

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL DOUTORADO**

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS CA-50 E ASTM 1035 9100 SUBMETIDOS
A SOLUÇÕES ALCALINAS SIMULADAS DE CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS
SOB CARBONATAÇÃO**

São Leopoldo

2025

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS CA-50 E ASTM 1035 9100 SUBMETIDOS
A SOLUÇÕES ALCALINAS SIMULADAS DE CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS
SOB CARBONATAÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

São Leopoldo

2025

K92e

Krein, Laércio Antonio.

Estudo da passivação dos aços CA-50 e ASTM 1035 9100 submetidos a soluções alcalinas simuladas de cimentos álcali-ativados sob carbonatação / Laércio Antonio Krein. – 2025.

192 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2025.

“Orientador: Prof. Dr. Maurício Mancio”

1. Álcali-ativados. 2. Carbonatação. 3. Concreto. 4. Corrosão. 5. CO₂. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Silvana Dornelles Studzinski – CRB 10/2524)

LAÉRCIO ANTONIO KREIN

**ESTUDO DA PASSIVAÇÃO DOS AÇOS CA-50 E ASTM 1035 9100 SUBMETIDOS
A SOLUÇÕES ALCALINAS SIMULADAS DE CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS
SOB CARBONATAÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Mancio

Aprovado em 25 de março de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Oswaldo Cascudo Matos – UFG

Prof. Dra. Angelica Koppe – IPOG

Prof. Dra. Marlova Kulakowski – UNISINOS

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



À Priscila
À Irene
Ao Eliseu

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à minha esposa Priscila, minha maior apoiadora e incentivadora, por compartilhar da busca por melhoria em tudo o que fazemos. Agradeço pelas palavras de incentivo, conforto, pelo companheirismo, por compreender os vários momentos em que estive ausente e por ouvir minhas angústias e incertezas. Com certeza, sem seu apoio, eu não teria conseguido.

Agradeço também aos meus pais, Irene e Eliseu, pelo apoio constante, por sempre terem as palavras certas e por me darem suporte e amor incondicional. Sou privilegiado por tê-los como pais.

Agradeço aos meus sogros, Elaine e Paulinho, por me receberem em sua casa e me tratarem como um filho. Com certeza, o apoio deles foi fundamental para essa conquista.

Agradeço ao professor Maurício, pela orientação, pelos ensinamentos, por confiar em mim para a pesquisa, e também pelos momentos de ótimas conversas. Agradeço também ao professor Cláudio, que me deu a oportunidade de ingressar na iniciação científica durante a graduação, o primeiro passo da caminhada que me trouxe até aqui. À professora Marlova, pelas dicas valiosas durante a qualificação.

Agradeço ao meu amigo e sócio Everton, por compreender minhas seguidas ausências no escritório e pela confiança depositada em mim e no meu trabalho. Com certeza, ele foi uma pessoa muito importante nessa jornada.

Agradeço às colegas do LCVmat, Marluci e Graciane, pela ótima convivência e receptividade no laboratório. Agradeço por entenderem e atenderem às demandas da pesquisa, sempre dispostas a ajudar. Agradeço à Jalir, por estar sempre disponível para ajudar com as aferições do pH e por disponibilizar o pHmetro para a pesquisa.

Aos laboratoristas do LMC, que sempre me ajudaram com as necessidades, especialmente disponibilizando horários para a realização dos ensaios e auxiliando nas demandas de CO₂.

“Meu filho estuda para não enfrentar as dificuldades que eu enfrentei.” (KREIN, E. J., s.d.).

RESUMO

O concreto é amplamente utilizado na construção pela sua resistência, mas sua produção consome muita energia e emite grandes quantidades de CO₂. Com o crescimento populacional e a alta demanda por infraestrutura, os impactos ambientais desse processo se tornam ainda mais críticos. Diante desse cenário, materiais álcali-ativados ganham destaque por reduzirem emissões e permitirem a reutilização de resíduos, mas ainda são necessárias mais pesquisas sobre sua proteção às armaduras. Além disso, como o concreto é um meio altamente alcalino, é possível explorar a captura de CO₂ pelas estruturas. No entanto, é preciso buscar alternativas ao aço CA-50, amplamente utilizado nas estruturas de concreto armado no Brasil. Nesse sentido, o aço resistente à corrosão ASTM A1035 9%Cr (MMFX) surge como uma opção. Assim, buscou-se avaliar a capacidade protetiva de soluções simuladas de cimento álcali-ativado e Portland no aço CA-50 e no aço MMFX, tanto no pH original quanto ao longo da redução do pH das soluções. As amostras de aço foram expostas ao ambiente de ensaio como produzidas, sem tratamento superficial para remoção da camada de óxidos comumente presente nos vergalhões. Além disso, o filme foi formado em diferentes soluções simuladas baseadas em cimentos álcali-ativados (com valores de pH e concentrações iônicas muito superiores ao cimento Portland, usado como referência), e as mesmas amostras permaneceram em contato com as soluções durante todo o processo de carbonatação (com pH variando de 14,57 até 8), o que fez com que os componentes formados nos pHs mais altos continuassem interagindo com o meio na superfície das amostras em pHs mais baixos. Após a realização dos ensaios, de potencial de corrosão, resistência de polarização, Tafel, voltametria cíclica e espectroscopia por impedância eletroquímica, observou-se que as soluções simuladas baseadas em álcali-ativados, com pHs excessivamente elevados, apesar de formarem filmes de passivação no aço CA-50, não formaram filmes protetivos no aço MMFX, provavelmente devido à elevada solubilidade dos hidróxidos de cromo nestes ambientes. Ao longo da redução do pH devido à carbonatação, entretanto, verificou-se que as soluções álcali-ativadas passaram a oferecer proteção aos aços; sendo que, mesmo em pHs inferiores a 11, as armaduras de aço MMFX permaneceram passivadas – indicando a possibilidade de se estimular a carbonatação em estruturas de concreto armado, visando a captura e armazenamento de CO₂ na matriz cimentícia. No entanto, apesar de promissores,

ressalta-se que os ensaios foram realizados em soluções simuladas e sugere-se a realização de ensaios também em corpos de prova físicos futuramente.

Palavras-chave: Carbonatação, álcali-ativados, concreto, corrosão, CO₂

ABSTRACT

Concrete is widely used in construction due to its strength; however, its production consumes large amounts of energy and emits significant quantities of carbon dioxide. With population growth and the increasing demand for infrastructure, the environmental impacts of this process become even more critical. In this context, alkali-activated materials have gained attention for their ability to reduce emissions and enable the reuse of industrial residues, although further research is still required regarding their protective performance for embedded steel reinforcement. Additionally, since concrete is a highly alkaline medium, the potential for carbon dioxide capture by concrete structures can be explored. However, alternatives to CA-50 steel, widely used in reinforced concrete structures in Brazil, must also be considered. In this context, corrosion-resistant ASTM A1035 9%Cr (MMFX) steel emerges as a promising option. Thus, the present study aimed to evaluate the protective capacity of simulated alkali-activated and Portland cement solutions on CA-50 and MMFX steel, both in their original pH and during the pH reduction of the solutions. Steel samples were exposed to the testing environment in their as-produced state, without surface treatment to remove the oxide layer commonly present on rebars. Moreover, the passive film was formed in different simulated solutions based on alkali-activated cements (with pH values and ionic concentrations much higher than those of Portland cement, used as a reference). These same samples remained in contact with the solutions throughout the carbonation process (with pH ranging from 14.57 to 8), ensuring that the components formed at higher pH levels continued to interact with the medium on the sample surface at lower pH levels. After conducting tests such as corrosion potential, polarization resistance, Tafel, cyclic voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy, it was observed that simulated alkali-activated solutions with excessively high pH levels, while forming passive films on CA-50 steel, did not form protective films on MMFX steel. This behavior is likely due to the high solubility of chromium hydroxides in these environments. However, as pH decreased due to carbonation, alkali-activated solutions began to provide protection to the steels. Notably, even at pH levels below 11, MMFX steel reinforcements remained passivated, indicating the potential for stimulating carbonation in reinforced concrete structures to capture and store CO₂ within the cement matrix. Nonetheless, despite these promising findings, it is important to note that the tests were conducted in simulated solutions.

Therefore, future research should also include testing on physical specimens to validate these results.

Key-words: Carbonation, Alkali-activated, Concrete, Corrosion, CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de Pourbaix	30
Figura 2 – Variação de volume dos produtos de corrosão	33
Figura 3 – Modelo de concepção de álcali-ativados	34
Figura 4 – Microestrutura do aço baixo carbono: (a) borda e (b) interior	42
Figura 5 – Imagem de Micrografias eletrônicas de transmissão do aço resistente à corrosão ChromX.....	45
Figura 6 – Influência do pH na taxa de corrosão.....	49
Figura 7 – Condutividade elétrica Cinza Volante e Metacaulim	58
Figura 8 – Correlação entre os parâmetros químicos da solução dos poros	59
Figura 9 – Variação Força Iônica para amostras carbonatadas e não carbonatadas com diversas adições minerais.....	60
Figura 10 – Camadas do filme de passivação em álcali-ativados	64
Figura 11 – Voltamograma cíclico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina.....	67
Figura 12 – Esquema de medição de potencial de corrosão em campo.....	69
Figura 13 – Extrapolação das Curvas de Tafel para determinar a constante B	75
Figura 14 – Modelo de circuito equivalente para ensaio de impedância eletroquímica	77
Figura 15 – Circuito proposto por Liu <i>et al</i> (2017a), Zhiyong <i>et al</i> (2016) e Liu <i>et al</i> (2016a).....	78
Figura 16 – Representação do gráfico de Nyquist.....	79
Figura 17 – Dinâmica dos ensaios eletroquímicos e carbonatação das soluções	82
Figura 18 – Dinâmica dos ensaios de voltametria cíclica	82
Figura 19 – Carbonatação das soluções	85
Figura 20 – Eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos.....	86
Figura 21 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de polarização catódica galvanostática	88
Figura 22 – Potencial de corrosão aço CA-50	92
Figura 23 – Potencial de corrosão aço MMFX.....	94
Figura 24 – Precipitação de espécimes ferrosos na solução	101
Figura 25 – Um diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema cromo/água ..	102
Figura 26 – Precipitação dos reagentes da solução durante a carbonatação	104

