel C-S-H e portlandita, podem reagir com o cloreto e o bicarbonato (por exemplo, os íons cloreto podem ser adsorvidos fisicamente ao gel C-S-H e reagir com C_3A não hidratado para formar sal de Friedel). A baixa quantidade de bicarbonato solúvel reduziu o tempo necessário para início da corrosão por pites.

Assim, percebe-se que o uso de águas de poro em estudos envolvendo durabilidade (em especial, na corrosão das armaduras) permite a obtenção de informações relevantes para o reconhecimento do material e do sistema em questão, sendo uma alternativa viável e coerente de análise.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Caracterização dos materiais

A Tabela 2.1 apresenta os materiais utilizados nesse estudo.

Tabela 2.1 - Materiais utilizados

Sigla	Material
CPV	Cimento CP V - Alta Resistência Inicial
EA	Escória de aciaria in natura (sem modificações)
EAm	Escória de aciaria modificada (*)
Aço CA-50	Aço CA-50 (aço carbono comum)

(*) Modificada por processo pirometalúrgico bem como Chotoli et al (2015a; 2015b)

Fonte: Elaborado pelo autor

Conforme já citado anteriormente, um processo pirometalúrgico é aquele no qual se empregam grandes quantidades de calor (elevadas temperaturas) para a obtenção e refino de metais e que vem sendo aplicado em modificações de escórias para aplicações cimentícias (ALANYALI et al, 2009; GAUTIER et al, 2013; CHOTOLI et al, 2015 [a]; [b]) Por não ser o foco do presente estudo, o processo envolvido aqui (de patente brasileira BR1020140235051) não será discutido.

As caracterizações do cimento e das escórias de aciaria in natura e modificada foram realizadas através dos ensaios citados na Tabela 2.2. As informações a respeito de desempenho mecânico e características físicas dos cimentos compostos são apresentadas no Apêndice A desse estudo.

O aço CA-50 foi caracterizado quimicamente através de técnica de ICP-OES (espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado por indução, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*). Foram determinados os teores de carbono, manganês, fósforo, silício e enxofre.

Os resultados obtidos para a caracterização do aço CA-50 estão apresentados no item 3.1 (p. 115). As caracterizações dos cimentos e escórias utilizados nas extrações das águas de poro estão apresentadas no item 3.2 (p. 115).

Tabela 2.2 - Relação de ensaios de caracterização dos materiais

Ensaio	Norma / publicação	Informação
Fluorescência de raios X (*)	NBR 14.656/01 ISO/FDIS 29.581-2 (2010)	Composição química (foco: elementos menores)
Determinação de óxido de ferro (FeO) por titulação com dicromato de potássio (**)	ASTM E246-10	Teor de FeO
Determinação de ferro metálico por oxirredução em meio de sulfato de cobre (**)	Xu et al (2003)	Teor de ferro metálico
Difração de raios X com refinamento por Rietveld (*)	ASTM C1365-06 (11)	Composição e quantificação mineralógica
Determinação de CaO livre pelo etilenoglicol (*)	NBR NM 13/2012	Teor de CaO livre (agente expansivo no concreto)
Determinação de perda ao fogo (***)	NBR NM 18/2012	Determinação de elementos principais da composição química de cimentos, de acordo com a normalização nacional vigente
Resíduo insolúvel (***)	NBR NM 15/2012	
Anidrido carbônico (CO ₂) (***)	NBR NM 20/2012	
Anidrido sulfúrico (SO ₃) (***)	NBR NM 16/2012	
Sulfeto (S ²⁻) (***)	NBR NM 19/2012	
Óxido de sódio (Na ₂ O) e óxido de potássio (K ₂ O) (***)	NBR NM 17/2012	

(*) Realizado em todos os materiais

(**) Apenas para as escórias de aciaria (modificada e in natura)

(***) Obtidos através de ensaios da via clássica de cimentos para o CP V-ARI

Fonte: Elaborado pelo autor com dados da American Society for Testing and Materials (2010; 2011a); Associação Brasileira de Normas Técnicas (2001; 2012a; 2012b; 2012c; 2012d; 2012e; 2012f; 2012g); International Organization For Standardization (2010); Xu et al (2003)

Os parâmetros adotados para os procedimentos instrumentais aplicados nos materiais primários estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Parâmetros dos procedimentos de FRX e DRX com quantificação por Rietveld

Ensaio	Parâmetros / procedimento
Fluorescência de raios X	Espectrômetro de FRX Panalytical Minipal Cement. Pastilhas fundidas com mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio MAXXIFLUX em máquina de fusão <i>Claisse M4</i> .
Difração de raios X com refinamento por Rietveld	Difratômetro Rigaku Windmax 1000, Cu K α , 40 kV, 20 mA, varredura de 2° min ⁻¹ . Identificação: <i>software</i> X-Pert High Score Plus 3.0 Panalytical com padrões ICCD (<i>International Center for Diffraction Data</i>). Refinamento por padrão estatístico GOF (<i>Goodness of Fitting</i>).

Fonte: Elaborado pelo autor

2.2 Estudo descritivo: águas de poro convencionais

2.2.1 Preparação dos corpos de prova

O aço CA-50 foi procedente de uma barra nervurada comercial. A barra de aço foi particionada em partes menores de 10 mm de comprimento cada, com seção de 8 mm de diâmetro. A área da seção, portanto, é 0,50 cm², com a qual foram realizados todos os ensaios eletroquímicos e de caracterização microestrutural.

Após o particionamento, realizou-se embutimento das amostras em baquelite e, em seguida, as superfícies (seção transversal) dos corpos de prova foram preparadas para os ensaios eletroquímicos e para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) seguindo diretrizes das normas ASTM E3-01 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2007) e NBR 13.284/95 (Preparação de corpos de prova para análise metalográfica – Procedimento, conforme ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1995). Para os ensaios eletroquímicos, os corpos de prova foram tratados em politriz com lixas d'água de carbetto de silício (granos #320, #400, #600 e #1200). Para a microscopia eletrônica de varredura e o ataque metalográfico, o corpo de prova específico passou pelo mesmo tratamento com as lixas d'água e, adicionalmente, por polimento em panos de 3 μ m e 1 μ m, respectivamente.

2.2.2 Composição das águas de poro

Procedeu-se, então, ao estudo do comportamento de corrosão do material nas águas de poro especificadas a seguir:

- “Água de Poro 1” (“AP1”): solução saturada¹ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com 0,004 % de NaOH e 0,10 % de KOH (percentuais em massa). Esta água de poro simula o ambiente aquoso constituído pelas principais espécies químicas em solução presentes em equilíbrio com a pasta de cimento (CP I, comum) em regime de evolução da hidratação. Este meio solúvel é especificado por Oliveira (2000);

- “Água de Poro 1 + NaCl” (“AP1+NaCl”): trata-se da “Água de Poro 1” com acréscimo de 1,0 % (em massa) de NaCl. A contaminação da água de poro com cloreto se dá para possibilitar a análise do desenvolvimento do processo corrosivo do material nesse meio;

- “Água de Poro 2” (“AP2”): solução com 0,20 % de NaOH e 0,20 % de KOH (percentuais em massa). Água de poro dessa composição foi extraída por Oliveira (2000) de uma pasta de 90 % (em massa) de escória de alto forno ativada com 10 % de cimento Portland. A análise do comportamento do aço nesse meio líquido permitiu verificar possíveis influências da escória de alto forno na passivação ou corrosão do aço;

- “Água de Poro 2 + NaCl” (“AP2+NaCl”): trata-se da “Água de Poro 2” com acréscimo de 1,0 % (em massa) de NaCl, assim como realizado para a “Água de Poro 1 + NaCl”.

Além dessas águas de poro, realizaram-se os mesmos ensaios em uma solução de NaCl 1,0 % (“NaCl10”), que foi um referencial desse estudo. Os pHs das soluções preparadas estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – pH das águas de poro do estudo descritivo

Solução	pH ($\pm 0,05$)
“NaCl10” (NaCl 1,0 %)	7,20
“Água de Poro 1” ($\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat.}}$ + NaOH + KOH)	12,60
“Água de Poro 1 + NaCl” ($\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat.}}$ + NaOH + KOH + NaCl)	12,50
“Água de Poro 2” (NaOH + KOH)	12,90
“Água de Poro 2 + NaCl” (NaOH + KOH + NaCl)	12,80

Fonte: Elaborado pelo autor

¹ Conforme Glasser (2003), a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é de $1,1 \text{ g L}^{-1}$ a 25°C .

2.2.3 Relação de ensaios do estudo descritivo

O estudo descritivo foi dividido em duas etapas: caracterização eletroquímica e caracterização microestrutural. A relação de ensaios é apresentada a seguir.

2.2.3.1 Caracterização eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada consistiu em três eletrodos: o aço CA-50 como eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de fio de platina e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado com KCl ($\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em potenciostato *Metrohm Autolab* AUT70896, sendo os meios naturalmente aerados e à temperatura ambiente. Não houve alteração de volume de solução na célula. Foram obtidos resultados em triplicatas para cada ensaio e todos os resultados estão disponíveis no Apêndice B (Resultados do Estudo Descritivo).

- Polarização potenciodinâmica: após estabilização de potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*) durante uma hora, foram obtidas (separadamente) curvas catódicas na faixa de potenciais de +0,01 V a -1,0 V e curvas anódicas na faixa de potenciais de -0,01 V a +1,0 V (potenciais expressos em relação ao OCP). A velocidade de varredura foi de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ e os ensaios foram finalizados ao se atingir densidades de corrente de $|10^{-3}| \text{ A cm}^{-2}$;

- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE, ou *Electrochemical Impedance Spectroscopy* - EIS): acompanhou-se a evolução dos diagramas com o tempo de imersão. Foram realizados testes após 1 h, 3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h e 120 h de imersão nas diferentes águas de poro, e de 1 h até 24 h para a solução de NaCl 1,0 % (para evitar perda total da amostra). A faixa de frequências foi de 10^4 - 10^{-2} Hz, no OCP e com amplitude de perturbação de 10 mV e oito medidas por década de frequência. Para análise quantitativa dos resultados, os diagramas de impedância foram ajustados com circuitos equivalentes utilizando o software ZView.

Também foi realizado o monitoramento do pH das soluções com o tempo, uma vez que estão sujeitas à carbonatação. O registro dos monitoramentos de pH durante um ciclo em cada água de poro é também apresentado com os resultados desse ensaio. As medições foram realizadas em pHmetro digital Digimed DM2.

2.2.3.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi baseada nas técnicas de Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrometria de Raios X por Dispersão de Energia (MEV/EDS). Foram obtidas imagens de um corpo de prova de referência (sem submeter a ensaios) por microscopia óptica (após ataque metalográfico com solução NITAL 2 %) e por microscopia eletrônica de varredura. Também foram obtidas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em corpos de prova que passaram por polarização anódica nas águas de poro com cloreto, de forma a verificar a morfologia e composição dos produtos de corrosão nesses meios, bem como de corpos de prova que foram mantidos imersos nas respectivas soluções até as idades nas quais alcançaram aproximadamente pH 10, para comparação global dos produtos formados.

As imagens por MEV/EDS foram obtidas em equipamento Quanta 3D FEG e as imagens do ataque metalográfico foram obtidas em um microscópio óptico Olympus BX60M.

2.3 Estudo exploratório: águas de poro extraídas de pastas de cimento com escórias de aciaria

2.3.1 Preparação dos corpos de prova e dos cimentos compostos

De modo semelhante ao realizado na etapa anterior, o acabamento final dos corpos de prova da seção transversal da barra de aço utilizados nos ensaios eletroquímicos foi feito por tratamento em politriz com lixas d'água de carbeto de silício (granos #320, #400, #600 e #1200).

Para a preparação das pastas utilizadas para extração das águas de poro, foram preparadas misturas de CP V-ARI com as escórias do trabalho, de forma que se mantivesse a relação de 75 % de CP V-ARI com 25 % de escória (em massa), podendo esta ser escória de aciaria (EA) ou escória de aciaria modificada por processo pirometalúrgico (EAm), conforme Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Composições das pastas utilizadas para extrações das águas de poro

Composição em massa	Sigla
75 % CP V-ARI + 25 % escória de aciaria in natura	75CPV25EA
75 % CP V-ARI + 25 % escória de aciaria modificada	75CPV25EAm

Fonte: Elaborado pelo autor

Foram moldados corpos de prova cilíndricos com 40 mm de diâmetro e 80 mm de altura, conforme os requisitos geométricos do extrator (apresentado no item 2.3.2), sendo aplicada a relação água/cimento (a/c) de 0,50. Quanto à cura, os corpos de prova permaneceram à temperatura de (23 ± 2) °C e umidade relativa de 95 %, sendo desmoldados após três dias e, então, submetidos à extração de água de poro por pressão.

A idade de três dias para cura e extração foi fixada considerando-se que, nesta idade, além de se obter um volume médio de água de poro, assume-se que as principais reações de hidratação do cimento Portland já ocorreram, configurando-se assim um meio típico ao qual o aço ficaria submetido durante a vida útil do concreto armado.

2.3.2 Extração e caracterização das águas de poro

Após a cura dos corpos de prova, procedeu-se à extração da água de poro, que foi realizada em um extrator do Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT (apresentado na Figura 11), de acordo com o esquema proposto por Barneyback Junior e Diamond (1981) e também utilizado por Oliveira (2000), e utilizando-se uma prensa Dinateste para aplicação da carga.

Figura 11 - (a) Extrator de água de poro. (b) Disposição do aparato para realização da extração de água de poro

Fonte: Elaborado pelo autor

A carga aplicada aos corpos de prova foi de 450 MPa à taxa de 2,5 MPa s⁻¹. Imediatamente após sua extração, a água de poro foi devidamente recolhida em tubo de ensaio que foi tampado hermeticamente com rolha adequada, de forma a evitar a rápida carbonatação da amostra. Então, determinou-se o volume extraído e tomou-se imediatamente a quantidade para leitura de pH em potenciômetro digital Metrohm (em uma das extrações, não foi possível realizar a leitura pelo potenciômetro devido à pequena quantidade extraída, tendo sido utilizada fita). Em seguida, diluiu-se um determinado volume (0,5 mL ou 1,0 mL, dependendo da quantidade disponível) de água extraída em balão volumétrico de 10 mL, sendo esta acidulada com uma a duas gotas de ácido nítrico e reservada para posteriores determinações dos íons relacionados a seguir:

- Íons sódio, potássio e cálcio (Na⁺, K⁺, Ca²⁺): determinados por espectrometria de absorção atômica utilizando-se equipamento SpectrAA Varian;
- Íon hidroxila (OH⁻): calculado a partir da determinação de pH, considerando-se que pOH = 14 - pH e [OH⁻] = 10^{-pOH}, apenas com finalidade qualitativa nesse estudo. O pH foi determinado, quando possível, em potenciômetro digital. Porém, no caso em que o volume obtido foi insuficiente, foi necessário realizar a determinação através da fita de pH;
- Íons sulfato (SO₄²⁻) e cloreto (Cl⁻): por cromatografia iônica em equipamento *Infinity Agilent*.

As águas de poro foram extraídas e caracterizadas em duplicatas para cada material. A partir dos teores das espécies químicas quantificadas, foram preparadas águas de poro sintéticas com composições análogas às extraídas e que foram

aplicadas como eletrólitos destinados aos ensaios de corrosão dos corpos de prova do aço CA-50.

Os resultados de quantificação dos íons das águas de poro extraídas e os valores de pH destas, bem como as composições das águas de poro sintéticas adotadas são apresentados no item 3.3 (p. 119).

2.3.3 Relação de ensaios do estudo exploratório

Dispondo-se das composições das águas de poro sintéticas, foram realizados os ensaios eletroquímicos exatamente conforme metodologia descrita no item 2.2.3. Além dessas soluções, também foram utilizadas duas composições exatamente iguais com adição de 1,0 % de NaCl. Dessa forma, foram utilizadas as soluções apresentadas na Tabela 2.6. Os pHs determinados das soluções preparadas estão apresentados na mesma tabela.

Tabela 2.6 – pH das águas de poro do estudo exploratório

Solução	pH ($\pm 0,05$)
“75CPV25EA”	14,0
“75CPV25EA + 1,0 % NaCl”	13,9
“75CPV25EAm”	14,0
“75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”	14,0

Fonte: Elaborado pelo autor

Também para essas soluções os ensaios foram realizados em triplicata, estando todos os resultados apresentados no Apêndice C (Resultados do Estudo Exploratório).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do aço CA-50

A Tabela 3.1 apresenta a composição do aço CA-50 determinada por ICP-OES.

Tabela 3.1 – Composição química do aço CA-50 determinada por ICP-OES

Elemento	Teor (%)
Carbono	0,175
Manganês	0,59
Fósforo	0,018
Silício	0,2
Enxofre	0,019

Fonte: resultados do Laboratório de Processos Metalúrgicos / IPT

A partir dos teores obtidos, estima-se aproximadamente 99 % de ferro nesse aço, e os teores dos demais elementos encontram-se dentro do normal para esse tipo de aço e outros semelhantes (MENNUCCI et al, 2009; ZHANG; PAN; LIN, 2009). A presença de enxofre indica a existência de inclusões de sulfeto de manganês (MnS), o que normalmente é prejudicial à resistência à corrosão (ZHANG; PAN; LIN, 2009; LIN et al, 2010) como será discutido na caracterização microestrutural (item 3.5).

3.2 Caracterização dos materiais cimentícios

Considerando-se os métodos de determinação aplicados a cada material, a Tabela 3.2 sintetiza os teores obtidos de cada elemento para cada escória (EA e EAm) e para o cimento de estudo. A caracterização química dos materiais primários utilizados nesse estudo foi baseada na fluorescência de raios X, para detecção de elementos menores, e em ensaios de via úmida determinados por normas e publicações na literatura (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001; 2012a; 2012b; 2012c; 2012d; 2012e; 2012f; 2012g; XU et al, 2003).

Tabela 3.2 - Resultados de FRX, determinações por via clássica de cimento e outras determinações por via úmida do CP V-ARI e das escórias do trabalho (em %)

Método	Elementos	CPV	EA	EAm
Fluorescência de raios X	Óxido de cálcio (CaO)	63,29	37,7	34,3
	Enxofre total (S)	n.d.	0,03	0,05
	Anidrido silícico (SiO ₂)	19,26	10,3	30,7
	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	4,81	2,58	11,66
	Óxido de magnésio (MgO)	1,18	9,44	9,1
	Óxido de titânio (TiO ₂)	0,22	0,46	0,32
	Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)	0,01	0,07	0,05
	Óxido de manganês (MnO)	n.d.	4,12	3,70
	Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	0,07	n.d.	n.d.
	Óxido de estrôncio (SrO)	0,12	0,05	0,09
	Óxido de zinco (ZnO)	0,03	0,004	0,004
	Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	0,10	1,15	0,95
	Óxido férrico (Fe ₂ O ₃) (*)	2,60	11,3	1,22
Métodos de via úmida e perda ao fogo	Óxido de ferro II (FeO)	-	19,4	7,50
	Ferro metálico (Fe ⁰)	-	0,4	0,40
	Perda ao Fogo (PF)	2,67	-	-
	Resíduo Insolúvel (RI)	0,28	-	-
	Anidrido carbônico (CO ₂)	1,45	-	-
	Anidrido sulfúrico (SO ₃)	4,26	-	-
	Sulfeto (S ²⁻)	n.d.	-	-
	Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,49	-	-
	Óxido de potássio (K ₂ O)	0,95	0,04	0,38

(-) Não determinado

(n.d.) Não detectado

(*) Para as escórias de aciaria, é calculado através da seguinte equação (CHOTOLI, 2006):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,43 * (\% \text{Fe}_T - \% \text{Fe}^0) - 1,11 * (\% \text{FeO})$$
O valor de ferro total (Fe_T) é dado também pela FRX.

Fonte: resultados do Laboratório de Materiais de Construção Civil / IPT

Os elementos quantificados em maiores ou menores teores para cada material levam em conta as características conhecidas dos mesmos e as práticas comuns laboratoriais associadas às determinações nesses materiais.

Os requisitos principais para o cimento CP V-ARI são determinados pela norma NBR 5733/91 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1991b). Baseado nisso, constata-se que os elementos determinados para o cimento desse estudo estão dentro dos teores preconizados, sendo que a perda ao fogo está controlada (inferior a 4,5 %), bem como o resíduo insolúvel (inferior a 1,0 %) e anidrido carbônico (inferior a 3,0 %). A quantidade de SO_3 superou levemente o valor comum de norma (inferior a 4,5 %, quando a quantidade de C_3A do clínquer é inferior a 8 %), o que pode se dar devido a possível quantidade superior de C_3A no material, que exigiria maior dosagem de sulfato de cálcio para retardamento de pega. Os teores de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 , principais óxidos associados às fases mais reativas do cimento, estão dentro daqueles encontrados no mercado (GIRARDI, 2014).

A escória de aciaria in natura merece particular atenção quanto ao elevado teor de FeO , reconhecido pela literatura (CHOTOLI, 2006; BELHADJ; DILIBERTO; LECOMTE, 2012; GAUTIER et al, 2013) como um aspecto particular de desvantagem dessa escória, enquanto que a escória de aciaria modificada apresenta baixo teor desse elemento. Mesmo com o elevado teor de FeO , a composição de elementos menores das escórias de aciaria in natura pode implicar na formação de fases reativas benéficas no material.

Outro ponto verificado é que as escórias apresentaram baixos teores de ferro metálico (Fe), o que, além de indicar boa eficiência no processo siderúrgico, elimina a possibilidade de expansão por reação desse agente com os produtos alcalinos do cimento, o que poderia resultar em graves problemas de desempenho ao cimento composto.

A caracterização mineralógica dos materiais, realizada através de DRX com quantificação por método de Rietveld, resultou na detecção das fases relacionadas na Tabela 3.3. Em seguida, a Tabela 3.4 apresenta os teores de CaO livre encontrados para os materiais através do método do etilenoglicol.