Figura 27 – Microscopia da seção transversal do aço CA-50	106
Figura 28 – Voltametria Cíclica solução 01 (721,9mMol/l de OH ⁻ ; pH 13,86) do aço CA-50.....	115
Figura 29 – Voltametria Cíclica Solução 1 (721,9mMol/l de OH ⁻), aço CA-50 e pH 13,86, 12, 11, 10, 09, 08	116
Figura 30 – Voltametria Cíclica Solução 1 (721,9mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX....	118
Figura 31 – Voltametria Cíclica solução 01 (721,9mMol/l de OH ⁻), aço MMFX e pH 13,86, 12, 11, 10, 09, 08	119
Figura 32 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH ⁻), aço CA-50	121
Figura 33 – Voltametria Cíclica Solução 02(938,6 mMol/l de OH ⁻), aço CA-50 e pH 13,99, 12, 11, 10, 09, 08	122
Figura 34 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH ⁻), aço MMFX.....	124
Figura 35 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH ⁻), aço MMFX e pH 13,99, 12, 11, 10, 09, 08	125
Figura 36 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH ⁻) do aço CA-50	127
Figura 37 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH ⁻), aço CA-50 e pH 14,20, 12, 11, 10, 09, 08	128
Figura 38 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX	130
Figura 39 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH ⁻), aço MMFX e pH 14,20, 12, 11, 10, 09, 08	131
Figura 40 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH ⁻) do aço CA-50	133
Figura 41 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH ⁻) do aço CA-50 e pH 14,57, 12, 11, 10, 09, 08.....	134
Figura 42 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX	136
Figura 43 – Voltametria Cíclica Solução 04(3694,1 mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX e pH 14,57, 12, 11, 10, 09, 08	137
Figura 44 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH ⁻) do aço CA-50	139
Figura 45 – Voltametria Cíclica Solução 05 do aço CA-50 (400 mMol/l de OH ⁻) e pH 13,60, 12, 11, 10, 09, 08	140
Figura 46 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX....	142
Figura 47 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH ⁻) do aço MMFX e pH 13,60, 12, 11, 10, 09, 08	143
Figura 48 – Curva Bode da solução 1 (721,9mMol/l de OH ⁻) para o aço CA-50	150
Figura 49 – Curva bode solução 2 (938,6 mMol/l de OH ⁻) para o aço CA-50.....	151

Figura 50 - Curva bode solução 3 (1581,9 mMol/l de OH ⁻) para o aço CA-50	152
Figura 51 – Curva bode solução 4 (3694,1 mMol/l de OH ⁻) para o aço CA-50	153
Figura 52 – Curva bode solução 5 (400 mMol/l de OH ⁻) para o aço CA-50	154
Figura 53 – Curva bode solução 1 (721,9mMol/l de OH ⁻) para o aço MMFX.....	157
Figura 54 – Curva bode solução 2 (938,6 mMol/l de OH ⁻) para o aço MMFX.....	158
Figura 55 – Curva bode solução 3 (1581,9 mMol/l de OH ⁻) para o aço MMFX.....	159
Figura 56 – Curva bode solução 4 (3694,1 mMol/l de OH ⁻) para o aço MMFX.....	160
Figura 57 – Curva bode solução 5 (400 mMol/l de OH ⁻) para o aço MMFX.....	161
Figura 58 – Potencial corrosão solução 01 aço CA-50.....	182
Figura 59 – Potencial corrosão solução 01 aço MMFX	182
Figura 60 – Potencial corrosão solução 02 aço CA-50.....	183
Figura 61 – Potencial corrosão solução 02 aço MMFX	183
Figura 62 – Potencial corrosão solução 03 aço CA-50.....	184
Figura 63 – Potencial corrosão solução 03 aço MMFX	184
Figura 64 – Potencial corrosão solução 04 aço CA-50.....	185
Figura 65 – Potencial corrosão solução 04 aço MMFX	185
Figura 66 – Potencial corrosão solução 05 aço CA-50.....	186
Figura 67 – Potencial corrosão solução 05 aço MMFX	186
Figura 68 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 01.....	187
Figura 69 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 02.....	187
Figura 70 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 03.....	188
Figura 71 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 04.....	188
Figura 72 - Gráfico RLP do aço CA-50 solução 05.....	189
Figura 73 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 01	190
Figura 74 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 02	190
Figura 75 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 03	191
Figura 76 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 04	191
Figura 77 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 05	192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela com os valores máximos para o aço CA-42S	41
Tabela 2 – Tabela com os valores máximos para o aço ChrômX.....	44
Tabela 3 – Composição das soluções dos poros com a adição de materiais cimentícios suplementares	51
Tabela 4 – Composição dos precursores.....	52
Tabela 5 – Concentração na solução dos poros.....	53
Tabela 6 – Interpretação dos resultados de potencial de corrosão para aços com baixo teor de carbono	70
Tabela 7 – Resistência de polarização típica do aço no concreto	73
Tabela 8 – Valores de I_{corr} e V_{corr} para análise da corrosão	76
Tabela 9 – Composição das Soluções Simuladas	84
Tabela 10 – Rp Aço CA-50	95
Tabela 11 – Rp Aço MMFX	97
Tabela 12 – Valores obtidos nos ensaios de Tafel no aço CA-50	107
Tabela 13 – Valores obtidos nos ensaios de Tafel no aço MMFX	109
Tabela 14 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 1 – Aço CA-50	117
Tabela 15 - Picos de Voltametria Cíclica Solução 1 – Aço MMFX.....	120
Tabela 16 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 2 – Aço CA-50	123
Tabela 17 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 2 – Aço MMFX.....	126
Tabela 18 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 3 – Aço CA-50	129
Tabela 19 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 3 – Aço MMFX.....	132
Tabela 20 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 4 – Aço CA-50	135
Tabela 21 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 4 – Aço MMFX.....	138
Tabela 22 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 5 – Aço CA-50	141
Tabela 23 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 5 – Aço MMFX.....	144

LISTA DE SIGLAS

ΔE	Variação de potencial
Δi	Variação de corrente elétrica
a/c	Reação água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag/AgCl	prata/cloreto de prata
AlO_4^{4-}	aluminossilicatos
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Constante de Tafel
Ba^2	bário
C-A-S-H	aluminossilicato de cálcio hidratado
C_2S	Silicato dicálcico
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico
CA-50	Aço baixo carbono CA-50
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio
Ca^{2+}	cálcio
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio
CO_2	Gás carbônico
CP V ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
$Cr(OH)_3$	Hidróxido de Cromo
Cr^+, Cr^{2+}, Cr^{3+}	Íons de cromo
Cu/CuSO ₄	cobre/sulfato de cobre
E_{corr}	Potencial de corrosão
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
Fe^+, Fe^{2+}, Fe^{3+}	Íons de ferro
Fe_3C	Cementita
Fe_3O_4	Óxido de ferro

H ₂ S	gás sulfídrico
H ₃ O	hidrônio
i _{corr}	Velocidade de corrosão instantânea
K ⁺	potássio
KOH	hidróxido de potássio
Li ⁺	lítio
m ²	Metro quadrado
mA/cm ²	densidade de corrente (miliampere por centímetro quadrado)
MMFX	Aço resistente à corrosão MMFX
N-A-S-H	aluminossilicatos de sódio hidratado
Na ⁺	sódio
NaCO ₃	Carbonato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ⁴⁺	amônio
OH ⁻	Hidroxila
pH	Potencial de hidrogênio
RLP	Resistência Linear à Polarização
R _p	Resistencia à Polarização
R _s	Resistência da Solução
S ₂ O ₃ ²⁻	tiosulfato
SiO ₄ ⁴⁻	silicatos
SO ₂	dióxido de enxofre
SO ₃ ²⁻	sulfitos
SO ₄ ²⁻	sulfatos
V	Volts
β _a , β _c	Declives das curvas anódica e catódica na zona de polarização linear
μA/cm ²	Microampere por centímetro quadrado
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 JUSTIFICATIVA.....	23
1.2 OBJETIVOS.....	25
1.2.1 Objetivo Geral	25
1.2.2 Objetivos Específicos	25
1.3 DELIMITAÇÃO DO TEMA	26
1.4 PROBLEMA.....	27
1.4.1 Hipóteses:	28
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1 CORROSÃO DE ARMADURAS EM MATRIZ CIMENTÍCIA	29
2.1.1 Cimento Portland	30
2.1.2 Álcali-ativados	33
2.2 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS	40
2.2.1 Aço baixo carbono	41
2.2.2 Aço resistente à corrosão	44
2.3 SOLUÇÃO DOS POROS.....	48
2.3.1 Comportamento da solução dos poros no concreto em relação à carbonatação	49
2.3.2 Solução dos poros nos concretos geopoliméricos	51
2.3.3 Força iônica	56
2.4 CARACTERÍSTICAS DO FILME DE PASSIVAÇÃO	61
2.4.1 Filme de passivação em matriz de cimento Portland	61
2.4.2 Filme de passivação em álcali-ativados	63
2.4.3 Técnica de análise do filme de passivação	66
2.4.3.1 Voltametria Cíclica	66
2.4.3.3 Potencial de Corrosão	67
2.4.3.4 Resistencia Linear de polarização	72
2.4.3.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica	76
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	80
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	80
3.1.1 Fatores de Controle e Níveis de Estudo	80
3.1.2 Fatores Fixos	81

3.1.3 Variáveis de resposta	81
3.2 FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS.....	81
3.3 MATERIAIS	83
3.3.1 Insumos.....	83
3.3.1.1 Aços.....	83
3.3.1.2 Soluções.....	83
3.4 MÉTODOS DE ENSAIO ELETROQUÍMICO.....	85
3.4.1 Equipamentos.....	85
3.4.1.1 Potenciostato.....	85
3.4.1.1.1 Eletrodo de Trabalho.....	85
3.4.1.1.2 Eletrodos de Referência.....	87
3.4.1.1.3. Contra eletrodo.....	87
3.4.1.1.4 Célula Eletroquímica	87
3.4.2 Ensaio.....	88
3.4.2.1 Voltametria Cíclica.....	88
3.4.2.3 Potencial de Corrosão	89
3.4.2.4 Resistência à polarização e Tafel	89
3.4.2.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica.....	89
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO E RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO.....	91
4.2 TAFEL	107
4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	114
4.3.1 Resultados	114
4.3.1.1 Solução 01 (721,9mMol/l de OH ⁻ ; pH 13,86).....	114
4.3.1.1.1 Aço CA-50	114
4.3.1.1.2 Aço MMFX.....	118
4.3.1.2 Solução 02 (938,6 mMol/l de OH ⁻ ; pH 13,99).....	121
4.3.1.2.1 Aço CA-50	121
4.3.1.2.2 Aço MMFX.....	124
4.3.1.3 Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH ⁻ ; pH 14,20).....	127
4.3.1.3.1 Aço CA-50	127
4.3.1.3.2 Aço MMFX.....	130
4.3.1.4 Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH ⁻ ; pH 14,57).....	133
4.3.1.4.1 Aço CA-50	133

4.3.1.4.2 Aço MMFX	136
4.3.1.5 Solução 05 (400 mMol/l de OH ⁻ ; pH 13,64)	139
4.3.1.5.1 Aço CA-50.....	139
4.3.1.5.2 Aço MMFX	142
4.3.2 Discussão	145
4.3.2.1 Aço CA-50.....	145
4.3.2.2 Aço MMFX	147
4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	150
5 CONCLUSÃO	165
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	168
REFERÊNCIAS	169
APÊNDICE A – POTENCIAL DE CORROSÃO	182
APÊNDICE B – GRÁFICO DE RLP	187

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil emprega grandes volumes de concreto em todo o mundo, em razão de seu baixo custo, versatilidade e resistência. O cimento Portland, principal responsável pelas propriedades ligantes da mistura, demanda elevado consumo de energia durante sua produção. Além disso, seu processo de fabricação resulta na emissão significativa de dióxido de carbono (CO₂), a qual ocorre por meio de dois mecanismos simultâneos: a calcinação do calcário e da argila, que requer temperaturas de até 1450 °C e envolve a queima de combustíveis fósseis; e a descarbonatação do calcário (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Outro fator relacionado ao elevado consumo de concreto é o crescimento populacional. Em 2022, a população mundial foi estimada em 7,9 bilhões de pessoas, com previsão de alcançar 11 bilhões até o ano de 2100. Nesse contexto, a demanda por moradia e infraestrutura acompanha o aumento populacional, impulsionando também as emissões de CO₂, em razão da crescente necessidade de materiais de construção, especialmente o cimento (ROSER, 2020). Em 2019, a produção mundial de cimento foi estimada em aproximadamente 4,1 bilhões de toneladas. No Brasil, nesse mesmo período, foram produzidas cerca de 56,6 milhões de toneladas, das quais a região Sul contribuiu com aproximadamente 9 milhões de toneladas, correspondendo a 15,90% da produção nacional (SNIC, 2021; US GEOLOGICAL SURVEY, 2021).

Além disso, a indústria da construção civil é responsável por consumir cerca de 7% da energia do setor industrial e por emitir aproximadamente 7% do CO₂. No Brasil, sabe-se que a produção de uma tonelada de clínquer emite 866 kg de CO₂, de acordo com a CSI (2009). Já para a produção de uma tonelada de cimento, são gerados cerca de 564 kg de CO₂. Esses dados podem variar conforme a região pesquisada, as características da produção e as propriedades do cimento (CSI, 2019; ROADMAP, 2019; ALI; SAIDUR; HOSSAIN, 2011; DEJA; ULIASZ-BOCHENCZYK; MOKRZYCKI, 2010).

Portanto, o crescimento da demanda por moradia e infraestrutura, atrelado ao elevado crescimento populacional, deve ocorrer de maneira sustentável. Isso se faz necessário, pois, no modelo atual, a construção civil é uma grande fonte de geração de resíduos. Assim sendo, o setor deve enfrentar com seriedade a missão de reduzir as emissões de CO₂, por meio da utilização de cimentos com menor teor de clínquer,

do uso de pozolanas, de novos cimentos e de concretos com menor conteúdo de cimento.

Com o objetivo de reduzir o impacto causado pelo modelo atual da construção civil, vêm sendo estudadas a viabilidade e a inserção de novos materiais na indústria. Os cimentos álcali-ativados apresentam menor impacto ambiental quando comparados ao cimento Portland. Esses materiais contribuem para a redução da emissão de gases de efeito estufa. Ademais, os cimentos álcali-ativados, em sua maioria, dispensam a extração de matérias-primas da natureza, uma vez que utilizam resíduos industriais como precursores (PACHECO-TARGAL *et al.*, 2012).

Há dados divergentes quanto aos valores de redução de emissões proporcionados pelos cimentos álcali-ativados em relação ao cimento Portland. Davidovits (2020) afirma que as emissões podem ser até nove vezes menores; já Duxson *et al.* (2007) associam essa redução à concentração do ativador, apontando que o percentual pode variar entre 60% e 100%.

Entretanto, ainda existem aspectos a serem estudados em relação aos cimentos álcali-ativados, especialmente os relacionados à durabilidade. Nesse contexto, é necessário compreender o comportamento desses cimentos frente às principais manifestações patológicas. A corrosão de armaduras é uma manifestação recorrente em estruturas de concreto armado. Dessa forma, torna-se essencial entender como essa patologia se manifesta em estruturas executadas com cimentos álcali-ativados.

Sabe-se que há divergências nas propriedades das soluções dos poros em estruturas que utilizam cimento Portland e cimentos álcali-ativados. Os concretos com cimento Portland apresentam soluções com pH variando entre 11 e 14 e força iônica de 0,1 a 0,4; já nas estruturas formadas com cimentos álcali-ativados, essas soluções apresentam pH entre 13,5 e 14,5, e força iônica variando entre 0,6 e 3,7 (DAVIDOVITS, 2020).

Em estudos conduzidos com soluções dos poros originadas do cimento Portland, sabe-se que pH elevado e alta força iônica prejudicam a qualidade do filme de passivação. Nessas condições, o filme torna-se menos compacto e protetor, o que está diretamente relacionado à menor resistência à corrosão (SACARDO *et al.*, 2019; TITTARELI *et al.*, 2018; MANCIO, 2008).

Além da introdução de novos materiais — os quais ainda carecem de estudos sobre sua durabilidade —, é importante buscar alternativas para a captura de CO₂.

Nesse sentido, as edificações em concreto podem se mostrar atrativas para essa finalidade, especialmente devido ao fenômeno da carbonatação. De acordo com o entendimento atual, a carbonatação é uma das principais causas de manifestações patológicas que comprometem a vida útil das estruturas, devendo, portanto, ser evitada.

É sabido que o concreto é uma mistura heterogênea de elevada alcalinidade, resultante da hidratação do Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio). Essa alcalinidade é reduzida com o passar do tempo pela ação do CO_2 , do gás sulfídrico (H_2S) e do dióxido de enxofre (SO_2). De forma simplificada, esses compostos transformam os íons alcalinos do concreto em sais de carbonato (HELENE, 1986; CASCUDO, 1997; CASCUDO; CARASEK, 2011).

Contudo, o que atualmente é tratado como um problema pode se tornar um trunfo na captura de CO_2 . Durante a reação do cimento Portland, ocorre a formação de C_3S e C_2S . Ao realizar a estequiometria desses compostos, verifica-se que, em uma tonelada de C_3S e C_2S , são gerados, respectivamente, 487 kg e 215 kg de Ca(OH)_2 . Assim, quando ocorre a carbonatação, dá-se a dissolução dos componentes alcalinos do concreto, com o Ca(OH)_2 reagindo com o CO_2 e formando o carbonato de cálcio (CaCO_3). Para carbonatar uma tonelada de Ca(OH)_2 , seriam necessárias cerca de 594 kg de CO_2 (HUNKELER, 2005).

Entretanto, como amplamente reconhecido, a carbonatação reduz o pH para uma faixa próxima de 9. O aço de baixo teor de carbono, como o CA-50, amplamente utilizado na construção civil, tende a iniciar a desestabilização da camada de passivação quando o pH se aproxima de 11,5. Dessa forma, à medida que a frente de carbonatação avança e atinge a superfície da armadura, ocorre sua despassivação (CASCUDO; CARASEK, 2011).

O concreto é conhecido por absorver água rapidamente e secar lentamente, criando um ambiente propício à formação de eletrólitos e ao desencadeamento da corrosão eletroquímica. Isso significa que a presença de umidade é ainda mais prejudicial, uma vez que permanece em contato com a armadura por longos períodos. Consequentemente, o aço despassivado sofre corrosão como se estivesse exposto ao ambiente atmosférico, sem qualquer proteção (CASCUDO, 1997; CASCUDO; CARASEK, 2011).

Dessa maneira, cresce a importância da avaliação de aços que se mantenham passivados. Nesse contexto, Krein (2020) constatou que os aços resistentes à corrosão ChromX, produzidos pela MMFX Technologies, formam um filme de passivação mesmo em condições em que o pH está abaixo de 10. Ademais, Mancio et al. (2009) já haviam analisado anteriormente as excelentes propriedades protetoras dos filmes de passivação formados por esses aços.

1.1 JUSTIFICATIVA

A corrosão é um dos principais mecanismos de deterioração das estruturas de concreto armado, o que acarreta custos elevados para sua reparação. Além dos gastos com recuperação, há despesas relacionadas à construção de novas estruturas, demolição e disposição final dos resíduos gerados (ANSGT, 2018; BROOMFIELD, 2007). O concreto armado, material estrutural mais amplamente utilizado na construção civil devido à sua versatilidade, requer investimentos substanciais para restaurar estruturas danificadas. Estudos indicam que a recuperação de estruturas corroídas representa um custo equivalente a 3,4% do PIB mundial, ou cerca de 2,5 trilhões de dólares, valor que poderia ser reduzido em até 35% com a adoção de técnicas de controle (POURSAEE, 2016; NACE INTERNACIONAL, 2016).

Esse alto consumo de materiais está diretamente ligado à geração de resíduos. Estima-se que, até 2025, a construção civil gerará cerca de 1,1 bilhão de toneladas de resíduos sólidos, o que representa metade dos 2,2 bilhões de toneladas previstas. Os dados indicam um aumento de 70% em comparação a 2012 (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2017). Além disso, o cimento Portland, amplamente empregado, é responsável pela emissão de grandes volumes de CO₂. Em 2017, a indústria cimenteira contribuiu com 5,2% a 8% das emissões globais de CO₂, variando de 300 kg a 1000 kg de CO₂ emitidos por tonelada de cimento, dependendo da região, processo e tipo de cimento (CSI, 2019; ROADMAP, 2019; OLIVIER *et al.*, 2017; BODEN; MARLAND; ANDRES, 2015; ALI; SAIDUR; HOSSAIN, 2011; DEJA; ULIASZ-BOCHENCZYK; MOKRZYCKI, 2010).