Tabela 3.3 - Fases encontradas através de DRX para o cimento e as escórias do trabalho e teores percentuais obtidos por quantificação por Rietveld

Fase	CPV	EA	EAm
Åkermanita ($2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$)	-	-	12,9
Alita (C_3S)	68,6	-	-
Arcanita (K_2SO_4)	2,0	-	-
Belita (C_2S)	0,1	-	-
Brownmillerita (C_4AF)	4,6	-	-
Brownmillerita-Mg ($\text{CaO}.\text{FeO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$)	-	4,8	-
Calcita (CaCO_3)	7,2	-	-
Celita (C_3A)	7,6	-	-
Celita-Na	1,4	-	-
Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	1,6	-	-
Enstatita ($\text{Mg,Fe}[\text{SiO}_3]$)	-	-	2,0
$\text{FeO}.\text{MnO}$	-	10,0	-
Gipso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$)	0,3	-	-
Larnita ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)	-	21,6	-
Mervinita ($3\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$)	-	-	28,4
Óxido de cálcio dialumínio (CaAl_2O_4)	4,3	-	-
Óxido de cálcio livre (CaO livre)	-	5,7	-
Periclásio (MgO)	1,5	5,2	-
Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	0,8	2,7	-
Rodonita ($\text{MnO}.\text{SiO}_2$)	-	2,5	-
Srebrodolskita ($2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$)	-	22,9	-
Wüstita (FeO)	-	-	0,5
Fase amorfa	-	24,6	56,1

(-) Não detectado

Fonte: resultados do Laboratório de Materiais de Construção Civil / IPT

Tabela 3.4 - Teores de CaO livre (por método do etilenoglicol) encontrados para os materiais

Fase	CPV	EA	EAm	Limite NBR NM 13/12
CaO livre (%)	1,85	5,71	0,21	-

(-) Não determinado

Fonte: resultados do Laboratório de Materiais de Construção Civil / IPT

As análises de difração com refinamento por Rietveld (Tabela 3.3) indicaram que a escória de aciaria in natura apresenta altos teores de agentes expansivos (CaO e MgO livres) e algumas fases diversas, nem todas de alta reatividade (como rodonita e srebrodolskita), portanto não implicando em expectativa de grandes vantagens em termos de desempenho do cimento. Já na escória modificada, observaram-se maiores teores de fases cristalinas reativas comuns em escórias, como âkermanita ($2\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) e mervinita ($3\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$), bem como elevada quantidade de fase amorfa presente no material, o que é comum em escórias de alto forno e é relacionada em alguns casos à sua alta reatividade hidráulica.

O teor de CaO livre determinado para a escória modificada através do método do etilenoglicol (Tabela 3.4) está aceitável para sua aplicação. Muito embora a norma NBR NM 13/12 não apresente um limite propriamente dito, é conhecido que o excesso desse componente no cimento gera problemas de expansão, o que leva à importância de seu controle para a aplicação de escórias de aciaria em materiais de construção (GRAFFITTI, 2002). O cimento apresenta valor de CaO livre dentro do comum em cimentos comerciais, sendo que teores próximos ou superiores a 3 % seriam indesejáveis. No caso da escória modificada, verifica-se um valor muito baixo, próximo de zero, e isso não permitiu a detecção e confirmação pelo refinamento de Rietveld. A escória de aciaria in natura apresentou valor de CaO livre de 5,7 % confirmado pelos dois métodos, sendo muito elevado e, portanto, limitando sua aplicação sem prévia modificação.

3.3 Composições químicas e definição das águas de poro sintéticas

As determinações realizadas para as águas de poro extraídas das pastas de cimento estudadas (composições da Tabela 2.5), com relação a/c 0,50, estão apresentadas na Tabela 3.5.

Considerando-se os resultados obtidos, definiu-se a composição das águas de poro sintéticas a serem usadas nos ensaios posteriores conforme a seguir.

Composição “75CPV25EA”: 0,02 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,24 g em um litro de solução), 1,27 % de KOH (12,7 g em um litro de solução), 0,53 % de NaOH (5,32 g em um litro de solução) e 0,01 % de NaCl (0,15 g em um litro de solução).

Tabela 3.5 – Resultados médios de pH, volume e concentração dos elementos determinados nas águas de poro extraídas por pressão (concentrações em mmol L⁻¹)

Amostra	pH	V (mL)	[OH ⁻]	[Ca ²⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]
75CPV25EA	13,5	1,5	338,8	3,13	135,5	226,6	4,69	2,48
75CPV25EAm	14(*)	0,6	-	1,13	155,2	259,2	8,67	1,24

(*) Determinado por fita de pH. Sujeito à variação considerável na concentração de [OH⁻].

Fonte: Elaborado pelo autor

Composição “75CPV25EAm”: 0,01 % de Ca(OH)₂ (0,09 g em um litro de solução), 1,45 % de KOH (14,52 g em um litro de solução), 0,62 % de NaOH (6,16 g em um litro de solução) e 0,01 % de NaCl (0,07 g em um litro de solução).

Nas duas composições definidas, considerando-se que todos os hidróxidos adicionados foram solubilizados (inclusive o Ca(OH)₂, cujas massas adicionadas estão muito abaixo do seu limite de solubilidade, que é 1,1 g L⁻¹), as concentrações resultantes de [OH⁻] foram 362,8 mmol L⁻¹ (para “75CPV25EA”) e 415,3 mmol L⁻¹ (para “75CPV25EAm”). Como o valor de [OH⁻] foi tratado apenas como referencial, obtido aproximadamente através do valor de pH, e como os valores de pH obtidos são muito elevados (no caso da composição “75CPV25EAm”, muito embora apresente imprecisão maior, a leitura pela fita de pH registrou valor 14, máxima alcalinidade detectável pelo método), aceitaram-se as quantidades adicionadas de hidróxidos como representativas das águas de poro em questão.

A concentração de íon sulfato [SO₄²⁻] não foi considerada na preparação das águas de poro porque esse íon envolve diferentes aspectos de agressividade ao aço, tendo diferentes considerações para a análise de seu mecanismo de ataque e que não foram levadas em conta nesse estudo. Assim, o íon sulfato é uma informação adicional apresentada aqui, porém não está envolvido em qualquer resultado subsequente.

Quanto ao íon cloreto [Cl⁻], sua presença nas águas de poro pode ser atribuída a uma possível concentração residual deste na água de amassamento (deionizada) empregada na preparação das pastas ou, então, a uma potencial quantidade residual em algum material primário, uma vez que não foi empregado método específico para sua determinação na forma solúvel nestes materiais.

É importante considerar que a alcalinidade desses meios e a quantidade de reagentes adicionados são consideravelmente maiores que aquelas usadas na etapa anterior desse estudo. Estudos da literatura costumam apresentar trabalhos com soluções sintéticas que contêm quantidades inferiores de hidróxidos de sódio e potássio, sendo as soluções em geral saturadas com hidróxido de cálcio (SÁNCHEZ et al, 2007; ZHANG; PAN; LIN, 2009; FENG; YANG; WANG, 2011; KOLEVA et al, 2011; YE et al, 2013; DÍAZ et al, 2014). No caso deste estudo, os fatores a seguir podem justificar a razão para tais concentrações.

Primeiramente, a quantidade média de água de poro extraída de cada pasta foi muito pequena, entre 0,5 mL e 1,5 mL. O motivo principal para isso está relacionado ao comportamento do cimento CP V-ARI, usado na preparação dos cimentos compostos (lembrando que o cimento puro CP I não existe mais no mercado, portanto o cimento CP V-ARI é o seu análogo para aplicações semelhantes). Esse cimento CP V-ARI apresenta um consumo maior de água que outros cimentos do mercado, além de apresentar menor porosidade quando consolidado. Assim, ao se pensar em termos de água de poro, é razoável esperar que a quantidade extraída seja muito menor nessa situação que em outras envolvendo cimentos diferentes, uma vez que a maior parte da água já foi consumida na hidratação, em especial até o terceiro dia.

Ainda, essas menores quantidades de fluidos extraídos podem ter promovido uma concentração maior de álcalis nos mesmos, o que, ao se “traduzir” em uma solução sintética, resultou em maiores quantidades dos reagentes empregados. Essas composições representaram, nos resultados, efeitos relativos às maiores concentrações dos hidróxidos adicionados aqui em comparação com a etapa anterior (com exceção do hidróxido de cálcio).

Ressalta-se que o método de extração de água de poro por pressão realizado aqui é praticamente idêntico àquele realizado por Oliveira (2000) e que resultou nas águas de poro utilizadas na etapa preliminar desenvolvida nesse trabalho.

3.4 Caracterização eletroquímica

A etapa preliminar do estudo consistiu em investigar o comportamento eletroquímico do aço CA-50 em águas de poro com as composições encontradas no estudo de Oliveira (2000), sendo que a água de poro “AP1” ($\text{Ca(OH)}_{2\text{sat}}$ + 0,004 %

NaOH + 0,1 % KOH) foi extraída por pressão de pasta de cimento Portland comum (CP I) e a água de poro “AP2” (0,20 % NaOH + 0,20 % KOH) foi extraída por pressão de pasta de escória de alto forno ativada com cimento Portland. Águas de poro com composições semelhantes a estas são consideradas como representativas do ambiente alcalino no interior do concreto armado em outros estudos da literatura (MORENO, 2007; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CESEN et al, 2014). A influência do íon cloreto na resistência à corrosão do aço CA-50 foi avaliada adicionando-se 1,0 % em massa de NaCl a cada uma das soluções (águas de poro “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl”).

Posteriormente, foram extraídas as águas de poro de pastas de cimento com escórias de aciaria (conforme definidas no item 3.3: “75CPV25EA” e “75CPV25EAm”) e aplicou-se a mesma metodologia para sua avaliação (também resultando nas soluções “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”).

3.4.1 Águas de poro “AP1” e “AP2”

A Figura 12 apresenta as curvas de polarização obtidas para o aço CA-50 em meio das águas de poro “AP1” e “AP2”, enquanto a Tabela 3.6 apresenta os principais parâmetros obtidos das análises das curvas. Como ressaltado anteriormente, cada ramo da curva foi obtido usando um eletrodo diferente.

Figura 12 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios das águas de poro (AP1 e AP2)(*).

Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente

(*) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum). AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento).

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3.6 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios AP1 e AP2 (*)

Meio	i_{passiva} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
AP1	(1,32 $\pm$ 0,25)	0,79	(-0,27 $\pm$ 0,04)	(+0,67 $\pm$ 0,01)
AP2	(1,38 $\pm$ 0,17)	0,71	(-0,27 $\pm$ 0,01)	(+0,59 $\pm$ 0,02)

(*) i_{corr} foi determinado através da análise das curvas da Figura 12

Fonte: Elaborado pelo autor

Os processos catódicos para o aço nos meios em estudo não apresentaram grandes diferenças. A densidade de corrente limite característica da redução do oxigênio encontra-se bem definida nos diagramas (em torno de $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$) e, posteriormente, as curvas evidenciaram claramente o início da reação de redução do hidrogênio, abaixo de -1,0 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}. Feng, Yang e Wang (2011) realizaram a polarização em um aço semelhante ao CA-50, de baixos teores de C, Mn, S, Si e P, em meio de água de poro saturada de Ca(OH)₂ com agente agressivo e com inibidor, e obtiveram curvas catódicas semelhantes às da Figura 12. Um ponto relevante é que os autores afirmaram que, em meios alcalinos, a composição dos óxidos formados na superfície do ferro (estende-se a consideração para os aços) exerce influência no processo de redução catódica do oxigênio, portanto influenciando diretamente a polarização catódica do metal. Essa afirmação se baseia em estudos anteriores citados pelos autores, em especial de Vago e Calvo (1992), no qual é proposto um mecanismo para a redução do oxigênio considerando as características especiais e composição da superfície do eletrodo. Segundo esses autores, considerando os ensaios realizados para um eletrodo de magnetita, constatou-se a formação de uma camada superficial em contato com o eletrólito que reduziu a dependência do processo com o potencial, o que realmente é verificado nas curvas da Figura 12 até aproximadamente -0,7 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}, onde a corrente de redução do oxigênio é extremamente baixa, mostrando que a cinética do processo não é favorecida até sobretensão catódica de aproximadamente -0,43 V em relação ao potencial de corrosão determinado a partir das curvas de polarização (Tabela 3.6). A partir deste potencial, segundo os autores, a “reação de redução do oxigênio passa a ocorrer a uma taxa mensurável” devido à redução parcial da

camada de Fe(III) superficial. Dessa forma, este é um comportamento típico e esperado em ferros e aços.

Também para as curvas anódicas não foram verificadas diferenças de comportamento importantes para o aço nas águas de poro “AP1” e “AP2”. Existe uma clara definição de um comportamento passivo, com densidade de corrente passiva da ordem de $\mu\text{A cm}^{-2}$ e um aumento importante da corrente em potenciais próximos a +0,6 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}, o que está relacionado à reação de evolução do oxigênio (fato confirmado pela formação de bolhas durante os ensaios e pela integridade dos eletrodos após o término destes). As densidades de corrente de corrosão determinadas a partir das curvas de polarização apresentadas na Figura 12 (Tabela 3.6) foram da ordem de centenas de nA cm^{-2} , confirmando a baixa agressividade dos meios ao aço, sendo este valor ligeiramente superior na solução “AP1”. Também não houve diferença significativa no potencial de corrosão determinado a partir das curvas.

O comportamento descrito no parágrafo anterior é típico para o aço em meios fortemente alcalinos, conforme já apresentado por estudos anteriores (MORENO et al, 2004; CHEN et al, 2010; KOLEVA et al, 2011). Da mesma forma que no presente estudo, esses autores, realizando polarização potenciodinâmica e empregando aços de baixo e médio carbono em meios alcalinos como as águas de poro, não verificaram o início de um processo corrosivo, mas sim a passivação evidente seguida da reação de evolução do oxigênio em aproximadamente +0,60 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}. As curvas anódicas obtidas por esses autores apresentaram uma densidade de corrente passiva bem definida e com valores próximos aos da Tabela 3.6 para os meios (próximos de $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$, tratando-se de meios alcalinos sem agressividade).

A evolução da impedância do aço CA-50 em função do tempo de imersão no meio “AP1” (água de poro de cimento Portland comum, conforme OLIVEIRA, 2000) é apresentada na Figura 13. Os ensaios foram realizados durante cinco dias (120 h) e os diagramas foram obtidos no potencial de circuito aberto (OCP). Os diagramas mostraram-se bastante estáveis durante o período investigado, apresentando pouca evolução tanto nos módulos de impedância (Figuras 13 [a] e [b]), indicando que o aço não tem sua resistência à corrosão alterada devido ao contato com o eletrólito, como nos ângulos de fase (Figura 13 [c]), indicando que o mecanismo envolvido no processo interfacial não sofreu variações durante o período. Nesta solução o aço

apresentou comportamento fortemente capacitivo (tendendo ao de um capacitor puro) em altas frequências (AF), com ângulo de fase acima de 70° (Figura 13 [c]), seguido de uma região linear nas regiões de baixas frequências (BF, Figura 13 [a]) que se assemelha a uma impedância de Warburg (MACDONALD, 1987). O módulo de impedância em BF é da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, também encontrado por outros autores para meios semelhantes (MENNUCCI, 2006; KOLEVA et al, 2011).

Figura 13 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP1 (*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum).

Fonte: Elaborado pelo autor

O pH do eletrólito foi monitorado durante a realização dos ensaios de impedância e os resultados estão apresentados na Tabela 3.7. Verifica-se que até

48 h de ensaio o pH permaneceu constante, próximo a 13, o que, segundo a literatura, é adequado para manter o aço passivo (POURBAIX, 1974; MORENO, 2007; ZHANG; PAN; LIN, 2009). Porém, após 72 h de ensaio houve uma pequena queda do pH, atingindo o valor 11. Isto se dá devido ao fato de que, de acordo com a literatura (ANDRADE, 2001; KULAKOWSKI, 2002; POLITO, 2006; BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014), nestas condições ocorre reação dos compostos alcalinos (Ca(OH)_2 , NaOH e KOH) com o CO_2 atmosférico, promovendo a formação de carbonatos e bicarbonatos desses elementos e, assim, reduzindo o pH do meio. Porém, mesmo nessas condições, não houve queda na impedância e o aço não se apresentou corroído ao final do ensaio, o que está de acordo com o fato de que a carbonatação exerce influência apenas em pH abaixo de 10, uma vez que o pH de precipitação de carbonatos e bicarbonatos está abaixo desse valor (ANDRADE, 2001; POLITO, 2006).

Tabela 3.7 – Monitoramento do pH da água de poro AP1 durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24 h	48 h	72 h	120 h
13,3	13,2	13,1	11,1	11,0

(*) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum).

Fonte: Elaborado pelo autor

Para uma avaliação quantitativa mais acurada da variação da impedância do aço CA-50 com o tempo de ensaio, os diagramas foram ajustados com circuito elétrico equivalente (CEE). Na literatura, vários trabalhos fazem uso desta metodologia para interpretar o comportamento de impedância do aço em água de poro, e a grande maioria utiliza CEE com duas constantes de tempo hierarquicamente distribuídas em cascata (SÁNCHEZ et al, 2007; FENG; YANG; WANG, 2011; KOLEVA et al, 2011; YE et al, 2013; DÍAZ et al, 2014). Em todos os trabalhos consultados, uma das constantes de tempo é atribuída à associação em paralelo da capacitância da dupla camada elétrica com a resistência de transferência de cargas. Entretanto, para a segunda constante de tempo as atribuições são diversas. Koleva et al (2011) atribuíram a uma resposta de produtos de corrosão. Ye et al (2013) e Feng, Yang e Wang (2011) interpretaram como sendo associada à presença do filme passivo. Por sua vez, Díaz et al (2004) e Sánchez et al (2007)

associaram a segunda constante de tempo, em baixas frequências, a um processo redox envolvendo o filme passivo, que, segundo a interpretação de Andrade et al (2001), influenciaria de modo importante o comportamento eletroquímico das barras de aço no domínio de passividade.

A Figura 14 apresenta o circuito equivalente utilizado para ajustar os diagramas de impedância da Figura 13. Como na literatura, este é composto de uma resistência (R_{el}) em série com dois pares R//CPE dispostos em cascata. O elemento resistivo (R_{el}) corresponde à resistência do eletrólito não compensada. Como nos trabalhos de Díaz et al (2004) e de Sánchez et al (2007), a constante de tempo AF foi atribuída à relaxação da dupla camada elétrica (CPE_{dc}) em paralelo com a resistência de transferência de cargas (R_{tc}). Com relação à constante de tempo em BF (CPE_f/R_d), seu significado físico será discutido após a apresentação dos resultados dos ajustes.

Figura 14 – Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP1(*)

(*) AP1: $Ca(OH)_{2sat.} + 0,004 \% NaOH + 0,1 \% KOH$ (cimento Portland comum).

Fonte: Elaborado pelo autor

No CEE da Figura 14 foram usados elementos de fase constante (CPE – *Constant Phase Elements*) para substituir os capacitores. No ajuste com CEE dos diagramas de impedância este procedimento é frequentemente utilizado para levar em conta a distribuição de frequências nos eletrodos macroscópicos, dando origem a arcos deformados. A impedância de uma CPE é determinada pela equação 10 (ZOLTOWSKI, 1998):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (10)$$

Onde Q é a constante da CPE, α o fator de dispersão, ω é a frequência angular (rad s^{-1}) e j é o operador de número complexo. Quando $\alpha = 1$, o eletrodo se comporta idealmente e Q é um capacitor puro. O valor $\alpha = 0,5$ é verificado quando

na reação interfacial existe uma etapa controlada por difusão, qual seja a impedância de Warburg (DESLOUIS et al, 1988; HERNÁNDEZ et al, 2011). Por sua vez, quando $0,5 < \alpha < 1,0$, o desvio do comportamento capacitivo ideal é atribuído a heterogeneidades na superfície do eletrodo, rugosidade ou então à distribuição não homogênea da corrente na superfície (CAI; PARK, 1996; SÁNCHEZ et al, 2007).

A Tabela 3.8 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas da Figura 13 com o CEE da Figura 14. Verifica-se que Q_{dc} permaneceu praticamente constante durante todo o período de ensaio e com um valor compatível àquele associado à capacitância da dupla camada elétrica (entre 10^{-5} - 10^{-4} F cm⁻², conforme FRERS et al, 1990). Além disso, o valor do fator de dispersão (α_{dc}) foi sempre superior a 0,93, indicando um comportamento quase capacitivo (com α próximo a 1,0). A variável R_{tc} aumentou gradativamente até 48 h de ensaio, indicando um ligeiro aumento da resistência dos processos interfaciais, ou seja, uma cinética um pouco mais lenta, e depois permaneceu praticamente constante até o final do ensaio.

No que se refere à constante de tempo BF, a Tabela 3.8 mostra que α_f variou entre 0,56 e 0,58 durante todo o período de ensaio. Este valor encontra-se muito próximo ao normalmente associado à impedância de Warburg e confirma a análise qualitativa dos diagramas de Nyquist, que mostraram quase uma reta na região BF, indicando que o processo em baixa frequência poderia ser controlado por difusão. Sánchez et al (2007) investigaram a resposta de impedância durante a polarização anódica na região de passivação de um vergalhão de aço imerso em solução passivante e verificaram comportamento do tipo Warburg na região BF. Os autores ajustaram seus resultados experimentais com um CEE constituído de duas constantes de tempo e atribuíram a resposta difusional ao transporte de vacâncias através do filme passivo, de acordo com o modelo do defeito pontual (*Point Defect Model*) proposto por Macdonald (1987).

Tabela 3.8 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP1

(*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 13 com o CEE da Figura 14

Elemento	AP1 (cimento Portland comum)								
	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	42,8	43,8	45,6	47,4	49,5	51,8	52,2	52,3	52,4
	0,34%	0,34%	0,34%	0,34%	0,33%	0,32%	0,32%	0,31%	0,33%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	2,24	2,22	2,20	2,18	2,18	2,23	2,24	2,25	2,25
	1,57%	1,32%	1,28%	1,18%	1,12%	1,07%	1,04%	1,01%	1,09%
α_{dc}	0,93	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
	0,27%	0,23%	0,23%	0,22%	0,21%	0,20%	0,20%	0,19%	0,21%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	7,08	8,78	10,2	12,0	13,5	14,9	15,1	15,3	14,9
	8,39%	6,30%	6,36%	6,06%	5,84%	5,67%	5,37%	5,22%	5,85%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,48	3,90	3,95	3,92	3,91	3,98	4,01	4,04	4,00
	1,07%	1,25%	1,52%	1,72%	1,89%	2,15%	2,11%	2,11%	2,23%
α_f	0,56	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,58	0,58	0,57
	1,60%	1,68%	1,96%	2,13%	2,25%	2,41%	2,31%	2,28%	2,51%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	4,81	4,05	4,56	5,40	5,46	4,79	4,09	4,09	4,62
	9,81%	9,08%	11,6%	14,1%	14,6%	13,7%	11,2%	11,1%	13,8%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}} + 0,004 \% \text{ NaOH} + 0,1 \% \text{ KOH}$ (cimento Portland comum).

Fonte: Elaborado pelo autor

Interessante que, em diversos trabalhos científicos onde foram utilizados CEE com duas constantes de tempo para ajustar os resultados de impedância do aço em meio de água de poro, o fator de dispersão (α) associado à constante de tempo BF frequentemente apresentou valores próximos a 0,5, indicando a provável ocorrência de um processo controlado por difusão (FENG; YANG; WANG, 2011; KOLEVA et al, 2011; YE et al, 2013), muito embora estes autores não tenham associado essa constante de tempo a este fenômeno. A resistência associada ao processo difusivo (R_d) apresentou flutuações em torno de um valor médio, indicando que a variação na quantidade de transportadores de cargas pode depender de características instantâneas do filme passivo.