Os cimentos álcali-ativados utilizam uma variedade de precursores, o que pode ser vantajoso para a disponibilidade de materiais, mas essa diversidade também afeta as reações e altera a microestrutura. Além disso, os álcali-ativados são altamente sensíveis às variações de composição química (PROVIS; POLOMO; SHI, 2015;

SILVA; SAGAEGRNSTIL, 2008). No que tange à durabilidade, é fundamental compreender o comportamento desses cimentos frente à corrosão das armaduras, pois a solução de poros nesses materiais possui pH e força iônica mais elevados em comparação ao cimento Portland, o que pode influenciar a formação e a proteção do filme de passivação. Estimular a captura de CO₂ por meio da carbonatação também é uma opção promissora, embora seja necessário mitigar as consequências da carbonatação. Neste contexto, substituir o aço CA-50 por aço resistente à corrosão pode ser uma estratégia eficiente (MANCIO, 2008; MUNDRA, BERNAL, PROVIS, 2017).

Sendo um material relativamente novo e com propriedades ainda não completamente compreendidas, este estudo visa expandir o conhecimento sobre a passivação das armaduras de aço CA-50 e do aço resistente à corrosão. Isso inclui investigar os fatores que influenciam a formação e as características protetivas do filme de passivação, além de comparar o comportamento dos aços sob diferentes condições. Considerando que a carbonatação reduz o pH das estruturas de concreto, é crucial validar o uso do aço resistente à corrosão por meio de ensaios específicos. Desse modo, o estudo busca aprofundar a compreensão sobre a formação e as propriedades do filme de passivação em aços expostos a baixos pHs.

As avaliações de durabilidade das estruturas, por meio de ensaios eletroquímicos, geralmente seguem metodologias distintas da adotada neste estudo. Pesquisas realizadas pelo Grupo de Pesquisa em Materiais e Reciclagem (GMat), como as de Mancio *et al.* (2009), Albert (2020), Krein (2020) e Modesti (2020), por exemplo, analisaram o efeito do pH sobre o aço de forma isolada, sem examinar a influência contínua de uma redução gradual do pH.

Neste estudo, no entanto, buscou-se investigar o comportamento eletroquímico das amostras, iniciando com um pH elevado e monitorando as alterações conforme o pH é reduzido pela introdução de CO₂ na solução. Diferentemente da maioria dos estudos, que utiliza uma amostra específica para cada nível de pH (MANCIO *et al.*, 2009; MUNDRA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020; RUNCI; PROVIS, SERDAR, 2023; LIU *et al.*, 2024; WANG *et al.*, 2024).

Neste trabalho, as amostras permaneceram em contato com as soluções durante todo o processo de carbonatação (com pH variando de 14,57 até 8), o que fez com que os componentes formados nos pHs mais altos continuassem interagindo com

as amostras em pH mais baixo. Tal abordagem metodológica pode resultar em um comportamento eletroquímico distinto daquele descrito na literatura.

Outro fator que pode influenciar os resultados são as condições superficiais das amostras. Nos estudos mencionados, a camada externa das amostras é geralmente removida por polimento; neste estudo, no entanto, as amostras serão utilizadas "como recebidas", buscando uma avaliação mais próxima das condições reais das estruturas em obra. Figueira *et al.* (2017) sugerem que barras não polidas têm maior propensão à corrosão, pois a superfície lisa produz um filme de passivação mais uniforme, livre de falhas ou da possibilidade de formação de células galvânicas.

Embora os aços resistentes à corrosão, como o ChromX, apresentem desempenho promissor frente à corrosão, especialmente em ambientes agressivos, ainda são escassos os estudos que investigam seu comportamento em meios derivados da carbonatação e em soluções oriundas de cimentos álcali-ativados. A literatura técnica aponta variações significativas nas composições desses aços, notadamente no teor de cromo, o que implica alterações em sua microestrutura e, por consequência, em sua resistência à corrosão. Essa heterogeneidade dificulta a consolidação de conclusões mais abrangentes. Diante disso, justifica-se a necessidade de direcionar a análise exclusivamente ao aço ChromX, fabricado pela MMFX Technologies, a fim de compreender seu desempenho em condições representativas da proposta desta pesquisa.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a corrosão de armaduras, em condições simuladas de matriz de cimento álcali-ativado carbonatado, quando se emprega aço resistente à corrosão.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar o filme de passivação em aço baixo carbono e aço resistente à corrosão no estado "como produzido", utilizando solução sintética íntegra;

- b) Avaliar o filme de passivação em aço baixo carbono e aço resistente à corrosão no estado "como produzida", em solução sintética carbonatada,
- c) Avaliar o potencial de captura de CO₂ das matrizes;
- d) Avaliar a eficácia das soluções simuladas na obtenção de parâmetros eletroquímicos que reflitam com precisão as condições normativas e de campo, assegurando a correlação com o comportamento real dos materiais.

1.3 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A tese busca agregar conhecimento referente à influência do pH encontrado nas soluções dos poros de elementos produzidos com cimentos álcali-ativados sobre o filme de passivação formado no aço de baixo carbono e no aço resistente à corrosão. Além disso, foi realizado um comparativo com a influência que a redução do pH, decorrente da carbonatação do concreto produzido com cimento Portland, causou ao referido filme. O trabalho foi delimitado por análises eletroquímicas voltadas à observação da passivação da armadura, dos potenciais de formação do filme de passivação e das qualidades protetivas desse filme. O estímulo à formação do filme de passivação partiu das soluções simuladas dos poros. Não foi abordado o comportamento em situação real com a interação do aço com elementos estruturais moldados com os tipos de cimento citados acima.

Quanto às amostras, estas foram utilizadas no estado em que foram produzidas, sendo inseridas nas soluções simuladas após uma limpeza superficial com álcool isopropílico e acetona, para remoção de gorduras e óxidos aderidos. É importante destacar que não houve tratamento adicional, como corte ou polimento para remoção da camada de óxido — procedimento comumente empregado em estudos eletroquímicos, especialmente aqueles que utilizam soluções simuladas. Neste estudo, buscou-se reproduzir o comportamento observado em estruturas reais, nas quais as barras são aplicadas sem qualquer tipo de tratamento superficial.

Além disso, os ensaios eletroquímicos, de modo geral, foram conduzidos de forma descontínua em outros estudos, com a retirada da amostra da solução para ajustes de pH ou troca da solução e substituição por uma nova amostra. No presente estudo, optou-se por realizar os ensaios na mesma amostra, ajustando o pH da solução sem interromper o contato com o aço. Para tal, a redução do pH foi obtida por

meio do borbulhamento de CO_2 na solução. Com isso, reproduziu-se com maior precisão o processo de carbonatação das barras de aço em estruturas reais.

1.4 PROBLEMA

A construção civil é atualmente identificada como um dos setores industriais que mais contribuem para a emissão de CO_2 , sendo o processo de fabricação de cimento o principal responsável por esses índices. Diante disso, surge a necessidade de buscar novos cimentos que demandem menos recursos naturais, façam uso de resíduos industriais e emitam uma menor quantidade de CO_2 durante o processo produtivo. Além disso, considerando a urgência em capturar CO_2 , o estímulo à carbonatação emerge como uma alternativa promissora no contexto do concreto. Contudo, é imperativo abordar os desafios que a redução do pH pode acarretar, especialmente em relação a manifestações patológicas, destacando-se a corrosão da armadura.

Os cimentos álcali-ativados atendem de maneira satisfatória a esses requisitos, uma vez que seu processo produtivo é conhecido por promover menores emissões. No entanto, ainda carecem de estudos relacionados à sua durabilidade, considerando as manifestações patológicas que frequentemente estão presentes nas edificações.

Sabe-se que os elementos moldados com cimentos álcali-ativados apresentam solução de poros com pH e força iônica mais elevados em comparação com o cimento Portland. Desta forma, é necessário compreender como essas propriedades distintas dos cimentos álcali-ativados influenciam na passivação da armadura, especialmente na formação, qualidade do filme de passivação formado.

Diante do atual volume de produção de concreto, o estímulo à carbonatação pode ser considerado vantajoso para a captura de CO_2 nas edificações. Entretanto, é importante destacar que a carbonatação reduz o pH, impactando significativamente a capacidade protetiva das barras de aço no concreto, uma vez que a formação e manutenção do filme de passivação dependem da alcalinidade.

A redução de emissões promovida pelos cimentos álcali-ativados e a captura de CO_2 nos concretos de cimento Portland têm implicações diretas na durabilidade. O pH da solução do poro influencia a formação e qualidade do filme de passivação, afetando a susceptibilidade à corrosão da armadura. Nesse contexto, destaca-se que

o aço resistente à corrosão se comporta de maneira distinta, viabilizando o sequestro de carbono e favorecendo a utilização de cimentos com baixa emissão de CO₂.

1.4.1 Hipóteses:

A pesquisa parte da hipótese de que cimentos álcali-ativados, com menor emissão de CO₂ e produzidos a partir de resíduos industriais, podem substituir o cimento Portland sem comprometer a resistência e a durabilidade. Considera-se também o potencial da carbonatação para capturar CO₂ no concreto.

Contudo, a redução do pH causada por esse processo pode prejudicar a passivação das armaduras, aumentando o risco de corrosão. A influência do pH na durabilidade torna-se, assim, um ponto-chave, tanto nos cimentos álcali-ativados quanto no concreto carbonatado. Por fim, o aço resistente à corrosão pode melhorar o desempenho nesses cenários, favorecendo a adoção de materiais mais sustentáveis.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A corrosão é o processo de deterioração de um metal, seja por ação química ou eletroquímica. A interação físico-química entre o metal e o meio no qual está inserido é destrutiva às suas propriedades metálicas. Além disso, ela é espontânea e constante, onde o metal perde resistência mecânica, elástica, ductilidade e compromete o desempenho e a durabilidade (CASCUDO, 1997; GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

A matéria-prima do aço é extraída da natureza na forma de minérios, que é a forma mais estável termodinamicamente. Para produzir um metal a partir do minério, no processo de metalurgia, é necessária a aplicação de energia térmica em grande quantidade. De forma simples, é possível explicar a corrosão como um processo de metalurgia na forma contrária, pois o metal sempre tende a voltar à sua forma energética mais estável. Além disso, o produto da corrosão tem composição idêntica ao minério encontrado na natureza (GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

2.1 CORROSÃO DE ARMADURAS EM MATRIZ CIMENTÍCIA

De modo geral, a ocorrência da corrosão de armadura de aço no concreto armado ocorre devido ao ingresso de algum agente agressivo, degradando a proteção oferecida pelo filme de passivação. Além disso, outro fator que pode levar à desestabilização do filme de passivação é a carbonatação, que ocorre devido ao ingresso do CO_2 , em que a frente de carbonatação reduz o pH do concreto e, por consequência, afeta o filme de passivação. Nessas duas situações, um fator preponderante que permite a migração do agente agressivo ou a frente de carbonatação é a porosidade da matriz. No concreto armado, devido ao grande número de pesquisas já feitas, conhece-se a estrutura do filme, o comportamento do filme de passivação sob ataque de agentes agressivos e a concentração necessária de agentes agressivos para romper o filme de passivação.

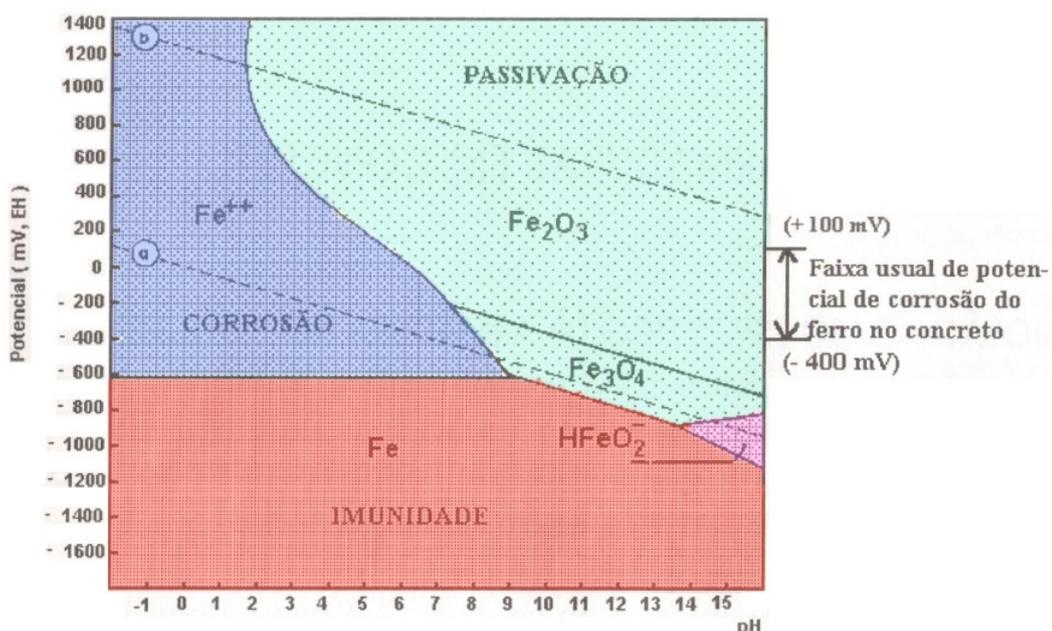
Por outro lado, quando novos materiais são introduzidos, deve-se buscar entender o comportamento da camada de proteção, seu efeito protetivo e a contribuição da matriz à proteção. Além do efeito da composição desse material na produção do filme de passivação, principalmente no que diz respeito à alcalinidade.

2.1.1 Cimento Portland

O concreto é um meio altamente alcalino devido ao hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nas primeiras idades do concreto, ao hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) nas idades avançadas. Outra característica do material é que na sua estrutura existem poros microscópicos que armazenam no seu interior soluções com os compostos alcalinos diluídos. Mesmo em estado endurecido, sempre existe a presença dessa solução em quantidade necessária para atuar como eletrólito. (HELENE, 1986; CASCU DO, 1997; BROOMFIELD, 2007).

O diagrama de Pourbaix (1966), apresentado na figura 1, mostra que o metal inserido no concreto pode estar em estado de corrosão, de passivação e de imunidade. Além disso, é possível saber o potencial e o pH de equilíbrio e os potenciais em que pode ocorrer corrosão. Quando o potencial está na região característica a imunidade, o pH não possui relevância, ou seja, a sua variação não irá provocar a corrosão. Na região da passivação é possível a formação do filme de passivação, desde que o pH esteja em uma faixa que permita esse fenômeno. Já na região de corrosão, não existe mais passivação e ocorrem condições termodinâmicas adequadas à corrosão (POUBAIX 1966; VERINK, 2011; POURSAE, 2016).

Figura 1 – Diagrama de Poubaix



Fonte: Cascudo (1997, p. 40).

Conforme demonstrado no diagrama de potencial versus pH para um sistema ferro/água com 25°C, nesse sistema com o pH de 12,5, valor comum nas nossas estruturas de concreto armado, e o potencial na faixa usual de +0,1 a -0,4 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, verifica-se que as reações no ferro produzem um filme de passivação. Em outros termos observam-se as condições de potencial e pH para enquadrar o sistema nos três estados citados anteriormente (POURSAE, 2016; GENTIL, 1982; CASCUDO, 1997).

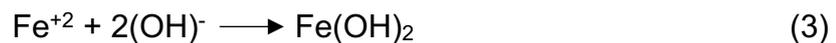
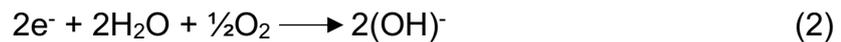
O filme de passivação é uma camada densa, impermeável e insolúvel. Além disso, impõe grande resistência ôhmica e possui capacidade de regeneração quando lhe são oferecidas as condições. Quando o metal está passivado, a corrosão é praticamente nula, ou seja, possui taxa de corrosão com valores baixíssimos, o que permite desprezá-los (BROOMFIELD, 2007).

O processo corrosivo possui duas fases: a fase de iniciação e a fase de propagação. A fase de iniciação ocorre desde o momento em que o aço é inserido no concreto até que o momento em que o filme de passivação é rompido. Já a fase de propagação ocorre desde a despassivação até o momento em que a estrutura perde as condições de serviço ou entra em colapso (TUUTTI, 1982; CASCUDO, 1997).

Na corrosão eletroquímica, são formadas pilhas eletroquímicas através das quais ocorre um fluxo de elétrons na superfície do aço. Essa diferença de potencial ($\Delta\phi$) leva à dissolução do ferro no ânodo, por meio das reações de oxidação que produzem cátions de ferro, fornecidos ao eletrólito. Nos sítios anódicos, os elétrons com origem no ânodo se deslocam à superfície metálica do aço. Nesta região ocorre perda de massa e, portanto, é efetivamente onde a corrosão acontece. Os elétrons se dirigem ao cátodo e são consumidos, causando a neutralização dos íons de hidrogênio ou a formação de íons carregados negativamente, os ânions de OH⁻ (hidroxila). O movimento de íons somente é possível quando há a presença de umidade, que é denominada de eletrólito. Além disso, o movimento de elétrons necessita de um condutor metálico, que é a própria barra de aço (CASCUDO, 1997; GENTIL, 1982; RAMANATHAN, 1988).

Na corrosão eletroquímica para um sistema de concreto armado, ocorrem as seguintes reações. Na equação 1, percebe-se que na reação anódica existem dois íons de ferro (Fe^{+2}) e dois elétrons, que deverão ser consumidos para manter o equilíbrio. Na equação 2, com a disponibilidade de água e oxigênio, os elétrons livres se combinam com esses elementos e originam a hidroxila, em uma reação catódica.

As hidroxilas combinadas com os íons de ferro reagem para formar o hidróxido de ferro (II), produto de corrosão. Essa reação é apresentada na equação 3 (HELENE, 1986; MEHTA; MONTEIRO, 2014; BROOMFIELD, 2007; PAGE, 2007; NEVILLE; BROOK, 2010).



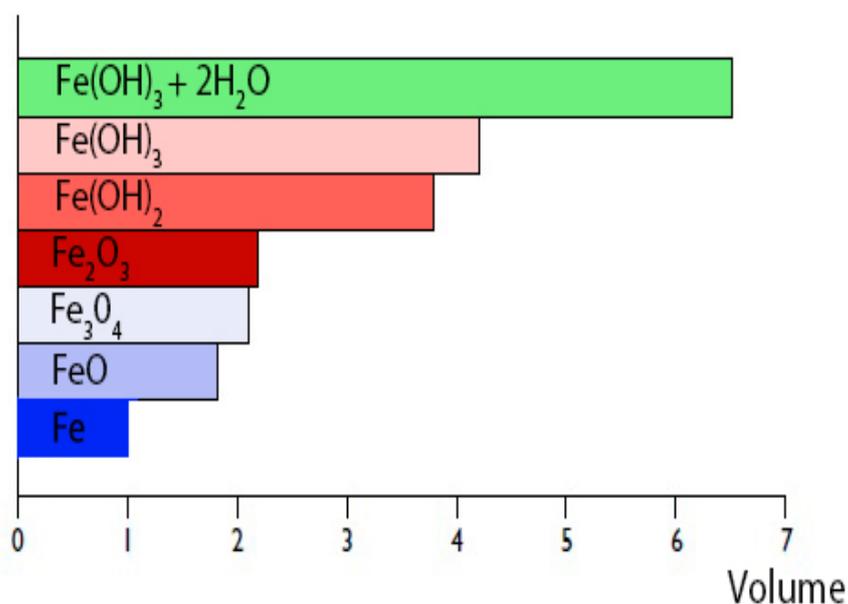
O oxigênio e a água são componentes fundamentais para a corrosão. O oxigênio é consumido nas reações, e a água é o meio que permite que a corrosão ocorra. A umidade ótima está relacionada com a quantidade adequada de eletrólito ao funcionamento da pila eletroquímica; para haver corrosão, o teor de umidade no interior do concreto deve estar entre 40% e 80% (NEVILLE; BROOKS, 2010; JONES, 1992).

Após o processo corrosivo instalado, ocorre a formação dos produtos de corrosão. Inicialmente, é formado $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que em ambientes sem ar, transforma-se em Fe_3O_4 . Esse composto possui coloração preta ou esverdeada. Já em contato com ar, transforma-se em hidróxido de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), com cor castanha-alaranjada. Essa reação é descrita na equação 5 (GENTIL, 1982; NEVILLE E BROOK, 2010).