Ainda com relação ao CEE apresentado na Figura 14, o elemento de Warburg na região de baixas frequências foi substituído por um CPE e uma resistência em

paralelo. O mesmo procedimento foi utilizado por Campestrini, van Westing e de Wit (2001) para ajustar um processo de difusão em uma camada de cromato utilizada para a proteção de ligas de alumínio. De acordo com os autores, em situações práticas, um processo de difusão finito pode ser modelado por um CPE em paralelo com um resistor, sendo que este último é inversamente proporcional à velocidade de difusão e diretamente proporcional à espessura da camada de difusão. No caso em estudo, um aumento da resistência associada ao processo difusivo (R_d) indica que o transporte de cargas através do filme passivo torna-se mais difícil, aumentando a resistência à corrosão.

A Figura 15 apresenta a evolução da impedância do aço conforme o tempo de imersão em meio “AP2” (0,20 % NaOH + 0,20 % KOH, água de poro extraída de pasta de escória de alto forno ativada com cimento, conforme OLIVEIRA, 2000). O comportamento obtido nesse meio é muito semelhante àquele verificado para a solução “AP1”. Os diagramas se mostraram bem estáveis durante todo o decorrer do ensaio, com pouca evolução nos módulos de impedância (Figuras 15 [a] e [b]) e nos ângulos de fase (Figura 15 [c]), exceto por um leve aumento da impedância entre 1 h e 6 h de ensaio, que pode estar associada a uma estabilização progressiva da camada passiva (este comportamento também foi observado em outras amostras que não estão sendo discutidas no presente trabalho, mas que estão apresentadas no apêndice). A variação em AF nos diagramas de Bode (Figura 15 [b] e [c]) após 72 h está associada ao posicionamento do eletrodo de referência. Isto implica em uma maior resistência do eletrólito (como pode ser verificado pela região AF na Figura 15 [b]), afetando fortemente a determinação do ângulo de fases e levando, muitas vezes, a interpretações errôneas do comportamento do ângulo de fases. Trabalho publicado por Orazem, Pébère e Tribollet (2006) discute o efeito desta variável nos diagramas de Bode e apresenta metodologias para corrigi-lo. Entretanto, tal procedimento não será realizado no presente trabalho, porque o ajuste dos diagramas com CEE corrige esta influência para efeitos de análises quantitativas. Conforme já abordado, também neste meio, o aço apresentou comportamento fortemente capacitivo (próximo de um capacitor puro) em AF seguido de uma região linear em BF muito semelhante a uma impedância de Warburg.

Figura 15 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP2(*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) "AP2": 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento).

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como para o meio "AP1", o pH (Tabela 3.9) se manteve elevado (acima de 12) até 48h, a partir de quando caiu para a faixa de 11, o que não implicou em queda na impedância da mesma forma que abordado anteriormente.

Tabela 3.9 – Monitoramento do pH da água de poro AP2 durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24 h	48 h	72 h	120 h
13,2	13,1	12,5	11,0	10,9

(*) AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento).

Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como para o meio “AP1”, os diagramas de impedância para o meio “AP2” (Figura 15) também foram ajustados com o CEE da Figura 14 para todos os tempos de imersão. A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.10 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP2 (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 15 com o CEE da Figura 14

Elemento	AP2 (escória de alto forno ativada com cimento)								
	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	18,4	18,9	19,3	19,9	20,3	20,4	18,9	18,5	34,0
	0,22%	0,24%	0,22%	0,22%	0,21%	0,21%	0,23%	0,23%	0,52%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,20	2,98	2,94	2,90	2,91	2,92	2,96	3,00	3,93
	1,16%	1,29%	1,05%	1,05%	0,99%	1,03%	1,08%	1,07%	1,84%
α_{dc}	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,94	0,94	0,91
	0,18%	0,20%	0,16%	0,17%	0,16%	0,16%	0,17%	0,17%	0,36%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	2,77	2,95	3,51	3,64	3,83	3,78	3,87	3,68	10,30
	6,23%	7,50%	5,82%	6,02%	5,75%	5,97%	6,35%	6,28%	11,1%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	4,19	4,19	4,15	4,11	4,05	4,05	4,11	4,26	3,42
	0,59%	0,59%	0,51%	0,51%	0,50%	0,52%	0,56%	0,55%	2,08%
α_f	0,59	0,57	0,58	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
	0,60%	0,73%	0,68%	0,71%	0,70%	0,72%	0,80%	0,79%	-
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	2,06	3,78	4,23	4,97	4,63	4,24	4,14	3,71	2,23
	2,34%	4,94%	4,87%	5,86%	5,24%	4,96%	5,42%	5,02%	3,96%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento).

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado dos ajustes foi muito semelhante ao verificado no meio “AP1”. Os valores para a constante (Q_{dc}) do elemento CPE_{dc} permaneceram praticamente constantes durante todo o período, exceto por um leve aumento verificado no ensaio realizado em 120 h, enquanto o fator de dispersão (α) ficou sempre acima de 0,90, mostrando comportamento quase capacitivo para a capacitância da dupla camada elétrica (DCE). Como para o meio “AP1”, os valores de Q_{dc} foram compatíveis com o estimado para a DCE (FRERS et al, 1990). R_{tc} aumentou gradativamente até 12 h de ensaio, a partir de quando permaneceu praticamente estável até 120 h, quando apresentou aumento.

O valor de α da constante de tempo BF variou entre 0,57 e 0,59 e, assim como em “AP1”, é indicativo de grande influência de fatores difusionais no controle dos processos interfaciais (impedância de Warburg), confirmando a avaliação qualitativa dos diagramas de impedância. A resistência R_d , da ordem de centenas de $k\Omega\text{ cm}^2$, inicialmente aumentou até 9 h de imersão, atingindo um máximo e passando a cair, o que indica variações no processo difusional do filme passivo. A diminuição de R ao final do experimento pode ser um indicativo da degradação do filme passivo protetor.

3.4.2 Águas de poro “75CPV25EA” e “75CPV25EAm”

A Figura 16 apresenta as curvas de polarização para o aço CA-50 em meio das águas de poro de pastas de cimento com escórias de aciaria: “75CPV25EA”, in natura (0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl), e “75CPV25EAm”, modificada (0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01% NaCl), enquanto a Tabela 3.11 apresenta os principais parâmetros obtidos das análises das curvas. Os comportamentos do aço nas águas de poro representativas do cimento com escórias de aciaria foram muito semelhantes aos meios “AP1” e “AP2”. Assim, o pequeno teor de cloreto residual desses meios não foi suficiente para promover a quebra da película passiva durante a polarização anódica, indicando que estas concentrações estão abaixo da concentração crítica de cloreto para os mesmos (CHEN et al, 2010; GARCIA et al, 2014; LIU et al, 2014; AHLSTRÖM, 2015). A densidade de corrente passiva é bem definida nas duas situações, da ordem de 10^{-6} A cm^{-2} , e as curvas atingem o potencial de início da evolução do oxigênio nas proximidades de +0,6 V-Ag/AgCl/ KCl_{sat} . As densidades de

corrente de corrosão são muito baixas, em torno de 10^{-7} A cm^{-2} , caracterizando baixa agressividade do meio.

Figura 16 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios de águas de poro extraídas de pastas de cimento com escórias de aciaria (*). Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente

(*) 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura). 75CPV25EAm: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01% NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3.11 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios 75CPV25EA e 75CPV25EAm (*)

Meio	i_{passiva} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
75CPV25EA	(1,38 $\pm$ 0,13)	0,38	(-0,31 $\pm$ 0,04)	(+0,57 $\pm$ 0,05)
75CPV25EAm	(1,70 $\pm$ 0,13)	0,38	(-0,34 $\pm$ 0,06)	(+0,53 $\pm$ 0,01)

(*) i_{corr} foi determinado através da análise das curvas da Figura 16

Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas catódicas também são semelhantes às obtidas para o aço nos meios “AP1” e “AP2”. Apresenta-se a região de controle da reação catódica pela difusão do oxigênio (a partir de -0,7 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}, com corrente entre 10^{-5} - 10^{-4} A cm^{-2}) seguida da reação de evolução do hidrogênio, abaixo de -1,0 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}, confirmando que, no potencial de corrosão, o principal processo catódico consiste na redução do oxigênio. A curva também mostra que, nas proximidades do potencial de corrosão, a reação de redução do oxigênio é fortemente influenciada pela composição superficial da camada de óxido (VAGO;

CALVO, 1992; FENG; YANG; WANG, 2011), apresentando cinética lenta para baixas polarizações catódicas, como discutido para as amostras imersas nos meios “AP1” e “AP2” (item 3.4.1).

Os parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de polarização (Tabela 3.11) variaram pouco em relação àqueles obtidos para as águas de poro “AP1” e “AP2”. Houve pequena redução dos valores do E_{corr} em comparação com “AP1” e “AP2” (Tabela 3.6), e leve diminuição das densidades de corrente de corrosão, o que indica que a presença da pequena quantidade de íons cloreto nas águas de poro representativas dos cimentos com escória de aciaria não desestabilizou a camada passiva. Esses comportamentos estão próximos aos de águas de poro usuais (MORENO et al, 2004; MENNUCCI, 2006; MORENO, 2007; CHEN et al, 2010; FENG; YANG; WANG, 2011; KOLEVA et al, 2011; CESEN et al, 2014; LIU et al, 2014).

A Figura 17 apresenta os diagramas de impedância obtidos entre 1 h e 120 h de imersão para o aço CA-50 no meio “75CPV25EA” (água de poro extraída de pasta de cimento com escória de aciaria in natura - 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl). Como para os meios “AP1” e “AP2”, duas constantes de tempo são observadas no intervalo de frequência investigado, sendo a constante de tempo AF fortemente capacitiva (ângulos de fase acima de 75° - Figura 17 [c]) e a constante de tempo BF com característica linear e com ângulo de fases independente da frequência, indicando a existência de processos controlados por difusão (impedância de Warburg). Entretanto, para esta amostra, verificou-se que o módulo da impedância aumentou ligeiramente com o tempo de imersão, assim como o ângulo de fases em BF, indicando uma melhora na resistência à corrosão do aço, sem que, no entanto, tenha havido modificação no mecanismo interfacial, como indicado pela manutenção das formas dos diagramas de Nyquist e pela invariância das frequências características nos diagramas de ângulo de fases.

Figura 17 – (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA(*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) 75CPV25EA: 0,02 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura).

Fonte: Elaborado pelo autor

O valor do pH da água de poro (Tabela 3.12) se manteve próximo de 14 até 120 h, o que pode ser explicado principalmente pela maior concentração de hidróxidos em comparação com “AP1” e “AP2”. Esta maior estabilidade mostra uma menor influência da exposição atmosférica, o que pode ser indicativo de que esta água de poro é menos suscetível à carbonatação.

Tabela 3.12 – Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EA durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24 h	48 h	72 h	120 h
14,0	14,0	13,9	13,8	13,7

(*) 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura).

Fonte: Elaborado pelo autor

O ajuste dos diagramas de impedância da Figura 17 foi realizado utilizando o CEE apresentado na Figura 14. Como para as amostras imersas nas águas de poro “AP1” e “AP2”, um único CEE foi utilizado para ajustar todos os diagramas, e os resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 3.13.

No que se refere à constante de tempo AF, verificou-se que o coeficiente de dispersão (α_{dc}) permaneceu entre 0,93 e 0,95, mostrando comportamento quase capacitivo, e que a constante da CPE_{dc} (Q_{dc}) permaneceu praticamente constante durante todo o período de ensaio, apresentando valores típicos para a capacitância da dupla camada elétrica (FRERS et al, 1990). R_{tc} aumentou continuamente com o tempo de imersão até 48 h e depois decresceu levemente até 120 h, o que indica que as reações interfaciais são dificultadas com o aumento do tempo de contato entre o eletrodo e a solução teste.

Para a constante de tempo BF, Q_f se manteve praticamente constante e com valores de α_f entre 0,57 e 0,58, o que está de acordo com a análise dos diagramas de Nyquist (Figura 17 [a]) apresentada anteriormente. R_d apresentou tendência de aumento até 48 h de ensaio, com ligeira queda nos ensaios realizados após 72 h e 120 h de imersão, indicando uma possível deterioração das propriedades da camada passiva, que passaria a apresentar uma maior quantidade de transportadores de cargas.

Tabela 3.13 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 17 com o CEE da

Figura 14

Elemento	75CPV25EA (cimento com escória de aciaria in natura)								
	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	5,15	5,29	7,03	5,91	6,28	7,98	7,93	10,1	10,2
	0,27%	0,27%	0,24%	0,24%	0,24%	0,23%	0,24%	0,33%	0,34%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,54	3,50	3,44	3,39	3,37	3,32	3,31	3,34	3,34
	0,91%	0,91%	0,85%	0,87%	0,87%	0,93%	0,97%	1,40%	1,41%
α_{dc}	0,93	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95	0,95
	0,13%	0,13%	0,12%	0,12%	0,12%	0,14%	0,14%	0,21%	0,21%
$R_{tc} (10^2 \Omega \text{ cm}^2)$	7,46	8,08	8,60	9,16	9,22	10,3	10,3	11,1	11,1
	1,83%	1,93%	1,45%	2,05%	2,08%	2,40%	2,50%	2,98%	2,99%
$Q_f (10^{-4} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	1,90	1,79	1,65	1,62	1,57	1,36	1,36	1,18	1,19
	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,25%	0,26%	0,27%	0,41%	0,42%
α_f	0,58	0,58	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,58	0,58
	0,37%	0,40%	0,38%	0,39%	0,39%	0,41%	0,43%	0,61%	0,62%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	2,37	3,10	5,73	6,16	5,55	9,18	10,8	10,4	8,63
	8,04%	10,2%	8,97%	9,36%	8,06%	12,0%	14,5%	16,0%	14,9%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura).

Fonte: Elaborado pelo autor

Os diagramas de impedância obtidos durante a imersão do aço CA-50 no meio “75CPV25EAm” (água de poro extraída de pasta de cimento com escória de aciaria modificada – 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl) por 120 h estão apresentados na Figura 18. Os diagramas de Nyquist (Figura 18 [a]) mostraram ligeiro aumento do módulo da impedância até 9 h de imersão, e uma ligeira queda para 12 h de ensaio, permanecendo então constante. Já os diagramas de ângulo de fases (Figura 18 [c]) mostraram a ocorrência de duas constantes de tempo no intervalo de frequências investigado. Como para as demais águas de poro, a constante de tempo AF apresentou comportamento fortemente capacitivo (ângulo de fases próximo a 80° - Figura 18 [c]), e a constante de tempo BF apresentou

características de controle por difusão, principalmente para os ensaios realizados a partir de 12 h de imersão. Verificou-se também que não ocorreram mudanças nas formas dos diagramas, indicando que não houve alteração do mecanismo de corrosão durante o ensaio.

Figura 18 – (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm(*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) 75CPV25EAm: 0,01 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

O registro do pH da solução durante os ensaios de impedância (Tabela 3.14) mostrou que este permaneceu constante, e muito próximo a 14, o que mais uma vez pode ser atribuído aos elevados teores de hidróxidos utilizados.

Tabela 3.14 – Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EAm durante o ensaio de impedância
(*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24 h	48 h	72 h	120 h
14,0	13,9	13,9	13,9	13,7

(*) 75CPV25EAm: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

Todos os diagramas de impedância da Figura 18 foram ajustados com o CEE da Figura 14. Os resultados apresentados na Tabela 3.15 mostraram que CPE_{dc} , associado à dupla camada elétrica, responde quase como um capacitor puro, já que o coeficiente de dispersão (α_{dc}) apresentou valores entre 0,94 e 0,96. Por sua vez, Q_{dc} aumentou ligeiramente até 9 h de ensaio, apresentou ligeira queda no ensaio realizado após 12 h de imersão e permaneceu praticamente constante até o término do procedimento (120 h). Os valores obtidos para o ajuste desta variável são compatíveis com o esperado para a capacitância da dupla camada elétrica. Do mesmo modo, R_{tc} aumentou até 9 h de ensaio, apresentando uma queda para o ensaio realizado após 12 h e permanecendo constante até o término do experimento, indicando estabilidade.

Para a constante de tempo BF, houve leve tendência de aumento de Q_f com o tempo de imersão, enquanto R_d aumentou com o tempo, indicando aumento da resistência à corrosão. Para esta constante de tempo os valores de α situaram-se entre 0,60 e 0,67, indicando um afastamento considerável de um comportamento típico de Warburg, o que pode ser indicativo de que um modelo mais complexo de circuito equivalente deveria ter sido utilizado.

Tabela 3.15 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 18 com o CEE da Figura 14

Elemento	75CPV25EAm (cimento com escória de aciaria modificada)								
	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	4,13	3,98	4,23	4,02	4,82	4,84	4,85	6,40	6,42
	0,53%	0,66%	0,76%	0,80%	0,45%	0,34%	0,33%	0,27%	0,26%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,35	3,76	3,82	3,87	3,16	3,12	3,11	3,16	3,14
	1,26%	1,07%	1,16%	1,17%	0,89%	0,70%	0,69%	0,67%	0,65%
α_{dc}	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96
	0,18%	0,17%	0,19%	0,20%	0,14%	0,11%	0,11%	0,10%	0,10%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	3,57	8,01	10,6	12,0	5,16	4,91	4,79	4,05	4,00
	6,84%	4,30%	4,53%	4,81%	3,08%	2,49%	2,51%	2,41%	2,36%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	4,74	4,90	4,80	4,60	5,70	5,62	5,56	5,59	5,53
	0,88%	1,14%	1,40%	1,50%	0,67%	0,50%	0,49%	0,41%	0,39%
α_f	0,61	0,65	0,67	0,67	0,60	0,60	0,59	0,60	0,60
	1,10%	0,97%	1,22%	1,35%	0,62%	0,46%	0,44%	0,35%	0,33%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	3,05	3,48	4,41	6,12	8,12	10,0	11,2	14,5	16,7
	6,37%	5,09%	7,17%	10,2%	9,32%	8,71%	10,2%	10,2%	11,0%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) 75CPV25EAm: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.3 Considerações sobre os ajustes de CEE das águas de poro

A Figura 19 apresenta a comparação entre os resultados de impedância e os ajustes para 24 h de cada água de poro abordada anteriormente. Pode-se perceber que os ajustes realizados com o CEE da Figura 14 foram muito próximos aos resultados experimentais, sem praticamente nenhum desvio entre eles. Dessa forma, entende-se que o CEE é adequado para ajustar os resultados experimentais dos meios em questão, sendo representativos dos fenômenos estudados.

Figura 19 – Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1. (b) AP2. (c) 75CPV25EA. (d)

75CPV25EA (*)

(a)

(b)

(c)

(*) AP1: Ca(OH)_2 sat. + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum). AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento). 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 19 – Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1. (b) AP2. (c) 75CPV25EA. (d) 75CPV25EAm (*) (Continuação)

(*) 75CPV25EAm: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 20 apresenta a evolução comparativa com o tempo de ensaio dos elementos passivos do CEE da Figura 14 para cada água de poro abordada. Q_{dc} (Figura 20 [a]) se comportou de maneira muito estável em todos os meios, ficando praticamente constante para todos os sistemas a partir de 12 h até o final do ensaio, exceto para “AP2”, que apresentou um ligeiro aumento após 120 h. Como descrito anteriormente, este elemento foi atribuído à capacitância da dupla camada elétrica, e a ligeira diferença entre os valores encontrados nos quatro eletrólitos pode ser atribuída à rugosidade superficial. Aumentos nesse parâmetro estão associados à deterioração da resistência à corrosão das amostras. Os valores de α_{dc} (Figura 20 [b]) se mantiveram acima de 0,90 e não apresentaram grandes variações ao longo do ensaio, mostrando comportamento quase capacitivo desta constante de tempo. De modo interessante, α_{dc} para a amostra “AP2” apresentou uma queda acentuada no ensaio realizado após 120 h, mostrando um maior afastamento do comportamento ideal. Este tempo coincide com o aumento de Q_{dc} , apontado como sendo devido à provável deterioração da resistência à corrosão da amostra.

Figura 20 – Evolução dos elementos passivos dos CEEs de acordo com o ajuste dos diagramas de impedância para cada água de poro. (a) Q_{dc} . (b) α_{dc} . (c) R_{tc} . (d) R_d . (e) R_{total} (*)(**). Gráficos construídos a partir dos valores apresentados nas Tabelas 3.8, 3.10, 3.13 e 3.15

(*) Q_{dc} (constante do CPE da dupla camada elétrica). α_{dc} (expoente de Q_{dc}). R_{tc} (resistência de transferência de cargas). R_d (resistência de difusão). R_{total} (soma de R_{tc} e R_d).

(**) AP1: $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum). AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento). 75CPV25EA: 0,02 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura). 75CPV25EAm: 0,01 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada).

Fonte: Elaborado pelo autor

No que concerne a R_{tc} (Figura 20 [c]) a amostra imersa na solução “AP1” apresentou os maiores valores durante todo o período do ensaio e em “75CPV25EA” apresentou os piores valores, mostrando uma maior rapidez dos processos de transferências de cargas nesta última interface. Finalmente, para R_d , no início do experimento todas as amostras apresentaram valores semelhantes, porém, para os maiores tempos de ensaio, as amostras imersas nas águas de poro representativas de cimentos com escórias de aciaria (“75CPV25EA” e “75CPV25EAm”) apresentaram os melhores resultados, com destaque para a água de poro representativa da amostra com escória que sofreu o tratamento pirometalúrgico. Frisa-se ainda a tendência de aumento desta variável com o tempo de imersão, indicando melhorias nas propriedades protetoras da camada passiva através de uma diminuição no número de transportadores de cargas. Destaca-se que, para todas as amostras estudadas, R_d apresentou valores no mínimo duas ordens de grandeza superiores a R_{tc} , portanto o processo corrosivo é controlado principalmente pelo transporte de vacâncias através do filme passivo.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, os elementos resistivos estão diretamente relacionados à resistência à corrosão. A Figura 20 [e] apresenta a comparação entre as somas de R_{tc} e R_d para as 120 h de ensaio para as amostras imersas nas quatro águas de poro estudadas. Observa-se que as amostras ensaiadas em águas de poro obtidas a partir dos cimentos modificados com escória de aciaria (“75CPV25EA” e “75CPV25EAm”) apresentaram o melhor desempenho, com destaque para esta última, indicando que a alta alcalinidade destas águas de poro mantém o aço CA-50 protegido por maior intervalo de tempo. Por sua vez, as amostras imersas nas soluções de água de poro com composições obtidas da literatura (“AP1” e “AP2”) apresentaram menores valores de resistência, indicando maior agressividade destes meios em relação ao material. Os resultados dos ensaios de impedância indicaram que as camadas passivas formadas sobre o aço CA-50 nas soluções de água de poro representativas do cimento modificado com escória de aciaria são mais protetoras.