Outro aspecto peculiar à corrosão no concreto armado está relacionado ao volume dos produtos de corrosão em relação ao aço indeformado. O óxido de ferro tem cerca do dobro do volume do aço indeformado. Porém, quando o produto de corrosão está hidratado, torna-se poroso e seu volume aumenta em torno de seis vezes. Com o aumento de volume, geram tensões de tração na interface entre concreto e o aço e, por consequência, aparecem fissuras, rachaduras, trincas e deslocamento. Uma vez perdido o cobrimento do concreto, há maior facilidade para a corrosão ocorrer, pois o aço não conta mais com nenhuma proteção física contrária à corrosão, e, conseqüentemente, o desempenho da estrutura está comprometido. A figura 2 mostra a variação do volume dos produtos de corrosão. (POUSAE, 2017; PAGE, 2007; BROOMFIELD, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2014; JONES, 1992).

Figura 2 – Variação de volume dos produtos de corrosão



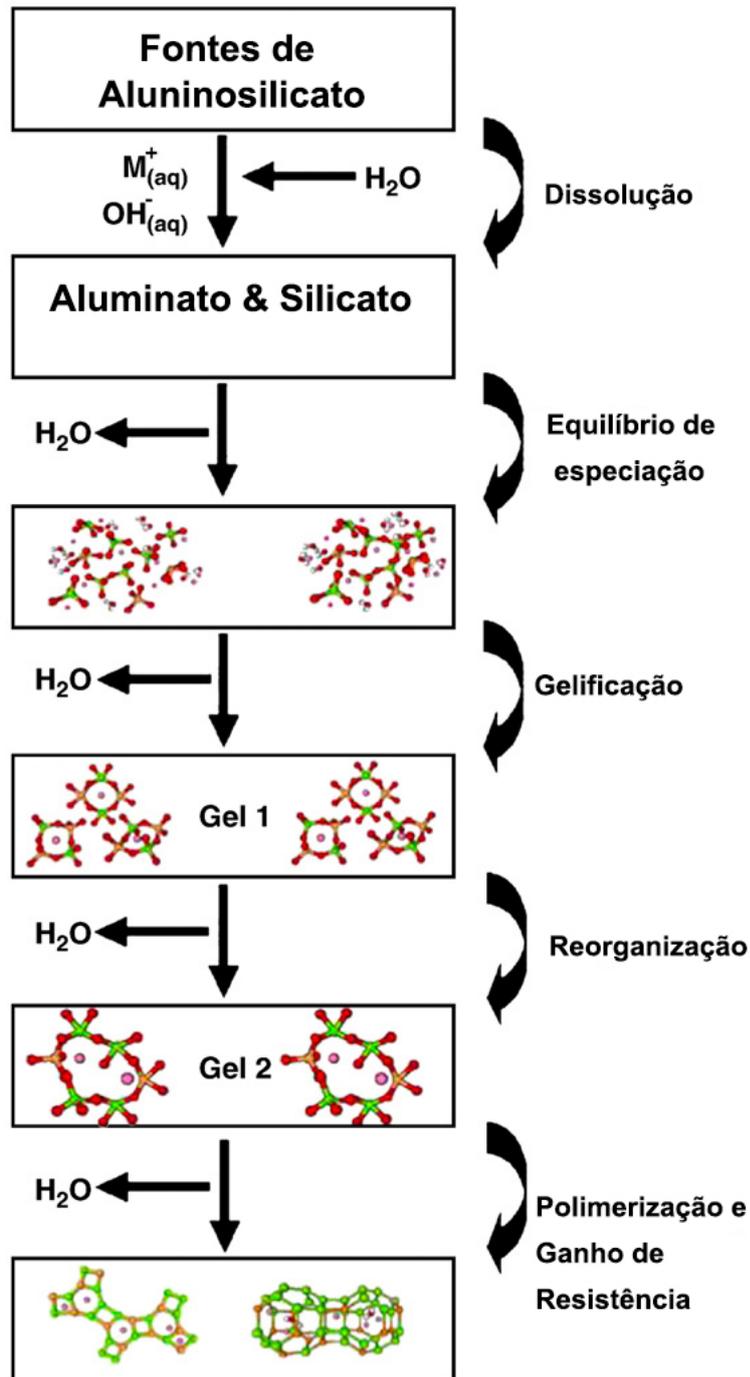
Fonte: Adaptado de Broomfield (2007).

2.1.2 Álcali-ativados

Os álcali-ativados são conhecidos por diversos termos, como cimentos álcali-ativados, geocimentos e concreto polimérico inorgânico, todos referindo-se a um material sintetizado por meio de um processo de mistura semelhante. Trata-se de um sistema alcalino complexo, no qual ocorrem reações de dissolução e precipitação em soluções aquosas. Esses materiais resultam de avanços no desenvolvimento de novos compostos, especialmente quanto à evolução dos componentes envolvidos nas reações de geopolimerização (DUXON *et al.*, 2007; DAVIDOVITS, 1991).

O termo álcali-ativados descreve as reações químicas de transformação do estado amorfo para o cristalino, de forma sintética, de aluminossilicatos. Em outros termos, trata-se dos produtos da reação de aluminossilicatos sólidos com soluções de silicatos ou hidróxidos de alta concentração, que produzem aluminossilicatos alcalinos sintéticos. A figura 3 apresenta, de maneira extremamente simplificada, o processo de geopolimerização (DAVIDOVITS, 1991; DUXON *et al.*, 2007).

Figura 3 – Modelo de concepção de álcali-ativados



Fonte: Adaptado de Li, Sun e Li (2010)

A geopolimerização depende da transformação de aluminossilicatos sólidos em sintéticos alcalinos, com partículas finas, presença de água e, às vezes, tratamento térmico. Em pH elevado, ocorre rápida dissolução do aluminossilicato amorfo, liberando aluminato e silicato, que formam uma solução complexa e reativa (DUXON *et al.*, 2007).

Os álcali-ativados tiveram origem a partir de materiais criados na indústria, para aplicações com necessidade de estruturas cristalinas ou não-cristalinas, que dependem da taxa de Si/Al. A partir disso, é possível se obter ligações cruzada de cadeias poliméricas tetraédricas, principalmente de AlO_4^{4-} (aluminossilicatos) e SiO_4^{4-} (silicatos), com ligações compartilhadas com todos os oxigênios. Além disso, é necessário a presença dos íons de Na^+ (sódio), K^+ (potássio), Li^+ (lítio), Ca^{2+} (cálcio), Ba^{2+} (bário), NH_4^+ (amônio), H_3O^+ (hidrônio) para balancear a carga negativa do cátion Al^{3+} (alumínio). Os produtos dessas reações são compostos com propriedades altamente ligantes e amorfos. Os cimentos álcali-ativados são materiais relativamente novos e necessitam de pesquisas relacionadas, principalmente, ao seu comportamento no processo de corrosão de armadura (ISAIA, 2017; BERNAL; PROVIS, 2014; DAVIDOVITS, 1991).

A durabilidade e, por consequência, a resistência à corrosão pode ser afetada pelas condições ambientais e por outros fatores aos quais a estrutura estiver submetida. Neste sentido, a microestrutura apresenta papel fundamental, principalmente em ambientes mais agressivos (WASIN; NGO; LAW, 2021).

A utilização de materiais que melhorem a microestrutura dos concretos geopoliméricos é essencial para reduzir a porosidade e aumentar a resistência à corrosão. Precursores com alto teor de cálcio favorecem a formação de géis C-A-S-H e N-A-S-H, que atuam como filler e absorvem íons cloreto, além de melhorar a resistência à carbonatação (PROVIS; BERNAL, 2014; LLOYD; PROVIS; DEVENTER, 2010). A cinza volante tem mostrado resultados positivos, principalmente após 28 dias de cura, ao formar microestruturas mais densas, reduzindo a porosidade e contribuindo para a durabilidade (WASIN; NGO; LAW, 2021). A dissolução de aluminossilicatos em pH elevado resulta em uma matriz mais resistente à corrosão, e a presença de cálcio é importante para manter a alcalinidade e proteger as armaduras contra a corrosão (FU *et al.*, 2021; GUNASEKARA *et al.*, 2019). Concretos à base de cinza volante apresentam mecanismos de carbonatação distintos dos do cimento Portland, com a formação de gel N-A-S-H, que ajuda a impedir a difusão do CO_2 (FU *et al.*, 2021). Os álcali-ativados podem ser classificados conforme o teor de cálcio: sem cálcio, com baixo teor ou com alto teor, dependendo do material precursor utilizado (FU *et al.*, 2021).

O cálcio reage com o alumínio, formando aluminato de cálcio hidratado, o que ocorre rapidamente durante a hidratação, também presente no cimento Portland. A forma e quantidade de cálcio influenciam diretamente as reações e o comportamento físico e mecânico dos álcali-ativados. O nível de silicato solúvel na solução ativadora afeta o pH e a razão Ca/Si, impactando as reações (LI; SUN; LI, 2010; YIP; LUKEY; PROVIS; VAN DENVENTER, 2008; DUXSON *et al.*, 2006). O cálcio também influencia o ganho de resistência mecânica, com teores mais elevados acelerando esse ganho e tornando a microestrutura mais densa, dificultando o ingresso de agentes agressivos (BUCHWARD; DOMBROSKI, 2005). Em teores baixos de cálcio, pode ocorrer separação das fases e coexistência metastável de silicato de cálcio hidratado e aluminossilicato de sódio hidratado, especialmente em pH baixo e alta razão SiO₂/Na₂O (LI; SUN; LI, 2010; PROVIS; DEVENTER, 2009; BUCHWARD; DOMBROSKI, 2005). O cálcio, principalmente na forma de Ca(OH)₂, pode levar à formação de silicato de cálcio hidratado ou géis N-A-S-H e C-(A)-S-H, especialmente em pH baixo, dificultando a dissolução de Ca(OH)₂ e facilitando a dissolução do C-S-H (LI; SUN; LI, 2010).

Nesse sentido, Monticelli *et al.* (2016) afirmam que matrizes com teores mais baixos de cálcio mostram-se mais suscetíveis à corrosão, quando comparadas às misturas formuladas com cimento Portland. Esse comportamento ocorre, principalmente, devido à maior porosidade, que confere à matriz menor resistência ao ingresso de agentes agressivos, especialmente íons cloreto.