3.4.4 Águas de poro “AP1 + 1,0 % NaCl” e “AP2 + 1,0 % NaCl”

Como próxima etapa, investigou-se o comportamento de corrosão do aço CA-50 nas diferentes águas de poro contaminadas com 1,0 % em massa de NaCl.

A Figura 21 (a) mostra as curvas de polarização para o aço CA-50 nas águas de poro “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl” e a Tabela 3.16 apresenta os principais parâmetros obtidos a partir da análise das curvas. Como referência, também são apresentadas as curvas em meio neutro com 1,0 % de NaCl. As Figuras 21 (b) e (c) apresentam as comparações das mesmas com as águas de poro sem cloreto.

Figura 21 – Curvas de polarização para o aço CA-50 nas águas de poro (a) com cloreto (AP1+NaCl e AP2+NaCl), (b) AP1 e AP1+NaCl e (c) AP2 e AP2+NaCl (*). Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente

(*) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}} + 0,004 \text{ \% NaOH} + 0,1 \text{ \% KOH}$ (cimento Portland comum). AP1+NaCl: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}} + 0,004 \text{ \% NaOH} + 0,1 \text{ \% KOH} + 1,0 \text{ \% NaCl}$ (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). AP2: $0,20 \text{ \% NaOH} + 0,20 \text{ \% KOH}$ (escória de alto forno ativada com cimento). AP2+NaCl: $0,20 \text{ \% NaOH} + 0,20 \text{ \% KOH} + 1,0 \text{ \% NaCl}$ (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl). NaCl10: 1,0 % NaCl.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3.16 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios AP1+NaCl, AP2+NaCl e NaCl 1,0 % (*)

Meio	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})	E_{pite} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
AP1+NaCl	0,65	$(-0,36 \pm 0,01)$	$(-0,008 \pm 0,02)$
AP2+NaCl	0,71	$(-0,33 \pm 0,04)$	$(+0,05 \pm 0,04)$
NaCl 1,0 %	10,0	$(-0,51 \pm 0,01)$	-

(*) i_{corr} foi determinado através da análise das curvas da Figura 21 (a)

Fonte: Elaborado pelo autor

O elevado pH das águas de poro manteve o aço protegido, mesmo na presença de um teor relativamente elevado de agente agressivo (cloreto). Em comparação com o meio neutro com a mesma quantidade de cloretos, verifica-se que a densidade de corrente de corrosão é mais de uma ordem de grandeza menor, enquanto que o potencial de corrosão do aço aumentou, o que é consequência da forte polarização da reação anódica no meio neutro (Tabela 3.16 e Figura 21).

Além do mais, neste meio o metal se encontra ativo (não se define um potencial de pites) e a curva catódica é ligeiramente mais despolarizada. Quando comparadas as duas soluções de águas de poro entre si, verifica-se que a curva anódica é ligeiramente mais despolarizada na solução “AP1 + NaCl”, indicando que a camada passiva é menos protetora quando formada neste meio.

Nas águas de poro com adição de cloreto as curvas anódicas apresentaram uma região de passivação, porém sem a definição clara de uma densidade de corrente passiva. Isto ocorre porque a contribuição da corrente catódica para a corrente total não pode ser desprezada, principalmente nas proximidades do potencial de corrosão. Como a corrente registrada pelo potenciostato refere-se à resultante dos processos ocorrendo na interface, e nesta região o aço se encontra passivo, a densidade de corrente anódica permanece praticamente constante à medida que o aço é polarizado anodicamente enquanto ocorre uma lenta diminuição da densidade de corrente catódica, resultando nesse comportamento (WOLYNEC, 2003, p. 76-77). Destaca-se que este tipo de resposta também explica o primeiro trecho das curvas de polarização anódica para os aços nas soluções sem cloreto, antes do estabelecimento da região passiva com densidade de corrente bem definida (Figuras 21 [b] e [c]).

Na região entre $-0,25 \text{ V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ e $0,00 \text{ V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$, o aço se manteve passivo nos dois meios (Figura 21 [a]). Esse trecho, com corrente ascendente e discutido no parágrafo anterior, termina com um súbito aumento de corrente, o que caracteriza a quebra da película passiva e o potencial de pite (Tabela 3.16). Na literatura, diversos teores de cloreto são estudados na composição das águas de poro, sendo comprovado que existe uma relação direta entre o início do processo corrosivo e a concentração de cloretos do meio (MORENO et al, 2004; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CESEN et al, 2014). Por exemplo, Moreno et al (2004) e Zhang, Pan e Lin (2009), ao realizarem a comparação entre águas de poro sem cloreto e com cloreto, demonstraram que, com o aumento do teor de cloretos no meio, ocorre grande queda no potencial de pite. No estudo de Zhang, Pan e Lin (2009), a comparação entre águas de poro sem cloreto e com diferentes pHs não indicou grandes diferenças na passivação, com comportamentos anódicos e catódicos muito semelhantes para os diferentes pHs. Em contrapartida, a adição de cloreto nessas soluções provocou o início da corrosão em um potencial de pite diferente entre as soluções (a solução de menor pH apresentou potencial de pite mais baixo), o que evidenciou a forte influência do cloreto nesses meios.

As curvas catódicas nas soluções de água de poro não indicaram grandes diferenças entre si. Isso porque estas apresentaram influência principalmente das reações de redução do oxigênio (com densidade de corrente limite em torno de $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$), estudadas em maior profundidade por Vago e Calvo (1992) e já abordadas anteriormente, e do hidrogênio (que toma lugar abaixo de $-1,0 \text{ V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$). Entretanto, em meio neutro, observa-se que a curva de polarização catódica é ligeiramente mais despolarizada, o que pode ser consequência da deterioração da película de passivação, facilitando a reação de redução do oxigênio, como já discutido anteriormente.

Nas Figuras 21 (b) e (c) estão apresentadas, respectivamente, as comparações entre as curvas de polarização para os meios “AP1” e “AP2” sem e com cloreto. Pela análise das curvas, percebe-se que não houve grandes diferenças entre os valores de E_{corr} , bem como os valores de i_{corr} (obtidos das intersecções catódicas e anódicas) são maiores nos meios com cloreto. As curvas anódicas nos meios com cloreto são ligeiramente mais despolarizadas, o que indica uma ação deletéria do íon agressivo, mesmo na condição de passividade. Como discutido anteriormente, na ausência de cloretos não houve quebra da película passiva.

A Figura 22 apresenta a evolução da impedância com o tempo para o meio “AP1+NaCl” (água de poro de cimento Portland comum, conforme OLIVEIRA, 2000, contaminada com cloreto), durante cinco dias de ensaio (120 h). Para comparação, apresenta-se a evolução da impedância de 1 h até 24 h para o aço em solução de 1,0 % de NaCl.

Os diagramas de Nyquist (Figura 22 [a]) apresentaram tendência de aumento da impedância desde 1 h até 24 h, o que está relacionado à evolução do filme passivo. Nesse mesmo período de tempo, em virtude da representação logarítmica, os diagramas de módulo de impedância (Figura 22 [b]) se mantiveram praticamente constantes, porém os diagramas de ângulos de fase (Figura 22 [c]) evidenciaram aumento na constante de tempo BF, o que está de acordo com o pequeno aumento da impedância verificado durante este período. O sistema alcançou elevados valores de ângulo de fase em AF, o que confirma sua tendência quase capacitiva. Associada à passivação do aço está uma constante de tempo BF cujo ângulo de fase praticamente não variou com a frequência. Para este período de tempo, qualitativamente, os diagramas de impedância são muito semelhantes àqueles obtidos no meio “AP1” sem cloretos (Figura 13), inclusive com módulos de impedância da mesma ordem de grandeza.

A Figura 22 mostra que para 48 h de ensaio ocorreu uma queda acentuada na impedância, com os diagramas assumindo caráter mais resistivo em BF (tendendo a um semicírculo) e com fortes alterações no diagrama de ângulo de fases (Figura 22 [c]), que passou a mostrar claramente a existência de duas constantes de tempo. Estes fenômenos indicam queda na resistência à corrosão da amostra. Em 72 h, verificou-se uma nova queda na impedância, que se torna quase uma ordem de grandeza menor em relação aos tempos iniciais de ensaio (Figura 22 [b]) enquanto o diagrama de ângulo de fases mostra a presença de apenas uma constante de tempo alargada, na qual a região BF apresentou ângulos de fase muito baixos (comportamento resistivo), chegando a 15° (Figura 22 [c]). A constante de tempo BF, presente nos diagramas até 24 h de ensaio, desaparece completamente, indicando a continuidade da deterioração da resistência à corrosão. Após 120 h a impedância é quase duas ordens de grandeza menor em relação ao início do período de exposição, e ocorre uma queda da resposta capacitiva no diagrama de ângulo de fases, que exhibe também uma forte mudança na região AF, mostrando grande deterioração na resistência à corrosão do aço.

Figura 22 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP1+NaCl. (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (f) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio NaCl10 (*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) AP1+NaCl: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com cloreto).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP1+NaCl. (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (f) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio NaCl10 (**). Diagramas obtidos no potencial de corrosão (Continuação)

(**) NaCl10: 1,0 % NaCl.

Fonte: Elaborado pelo autor

Comparando-se os diagramas obtidos após 120 h com aqueles obtidos em meio neutro até 24 h (Figuras 22 [d] a [f]), verifica-se que os mesmos possuem módulos de impedância semelhantes, indicando grande deterioração da resistência à corrosão da amostra imersa na solução de água de poro. O ângulo de fases para a amostra ensaiada no meio “AP1 + NaCl” (120 h) e meio neutro se apresentaram semelhantes, entretanto o primeiro é mais deformado na parte em altas frequências, o que deve ser consequência da presença da camada passiva.

Os pHs nas idades dos ensaios de impedância para o meio “AP1+NaCl” (água de poro de cimento Portland comum contaminada com cloreto) estão apresentados na Tabela 3.17. Assim como nos casos dos meios sem cloreto (“AP1” e “AP2”), o pH permaneceu elevado até pelo menos 48 h, quando o sistema indicou tendência ao início de um processo corrosivo, e caiu para a faixa de 11 apenas após 72 h de imersão. Os resultados mostraram que, mesmo em pHs onde o comportamento passivo deveria prevalecer (acima de 12), a adição de cloretos prejudica fortemente a resistência à corrosão do aço CA-50 (MORENO et al, 2004; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CESEN et al, 2014).

Tabela 3.17 – Monitoramento do pH da água de poro AP1+NaCl durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24h	48h	72h	120h
13,2	13,1	12,9	11,5	11,1

(*) AP1+NaCl: $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum contaminada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

O procedimento de ajuste dos diagramas de impedância da Figura 22 (a) a (c) com CEE levou em conta a mudança de comportamento verificada a partir de 48 h de ensaio. Portanto, foram necessários três CEEs diferentes para ajustar os diagramas. A maioria dos elementos utilizados nos circuitos é semelhante àqueles empregados para o ajuste dos diagramas das soluções sem cloreto (Figura 14), e as atribuições dos diferentes elementos passivos já foram apresentadas no item 3.4.1. Os elementos CPE_{corr} e R_{corr} foram adicionados para ajustar os diagramas com maior tempo de imersão, e representam processos associados à corrosão na interface quando a camada passiva já se encontra fortemente deteriorada. O CEE da Figura 23 (b) foi utilizado para ajustar o diagrama obtido após 48 h de ensaio, enquanto aquele representado na Figura 23 (c) ajustou os diagramas obtidos nos ensaios de 72 h e 120 h. Fisicamente, o CEE da Figura 23 (b) mostra um filme deteriorado onde os processos corrosivos interfaciais são acelerados, representando uma transição entre um comportamento controlado por difusão (tempos menores de imersão) e outro onde as reações de corrosão passam a ser mais rápidas (a partir de 72 h). O CEE da Figura 23 (c) não apresenta mais a resposta do filme passivo,

indicando grande deterioração da resistência à corrosão do aço. A Tabela 3.18 apresenta os resultados dos ajustes.

Figura 23 – Circuitos equivalentes propostos para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP1+NaCl (*). (a) De 1 h até 24 h (igual ao utilizado para ajuste dos diagramas dos meios sem cloreto – Figura 14). (b) Para 48 h. (a) Para 72 h e 120 h

(*) AP1+NaCl: $Ca(OH)_{2sat.} + 0,004 \% NaOH + 0,1 \% KOH + 1,0 \% NaCl$ (cimento Portland comum com 1,0 % de NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados apresentados na Tabela 3.18 mostram que R_{el} permaneceu relativamente constante durante todo o período do ensaio e que, como esperado, a adição de cloretos provocou uma queda acentuada na resistência do eletrólito quando comparado ao que foi obtido na água de poro “AP1” (Tabela 3.8).

Até 24 h de ensaio, as constantes dos elementos capacitivos do sistema (Q_{dc} , associada à camada passiva, e Q_f , constante de tempo relativa à resposta difusional associada ao transporte de vacâncias através do filme passivo) se mantiveram praticamente constantes. Os valores de α_{dc} se mantiveram acima de 0,93, o que indica comportamento quase capacitivo, enquanto α_f foi se afastando gradativamente do comportamento ideal associado à difusão (0,5), o que aponta para o início da deterioração do filme, mas sem, no entanto, comprometer suas propriedades protetoras. Ainda, as resistências do sistema (R_{tc} e R_d) apresentaram tendência de aumento nesse período, o que indica aumento da resistência à corrosão com o tempo e confirma o aumento de impedância verificado nos diagramas de Nyquist (Figura 22 [a]). Durante este período os valores de Q_{dc} permaneceram dentro do que se espera para a capacitância da dupla camada elétrica (FRERS et al, 1990).

Tabela 3.18 – Valores estimados para os elementos passivos dos CEEs para o aço CA-50 em meio AP1+NaCl (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 22 (a) a (c) com os CEEs da Figura 23

Elemento	AP1+NaCl (cimento Portland comum com cloreto)								
	1 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	48 h	72 h	120 h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	11,2	11,0	11,2	11,6	11,9	12,4	15,2	10,4	15,7
	0,34%	0,33%	0,37%	0,37%	0,38%	0,47%	0,30%	0,26%	0,41%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	2,62	2,57	2,55	2,53	2,52	2,56	2,78	3,98	18,9
	0,78%	0,66%	0,67%	0,64%	0,64%	0,68%	2,08%	0,78%	1,58%
α_{dc}	0,93	0,94	0,94	0,95	0,95	0,94	0,86	0,91	0,75
	0,13%	0,11%	0,12%	0,12%	0,12%	0,13%	0,28%	0,13%	1,21%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	7,46	11,2	14,4	16,7	17,8	23,6	0,56	6,73	0,07
	3,19%	2,57%	2,35%	2,20%	2,09%	1,97%	4,49%	8,85%	7,84%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	4,46	4,17	4,26	4,24	4,31	4,97	16,9	-	-
	0,70%	0,75%	0,84%	0,85%	0,84%	1,03%	4,58%	-	-
α_f	0,54	0,56	0,60	0,62	0,63	0,68	0,59	-	-
	0,65%	0,70%	0,79%	0,81%	0,81%	1,00%	1,19%	-	-
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	6,18	6,46	7,37	8,50	9,45	10,8	0,37	-	-
	6,15%	5,88%	7,09%	7,95%	8,74%	12,7%	3,73%	-	-
$Q_{corr} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	-	-	-	-	-	-	1,90	7,60	7,06
	-	-	-	-	-	-	3,91%	7,42%	4,86%
α_{corr}	-	-	-	-	-	-	1,00	0,45	0,83
	-	-	-	-	-	-	-	4,78%	0,92%
$R_{corr} (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	-	-	-	-	-	-	0,26	0,23	0,01
	-	-	-	-	-	-	2,14%	5,43%	0,60%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) AP1+NaCl: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}} + 0,004 \% \text{ NaOH} + 0,1 \% \text{ KOH} + 1,0 \% \text{ NaCl}$ (cimento Portland comum com 1,0% NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Em 48 h, a mudança de comportamento do sistema fez com que este ficasse fortemente condicionado aos processos interfaciais, o que se refletiu na inserção dos elementos relacionados à formação de produtos de corrosão (um capacitor C_{corr} e um resistor R_{corr}) e nas alterações nos valores dos elementos de transferências de

cargas e do filme passivo. Q_{dc} passou a aumentar até um valor máximo em 120 h, com valores de α_{dc} variando entre 0,75 e 0,91, mostrando afastamento do comportamento ideal, enquanto que R_{tc} diminuiu fortemente em 48 h e atingiu seu valor mínimo em 120 h. Para o diagrama obtido após este tempo de imersão específico, Q_{dc} aumentou fortemente, o que pode ser consequência do aumento da área efetivamente exposta ao eletrólito em virtude do processo corrosivo. Da mesma forma que R_{tc} , o elemento R_d decaiu fortemente em 48 h, e não foi mais considerado no CEE a partir de 72 h. Todas essas considerações evidenciam o desenvolvimento do processo corrosivo a partir de 48 h, representado pelas transferências de cargas superficiais e pela dinâmica dos elementos associados à corrosão (C_{corr} e R_{corr}), com tendência a baixa resistência à corrosão do aço devido ao valor relativamente baixo do elemento resistivo.

A partir de 72 h, o circuito se manteve na mesma configuração inicial, porém os elementos Q_f e R_d (associados ao filme passivo) foram eliminados, passando a haver apenas Q_{corr} e R_{corr} , associados à formação de produtos de corrosão do aço. O aumento dos valores de Q_{corr} com valores de α distantes do comportamento capacitivo ($\alpha = 1,0$) e difusivo ($\alpha = 0,5$), bem como a concomitante queda de R_{corr} , também indicaram a evolução de processos corrosivos com o tempo. Destaca-se que os valores desta última variável são bem inferiores àqueles encontrados para a resistência de difusão do interior do filme passivo, o que mostra a aceleração na cinética dos processos interfaciais, consequência da forte deterioração sofrida pelo aço.

A Figura 24 apresenta a evolução da impedância do aço CA-50 no meio “AP2+NaCl” (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e com adição de cloreto) até 120 h de ensaio, bem como os diagramas para o meio neutro de 1,0 % de NaCl para comparação.

Figura 24 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP2+NaCl (*). (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (f) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio NaCl10 (*). Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 24 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio AP2+NaCl. (d) Diagramas de Nyquist, (e) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (f) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio NaCl10 (**). Diagramas obtidos no potencial de corrosão (Continuação)

(**) NaCl10: 1,0 % NaCl.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os diagramas de Nyquist (Figura 24 [a]) indicaram tendências menos capacitivas que nos casos anteriores desde as primeiras horas de ensaio. Até 24 h, houve tendência de aumento da impedância, refletindo a evolução do filme passivo do aço. Entre 48 h e 72 h, o sistema permaneceu estável, sem variação. Os diagramas de Bode (Figuras 24 [b] e [c]) não refletiram variações até 72 h, o que indica que o sistema permaneceu em estado de “quase estabilidade”. Os diagramas de ângulos de fase se apresentaram alargados e com valores de fase próximos a 80° , caracterizando tendência quase capacitiva do sistema. A deformação BF do

diagrama de ângulo de fases indica a existência de uma segunda constante de tempo no intervalo de frequências analisado. Com 120 h, houve mudança acentuada na forma do diagrama e o sistema assumiu caráter mais resistivo com forte queda do módulo da impedância, de aproximadamente uma ordem de grandeza (Figuras 24 [a] e [b]). Para esta condição, o ângulo de fases mostrou forte queda em BF (atingindo até 15° , Figura 24 [c]), o que é consequência do caráter resistivo do sistema. Isso caracteriza forte tendência à corrosão do aço. A observação visual da amostra ensaiada confirmou o início da corrosão nessa idade, que, no entanto, ainda apresentava módulo de impedância superior ao do aço imerso em meio neutro (Figuras 24 [d] e [e]).

O pH do meio durante o ensaio (Tabela 3.19) se alterou da mesma forma que as outras águas de poro de Oliveira (2000) com e sem cloreto e segue todo o observado e já discutido para os mesmos. Entretanto, diferentemente do verificado para o meio “AP1 + NaCl”, a corrosão acentuada da amostra só ocorreu após 120 h de ensaio, com o pH abaixo de 10,8.

Tabela 3.19 – Monitoramento do pH da água de poro AP2+NaCl durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24h	48h	72h	120h
13,1	13,1	12,4	11,5	10,8

(*) AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O CEE utilizado para ajuste de todos os diagramas de impedância da Figura 24 está apresentado na Figura 25. Os valores obtidos para os elementos passivos do CEE estão apresentados na Tabela 3.20.

Figura 25 – Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de AP2+NaCl

(*) AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3.20 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio AP2+NaCl (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 24 com o CEE da Figura

25

Elemento	AP2+NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com cloreto)								
	1h	3h	6h	9h	12h	24h	48h	72h	120h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	10,9	10,3	10,4	11,7	12,3	9,71	9,87	9,89	11,2
	0,22%	0,23%	0,24%	0,25%	0,26%	0,29%	0,32%	0,32%	0,28%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,47	3,36	3,25	3,20	3,15	3,34	3,17	3,13	3,92
	0,85%	0,21%	0,23%	0,24%	0,27%	0,27%	0,30%	0,36%	0,91%
α_{dc}	0,94	0,94	0,94	0,95	0,94	0,95	0,95	0,95	0,92
	0,13%	0,09%	0,10%	0,11%	0,11%	0,12%	0,13%	0,15%	0,15%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	4,66	4,33	3,94	3,36	3,89	3,39	3,22	2,94	3,21
	7,45%	6,69%	9,17%	7,60%	7,63%	8,30%	9,88%	11,2%	4,43%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,42	2,98	2,70	2,59	2,47	2,83	2,75	2,72	25,1
	0,72%	0,87%	0,94%	0,78%	0,89%	1,01%	1,11%	1,10%	4,33%
α_f	0,56	0,53	0,52	0,50	0,50	0,49	0,48	0,48	0,44
	0,94%	1,15%	1,30%	1,43%	1,61%	1,84%	2,09%	2,10%	4,44%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	1,82	2,23	2,64	2,90	2,71	2,42	2,61	2,69	0,12
	2,46%	3,16%	3,84%	1,87%	1,79%	2,23%	2,52%	2,55%	6,22%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

O CEE da Figura 25 é igual ao utilizado para ajuste dos diagramas de impedância obtidos nas soluções sem cloreto (“AP1” e “AP2”, Figura 14), e cujas atribuições dos elementos passivos já foram apresentadas (item 3.4.1).

O comportamento de impedância do aço CA-50 entre 1 h e 72 h de imersão no meio “AP2 + NaCl” foi típico dos meios alcalinos, sendo semelhante ao apresentado nos meios sem cloreto. R_{el} permaneceu constante durante todo o período, com valores semelhantes ao obtido no meio “AP1 + NaCl”.