Por outro lado, Santhia, Babu e Santhaman (2008) analisaram a durabilidade de álcali-ativados com cinza volante de baixo teor de cálcio e com SiO₂ e Al₂O₃ em proporção de 2,5, respectivamente. Foram examinadas a permeabilidade, a resistência a ataques químicos e o potencial de corrosão de amostras de concretos álcali-ativados, comparando-os aos concretos de cimento Portland. A permeabilidade dos concretos álcali-ativados mostrou-se inferior à dos concretos convencionais. Além disso, a permeabilidade foi menor nos espécimes com maior resistência à compressão. Contudo, embora as amostras de álcali-ativados apresentem potencial de corrosão inferior ao dos concretos convencionais, os valores indicam a provável ocorrência de corrosão.

Lloyd, Provis e Van Deventer (2010) correlacionam a presença de cálcio à menor porosidade, ao maior pH da solução dos poros e à manutenção do pH elevado. Devido à melhoria dessas propriedades, a presença de cálcio contribui para a

formação de elementos capazes de resistir à corrosão. Além disso, Nedeljković et al. (2016) e Li, Sun e Li (2010) afirmam que o cálcio favorece a formação de microestruturas mais densas, em razão da estrutura do gel C-A-S-H, que apresenta maior ordenamento em comparação à estrutura tridimensional do gel N-A-S-H.

Kupwade-Patil e Allouche (2013) e Badar *et al.* (2014) se posicionam contrariamente, afirmando que teores menores de cálcio propiciam maior grau de geopolimerização. Segundo esses autores, essa característica resulta em estruturas menos porosas, que dificultam o ingresso de agentes agressivos e melhoram o comportamento frente à corrosão.

A afirmativa anterior está em consonância com o que foi relatado por Ademiec, Benezet e Benhassaine (2007) e Fu *et al.* (2021), os quais observaram que o metacaulim gera matrizes mais resistentes e duráveis em comparação ao cimento Portland. De acordo com Li, Sun e Li (2010), o metacaulim não apresenta participação de cálcio.

Mundra, Bernal e Provis (2017) afirmam que a melhoria nas propriedades eletroquímicas de passivação está relacionada à presença de álcalis na solução dos poros. Ademais, a composição da solução passivadora exerce papel essencial na proteção da armadura no interior das matrizes geopoliméricas.

Em relação aos cloretos, os materiais álcali-ativados, diferentemente do que ocorre nas matrizes de cimento Portland, não se ligam aos aluminatos hidratados da matriz para formar o sal de Friedel. Além disso, o comportamento frente aos cloretos varia conforme a concentração de cálcio. Em teores mais baixos de cálcio, o gel N-A-S-H proporciona maior porosidade e maior área superficial, o que resulta em maior capacidade de absorção de cloretos. Já nos álcali-ativados com alto teor de cálcio, observa-se a presença do gel C-A-S-H, cuja porosidade e capacidade de absorção de cloretos são menores. A resistência mecânica é outro fator que contribui para a desaceleração da migração de cloretos (MUNDRA; BERNAL; PROVIS, 2017; MUNDRA *ET AL.*, 2017; TITTARELI *ET AL.*, 2018).

Tittareli *et al.* (2018) afirmam que, em espécimes com elevada resistência mecânica, a resistência à migração de cloretos também é maior. No entanto, para espécimes com a mesma classe de resistência, o tipo de material componente exerce influência. Em seus estudos, os autores observaram que amostras moldadas com metacaulim, embora apresentassem resistência mecânica semelhante, mostraram-se

mais suscetíveis ao ingresso de cloretos, devido à maior porosidade conferida por esse material à matriz.

Observa-se que a concentração de cloretos, em profundidade entre 10 mm e 20 mm, nas amostras à base de cinza volante, corresponde a cerca de 50% a 70% dos valores observados nas amostras com cimento Portland e metacaulim. Além disso, soluções dos poros altamente alcalinas e com elevada força iônica também dificultam o transporte de cloretos para o interior do elemento. A alcalinidade elevada pode estar relacionada à formação de um filme de passivação mais resistente, devido à maior presença de íons OH^- . Em outras palavras, uma solução mais alcalina exige uma maior razão Cl^-/OH^- para que ocorra a ruptura do filme de passivação (MUNDRA; BERNAL; PROVIS, 2017; TITTARELI *ET AL.*, 2018).

Além do cálcio, outros componentes também podem elevar a alcalinidade e, conseqüentemente, influenciar a formação do filme de passivação e o processo de corrosão. O NaOH e o KOH, utilizados como ativadores, aumentam a alcalinidade nos primeiros dias. Esse fenômeno pode gerar atraso na formação do filme de passivação, devido à redução da concentração de oxigênio nas fases iniciais da cura, já que o oxigênio é consumido em processos de corrosão. Ou seja, a elevada alcalinidade inicial impede a imediata formação do filme passivo, permitindo que o aço transite pelas regiões do diagrama de Pourbaix até atingir a condição de passivação (TITTARELI *ET AL.*, 2018).

Segundo Gunaskara *et al.* (2019), o processo de resistência dos materiais álcali-ativados baseados em cinza volante difere significativamente daquele observado em matrizes de cimento Portland. Durante a geopolimerização, o Al_2O_3 e o SiO_2 provenientes do precursor reagem com álcalis fortes, produzindo uma rede tridimensional complexa de gel polimérico de aluminossilicato. Assim, espera-se um grau de geopolimerização mais elevado, com maior formação de gel e presença acentuada de hidroxilas. Como resultado, a matriz torna-se menos porosa e oferece maior resistência à difusão de cloretos. Além disso, nos sistemas álcali-ativados com baixo teor de cálcio, a capacidade de absorção e ligação com íons cloreto depende do teor de CaO no precursor, uma vez que esse componente contribui para a formação do gel C-A-S-H, o qual consegue absorver fisicamente os íons cloreto e reduzir sua difusão.

De acordo com Tennakoon *et al.* (2016), materiais álcali-ativados com níveis significativos de escória geram como produtos de hidratação os gels C-S-H, C-A-S-H

e N-A-S-H. Com o aumento do teor de escória, os gels C-S-H e C-A-S-H tornam-se predominantes em relação ao N-A-S-H. Sabe-se que o C-A-S-H possui maior capacidade de retenção de íons cloreto quando comparado ao N-A-S-H. Por outro lado, misturas com menores quantidades de escória apresentam predominantemente N-A-S-H como produto de reação.

Nesse sentido, estudos realizados por meio de análises de difração de raios X (XRD) indicam que porções mais elevadas de escória — e, conseqüentemente, maiores teores de cálcio — promovem a formação de estruturas tridimensionais desordenadas, mais suscetíveis a ataques químicos. Contudo, como a microestrutura resultante é mais densa, a penetração de oxigênio é dificultada, o que proporciona maior proteção à armadura de aço.

Ao comparar a eficiência de retenção de cloretos entre escória e cinza volante, observa-se que as misturas contendo cinza volante absorvem cerca de 50% mais íons cloreto. Esse comportamento pode estar relacionado à densidade do concreto formado, que favorece a deposição de íons no interior dos poros. Essa maior densidade é atribuída à presença do gel C-A-S-H reticulado, que é consideravelmente mais denso do que o C-A-S-H semelhante à tobermorita — este último menos eficaz na obstrução da penetração de cloretos (TENNAKOON *et al.*, 2016).

Materiais álcali-ativados com baixo teor de cálcio apresentam potenciais que indicam baixo risco de corrosão, enquanto teores elevados de cálcio estão associados a maior probabilidade de corrosão. A cinza volante classe F, que possui baixo teor de cálcio, é mais adequada para aplicações com armaduras do ponto de vista da durabilidade, uma vez que o pH não carbonatado varia entre 11,5 e 12,5. Já cinzas da classe F com alto teor de cálcio apresentam maior risco de corrosão (BADAR *et al.*, 2014; KHAN; CASTEL, 2016).

No que diz respeito à resistência à corrosão, Amran *et al.* (2021) afirmam que o uso de escória contribui para a mitigação do processo corrosivo, em razão da menor condutividade térmica do material. Além disso, observam-se potenciais de corrosão mais baixos, menores taxas de corrosão, menor perda de massa e menor profundidade de carbonatação. No entanto, quando comparado ao concreto armado com cimento Portland, a taxa de carbonatação ainda é superior.

Em relação às reações durante o processo de carbonatação, Amran *et al.* (2021) afirmam que a carbonatação ocorre no gel C-A-S-H, resultando em um gel silicoso que contém alumínio, juntamente com a formação de CaCO_3 . A resistência à

carbonatação é favorecida pela formação de uma camada intermediária de C-A-S-H e pela existência de espaços que podem ser ocupados por íons potássio (K^+). Além disso, relatam que a profundidade de carbonatação diminui em função da presença de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ e $Ca(OH)_2$ em concretos de escória ativados por álcalis, sendo que o $Ca(OH)_2$ contribui significativamente para essa redução.

Pasupathy *et al.* (2016) atribuíram à presença de escória a melhora na resistência à carbonatação. Em materiais álcali-ativados contendo misturas de cinza volante e escória, as composições com maior proporção de escória apresentaram maior resistência ao ingresso de CO_2 . Os autores relacionam esse comportamento à absorção capilar das amostras, uma vez que a profundidade de carbonatação está associada à permeabilidade e à porosidade, as quais variam conforme a proporção entre cinza volante e escória.

O metacaulim apresenta uma queda acentuada do pH, comportamento atribuído à presença de hidroxilas na solução ativadora, que inicialmente elevam o pH. À medida que essas hidroxilas reagem, ocorre a redução do pH até que se atinja o equilíbrio. Além disso, a elevada porosidade e a alta mobilidade dos íons sódio (Na^+) podem favorecer o ingresso de substâncias agressivas (POUHET; CRY, 2016; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000).

No que se refere ao processo de carbonatação, Pouhet e Cry (2016) relatam que ele ocorre em duas fases distintas. A primeira fase, que dura aproximadamente duas semanas, caracteriza-se por uma carbonatação quase total nos poros, com formação de Na_2CO_3 e redução do pH para cerca de 12. A segunda fase inicia-se após 180 dias, quando ocorre o equilíbrio entre as fases de carbonato e bicarbonato, resultando na formação de bicarbonatos e na estabilização do pH em torno de 10,5.