Os elementos capacitivos do sistema (Q_{dc} e Q_f) se mantiveram bastante estáveis e com variações em torno de valores médios. Q_{dc} apresentou valores compatíveis com aqueles esperados para a dupla camada elétrica. Os elevados

valores de α_{dc} (entre 0,94 e 0,95) indicaram tendência capacitiva do sistema, associada à sua passivação, enquanto que os valores de α_f (entre 0,48 e 0,56) indicaram a ocorrência de controle por difusão de vacâncias no interior do filme passivo, conforme o modelo proposto por Campestrini, van Westing e de Wit (2001). R_{tc} apresentou leve queda com o tempo, indicando aceleração da resistência de transferência de cargas, enquanto R_d apresentou leve aumento. Considerando-se também as diferentes ordens de grandeza desses elementos ($10^3 \Omega \text{ cm}^2$ para R_{tc} e $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ para R_d), sugere-se que essas variações indicaram que o processo corrosivo é comandado pela difusão das vacâncias no interior do filme passivo.

Muito embora tenha ocorrido mudança de comportamento em 120 h, não foi necessário outro circuito para seu ajuste. É possível que nenhum processo mais se refira à passivação e, portanto, os elementos Q_f e R_d passariam a ter algum significado em termos de desenvolvimento de produtos de corrosão (semelhantes a Q_{corr} e R_{corr} , aplicados no caso de “AP1+NaCl”). Entretanto, a manutenção do valor de α_f próximo a 0,5 sugere a possibilidade de ainda ocorrer difusão de espécies no sistema. De toda forma, as transferências de cargas governam o sistema a partir de 120 h, o que fica evidente pela forte queda da resistência R_d e pelo forte aumento do valor de Q_f . Tal comportamento indica que o aço passou a um comportamento mais ativo.

3.4.5 Águas de poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”

A Figura 26 (a) apresenta as curvas de polarização para as águas de poro representativas de pastas de cimento com escórias de aciaria e contaminadas com 1,0 % de NaCl, enquanto que a Tabela 3.21 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos da análise dessas curvas e das triplicatas dos ensaios. As Figuras 26 (b) e 26 (c) apresentam as comparações entre os respectivos meios com e sem cloreto. O comportamento anódico do material nos dois meios foi relativamente distinto. Enquanto que, na água de poro “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl” (escória de aciaria modificada), verifica-se uma região passiva bem definida, com corrente de passivação da ordem de $10^{-5,5} \text{ A cm}^{-2}$, na água de poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” (escória de aciaria in natura) a corrente passiva ficou mal definida e aumentou continuamente. A curva para este meio também se apresentou mais despolarizada, indicando a formação de uma camada passiva menos protetora. Em

aproximadamente +0,6 V-Ag/AgCl/KCl_{sat} (Tabela 3.21), o súbito aumento da corrente anódica está associado à evolução do oxigênio, comprovado pela formação de bolhas. Ao final dos ensaios as amostras não apresentaram evidências de corrosão localizada.

Figura 26 - Curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios de águas de poro extraídas de pastas de cimento com escórias de aciaria (a) contaminadas com cloreto, (b) envolvendo escória in natura e (c) envolvendo escória modificada (*). Cada ramo da curva foi obtido com um eletrodo diferente

(*) 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)₂ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura). 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)₂ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl). 75CPV25EAm: 0,01% Ca(OH)₂ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada). 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % Ca(OH)₂ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl). NaCl 1,0 %: 1,0 % NaCl.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 3.21 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das triplicatas das curvas de polarização para o aço CA-50 nos meios 75CPV25EA + 1,0 % NaCl, 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl e NaCl 1,0% (*)

Meio	$i_{passiva}$ ($\mu A\ cm^{-2}$)	i_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})	E_{O_2/OH^-} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
75CPV25EA + 1,0 % NaCl	-	2,69	(-0,31 $\pm$ 0,05)	(+0,62 $\pm$ 0,04)
75CPV25EAm + 1,0 % NaCl	(3,07 $\pm$ 0,91)	4,68	(-0,40 $\pm$ 0,02)	(+0,64 $\pm$ 0,03)
NaCl 1,0 %	-	10,0	(-0,51 $\pm$ 0,01)	-

(*) i_{corr} foi determinado através da análise das curvas da Figura 26 (a)

Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas catódicas obtidas nos dois meios não apresentaram grandes diferenças entre si. Ocorre a definição das regiões de redução do oxigênio e de evolução do hidrogênio, embora a primeira região apresente definição menos clara que nos meios anteriores. Além do mais, os resultados indicaram influência da camada passiva sobre a cinética da reação de redução do oxigênio, conforme abordado por Vago e Calvo (1992) e já discutido anteriormente.

Os resultados apresentados na Tabela 3.21 mostraram que o valor de E_{corr} para o aço nas soluções de água de poro foram superiores ao determinado no meio neutro, sendo que, no meio de água de poro de cimento com escória in natura (75CPV25EA + 1,0 % NaCl), foi cerca de 100 mV mais positivo. As densidades de corrente de corrosão para os dois meios foram da mesma ordem de grandeza (10^{-6} A cm^{-2}), porém inferiores àquela determinada para o meio neutro (10^{-5} A cm^{-2}).

O efeito da adição dos íons cloreto pode ser avaliado comparando-se as curvas de polarização das soluções de água de poro sem e com cloretos (Figuras 26 [b] e [c]). Verifica-se que a adição da espécie agressiva praticamente não altera os processos catódicos, visto que as curvas são apenas levemente despolarizadas. No que concerne ao comportamento anódico, verifica-se que as curvas são mais despolarizadas nas águas de poro às quais foram adicionados cloretos, sendo este processo particularmente intenso em meio relacionado à escória in natura.

Como amplamente reconhecido nos estudos de corrosão, os íons cloreto tendem a desestabilizar a camada passiva formada na superfície do aço em solução de água de poro ocasionando a corrosão por pites (BRANDÃO, 1998; CHEN et al, 2010; ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014). Entretanto, para as águas de poro

representativas do cimento modificado com escória de aciaria, embora os ensaios tenham demonstrado um aumento da atividade eletroquímica interfacial através da despolarização das curvas, não se verificou o estabelecimento da corrosão localizada. Isto indica que, provavelmente, a elevada alcalinidade deste meio faz com que a concentração crítica de cloretos para o estabelecimento da corrosão localizada seja elevada (CHEN et al, 2010; GARCIA et al, 2014; AHLSTRÖM, 2015).

A Figura 27 apresenta a evolução da impedância do aço em meio “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” durante 120 h. De um modo geral, os diagramas se assemelharam àqueles obtidos neste mesmo meio sem cloretos, caracterizados por uma linha reta na região BF, indicando controle por difusão dos processos interfaciais (Figura 27 [a]). Semelhantemente à maioria dos resultados discutidos até o presente, os diagramas de ângulo de fase (Figura 27 [c]) mostraram claramente a existência de duas constantes de tempo: uma em AF apresentando comportamento capacitivo com ângulo de fases acima de 75° , e outra em BF com ângulo de fases praticamente independente da frequência, o que caracteriza a resposta difusiva. Durante todo o período de ensaio a impedância oscilou, indicando instabilidades na camada passiva protetora, o que está de acordo com as curvas anódicas, que não apresentaram estabilidade da corrente passiva. Entretanto, não houve queda acentuada da impedância com o aumento do tempo de ensaio, indicando boas características protetoras da camada passiva. Como a impedância permaneceu elevada, na Figura 27 não estão sendo apresentados os diagramas obtidos na solução neutra de 1,0 % de NaCl, cujas impedâncias foram bem inferiores.

Figura 27 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (ϕ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (*).

Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 3.22 apresenta o acompanhamento do pH da água de poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” nos tempos de realização dos ensaios de impedância. Verifica-se que este praticamente não se alterou, permanecendo próximo a 14. Este pH favorece a passivação do aço (POURBAIX, 1974; MORENO et al, 2004; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CESEN et al, 2014) explicando porque não houve degradação das propriedades protetoras da camada passiva, mesmo na presença de espécies agressivas.

Tabela 3.22 – Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EA + 1,0 % NaCl durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24h	48h	72h	120h
14,0	14,0	13,8	13,9	13,8

(*) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Para melhor discussão dos resultados, foram feitos ajustes dos diagramas da Figura 27 com o CEE da Figura 28. Um único circuito foi utilizado para ajustar os digramas para todos os tempos de imersão, e é o mesmo empregado em todas as águas de poro sem cloreto (Figura 14). A atribuição de cada um dos elementos passivos está apresentada no item 3.4.1. Os resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 3.23.

Figura 28 – Circuito equivalente proposto para ajuste dos diagramas de EIE em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (*)

(*) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados apresentados na Tabela 3.23 mostram que a resistência do eletrólito se manteve praticamente constante durante todo o teste. A constante Q_{dc} apresentou ligeira tendência de queda entre 1 h e 3 h e depois permaneceu praticamente constante, oscilando em torno de um valor médio, indicando alguma instabilidade nos processos interfaciais. Em todos os ensaios os valores de Q_{dc} estiveram dentro do esperado para a dupla camada elétrica. Os elevados valores de α_{dc} (acima de 0,90) mostraram um caráter quase capacitivo para este CPE. Os valores de R_{tc} apresentaram tendência decrescente até 48 h, permanecendo então constante.

Tabela 3.23 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 27 com o CEE da Figura 28

Elemento	75CPV25EA + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura + NaCl)								
	1h	3h	6h	9h	12h	24h	48h	72h	120h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	4,50	4,62	4,56	4,55	4,53	4,51	5,19	5,78	6,21
	0,72%	0,47%	0,41%	0,41%	0,32%	0,33%	0,28%	0,27%	0,29%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	5,96	4,35	5,02	4,99	4,59	4,61	4,21	4,43	4,56
	1,51%	1,00%	1,06%	1,08%	0,90%	0,94%	0,89%	0,84%	0,91%
α_{dc}	0,90	0,93	0,92	0,92	0,93	0,93	0,94	0,94	0,93
	0,25%	0,16%	0,16%	0,17%	0,14%	0,14%	0,13%	0,13%	0,14%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	2,53	2,04	1,61	1,56	1,32	1,37	1,04	1,04	1,06
	3,74%	2,01%	2,73%	2,78%	2,13%	2,73%	2,09%	1,76%	1,87%
$Q_f (10^{-4} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	1,01	1,58	1,03	1,03	1,14	1,14	1,70	2,19	2,36
	1,08%	0,59%	0,54%	0,54%	0,39%	0,40%	0,32%	0,33%	0,38%
α_f	0,70	0,57	0,64	0,64	0,63	0,63	0,60	0,59	0,59
	0,75%	0,57%	0,35%	0,35%	0,27%	0,48%	0,47%	0,50%	0,58%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	3,22	5,19	5,32	5,35	4,94	4,11	1,35	1,02	1,11
	7,86%	16,4%	7,86%	7,92%	6,34%	9,61%	4,78%	4,80%	6,35%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Q_f apresentou tendência de aumento com o tempo de ensaio, enquanto R_d aumentou até 9 h e depois diminuiu para maiores tempos de teste, o que, no contexto geral, indica a tendência de deterioração da camada. Os valores de α_f apresentaram-se próximos a 0,60, indicando um forte desvio do controle difusional preconizado pelo modelo do defeito pontual (SÁNCHEZ et al, 2007). A tendência de queda tanto de R_{tc} quanto de R_d indica a queda na resistência à corrosão do aço CA-50. O mínimo valor de R_{tc} é alcançado entre 48 h e 72 h, enquanto que o menor valor de R_d é obtido com 120 h.

A Figura 29 mostra os resultados de impedância do aço CA-50 no meio “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” para o teste de 120 h de duração. Os diagramas de

Nyquist (Figura 29 [a]) mostraram poucas variações na impedância desde 1 h até 24 h. Entretanto, a partir de 48 h, a impedância caiu, indicando queda na resistência à corrosão do aço. Durante todo o período os módulos de impedância permaneceram elevados (da ordem de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ - Figura 29 [b]) e a tendência em BF nos diagramas de Nyquist indicou controle difusional.

Figura 29 - (a) Diagramas de Nyquist, (b) de Bode ($\log |Z|$ versus $\log f$) e (c) de Bode (φ versus $\log f$) obtidos com o tempo de imersão para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (*).

Diagramas obtidos no potencial de corrosão

(*) 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Os diagramas de ângulo de fases (Figura 29 [c]) mostraram a presença de duas constantes de tempo no intervalo de frequências investigado, sendo a primeira

com características fortemente capacitivas (ângulo de fases acima de 75°) e a segunda com ângulos de fase relativamente independentes da frequência, o que é característico de processos controlados por difusão. Como já discutido anteriormente, as mudanças nos ângulos de fase na região AF verificadas para alguns diagramas (Figura 29 [c]) devem-se ao posicionamento do eletrodo de referência que afeta o valor da resistência do eletrólito, como pode ser verificado no diagrama de módulo de impedância (Figura 29 [b]) (ORAZEM; PÉBÈRE; TRIBOLLET, 2006). Mais uma vez, não se apresentam os resultados de impedância em meio neutro com 1,0 % de NaCl devido à diferença evidente entre os valores.

Assim como para a água de poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl”, o pH deste meio (“75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”) praticamente não variou durante as 120 h de duração do ensaio (Tabela 3.24), mantendo-se próximo a 14, explicando porque não ocorreram grandes variações da impedância no decorrer dos ensaios, já que, neste valor de pH, o aço tende a se manter no estado passivo (POURBAIX, 1974; MORENO et al, 2004; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CESEN et al, 2014).

Tabela 3.24 – Monitoramento do pH da água de poro 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl durante o ensaio de impedância (*)

pH ($\pm 0,05$)				
Inicial	24h	48h	72h	120h
14,0	14,0	13,9	13,9	13,9

(*) 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

O ajuste dos diagramas da Figura 29 com o CEE da Figura 28 resultou nos valores da Tabela 3.25 e discutidos a seguir. Inicialmente, destaca-se que a variação nos valores de R_{el} em tempos específicos do ensaio é atribuída a desvios de posicionamento do eletrodo de referência, conforme já abordado anteriormente. A ordem real de valores é semelhante à do meio anterior (entre $4,0 - 8,0 \Omega \text{ cm}^2$).

A tendência dos demais elementos do circuito também foi bem parecida à do meio anterior, de escória de aciaria in natura. Q_{dc} apresentou tendência de queda até 120 h, com oscilações em alguns ensaios específicos, mesmo comportamento exibido por R_{tc} . As oscilações verificadas nos valores destes parâmetros podem estar associadas a mudanças nas propriedades da camada passiva.

Os valores de α_{dc} se mantiveram com tendência capacitiva (entre 0,89 e 0,96) em todas as idades, e os valores de Q_{dc} foram característicos daqueles normalmente associados à dupla camada elétrica. Q_f , após uma pequena queda entre 1 h e 3 h, aumentou com o tempo, atingindo seu valor máximo em 120 h de ensaio. Já R_d aumentou até 6 h, indicando melhora na resistência à corrosão do aço, passando a cair continuamente até o final do ensaio (120 h). Os valores da constante de dispersão para este CPE, α_f (entre 0,60 e 0,70), mostraram afastamento do controle puramente difusional observado nos ensaios sem cloreto, indicando uma resposta eletroquímica mais complexa para o sistema neste meio específico.

Tabela 3.25 – Valores estimados para os elementos passivos do CEE para o aço CA-50 em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (*)(**) a partir do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 29 com o CEE da Figura 28

Elemento	75CPV25EA+1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada + NaCl)								
	1h	3h	6h	9h	12h	24h	48h	72h	120h
$R_{el} (\Omega \text{ cm}^2)$	4,87	7,52	27,8	26,4	4,18	4,16	29,5	4,42	4,83
	0,23%	0,18%	0,29%	0,19%	0,37%	0,35%	0,14%	0,30%	0,26%
$Q_{dc} (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	4,24	4,30	3,69	4,30	4,12	4,07	3,29	3,45	3,44
	0,53%	0,47%	0,40%	1,09%	0,71%	0,68%	0,89%	0,81%	0,74%
α_{dc}	0,93	0,93	0,90	0,89	0,93	0,94	0,96	0,95	0,96
	0,08%	0,08%	0,40%	0,18%	0,11%	0,11%	0,14%	0,12%	0,11%
$R_{tc} (10^3 \Omega \text{ cm}^2)$	6,40	7,17	3,42	4,31	7,64	7,04	2,59	2,87	2,54
	3,61%	3,41%	5,73%	7,41%	3,87%	3,75%	3,56%	4,26%	3,53%
$Q_f (10^{-5} \text{ F cm}^{-2} \text{ s}^{(\alpha-1)})$	3,33	2,76	2,61	2,39	3,21	3,24	4,80	5,07	6,01
	0,65%	0,67%	0,61%	1,75%	0,88%	0,80%	0,42%	0,49%	0,39%
α_f	0,69	0,70	0,63	0,66	0,70	0,69	0,61	0,62	0,60
	0,59%	0,49%	0,69%	0,55%	0,53%	0,48%	0,20%	0,59%	0,53%
$R_d (10^5 \Omega \text{ cm}^2)$	8,13	12,3	25,0	14,3	9,47	11,0	9,90	7,75	4,71
	5,40%	5,57%	13,3%	7,65%	4,93%	5,38%	3,93%	9,14%	6,04%

(*) Linha superior: valor do elemento. Linha inferior: erro percentual da estimativa.

(**) 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.6 Considerações sobre os ajustes de CEE das águas de poro com cloreto

A Figura 30 apresenta as comparações entre os resultados de impedância e os ajustes com CEE para os ensaios realizados após 24 h de imersão do aço CA-50 em cada uma das águas de poro com cloreto. Como se vê pelas figuras, os ajustes foram adequados, praticamente não apresentando desvios. Este aspecto, juntamente com os baixos erros associados às estimativas dos elementos passivos dos circuitos, são fortes indicativos de que o modelo de CEE escolhido é adequado para descrever os processos interfaciais.

Figura 30 – Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1+NaCl. (b) AP2+NaCl. (c) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. (d) 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (*)

(a)

(b)

(*) AP1+NaCl: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 30 – Comparação entre os ajustes obtidos com CEE e os resultados experimentais de EIE para o aço CA-50 imerso por 24 h nas águas de poro. (a) AP1+NaCl. (b) AP2+NaCl. (c) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. (d) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (*) (Continuação)

(*) 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)₂ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl). 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,01 % Ca(OH)₂ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 31 apresenta a evolução comparativa dos valores estimados para os principais elementos passivos dos CEEs para cada um dos meios com cloreto. Assim como nos meios sem cloreto, a constante da CPE, Q_{dc} (Figura 31 [a]), apresentou valores semelhantes e se comportou de maneira muito estável em todos os meios, exceto para o caso de “AP1+NaCl” após 120 h de ensaio, que apresentou grande aumento possivelmente associado ao processo corrosivo que aumenta a área efetivamente exposta ao eletrólito. Percebe-se pequena diferença nos valores para os quatro meios, o que pode ser atribuído a rugosidade superficial, bem como no caso das águas de poro sem cloreto. O fator de dispersão α_{dc} (Figura 31 [b]) se

manteve geralmente acima de 0,90, exceto no meio “AP1+NaCl”, cuja forte queda a partir de 48 h acompanhou o início da corrosão mais acentuada do aço.

As resistências apresentaram variações maiores ao longo do tempo. No caso de R_{tc} (Figura 31 [c]) para o meio de cimento Portland comum com cloreto (AP1+NaCl), percebeu-se tendência de aumento de seu valor até 24 h e, a partir de 48 h, uma forte queda. Este comportamento coincide com a forte queda da impedância verificada para o aço CA-50 nesta solução e à necessidade de adicionar outra constante de tempo ao CEE, a fim de ajustar os resultados experimentais. Para todos os outros meios, esse elemento se manteve praticamente constante e ao final do período de ensaio foi maior para o meio “AP2 + NaCl”.

A apreciação da variação de R_d com o tempo de ensaio é mais bem realizada em escala logarítmica (Figura 31 [d]). Verifica-se que, durante todo o período de ensaio, os maiores valores foram obtidos para o meio “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”, indicando maior resistência aos processos de transporte no interior do filme passivo. Por sua vez, a grande deterioração da camada passiva no meio “AP1+NaCl” é refletida na forte queda desta variável no ensaio realizado após 48 h de imersão. Comparando-se os meios “AP2 + NaCl” e “75CPV25EA + 1,0 % NaCl”, verifica-se que, nos períodos iniciais, R_d foi maior no primeiro meio. Porém, ao final do teste, R_d tornou-se maior no segundo, indicando que a película passiva formada neste meio manteve suas características protetoras por maior período de tempo.

As somas dos elementos resistivos dos CEEs (R_{total}), excetuando-se a resistência do eletrólito, estão apresentadas na Figura 31 (e). Como o valor de R_d é aproximadamente duas ordens de grandeza superior ao das demais resistências, este domina o comportamento de corrosão do sistema. Assim, o comportamento desta variável é semelhante ao descrito para R_d (Figura 31 [d]), e os resultados indicaram que o aço CA-50 apresentou maior resistência à corrosão no meio envolvendo escória de aciaria modificada (75CPV25EAm + 1,0 % NaCl). Ainda, as camadas passivas formadas nas soluções de água de poro representativas dos cimentos com escória de aciaria mantiveram suas propriedades protetoras por maior tempo, o que também é verificado nessas águas de poro sem cloreto (Figura 20), cujos valores de R_{total} foram os maiores desde aproximadamente 12 h de ensaio (em especial para a escória modificada).

Figura 31– Evolução dos elementos passivos dos CEEs de acordo com o ajuste dos diagramas de impedância para cada água de poro. (a) Q_{dc} . (b) α_{dc} . (c) R_{tc} . (d) R_d . (e) R_{total} (*)(**). Gráficos construídos a partir dos valores apresentados nas Tabelas 3.18, 3.20, 3.23 e 3.25

(*) Q_{dc} (constante do CPE da dupla camada elétrica). α_{dc} (expoente de Q_{dc}). R_{tc} (resistência de transferência de cargas). R_d (resistência de difusão). R_{total} (soma de R_{tc} e R_d).

(**) AP1+NaCl: $Ca(OH)_2$ sat. + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl). 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % $Ca(OH)_2$ + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % NaCl). 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % $Ca(OH)_2$ + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

Para fechar este item, a Figura 32 apresenta a comparação de R_{total} para cada uma das águas de poro sem e com cloreto. Verifica-se para todas as águas de poro que, no início do ensaio, as resistências nos meios sem e com cloretos são semelhantes. Porém, com o aumento do tempo de imersão, a ação do íon agressivo faz diminuir a resistência à corrosão. Os resultados também evidenciaram claramente que as diferenças entre as resistências dos meios sem e com cloreto foram menores nas águas de poro representativas do cimento modificado com escória de aciaria, mostrando que a película passiva é mais resistente à corrosão nestes meios específicos.

Figura 32– Evolução comparativa de R_{total} para as águas de poro. (a) AP1 e AP1+NaCl. (b) AP2 e AP2+NaCl. (c) 75CPV25EA e 75CPV25EA + 1,0 % NaCl. (d) 75CPV25EAm e 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (*)

(*) AP1: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH (cimento Portland comum). AP1+NaCl: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). AP2: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH (escória de alto forno ativada com cimento). AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl). 75CPV25EA: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura). 75CPV25EA + 1,0 % NaCl: 0,02 % Ca(OH)_2 + 1,27 % NaOH + 0,53 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria in natura com 1,0% NaCl). 75CPV25EAm: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 0,01 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada). 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl: 0,01 % Ca(OH)_2 + 1,45 % NaOH + 0,62 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % NaCl).

Fonte: Elaborado pelo autor

3.5 Caracterização microestrutural

Neste item será apresentada a caracterização microestrutural do aço CA-50 sem e após os ensaios de corrosão.

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica da seção transversal do aço CA-50 após ataque com solução NITAL 2 %. As micrografias permitem verificar que a microestrutura do aço em estudo é composta por duas fases, sendo uma matriz ferrítica com grãos de perlita. Os grãos perlíticos são apresentados como regiões mais escuras espalhadas heterogeneamente através da matriz ferrítica, sendo esta de tonalidade mais clara nas micrografias. Em geral, aços de baixo carbono apresentam microestrutura composta por essas duas fases, sendo que a matriz ferrítica é contínua e a perlita é disposta em grãos ao longo da matriz. Isso permite observar que a microestrutura do material está de acordo com a literatura (COLPAERT, 2008; ZHANG; PAN; LIN, 2009).

Figura 33 – (a) e (b) Microscopia óptica da seção transversal do aço CA-50 após ataque com reagente NITAL 2 %

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT e PMT / EPUSP

A Figura 34 apresenta as micrografias da seção transversal do aço CA-50 obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após lixamento e polimento com panos de 3 μm e 1 μm , juntamente com o espectro por EDS da matriz. A micrografia da Figura 34 (a) resalta a matriz ferrítica (região mais clara) e indica uma estrutura bandada para a perlita. Na micrografia da Figura 34 (b) verifica-se a presença de pequenas regiões escuras distribuídas aleatoriamente na

microestrutura, que são inclusões do aço. Como esperado, a quantificação do espectro de EDS (Figura 34 [c]) indicou apenas a presença do Fe, já que os demais elementos presentes na composição do material se encontram em teores inferiores a 1 %.

Figura 34 – (a) e (b) Micrografias obtidas por MEV do aço CA-50 após polimento. (c) Análise por EDS para a área da Figura 34 (b)

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

A Figura 35 apresenta micrografias com detalhes de uma inclusão geométrica/arredondada (Figura 35 [a]) e de uma alongada (Figura 35 [b]) presente na microestrutura do aço CA-50, juntamente com os espectros EDS (Figuras 35 [c] e [d]) das inclusões indicadas nas micrografias. A inclusão geométrica/arredondada, com diâmetro entre 2 - 3 µm, consiste de um óxido e sulfeto misto de Si e Mn (Figura

34 [c]), enquanto que a inclusão alongada, com comprimento entre 4 - 5 μm , é um sulfeto de Mn (Figura 34 [d]). A literatura mostra que inclusões de MnS são pontos preferenciais para o início da corrosão localizada em aços estruturais.

Figura 35 – Micrografias obtidas por MEV do aço CA-50 com detalhes de inclusões (a) com forma arredondada/geométrica e (b) alongadas. (c) Espectro EDS com composição da inclusão indicada em (a). (d) Espectro EDS com indicação da composição da inclusão indicada em (b)

(a)

(b)

(c)

(d)

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Zhang, Pan e Lin (2009) apontaram, a partir de análises por EDS de regiões corroídas, a existência de inclusões de MnS no aço, que são pontos preferenciais de corrosão (ZHANG; PAN; LIN, 2009). Lin et al (2010), utilizando uma sonda eletroquímica de varredura, também verificaram a adsorção preferencial e acúmulo de íons cloretos em inclusões de MnS presentes na microestrutura de um vergalhão de aço imerso em água de poro carbonatada ($\text{pH} = 10$) e contaminada com cloretos. Através dos resultados apresentados os autores evidenciaram, de modo muito claro, a correlação entre o desenvolvimento de atividade eletroquímica local e a presença de MnS e cloretos. Os resultados mostraram também que o agrupamento de micropites é essencial para o desenvolvimento de atividade eletroquímica local estável (LIN et al, 2010). Shibaeva et al (2014) também indicaram, embora em menor grau, influência das inclusões de MnS no desenvolvimento da corrosão, citando que maiores teores dessas inclusões reduziram a estabilidade da passivação do metal.

3.5.1 Caracterização microestrutural do aço CA-50 após polarização anódica nas soluções de água de poro com 1,0 % de NaCl

A corrosão do ferro e do aço carbono é caracterizada pela formação de diferentes produtos de corrosão, cuja morfologia é complexa e cuja identificação é fonte de discussão até os dias de hoje (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989; FARIA; SILVA; OLIVEIRA, 1997; ALCÁNTARA et al, 2016). Neste item serão apresentadas as principais observações microestruturais realizadas no aço CA-50 após ensaios de polarização anódica nas diferentes águas de poro. A discussão não é exaustiva, e apenas os produtos de corrosão encontrados mais frequentemente serão apresentados (ou seja, outros produtos de corrosão do ferro podem estar presentes, mas possivelmente em menores quantidades).

As superfícies das amostras após polarização anódica nas águas de poro “AP1 + NaCl” (de cimento Portland comum com 1,0 % de NaCl) e “AP2 + NaCl” (de escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % de NaCl) apresentaram aspectos heterogêneos, com regiões caracterizadas por diferentes intensidades de ataque corrosivo. A observação visual das amostras após ensaio em meio “AP1+NaCl” indicou corrosão em boa parte da amostra, tendo atingido uma área maior que em “AP2+NaCl”. Neste último, constatou-se apenas um ataque localizado

que pouco se desenvolveu até o final do ensaio, enquanto a maior parte da área superficial permaneceu íntegra. Este aspecto está de acordo com os resultados dos ensaios de impedância que mostraram melhor desempenho para o aço CA-50 quando imerso no meio “AP2+NaCl”.

A Figura 36 (a) apresenta micrografia obtida por MEV de uma região da seção transversal do aço CA-50 onde não ocorreu precipitação de produtos de corrosão após polarização anódica no meio “AP1+NaCl”. Observa-se a presença de um grande número de inclusões na região escolhida, as quais apresentaram corrosão em seu entorno. As Figuras 36 (b) e (c) apresentam espectros de EDS obtidos em duas destas inclusões. Na Figura 36 (b), verifica-se a presença de Mn, Si, O e S, indicando que se trata de uma inclusão mista de óxidos e sulfetos. Por sua vez, na Figura 36 (c) é evidenciada apenas a presença de S e Mn, indicando se tratar de um sulfeto de manganês (MnS). Esses resultados confirmaram efetivamente que estas inclusões são pontos preferenciais para início do ataque localizado (ZHANG; PAN; LIN, 2009; LIN et al, 2010; SHIBAEVA et al, 2014) e que, no aço que está sendo estudado, o processo tem início tanto nas proximidades das inclusões de MnS como das inclusões com composição mais complexa (sulfetos e óxidos mistos).

Outro aspecto observado nas regiões onde não houve precipitação acentuada de produtos foi a corrosão preferencial das lamelas de ferrita nas estruturas perlíticas, as quais Zhang, Pan e Lin (2009) também associaram ao início do processo corrosivo dos aços carbono. As Figuras 37 (a) e (b) apresentam, respectivamente, micrografias obtidas da superfície de amostras do aço CA-50 submetidas a ensaios de polarização anódica nas águas de poro “AP1 + NaCl” e “AP2 + NaCl”. A primeira dessas figuras foi obtida nas proximidades de uma região fortemente corroída no meio “AP1+NaCl”, enquanto que, para a segunda, não havia precipitação de produtos de corrosão nas proximidades (meio “AP2+NaCl”). Observa-se em ambas a presença de regiões com estruturas em forma de “costela” ou ripas. Nas imagens, foram selecionadas regiões para realização de análises por EDS (demarcadas nas próprias figuras), cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.26.

Figura 36 – (a) Micrografia obtida por MEV de uma região sem precipitação de produtos de corrosão da seção transversal do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP1+NaCl. (b) Espectro EDS de inclusão mista de óxidos e sulfetos nas proximidades da qual houve início de corrosão. (c) Espectro EDS de inclusão de MnS nas proximidades da qual houve início de corrosão

(a)

(b)

(c)

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Tabela 3.26 – Resultados das análises por EDS (% atômica) das regiões demarcadas nas Figuras 37 (a) e (b) (elementos identificados em teores inferiores a 1 % não estão sendo apresentados)

Elemento	% (atômica)			
	“AP1+NaCl” (Figura 37 [a])	“AP1+NaCl” (Figura 37 [a])	“AP2+NaCl” (Figura 37 [b])	“AP2+NaCl” (Figura 37 [b])
	Área 1	Área 2	Área 1	Área 2
Fe	49,88	63,97	46,73	85,83
O	22,58	21,49	19,43	14,17
C	25,25	11,31	24,82	-
Cu	1,84	2,77	-	-
Na	-	-	7,57	-

(*) “AP1+NaCl”: $\text{Ca(OH)}_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). “AP2+NaCl”: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Figura 37 - Micrografias obtida por MEV de regiões sem precipitação de produtos de corrosão da seção transversal do aço CA-50 após polarização anódica nas águas de poro (a) AP1+NaCl e (b) AP2+NaCl (*). Nas figuras encontram-se demarcadas as regiões analisadas por EDS, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.26. (c) Micrografia com menor ampliação da imagem apresentada em (b), mostrando a corrosão de um grão de perlita

(*) AP1+NaCl: $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{sat.}}$ + 0,004 % NaOH + 0,1 % KOH + 1,0 % NaCl (cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). AP2+NaCl: 0,20 % NaOH + 0,20 % KOH + 1,0 % NaCl (escória de alto forno ativada com cimento com 1,0 % NaCl).

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Os resultados da Tabela 3.26 demonstram a presença de uma maior quantidade de C nas regiões associadas às “costelas”, o que indica que o processo corrosivo foi mais acentuado na estrutura perlítica. A Figura 37 (c) apresenta uma micrografia com menor ampliação que aquela apresentada na Figura 37 (b). Nesta,

é possível observar que a região apresentada se trata aparentemente de um grão de perlita totalmente corroído, e cujas dimensões são ligeiramente inferiores a 10 μm .

A Figura 38 apresenta duas micrografias com baixa ampliação de duas regiões da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em “AP1+NaCl” e nas quais o processo corrosivo aconteceu com diferentes intensidades. Na imagem apresentada na Figura 38 (a), observa-se a presença de produtos de corrosão distribuídos de forma esparsa e regular sobre a superfície, enquanto que, na micrografia da Figura 38 (b), verifica-se que os produtos de corrosão formaram uma estrutura mais compacta. Imagens ampliadas desta última região juntamente com o espectro de EDS são apresentadas na Figura 39. Observa-se uma estrutura na forma de “ninho de pássaro” (*birds nest*) que na literatura é associada à lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989).

Figura 38 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b)

Região 2

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT

Figura 39 – Micrografias ampliadas dos produtos de corrosão apresentados na Figura 38 (b). (a) e (b) lepidocrocita (γ -FeOOH) com morfologia de “ninho de pássaros” (*birds nest*). (c) Espectro EDS das estruturas apresentadas na micrografia (a)

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT

Micrografias com baixo aumento também foram obtidas da superfície de amostras polarizadas anodicamente no meio “AP2+NaCl”. Foram observadas regiões com diferentes intensidades de ataque, e as imagens são apresentadas na Figura 40. O espectro EDS da região apresentada na Figura 40 (a) (Figura 40 [c]) mostra que os produtos de corrosão se tratam majoritariamente de óxidos de Fe. A Figura 41 (a) apresenta detalhe da região com aspecto mais poroso da micrografia apresentada da Figura 40 (b). Verifica-se a microestrutura em forma de “ninho de pássaros” típica da lepidocrocita (γ -FeOOH).

Figura 40 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e contaminada com 1,0% NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Resultado de EDS para a área da Região 1 (Figura 40 [a])

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT

As micrografias da Figura 40 também mostram a presença de estruturas circulares deformadas, cujos detalhes estão apresentados nas Figuras 41 (b) e (c). Tais estruturas são identificadas na literatura como magnetita e recebem a denominação de toroides (ALCÁNTARA et al, 2016) ou *donuts* (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989). Na Figura 41 (c) observa-se a formação de lepidocrocita (γ -FeOOH) no interior da magnetita, cuja microestrutura detalhada, obtida a partir da região externa do *donut* desta mesma micrografia, está apresentada na Figura 41 (d), indicando a nucleação da primeira a partir de regiões ricas na segunda. Finalmente, a Figura 41 (e) apresenta a análise por EDS da estrutura em forma de *donut* indicada por uma seta na Figura 41 (b). O espectro apresentou quantidades apreciáveis de Mn e S, além de Fe, C e O, indicando que o processo foi iniciado em uma região rica em inclusões.

Figura 41 - Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e com 1,0 % NaCl). (a) Detalhe da região porosa da Figura 40 (b). (b) Estruturas em forma de *donuts* (Fe_3O_4) observadas nos produtos de corrosão destas amostras. (c) Estrutura em *donut* com presença de lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) em seu interior. (d) Detalhe da lepidocrocita formada na periferia da estrutura circular (*donut*) da micrografia apresentada em (c). (e) Espectro EDS da região indicada com seta na Figura (b)

Fonte: resultados do Laboratório de Corrosão e Proteção / IPT e do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Destaca-se que não foram encontradas estruturas em forma de *donuts* nas observações micrográficas realizadas na amostra polarizada na solução “AP1+NaCl” (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % de NaCl). Porém, como a investigação não foi exaustiva, não se pretende afirmar que produtos de corrosão com tais estruturas não são formados nesta última água de poro.

A Figura 42 apresenta estruturas rachadas e que estavam presentes na superfície das amostras polarizadas nos meios “AP1+NaCl” (a) e “AP2+NaCl” (b). De acordo com Raman, Nasrazadani e Sharma (1989), essas estruturas são amorfas e são constituídas de mistura de fases amorfas que aparecem como uma camada de solo sedimentar que racha durante a secagem. As Figuras 42 (c) e (d) apresentam, respectivamente, ampliações das regiões demarcadas nas Figuras 42 (a) e (b). Na Figura 42 (c) verifica-se a presença de finas agulhas com forma de flor ou gomos de algodão identificadas como goethita (α -FeOOH) (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989) e, na Figura 42 (d), observa-se a estrutura em ninho de pássaro já anteriormente associada à lepidocrocita (γ -FeOOH). Nos dois casos, estas estruturas cristalinas emergiram a partir de precipitados amorfos, como documentado na literatura (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989).

O diagrama de Pourbaix para o ferro mostra que, no potencial de corrosão (em torno de -0,3 V-Ag/AgCl/KCl_{sat}) e em condições alcalinas, a espécie termodinamicamente estável é o hidróxido de Fe²⁺ (Fe(OH)₂), que tem estrutura amorfa, e com possível formação de magnetita (POURBAIX, 1974) que, de acordo com Sánchez et al (2007), é formada a partir da oxidação do Fe(OH)₂. O diagrama de Pourbaix também mostra que hidróxidos de Fe³⁺ com diferentes graus de hidratação podem ser formados quando o metal é polarizado em potenciais mais anódicos (POURBAIX, 1974). A partir da magnetita, em condições de equilíbrio, a formação da goethita ocorre em potenciais menos nobres que a lepidocrocita (PARK; KIM, 2008). Portanto, a predominância da lepidocrocita como estrutura cristalina nos produtos de corrosão pode estar relacionada ao fato de que, nos potenciais onde houve a quebra da película passiva, a formação desta espécie é favorecida pelos elevados potenciais impostos.

Figura 42 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio (a) AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % de NaCl) e (b) AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e com 1,0 % de NaCl), evidenciando a formação de estruturas amorfas com rachaduras. (c) Ampliação da região demarcada em (a) com formação de goethita (α -FeOOH). (d) Ampliação da região demarcada em (b) com formação de lepidocrocita (γ -FeOOH)

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Conforme Cornell e Schwertmann (2003), a goethita e a lepidocrocita são produtos onde o ferro se encontra no estado de oxidação 3+, e cujos cristais são ortorrômnicos, com massas específicas de $4,26 \text{ g cm}^{-3}$ e $4,09 \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente. Ambos existem na natureza e a goethita é um dos óxidos de ferro quimicamente mais estáveis (PARK; KIM, 2008). Estudos na literatura apontaram a

ocorrência desses produtos de corrosão em aços de baixo carbono em meios alcalinos sob diferentes condições de exposição (APERADOR, GUTIÉRREZ E BASTIDAS, 2009; WONG et al, 2010).

Como discutido nos ensaios eletroquímicos, as amostras polarizadas anodicamente nas águas de poro envolvendo cimentos com escórias de aciaria (“75CPV25EA + 1,0 % NaCl”, água de poro de pasta de cimento com escória de aciaria in natura com 1,0 % de NaCl, e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”, água de poro de pasta de cimento com escória de aciaria modificada com 1,0 % de NaCl) não apresentaram quebra da película passiva, e, portanto, não sofreram corrosão por pites. As Figuras 43 e 44 apresentam micrografias obtidas na superfície destas amostras, juntamente com espectro de EDS (mostrando apenas a presença de O e Fe) de uma das regiões. Acredita-se que a elevada alcalinidade do meio (pH = 14) seja a responsável pelo comportamento mais estável destas amostras em relação àquelas ensaiadas em “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl”.

Figura 43 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio 75CPV25EA + 1,0 % NaCl (água de poro extraída de pasta de cimento com escória de aciaria in natura e com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Resultado de EDS para a área da Figura 43

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Figura 44 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após polarização anódica em meio 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl (água de poro extraída de pasta de cimento com escória de aciaria modificada e com 1,0 % NaCl). (a) Região 1. (b) Região 2. (c) Resultado de EDS para a área da

Figura 44 (b)

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

3.5.2 Caracterização microestrutural do aço CA-50 após ensaios de imersão no potencial de corrosão

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em função do tempo foram realizados no potencial de corrosão. Por esta razão, análises microestruturais foram realizadas em amostras do aço CA-50 que permaneceram imersas nas águas de poro por tempos equivalentes àqueles dos ensaios de EIE. Como medida adicional estabeleceu-se que o ensaio seria interrompido quando o pH do eletrólito atingisse 10, no qual se considera que o processo de carbonatação passará a interferir (ANDRADE, 2001; POLITO, 2006).

A Figura 45 apresenta micrografias dos produtos de corrosão encontrados na superfície do aço CA-50 imerso no meio “AP1+NaCl” (água de poro extraída de

cimento Portland comum com cloreto). O ensaio foi interrompido aos seis dias, quando o pH da solução atingiu 10,7. A observação visual da amostra indicou que a mesma apresentava alguns poucos pontos de corrosão, nos quais foi possível detectar produtos com duas morfologias diferentes. O primeiro tipo de morfologia ocorreu predominantemente em regiões mais claras da amostra e está evidenciado nas Figuras 45 (a) e (b). A Figura 45 (a) mostra aglomerados com estrutura pulverulenta no qual algumas estruturas cúbicas estão presentes. Alcántara et al (2016) indicaram que tais estruturas podem ser correspondentes à maghemita (γ - Fe_2O_3). Micrografias obtidas com maiores aumentos, como a apresentada na Figura 45 (b), não permitiram verificar a presença dos óxidos obtidos nos ensaios de polarização anódica. Por sua vez, a análise por EDS da região destacada na Figura 45 (a), colocada como tabela na própria figura, mostra quantidade não desprezível de Mn e de S, indicando que o processo corrosivo foi iniciado em região rica nessas inclusões.

As Figuras 45 (c) e (d) apresentam outra região da superfície onde os produtos de corrosão assemelham-se a “placas” poligonais aglomeradas, sendo que muitas delas são irregulares. Avaliando estas imagens e considerando-se literatura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; VICENTE et al, 2010; TADIC et al, 2011), sugere-se que tal formação é de hematita. O resultado de EDS da região da Figura 45 (d) apontou altos teores de Fe e O, mostrando se tratar de um óxido de ferro. Esse produto de corrosão precipitou em uma região mais escura da amostra vista pelo microscópio, sendo menos frequente que a região mais clara discutida anteriormente. Muito embora não seja comumente constatado para a corrosão de aços em meios alcalinos, sua ocorrência é possível, uma vez que se trata da forma mais comum de óxido de ferro e está associado também à passivação do aço no meio em questão por outros autores (POURBAIX, 1974; SÁNCHEZ et al, 2007; CHEN et al, 2010; KOLEVA et al, 2011).

Figura 45 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após seis dias de imersão (pH final = 10,7) em meio AP1+NaCl (água de poro de cimento Portland comum com 1,0 % NaCl). (a) Região com estrutura pulverulenta com a presença de cristais cúbicos. Área selecionada foi analisada por EDS, cujos resultados estão apresentados na tabela. (b) Ampliação da região pulverulenta de (a). (c) Produto de corrosão com estrutura poligonal semelhante à hematita (Fe_2O_3). (d) Região com formação de hematita (Fe_2O_3) com quantificação por EDS

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

A Figura 46 mostra os resultados da caracterização por MEV da superfície do aço CA-50 após imersão durante seis dias no meio “AP2+NaCl” (água de poro extraída de escória de alto forno ativada com cimento e contendo cloreto), quando o pH atingiu 10,8. Esta amostra se mostrou menos atacada que aquela imersa na solução “AP1+NaCl” e a sua observação visual indicou apenas o ataque localizado em um ponto, com pouco desenvolvimento nas periferias do mesmo. As Figuras 46

(a) e (b) apresentam, respectivamente, micrografia com baixa ampliação da região corroída e análise por EDS da região destacada. Fe e O aparecem como elementos principais, porém quantidade não desprezível de Cl foi identificada. Imagens ampliadas desta região estão apresentadas nas Figuras 46 (c) e (d). Verificou-se a formação de uma estrutura muito semelhante à reportada por Alcántara et al (2016) e que foi descrita por estes autores como tendo forma de estrela (*star-like*). Porém, aparentemente, a estrutura apresenta forma de “chumaços de algodão” (Figura 46 [c]). A ampliação de tais formas mostra a presença clara de agulhas, indicando se tratar da goethita (RAMAN; NASRAZADANI; SHARMA, 1989).

Figura 46 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do aço CA-50 após seis dias de imersão (pH final = 10,8) em meio AP2+NaCl (água de poro de escória de alto forno ativada com cimento e com 1,0 % NaCl). (a) Visualização geral da corrosão da superfície do aço. (b) Espectro EDS para a região destacada em (a). (c) Magnificação da região corroída mostrando a presença de estruturas com forma de “chumaços de algodão”. (d) Micrografia identificando a presença de agulhas, normalmente associadas à goethita (α -FeOOH)

Fonte: resultados do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura / PMT / EPUSP

Os ensaios de imersão do aço CA-50 nas águas de poro “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl” mostraram a formação de produtos de corrosão após seis dias de imersão, confirmando a deterioração da camada passiva detectada durante os ensaios de EIE. Tal processo é assistido pela carbonatação do meio, que diminuiu o pH desestabilizando a camada passiva. Em concordância com os resultados dos ensaios de impedância realizados durante 120 h, e que mostraram maior deterioração da resistência à corrosão para a amostra imersa na solução “AP1+NaCl”, também nos ensaios de imersão esta solução se mostrou mais agressiva.

Para as águas de poro representativas das extrações por pressão de pastas de cimento com escórias de aciaria e contaminadas com NaCl (“75CPV25EA + 1,0% NaCl” e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”), verificou-se que não houve corrosão das amostras do aço CA-50 até o sexto dia de imersão, quando as amostras se mantiveram íntegras e sem início de corrosão. Para estes ensaios, as soluções de “75CPV25EA + 1,0 % NaCl” e “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl” apresentaram, respectivamente, pH de 12,3 e de 13,1, ao final do sexto dia de ensaio, mostrando maior pH que os meios “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl”. Isso indica que a queda de pH foi menos intensa nas águas de poro dos cimentos com escória de aciaria, permitindo melhor manutenção da camada passiva. Este comportamento também está de acordo com os ensaios de EIE, que mostraram que estas amostras mantiveram impedâncias elevadas durante os cinco dias de ensaio.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo foram utilizados métodos eletroquímicos (curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica [EIE]) para avaliar a resistência à corrosão do aço CA-50 em soluções de águas de poro representativas de pastas de cimento com 25 % de escória de aciaria in natura (75CPV25EA) ou modificada por processo pirometalúrgico (75CPV25EAm), que são os “meios de estudo”, e os resultados foram comparados com aqueles encontrados para águas de poro indicadas por Oliveira (2000) como representativas de cimento Portland comum (AP1) e de escória de alto forno ativada com cimento (AP2), que são os “meios de referência”. O efeito da presença de íons agressivos foi avaliado através da adição de 1,0 % em massa de NaCl às diferentes soluções.

Os ensaios de polarização realizados após 1 h de imersão mostraram que, sem a adição de 1,0 % de NaCl, o aço CA-50 se manteve no estado passivo em todas as águas de poro empregadas neste estudo, e que esta condição se manteve até o potencial de evolução de oxigênio. Entretanto, na presença de 1,0 % de íons agressivos, apesar de continuar passivo, verificou-se o estabelecimento claro de um potencial de pite nos meios de referência enquanto que, nos meios de estudo, o aço permaneceu passivo até a ocorrência da evolução do oxigênio.

Também nos ensaios de EIE realizados em função do tempo de imersão verificou-se que, quando íons cloreto não foram adicionados às águas de poro, o aço permaneceu passivo e com elevados valores de impedância em todos os meios durante as 120 h (cinco dias) de teste. Porém, quando 1,0 % de NaCl foi adicionado às diferentes águas de poro, verificou-se que, enquanto as amostras imersas nas águas de poro de estudo permaneceram passivas durante todo o período de teste, houve queda acentuada no módulo da impedância nas águas de poro de referência após alguns dias de ensaio, indicando a ação deletéria dos íons cloreto sobre a camada de óxido protetora. O início do processo corrosivo ocorreu antecipadamente em “AP1+NaCl”, representativo de cimento Portland comum, em comparação com a “AP2+NaCl”, de escória de alto forno ativada com cimento, indicando maior agressividade deste primeiro meio.

O ajuste dos diagramas de impedância com circuitos elétricos equivalentes (CEE) revelou-se de grande utilidade na avaliação da resistência à corrosão em

função do tempo de imersão nos diferentes meios. Para ajuste dos dados utilizou-se um CEE semelhante ao proposto por Díaz et al (2004) e Sánchez et al (2007), no qual ocorre controle difusional do transporte de vacâncias através do filme passivo de acordo com o modelo do defeito pontual (*point defect model*) proposto por Macdonald (1987). Os resultados mostraram que o transporte de vacâncias através do filme passivo controla a resposta de impedância do aço. Através da soma dos elementos resistivos dos circuitos equivalentes foi possível verificar que, independentemente da adição de cloretos, o aço apresentou melhor comportamento na água de poro “75CPV25EAm” e que a solução mais agressiva foi “AP1”.

As águas de poro extraídas por pressão de pastas de cimento com escórias de aciaria (“75CPV25EA”, cimento com escória de aciaria in natura, e “75CPV25EAm”, cimento com escória de aciaria modificada) apresentaram maiores concentrações de íons alcalinos (Na^+ e K^+) que as águas de poro de referência e também maiores pHs. Este se manteve próximo a 14,0 durante todo o ensaio de impedância (até 120 h) nos meios de estudo, sendo, provavelmente, o responsável pelo melhor comportamento de corrosão obtido para os meios de estudo em relação aos de referência, os quais, além de possuírem menor pH inicial, também apresentaram queda nesta variável com o tempo de ensaio.

As análises microestruturais realizadas por MEV após os ensaios de polarização e de imersão do aço CA-50 nas águas de poro “AP1+NaCl” e “AP2+NaCl”, nas quais o aço apresentou corrosão, mostraram que o principal produto de corrosão formado foi a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$).

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes:

- Estudar o comportamento de corrosão nas águas de poro “75CPV25EA” e “75CPV25EAm” em função da concentração de cloretos visando determinar a concentração crítica deste íon que promove a quebra da passividade;
- Estudar o comportamento de corrosão do aço em função do pH nas águas de poro “75CPV25EA” e “75CPV25EAm” na ausência e na presença de 1,0 % de íons cloreto, concentração de referência utilizada neste estudo;
- Investigar o efeito da adição de íons Ca^{2+} às soluções de água de poro sobre a resistência à corrosão do aço;
- Empregar a técnica de difração de raios-X (DRX) para determinar a composição dos produtos de corrosão;
- Estudar por EIE o comportamento de corrosão do aço CA-50 embutido em pastas de cimento com escória de aciaria modificada por processo pirometalúrgico, a qual ofereceu os resultados mais promissores do presente estudo.

6 REFERÊNCIAS

ABOSRRA, L. R. **Corrosion of steel reinforcement in concrete**. 2010. 197 p. Tese (Doutorado) – School of Engineering, Design and Technology, University of Bradford, Bradford, 2010.

AHLSTRÖM, J. **Corrosion of steel in concrete at various moisture and chloride levels**. 2015. 78 p. Dissertação (Mestrado) – Division of Building Materials, Lund University, 2015.

ALANYALI, H; ÇÖL, M; YILMAZ, M; KARAGÖZ, S. Concrete produced by steelmaking slag (basic oxygen furnace) addition in Portland cement. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 6, n. 6, p. 736-748, 2009.

ALCÁNTARA, J; CHICO, B; SIMANCAS, J; DÍAZ, I; FUENTE, D; MORCILLO, M. An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres. **Materials Characterization**, v. 118, p. 65-78, 2016.

ALDEA, C.M; YOUNG, F; WANG, K; SHAH, S.P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 465-472, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1365-06 (11)**: Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker using X-ray Diffraction Powder Analysis. West Conshohocken, 2011a. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C151-09**: Standard Test Method for Autoclave Expansion of Hydraulic Cement. West Conshohocken, 2009b. 4 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C876-09**: Standard Test Method for Corrosion Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. West Conshohocken, 2009a. 7 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E246-10**: Standard test methods for determination of iron and iron ores and related materials by dichromate titrimetry. West Conshohocken, 2010. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-01**: Standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, 2007. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G1-03**: Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens. West Conshohocken, 2011b. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM STP 169**: Chapter 16 – Corrosion of Reinforcing Steel. West Conshohocken, 2006. 10 p.

ANDERS, K.A; BERGSMA, B.P; HANSSON, C.M. Chloride concentration in the pore solution of Portland cement paste and Portland cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 63, pág. 35-37, 2014.

ANDERSSON, K; ALLARD, B; BENGTSSON, M; MAGNUSSON, B. Chemical composition of cement pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 327-323, 1989.

ANDRADE, C; KEDDAM, M; NÓVOA, X.R; PÉREZ, M.C; TAKENOUTI, H. Electrochemical behavior of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3905-3912, 2001.

ANDRADE, C; SOLER, L; ALONSO, C; NÓVOA, X.R; KEDDAM, M. The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC impedance. **Corrosion Science**, v. 37, n° 12, p. 2013-2023, 1995.

ANDRADE, J. J. O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras**: iniciação por cloretos. 2001. 277 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ANSTICE, D.J; PAGE, C.L; PAGE, M.M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 35, pág. 377-383, 2005.

APERADOR, W; GUTIÉRREZ, R. M; BASTIDAS, D. M. Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2027-2033, 2009.

ARAÚJO, J. M. **Curso de concreto armado**. 4. ed. Rio Grande: Editora Dunas, 2014. 39 p. v. 1

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7. ed. São Paulo: ABCP, 2002. 28 p. (Boletim Técnico 106). Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/wp-content/uploads/2009/12/BT106_2003.pdf>. Acesso em: 04 mar. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6.118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2014. 238 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11.578**: Cimento Portland Composto - Especificação. Rio de Janeiro, 1991e. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11.582**: Cimento Portland – determinação de expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2012h. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12.655**: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro, 2015a. 29 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12.989**: Cimento Portland Branco - Especificação. Rio de Janeiro, 1993. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.116**: Cimento Portland de Baixo Calor de Hidratação - Especificação. Rio de Janeiro, 1994. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.284**: Preparação de corpos de prova para análise metalográfica - Procedimento. Rio de Janeiro, 1995. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 14.656**: Cimento Portland e matérias-primas – análise química por espectrometria de raios X – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15.575-1**: Edificações habitacionais – Desempenho. Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013. 83 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16.372**: Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015b. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5732**: Cimento Portland Comum. Rio de Janeiro, 1991a. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5733**: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial. Rio de Janeiro, 1991b. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5735**: Cimento Portland de Alto Forno. Rio de Janeiro, 1991c. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5736**: Cimento Portland Pozolânico. Rio de Janeiro, 1991d. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5737**: Cimento Portland Resistente a Sulfatos. Rio de Janeiro, 1992. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro, 2014. 255 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação de resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7480**: Aços destinados a armaduras para estruturas de concreto armado – especificação. Rio de Janeiro, 2007. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 13-2012**: Cimento Portland – Análise Química – determinação de óxido de cálcio livre pelo método do etilenoglicol. Rio de Janeiro, 2012a. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 15-2012**: Cimento Portland – Análise Química – determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2012b. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 16-2012:** Cimento Portland – Análise Química – determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2012c. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 17-2012:** Cimento Portland – Análise Química – método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 2012d. 7 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 18-2012:** Cimento Portland – Análise Química – determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012e. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 19-2012:** Cimento Portland – Análise Química – determinação de enxofre na forma de sulfeto. Rio de Janeiro, 2012f. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 20-2012:** Cimento Portland e suas matérias-primas – Análise Química – determinação de dióxido de carbono por gasometria. Rio de Janeiro, 2012g. 15 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 23-2001:** Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 65-2003:** Cimento Portland – determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

ATAHAN, H.N; OKTAR, O.N.; TASDEMIR, M.A. Effects of water-cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 1196-1200, 2009.

BARNEYBACK JUNIOR, R. S; DIAMOND, S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 279-285, 1981.

BARRIO, M. I. P. **Análisis del comportamiento a corrosión de armaduras embebidas em probetas de mortero, com substitución parcial de áridos y cemento por escorias blancas de horno cuchara.** 2012. 243 p. Dissertação (Mestrado) – Escuela Universitaria de Arquitectura, Universidade Politecnica de Madrid, Madrid, 2012.

BEH, D. **Corrosion resistant concrete using corrosion resistant steel.** 2013. 84 p. Tese (Doutorado) – Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Utah, 2013.

BELHADJ, E; DILIBERTO, C; LECOMTE, A. Characterization and activation of Basic Oxygen Furnace slag. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, p. 34-40, 2012.

BERODIER, E; SCRIVENER, K. Filler effect at early hydration. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 14, 2015, Beijing, China. **Proceedings...** [S. l.: s. n.], 2015. [s.n.]

BORGARD, B; WARREN, C; SOMAYAJI, S; HEIDERSBACH, R. Mechanisms of corrosion of steel in concrete. In: CORROSION RATES OF STEEL IN CONCRETE, 1, 1990, Philadelphia. **Proceedings...** Philadelphia: ASTM, 1990, p. 174–188.

BOUNY, V. B; CAPRA, B; LAURENS, S. A durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. In: OLLIVIER, J. P; VICHOT, A. (Ed). **Durabilidade do concreto**: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. São Paulo: IBRACON, 2014.

BRANDÃO, A.M.S. **Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado** – aspectos relativos ao projeto. 1998. 149 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1998.

CAI, M; PARK, S.M. Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p. 3895-3902, 1996.

ÇAKIR, Ö; AKÖZ, F. Effect of curing conditions on the mortars with and without GGBFS. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 308-314, 2008.

CAMPESTRINI, P; VAN WESTING, E.P.M; DE WIT, J.H.W. Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy. Part II: EIS investigation. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 2631-2647, 2001.

CARVALHO, A.G. **Energia de ativação dos concretos: experimentação e modelagem**. 2002. 144 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

CÁSERES, L; SAGÜÉS, A.A; KRANC, S.C; WEYERS, R.E. In situ leaching method for determination of chloride in concrete pore water. **Cement and Concrete Research**, v. 36, pág. 492-503, 2006.

CATUSO, A; MENNUCCI, M.M; ANDRADE, J.J.O; DAL MOLIN, D.C.C. Interferência da exsudação na carbonatação de concretos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 36, 2016, Armação de Búzios. **Anais...** Armação de Búzios, 2016. [s.n].

CESEN, A; KOSEC, T; LEGAT, A; BOSILJKOV, V.B. Corrosion properties of different forms of carbon steel in simulated concrete pore water. **Materials and Technology**, v. 48, n° 1, p. 51-57, 2014.

CHATTERJI, S. On the relevance of expressed liquid analysis to the chemical processes occurring in a cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 21, pág. 269-272, 1991.

CHEN, W; BROUWERS, H.J.H. A method for predicting the alkali concentrations in pore solution of hydrated slag cement paste. **Journal of Materials Science**, v. 46, pág. 3622-3631, 2011.

CHEN, W; DU, R.G; YE, C.Q; ZHU, Y.F; LIN, C.J. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman

spectroscopy assisted by electrochemical techniques. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5677-5682, 2010.

CHEN, X; WU, S. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 804-812, 2013.

CHOTOLI, F. F; QUARCIONI, V.A; FREDERICCI, C; VIEIRA, R.E; FERREIRA NETO, J.B. Modified oxygen steelmaking slag to produce cements – Part 1: chemical and mineralogical characterization. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CONCRETE, 14, 2015, Beijing. **Proceedings...** Beijing, 2015a. [s.n].

CHOTOLI, F. F; QUARCIONI, V.A; FERREIRA NETO, J.B; SANTOS, R.F.C. Modified oxygen steelmaking slag to produce cements – Part 2: hydration and physical-mechanical characterization. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CONCRETE, 14, 2015, Beijing. **Proceedings...** Beijing, 2015b. [s.n].

CHOTOLI, F. F. **Obtenção de clínquer de cimento a partir da escória de aciaria a oxigênio**: estudo em escala laboratorial. 2006. 171 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2006.

COLEMAN, N.J; PAGE, C.L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement paste containing metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n° 1, pág. 147-154, 1997.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. São Paulo: Edgard Blucher, 4ª ed., 2008. 652 p.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI); ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Indústria brasileira de cimento**: base para a construção do desenvolvimento. Brasília: Confederação Nacional da Indústria, 2012. 58 p.

CORNELL, R.M; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 695 p.

CYR, M; RIVARD, P; LABRECQUE, F; DAIDIÉ, A. High pressure device for fluid extraction from porous materials: application to cement-based materials. **Journal of American Ceramic Society**, v. 91, n° 8, pág. 2653-2658, 2008.

DAL MOLIN, D.C.C; MASUERO, A.B; ANDRADE, J.J.O; POSSAN, E; MASUERO, J.R; MENNUCCI, M.M. **Contribuição à previsão da vida útil de estruturas de concreto**. In: Cláudio Kazmierczak; Márcio Minto. (org.). Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Sustentabilidade. 1ª edição. Porto Alegre: ANTAC, 2016, p. 235-282.

DESLOUIS, C; TRIBOLLET, B; MENGOLI, G; MUSIANI, M.M. Electrochemical behaviour of copper in neutral aerated chloride solution. II. Impedance investigation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 18, n° 3, p. 384-393, 1988.

DEUS, J.M; DÍAZ, B; FREIRE, L; NÓVOA, X.R. The electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopy study of the effect of temperature. **Electrochimica Acta**, v. 131, p. 106-115, 2014.

DÍAZ, B; JOIRET, S; KEDDAM, M; NÓVOA, X.R; PÉREZ, M.C; TAKENOUTI, H. Passivity of iron in red mud's water solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3039-3048, 2004.

DUARTE, R.G; CASTELA, A.S; NEVES, R; FREIRE, L; MONTEMOR, M.F. Corrosion Behavior of Stainless Steel Rebars Embedded in Concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 218-224, 2014.

DUCHESNE, J; BERUBÉ, M. A. Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 3, p. 456-462, 1994.

DUDA, A. Hydraulic reactions of LD steelwork slags. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 793-801, 1989.

EL AAL, E.E.A; EL WANEES, S.A.E; DIAB, A; EL HALEEM, S.M.A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel III. Measurement of pitting corrosion currents of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions under natural corrosion conditions. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1611-1618, 2009.

EL HALEEM, S.M.A; EL AAL, E.E.A; EL WANEES, S.A.E; DIAB, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel I. The early stage of passive film formation in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3875-3882, 2010a.

EL HALEEM, S.M.A; EL WANEES, S.A.E; EL AAL, E.E.A; DIAB, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. **Corrosion Science**, v. 52, p. 292-302, 2010b.

EL HALEEM, S.M.A; EL WANEES, S.A.E; EL AAL, E.E.A; DIAB, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel IV. Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1675-1683, 2010c.

EL HALEEM, S.M.A; EL WANEES, S.A; BAHGAT, A. Environmental factors affecting the corrosion behavior 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.

FARIA, D.L.A; SILVA, S.V; OLIVEIRA, M.T. Raman microspectrometry of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 11, p. 873-878, 1997.

FENG, L.; YANG, H.; WANG, F. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5 % NaCl saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 427-436, 2011.

FRERS, S.E; STEFENEL, M.M; MAYER, C; CHIERCHIE, T. AC impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 996-999, 1990.

GARCIA, M.P.B. **Estudo das variações elétricas em filmes ultrafinos compondo as unidades sensoriais de uma “língua eletrônica”**. 2008. 92 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2008.

GARCIA, V; FRANÇOIS, R; CARCASSES, M; GEGOUT, P. Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes. **Materials and Structures**, v.47, n. 9, p. 1483-1499, 2014.

GAZTAÑAGA, M.T; GOÑI, S; SAGRERA, J.L. Reactivity of high alumina cement in water: pore solution and solid phase characterization. **Solid State Ionics**, v. 63-65, pág. 797-802, 1993.

GAUTIER, M; POIRIER, J; BODÉANAN, F; FRANCESCHINI, G; VÉRON, E. Basic oxygen furnace (BOF) slag cooling: laboratory characteristics and prediction calculations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 123, p. 94-101, 2013.

GIRARDI, R. **Estudo da variabilidade do cimento Portland que abasteceu o mercado do Rio Grande do Sul no período de 1992 a 2012**. 2014. 167 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

GLASSER, F.P; LUKE, K; ANGUS, M.J. Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives. **Cement and Concrete Research**, v. 18, pág. 165-178, 1988.

GLASSER, F. P. Properties of cement waste composites. **Waste Management**, v. 16, n. 1-3, p. 159-168, 1996.

GLASSER, F. P. The pore fluid in Portland cement: its composition and role. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 11, 2003, Durban, South Africa. **Proceedings...** [S. l.: s. n.], 2003. p. 19-30.

GOUDA, V. K; SHATER, M. A; MIKHAIL, R. S. Hardened Portland blast furnace slag-cement pastes – II. The corrosion behavior of steel reinforcement. **Cement and Concrete Research**, v. 5, n. 1, p. 1-13, 1975.

GOUDA, V. K; MIKHAIL, R. S; SHATER, M. A. Hardened Portland blast furnace slag-cement pastes – III. Corrosion of steel reinforcement versus pore structure of the paste matrix. **Cement and Concrete Research**, v. 5, n. 2, p. 1-13, 1975.

GRAFFITTI, D. F. **Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica**. 2002. 114 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

GUMIERI, A. G. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos**. 2002. 251 p. Tese

(Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

HANSSON, C. M; SORENSEN, B. The threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion. In: CORROSION RATES OF STEEL IN CONCRETE, 1, 1990, Philadelphia. **Proceedings...** Philadelphia: ASTM, 1990. p. 3–16.

HERNÁNDEZ, R.P.B; AOKI, I.V; TRIBOLLET, B; MELO, H.G. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n° 7, p. 2801-2814, 2011.

HILTUNEN, R; HILTUNEN, A. Environmental aspects of the utilization of steel industry slags. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES AND SALTS, 7, 2004, South Africa. **Proceedings...** South Africa: The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.

HOOTON, R.D; THOMAS, M.D.A; RAMLOCHAN, T. Use of pore solution analysis in design for concrete durability. **Advances in cement research**, v. 22, n° 4, p. 203-210, 2010.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 29.581-2: Cement – Test Methods – Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence**. Geneve: ISO, 2010. 30 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO (IBRACON). Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem. **Revista Concreto**, v. 53, p. 14-19, 2009.

JOHN, V. M; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, W. J.; BERALDO, A. L. (Ed.). **Tecnologias e Materiais Alternativos de Construção**. Campinas: Editora Unicamp, 2003.

KIRCHHEIM, A. P. **Aluminatos tricálcicos cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação *in situ* e produtos formados**. 2008. 265 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KOLEVA, D.A; HU, J; FRAAIJ, A.L.A; STROEVEN, P; BOSHKOV, N; WIT, J.H.W. Quantitative characterisation of steel/cement paste interface microstructure and corrosion phenomena in mortars suffering from chloride attack. **Corrosion Science**, v. 48, p. 4001-4019, 2006.

KOLEVA, D.A; BOSHKOV, N; VAN BREUGEL, K; WIT, J.H.W. Steel corrosion resistance in model solutions containing waste materials. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 628-646, 2011.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. 2002. 199 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

LARBI, J.A; FRAAY, A.L.A; BIJEN, J.M.J.M. The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 20, pág. 506-516, 1990.

LIN, B; HU, R; YE, C; LI, Y; LIN, C. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 6542-6545, 2010.

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.

LI, L; SAGÜÉS, A.A; POOR, N. In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pág. 315-321, 1999.

LONGHI, M.A. **Álcali-ativado de lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. 2015. 184 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

LUDWIG, H.M; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 24-37, 2015.

MACDONALD, D.D; URQUIDI-MACDONALD, M; ENGELHARDT, G.R; AZIZI, O; SALEH, A; ALMAZOOQI, A; ROSAS-CAMACHO, O. Some important issues in electrochemistry of carbon steel in simulated concrete pore water – Part 1 – theoretical issues. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n° 2, p. 98-103, 2011.

MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy**: Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley and Sons, 1987.

MASLEHUDDIN, M; AL-MANA, A.I; SARICIMEN, H; SHAMIM, M. Corrosion of reinforcing steel in concrete containing slag or pozzolans. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 12, n. 1, p. 24-31, 1990.

MASUERO, A.B. **Estabilização das escórias de aciaria elétrica com vistas a sua utilização como substituição ao cimento**. 2001. 267 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

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, 2011.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto**: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: PINI, 3ª ed., 2008. 674 p.

MENNUCCI, M. M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura em estruturas de concreto**. 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MENNUCCI, M. M; BANCZEK, E.P; RODRIGUES, P.R.P; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p. 418-424, 2009.

MORENO, M; MORRIS, W; ALVAREZ, M.G; DUFFÓ, G.S. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions – effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v. 46, n. 11, p. 2681-2699, 2004.

MORENO, M. S. **Películas passivas modificadas por el empleo de inhibidores de corrosión para la protección de armaduras. Sistemas de prevención de la corrosión**. 2007. 283 p. Tese (Doutorado) – Facultad de Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, 2007.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. In: OLLIVIER, J. P; VICHOT, A. (Ed.). **Durabilidade do concreto: bases científicas para a formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente**. São Paulo: IBRACON, 2014.

OLIVEIRA, C. T. A. **Água do poro de pastas de cimento de escória**. 2000. 178 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

OLIVEIRA, C. T. A; AGOPYAN, V. **Estudo da água do poro de pastas de cimento de escória pelo método da água de equilíbrio**. São Paulo: EPUSP, 2000. 12 p.

ORAZEM, M.E; PÉBÈRE, N; TRIBOLLET, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n° 4, p. B129-B136, 2006.

OSBORNE, G. J. Durability of Portland blast-furnace slag cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 1, p. 11-21, 1999.

PARK, J.R; KIM, K.Y. Passivities of steels weathered for nine years. **Corrosion (NACE)**, v. 64, n° 1, p. 4-14, 2008.

PANESAR, D.K; FRANCIS, J. Influence of limestone and slag on the pore structure of cement paste based on mercury intrusion porosimetry and water vapour sorption measurements. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 52-58, 2014.

PASUELLO, A. C. B; OLIVEIRA, A.F; COSTA, E.B; KIRCHHEIM, A.P. Aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida na análise de impactos ambientais de materiais de construção inovadores: estudo de caso de pegada de carbono de clínqueres alternativos. **Revista Ambiente Construído**, v. 14, n. 4, p. 7-20, 2014.

PATEL, J. P. **Broader use of steel slag aggregates in concrete**. 2006. 95 p. Tese (Doutorado) – Maharaja Sayajiaro University of Aroda, India, 2006.

POLITO, G. **Corrosão em estruturas de concreto armado: causas, mecanismos, prevenção e recuperação**. 2006. 191 p. Monografia (Especialização) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

POON, C.S; WONG, Y.L; LAM, L. The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly ash cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 11, n° 7-8, p. 383-393, 1997.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.

POWERS, T.C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, p. 1-7, 1958.

PUERTAS, F; JIMÉNEZ, A.F; VARELA, M.T.B. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, pág. 139-148, 2004.

QUARCIONI, V.A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta**. 2008. 188 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2008.

RAMAN, A; NASRAZADANI, S; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. **Metallography**, v. 22, p. 79-96, 1989.

RESCHKE, J.S. **Escória granulada de fundição utilizada como substituição ao cimento em concretos: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. 2003. 174 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

RIBEIRO, D.V; SOUZA, C.A.C; ABRANTES, J.C.C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n° 4, p. 529-546, 2015.

SAGÜÉS, A.A; MORENO, E.I; ANDRADE, C. Evolution of pH during in situ leaching in small concrete cavities. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n° 11, pág. 1747-1759, 1997.

SALEH, A; AZIZI, O; ROSAS-CAMACHO, O; AL-MARZOOQI, A; MACDONALD, D.D. Some important issues in electrochemistry of carbon steel in simulated concrete pore water – Part 2 – Experimental. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 46, n° 2, p. 104-110, 2011.

SÁNCHEZ, M; GREGORI, J; ALONSO, C; GARCÍA-JAREÑO, J.J; TAKENOUTI, H; VICENTE, F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7634-7641, 2007.

SHATTAF, N.R; ALSHAMSI, A.M; SWAMY, R.N. Curing/environment effect on pore structure of blended cement concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 13, n° 5, p. 380-388, 2001.

SHIBAEVA, T.V; LAURINAVICHYTE, V.K; TSIRLINA, G.A; ARSENKIN, A.M; GRIGOROVICH, K.V. The effect of microstructure and non-metallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. **Corrosion Science**, v. 80, p. 299-308, 2014.

SONG, S; JENNINGS, H.M. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pág. 159-170, 1999.

SONG, H.W; SARASWATHY, V. Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast furnace slag – an overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 12, p. 226-233, 2006.

SUEGAMA, P.H; MELO, H.G; RECCO, A.A.C; TSCHIPTSCHIN, A.P; AOKI, I.V. Corrosion behavior of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2850-2858, 2008.

TADIC, M; CITAKOVIC, N; PANJAN, M; STOJANOVIC, Z; MARKOVIC, D; SPASOJEVIC, V. Synthesis, morphology, microstructure and magnetic properties of hematite submicron particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 7639-7644, 2011.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. Nova Iorque: Thomas Telford, 1997. 459 p.

TOPÇU, I.B; BOGA, A. R. Effect of ground granulated blast-furnace slag on corrosion performance of steel embedded in concrete. **Materials and Design**, v. 31, n. 7, p. 3358-3365, 2010.

TRITTHART, J. Changes in pore water composition and in total chloride content at different levels of cement paste plates under different storage conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 22, n. 1, p. 129-138, 1992.

TRITTHART, J. Chloride binding in cement – I – Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, p. 586-594, 1989.

VAGO, E.R; CALVO, E.J. Electrocatalysis of oxygen reduction at Fe₃O₄ oxide electrodes in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, p. 41-67, 1992.

VALENTINI, C; BERARDO, L; ALANIS, I. Influence of blast furnace slags com the corrosion rate of steel in concrete. In: CORROSION RATES OF STEEL IN CONCRETE, 1, 1990, Philadelphia. **Proceedings...** Philadelphia: ASTM, 1990, p. 17-28.

VICENTE, J; VEREDA, F; SEGOVIA-GUTIÉRREZ, J.P; MORALES, M.P; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Effect of particle shape in magnetorheology. **Journal of Rheology**, v. 54, p. 1337-1362, 2010.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013. 166 p.

WONG, H.S; ZHAO, Y.X; KARIMI, A.R; BUENFELD, N.R; JIN, W.L. On the penetration of corrosion products from reinforcing steel into concrete due to chloride-induced corrosion. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2469-2480, 2010.

XI, Y; SIEMER, D. D; SCHEETZ, B. E. Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 75-82, 1997.

XU, Z; HWANG, J; GREENLUND, R; HUANG, X; LUO, J; ANSCHUETZ, S. Quantitative determination of metallic iron content in steelmaking slag. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 2, n. 1, p. 65-70, 2003.

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

YEAU, K. Y; KIM, E. K. An experimental study on corrosion resistance of concrete with ground granulated blast-furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 7, p. 1391-1399, 2005.

YUAN, Q; SHI, C; DE SCHUTTER, G; AUDENAERT, K; DENG, D. Chloride binding on cement-based materials subjected to external chloride environment – a review. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 1-13, 2009.

ZHANG, F; PAN, J; LIN, C. Localized corrosion behavior of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2130-2138, 2009.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, p. 149–154, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Alguns resultados de caracterização física e mecânica dos cimentos de estudo

Foram realizados alguns ensaios para caracterização física e mecânica dos cimentos compostos utilizados nesse estudo, de forma que se pudesse comprovar a possibilidade de aplicação da escória como adição no cimento. Realizaram-se ensaios de expansão através dos métodos de agulhas de Le Chatelier e de autoclave, e ensaios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. Ressalta-se que, conforme a normalização, os ensaios de expansão são realizados em pastas (cimento + água), enquanto que os ensaios de resistência são realizados em argamassas (cimento + água + areia). A síntese dos métodos aplicados e as normas nas quais se baseiam é apresentada no Quadro 6.1.

Quadro 6.1 - Métodos de caracterização física e mecânica de pastas dos cimentos de estudo

Ensaio	Norma	Informação
Massa específica por meio do frasco volumétrico	NBR NM 23/01	Massa específica
Permeabilidade ao ar	NBR 16.372/15	Superfície específica Blaine
Expansibilidade de Le Chatelier	NBR 11.582/12	Determinação de expansão a quente e a frio
Expansão por autoclave	ASTM C151-09	Determinação de expansão em pressão, simulando maiores idades
Resistência à compressão axial	NBR 7.215/96	Verificação de desenvolvimento de resistência

Fonte: Elaborado pelo autor com dados da American Society for Testing and Materials (2009b); Associação Brasileira de Normas Técnicas (1996; 2001; 2012h; 2015b)

Os resultados de expansão são apresentados na Tabela 6.1, os resultados de resistência à compressão nas idades especificadas são apresentados na Tabela 6.2, e as massas e superfícies específicas dos materiais são apresentados na Tabela

6.3. Para uma melhor análise, foram também colocados os resultados para um cimento composto com 25 % de uma escória de alto forno comercial.

Tabela 6.1 - Resultados de expansão de agulhas de Le Chatelier e por autoclave de pastas dos cimentos compostos

Composição	Expansão de agulhas (mm)		Expansão por autoclave (%)
	A quente	A frio	
100CPV	0,0	1,5	0,03
75CPV25EAF	0,0	0,0	0,01
75CPV25EA	1,5	2,0	0,44
75CPV25EAm	0,0	1,5	0,04
Limites de norma	$\leq 5,0$	$\leq 5,0$	$\leq 0,80$

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.2 - Resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de argamassas dos cimentos compostos do estudo

Amostra	Idades		
	3 dias	7 dias	28 dias
100CPV	41,1	45,8	52,0
75CPV25EAF	34,4	42,1	48,4
75CPV25EA	27,0	34,7	41,1
75CPV25EAm	26,6	34,7	41,3
Limites de norma CP II-E 40 (NBR 11578/91)	≥ 15 MPa	≥ 25 MPa	≥ 40 MPa

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.3 - Resultados de massa específica e superfície específica Blaine dos cimentos compostos

Composição	Massa específica (g cm ⁻³)	Superfície específica Blaine (cm ² g ⁻¹)
100CPV	3,10	5720
75CPV25EAF	3,21	5620
75CPV25EA	3,21	4630
75CPV25EAm	3,08	4840

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como se pode constatar, o cimento composto com escória de aciaria modificada apresenta um bom desempenho quanto à expansibilidade e resistência à compressão nas idades de hidratação especificadas por norma. No caso das expansões, merece destaque que, muito embora a composição 75CPV25EA não tenha manifestado valores muito elevados pelo método de Le Chatelier, sua expansão na autoclave se mostrou a maior de todas, o que é esperado. Mesmo estando dentro do limite de norma, trata-se de um valor elevado e que demanda atenção quanto à sua aplicação sem modificações. No caso da escória modificada, pode-se perceber que apresenta expansões muito baixas, da ordem aproximada das obtidas para as composições de referência (100CPV e 75CPV25EAF), o que permite afirmar que, em termos de expansão, o material se mostra adequada adição ao cimento.

A análise dos dados de resistência à compressão dos cimentos permite observar, como é esperado, que a composição “100CPV” apresenta os maiores valores em todas as idades, uma vez que se trata do cimento referencial quase puro. A composição 75CPV25EAF também apresenta ganho de resistência referencial em comparação às composições com escórias de aciaria, considerando-se que a escória de alto forno é conhecida por sua ótima reatividade e desempenho. A queda no ganho de resistência nas idades iniciais é perceptível, principalmente porque a reatividade da escória é dependente da formação dos produtos de hidratação comuns do cimento, que levam à sua ativação. Portanto, os ganhos de resistência passam a se equiparar ao do cimento puro a partir de sete dias de hidratação, quando a escória passa a ser ativada pelos produtos do cimento.

A mesma ideia é aplicável às escórias de aciaria, cuja atividade hidráulica é muito mais lenta que do cimento devido à necessidade de aumento de pH do meio para dissolução dos íons (MASUERO, 2001). Entretanto, no caso destas, ocorre uma perda ainda maior nos ganhos de resistência em todas as idades por não se tratar de um material com propriedades cimentícias tão relevantes quanto a escória de alto forno. No caso da escória de aciaria in natura desse estudo, ainda houve um ganho considerável de resistência nas maiores idades, equiparável aos ganhos da escória modificada. Portanto, é uma escória que, em termos de resistência, é potencialmente aplicável mesmo sem modificações, porém limitada por seu comportamento expansivo, endossado por seu elevado teor de CaO livre. As massas específicas e as superfícies específicas não foram muito diferentes entre os

cimentos compostos. Pode-se perceber que os valores de massa específica obtidos estão todos entre 3,08 - 3,21 g cm⁻³, enquanto as superfícies Blaine (finuras) variam entre 4630 - 5720 cm² g⁻¹.

APÊNDICE B – Resultados do Estudo Descritivo

B.1 Resultados de Polarizações Potenciodinâmicas (Anódicas e Catódicas)

B.1.1 “Água de Poro 1”: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$

Figura 47 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP1

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.4 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 47

Teste	$i_{\text{passiva}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	E_{corr} (V-Ag/AgCl/KCl _{sat})	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$ (V-Ag/AgCl/KCl _{sat})
1	1,58	-0,29	+0,66
2	1,26	-0,30	+0,66
3	1,26	-0,22	+0,68
Média	$(1,32 \pm 0,25)$	$(-0,27 \pm 0,04)$	$(+0,67 \pm 0,01)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 48 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP1

Fonte: Elaborado pelo autor

B.1.2 “Água de Poro 1 + NaCl”: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{KOH} + \text{NaCl}$

Figura 49 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP1+NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.5 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 49

Teste	E_{corr} (V-Ag/AgCl/KCl _{sat})	E_{pite} (V-Ag/AgCl/KCl _{sat})
1	-0,36	-0,014
2	-0,35	-0,022
3	-0,36	+0,012
Média	$(-0,36 \pm 0,01)$	$(-0,008 \pm 0,02)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 50 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP1+NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

B.1.3 “Água de Poro 2”: NaOH + KOH

Figura 51 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP2

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.6 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 51

Teste	$i_{\text{passiva}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$
1	1,20	-0,27	+0,59
2	1,53	-0,27	+0,57
3	1,40	-0,26	+0,60
Média	$(1,38 \pm 0,17)$	$(-0,27 \pm 0,01)$	$(+0,59 \pm 0,02)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 52 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP2

Fonte: Elaborado pelo autor

B.1.4 “Água de Poro 2 + NaCl”: NaOH + KOH + NaCl

Figura 53 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de AP2+NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.7 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 53

Teste	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})	E_{pite} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
1	-0,29	+0,03
2	-0,34	+0,10
3	-0,37	+0,03
Média	$(-0,33 \pm 0,04)$	$(+0,05 \pm 0,04)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 54 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de AP2+NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

B.1.5 “NaCl10”: Solução de NaCl 1,0 %

Figura 55 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de NaCl10

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.8 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 55

Teste	E_{corr} (V- Ag/AgCl/KCl _{sat})
1	-0,50
2	-0,50
3	-0,52
Média	$(-0,51 \pm 0,01)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 56 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de NaCl10

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2 Ciclos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

B.2.1 “Água de Poro 1”: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$

B.2.1.1 Ciclo “AP1 – 01”

Figura 57 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.1.2 Ciclo “AP1 – 02”

Figura 58 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.1.3 Ciclo “AP1 – 03”

Figura 59 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.2 “Água de Poro 1 + NaCl”: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{KOH} + \text{NaCl}$

B.2.2.1 Ciclo “AP1+NaCl – 01”

Figura 60 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-01”

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.2.2 Ciclo “AP1+NaCl – 02”

Figura 61 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-02”

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.2.3 Ciclo “AP1+NaCl – 03”

Figura 62 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP1 + NaCl-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.3 “Água de Poro 2”: NaOH + KOH

B.2.3.1 Ciclo “AP2 – 01”

Figura 63 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.3.2 Ciclo “AP2 – 02”

Figura 64 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.3.3 Ciclo “AP2 – 03”

Figura 65 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.4 “Água de Poro 2 + NaCl”: NaOH + KOH + NaCl

B.2.4.1 Ciclo “AP2+NaCl – 01”

Figura 66 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-01”

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.4.2 Ciclo “AP2+NaCl – 02”

Figura 67 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-02”

(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.4.3 Ciclo “AP2+NaCl – 03”

Figura 68 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “AP2 + NaCl-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.5 “NaCl10”: Solução de NaCl 1,0 %

B.2.5.1 Ciclo “NaCl10 – 01”

Figura 69 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “NaCl10-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.5.2 Ciclo “NaCl10 – 02”

Figura 70 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “NaCl10-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

B.2.5.3 Ciclo “NaCl10 – 03”

Figura 71 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “NaCl10-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

APÊNDICE C – Resultados do Estudo Exploratório

C.1 Resultados de determinações nas águas de poro extraídas por pressão

Tabela 6.9 – Resultados de pH, volume e concentração dos elementos determinados nas águas de poro extraídas por pressão (concentrações em mmol L⁻¹)

Amostra	Teste	pH	V (mL)	[OH]	[Ca ²⁺]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl]
75CPV- 25EA	1	13,65	1,5	446,7	4,00	127,4	223,1	6,35	3,58
	2	13,40	1,5	251,2	2,25	143,5	230,0	3,03	1,37
	Média	13,53	1,5	338,8	3,13	135,5	226,6	4,69	2,48
75CPV- 25EAm	1	14 ^(*)	0,5	-	1,25	141,7	229,2	8,96	0,90
	2	14 ^(*)	0,7	-	1,00	168,7	282,1	9,17	1,58
	Média	14(*)	0,6	-	1,13	155,2	259,2	8,67	1,24

(*) Valores determinados pela fita de medição de pH. [OH] está sujeita a variação.

Fonte: resultados do Laboratório de Materiais de Construção Civil / IPT e do Laboratório de Análises Químicas/IPT

C.2 Resultados de Polarizações Potenciodinâmicas (Anódicas e Catódicas)

C.2.1 Água de Poro “75CPV25EA”

Figura 72 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EA

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.10 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 72

Teste	$i_{\text{passiva}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$
1	1,51	-0,35	+0,60
2	1,41	-0,32	+0,60
3	1,20	-0,25	+0,50
Média	$(1,38 \pm 0,13)$	$(-0,31 \pm 0,04)$	$(+0,57 \pm 0,05)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 73 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EA

Fonte: Elaborado pelo autor

C.2.2 Água de Poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl”

Figura 74 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.11 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 74

Teste	$E_{\text{corr}} \text{ (V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} \text{ (V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$
1	-0,37	+0,57
2	-0,25	+0,67
3	-0,32	+0,62
Média	$(-0,31 \pm 0,05)$	$(+0,62 \pm 0,04)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EA + 1,0 % NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

C.2.3 Água de Poro “75CPV25EAm”

Figura 76 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.12 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 76

Teste	$i_{\text{passiva}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$
1	1,55	-0,42	+0,52
2	1,86	-0,34	+0,52
3	1,69	-0,27	+0,54
Média	$(1,70 \pm 0,13)$	$(-0,34 \pm 0,06)$	$(+0,53 \pm 0,01)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 77 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm

Fonte: Elaborado pelo autor

C.2.4 Água de Poro “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”

Figura 78 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas anódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 6.13 – Valores obtidos nos testes apresentados na Figura 78

Teste	$i_{\text{passiva}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$	$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} (\text{V-Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}})$
1	-	-0,43	+0,68
2	3,98	-0,40	+0,62
3	2,15	-0,38	+0,62
Média	$(3,07 \pm 0,91)$	$(-0,40 \pm 0,02)$	$(+0,64 \pm 0,03)$

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 79 - Curvas de polarizações potenciodinâmicas catódicas obtidas em meio de 75CPV25EAm + 1,0 % NaCl

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3 Ciclos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

C.3.1 Água de Poro “75CPV25EA”

C.3.1.1 Ciclo “75CPV25EA – 01”

Figura 80 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.1.2 Ciclo “75CPV25EA – 02”

Figura 81 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.1.3 Ciclo “75CPV25EA – 03”

Figura 82 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.2 Água de Poro “75CPV25EA + 1,0 % NaCl”

C.3.2.1 Ciclo “75CPV25EA + 1,0 % NaCl – 01”

Figura 83 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA + 1,0 % NaCl-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.2.2 Ciclo “75CPV25EA + 1,0 % NaCl – 02”

Figura 84 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA + 1,0 % NaCl-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.2.3 Ciclo “75CPV25EA + 1,0 % NaCl – 03”

Figura 85 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EA + 1,0 % NaCl-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.3 Água de Poro “75CPV25EAm”

C.3.3.1 Ciclo “75CPV25EAm – 01”

Figura 86 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.3.2 Ciclo “75CPV25EAm – 02”

Figura 87 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.3.3 Ciclo “75CPV25EAm – 03”

Figura 88 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm-03”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.4 Água de Poro “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl”

C.3.4.1 Ciclo “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl – 01”

Figura 89 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-01”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.4.2 Ciclo “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl – 02”

Figura 90 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-02”

Fonte: Elaborado pelo autor

C.3.4.3 Ciclo “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl – 03”

Figura 91 – (a) Diagramas de Nyquist e (b) de Bode (“ $|Z|$ versus $\log f$ ” e “ ϕ versus $\log f$ ”) obtidos conforme o tempo de imersão em repouso da amostra em meio de “75CPV25EAm + 1,0 % NaCl-03”

Fonte: Elaborado pelo autor