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS

Conforme mencionado anteriormente, a composição do filme de passivação exerce papel fundamental na qualidade desse filme e na sua eficácia como barreira protetora contra a corrosão. No entanto, outro aspecto igualmente relevante diz respeito à composição química do aço, que influencia diretamente a formação e as propriedades desse filme passivador. Atualmente, o aço de baixo carbono é amplamente utilizado nas obras; contudo, o aço resistente à corrosão tem ganhado

espaço no mercado da construção civil. Neste contexto, analisa-se o papel da composição química na formação da microestrutura do aço, bem como sua influência nas características relacionadas à resistência à corrosão.

2.2.1 Aço baixo carbono

Nesta seção, será abordada a composição química e a microestrutura do aço. O aço de baixo carbono é amplamente utilizado na indústria, especialmente na construção civil, como armadura nas estruturas de concreto. As propriedades mecânicas desse metal dependem tanto de sua composição química quanto do arranjo microestrutural, sendo este último determinado pelos processos mecânicos e térmicos empregados durante a fabricação (CALLISTER, 2002; COLPAERT, 1974).

As barras de aço CA-50 são produzidas por meio do processo de laminação a quente, o qual resulta em um resfriamento lento e, conseqüentemente, na formação da ferrita e da perlita. A composição química desempenha um papel significativo na formação da microestrutura, conforme apresentado na Tabela 1, que descreve a composição química do aço CA-50 amplamente utilizado no Brasil (ARAUJO, 2010). A norma brasileira ABNT NBR 8965 (1985) estabelece limites para a quantidade de carbono, manganês, fósforo, enxofre e silício presentes no aço.

Tabela 1 – Tabela com os valores máximos para o aço CA-42S

Norma	Tipo de Aço	Nome Comercial	Carbono (C %)	Manganês (Mn %)	Silício (Si %)	Fósforo (P %)	Enxofre (S %)
ABNT NBR 8965:1985	CA-42-S	CA-50	0,35	1,5	0,5	0,05	0,05

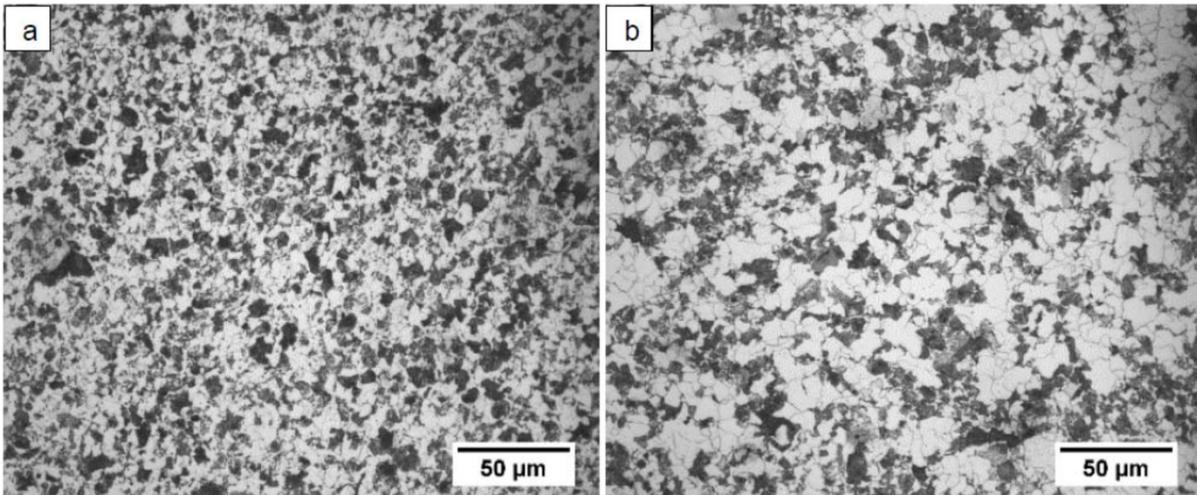
Fonte: Adaptado de (ABNT NBR 8965)

Após analisar a composição química do aço, é necessário observar as características da microestrutura formada pela mistura desses componentes. A Figura 4 apresenta a microestrutura da matriz do aço de baixo carbono, sendo que a Figura 4(a) mostra a visão da micrografia da microestrutura da borda, enquanto a Figura 4(b) mostra a visão do interior do vergalhão.

Nas imagens, é possível observar que nas áreas claras estão presentes as fases de ferrita, enquanto nas áreas escuras encontra-se a perlita. Além disso, nota-

se que a perlita se distribui ao redor da ferrita. Verifica-se, também, um refinamento dos grãos de perlita na amostra colhida na borda do vergalhão. Essa diferença nos grãos é atribuída ao resfriamento da amostra. A taxa de resfriamento diminui conforme aumenta a distância da extremidade. Com a diminuição da taxa de resfriamento, há mais tempo disponível para a difusão de carbono, o que permite a formação de maiores porções de perlita, que ainda podem estar misturadas com martensita, bainita e até mesmo ferrita. Além disso, o volume desses componentes depende da quantidade de carbono (FEITOSA et al., 2016; LEI LI; D.Y. LI, 2013; CALLISTER, 2002).

Figura 4 – Microestrutura do aço baixo carbono: (a) borda e (b) interior



Fonte: Adaptado de Feitosa *et al.* (2016), Lei Li; D.Y. Li (2013), Callister (2002)

Para entender a microestrutura do aço, é necessário compreender a participação de seus componentes. Primeiramente, uma fase é definida como uma porção homogênea de um sistema que possui características físicas e químicas uniformes. Nesse contexto, nas ligas metálicas, a microestrutura é caracterizada pelo número de fases e depende dos elementos presentes, da concentração desses elementos e do tratamento térmico aplicado. O tratamento térmico, por sua vez, envolve a temperatura, o tempo de aquecimento, a temperatura de tratamento e a taxa de resfriamento (CALLISTER, 2002).

A parcela mais escura da microestrutura é identificada como perlita, que consiste em duas camadas alternadas ou lamelares de ferrita (ferro α) e cementita (Fe_3C). O nome "perlita" é atribuído à sua forma, que lembra a madrepérola. As

reações dessas estruturas ocorrem a partir de nucleação e crescimento, sendo sua formação dependente do tempo e da temperatura, controlados pela capacidade de difusão dos átomos relevantes. Em outras palavras, a formação desses componentes ocorre pela decomposição, através da difusão, da austenita em ferrita e carboneto de ferro na composição eutetoide, quando a temperatura atinge 723 °C. A perlita existe como grãos, também chamados de colônias, sendo que, dentro dessas colônias, as camadas são orientadas na mesma direção. As camadas claras e grossas representam a fase de ferrita, enquanto a fase de cementita aparece como lamelas finas e escuras. Assim, a perlita não é considerada uma fase, mas sim uma mistura bifásica com formas de tiras. Em termos de resistência, a perlita apresenta as seguintes propriedades mecânicas: é macia e dúctil na ferrita, dura e frágil na cementita, e contribui significativamente para a resistência do aço, preenchendo os espaços interlamelares (LEI LI; D.Y. LI, 2013; LYON, 2010; ZHANG; PAN; LIN, 2009; BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006; CALLISTER, 2002).

As regiões claras da microestrutura são identificadas como ferrita, que também está presente na composição da perlita. O ferro puro, quando aquecido, apresenta alterações em sua estrutura cristalina antes de se fundir. A ferrita α (ferro α) é a forma mais estável, pois sua estrutura cristalina cúbica centrada em corpo (CCC) é encontrada à temperatura ambiente. Quando aquecido a 912 °C, o ferro sofre transformação polimórfica para a austenita, que possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). A austenita CFC permanece estável até a temperatura de 1394 °C, onde ocorre a reversão para uma fase com estrutura CCC, denominada ferrita γ . A ferrita γ se funde quando a temperatura atinge 1538 °C. O que diferencia a ferrita γ da ferrita α é a faixa de temperatura em que cada uma existe, pois a ferrita γ é estável apenas em temperaturas elevadas. Assim, pode-se considerar os dois elementos como virtualmente idênticos (CALLISTER, 2002).

A cementita, que faz parte da mistura da perlita, se forma quando o limite de solubilidade do carbono na ferrita α é excedido à temperatura abaixo de 727 °C. A cementita é um elemento metaestável, ou seja, à temperatura ambiente permanece indefinidamente como um composto. Quando aquecida por longos períodos, ela gradualmente se transforma em ferro α e carbono (CALLISTER, 2002). Em termos de resistência à corrosão, sabe-se que a microestrutura (estrutura-fase) tem influência direta nesse processo. Observa-se que o contorno dos grãos de ferrita e os grãos de perlita têm maior tendência a corroer em comparação com a matriz. Nesse sentido, a

fase lamelar da perlita no aço de baixo carbono afeta negativamente a resistência à corrosão, pois os limites da perlita e da ferrita são menos nobres do que a matriz. Assim, a dissolução ocorre preferencialmente na ferrita e nos contornos do grão da perlita (ZHANG, PAN, LIN, 2009; REFORMATSKAYA et al., 2004; REFORMATSKAYA; FREIMAN, 2001).

O filme de passivação formado no aço de baixo carbono possui duas camadas. A camada interna é formada por Fe_3O_4 e está situada na interface com o metal. Já a camada externa, localizada na interface com o eletrólito, é formada por $\gamma-Fe_2O_3$ (MANCIO et al., 2009; LIU et al., 2016). Além disso, na camada interna, há uma abundante presença de óxidos de Fe^{2+} , que são considerados mais resistentes e são responsáveis pela proteção fornecida à barra. As características do filme de passivação já foram abordadas e aprofundadas no item 2.3.

2.2.2 Aço resistente à corrosão

Os aços resistentes à corrosão, como o ChromX fabricado pela MMFX Technologies, estão sendo progressivamente introduzidos no mercado, destacando-se principalmente pela sua alta resistência à corrosão. Embora muitas bibliografias apresentem composições variadas, com diferentes concentrações de cromo que afetam a microestrutura, esta pesquisa focará no aço ChromX. A composição química desse material, apresentada na tabela 2, revela que o cromo é o principal responsável pelas modificações microestruturais, melhorando suas propriedades e garantindo a manutenção da passivação mesmo em pH próximos a 8 (MANCIO, 2008; KREIN, 2020).

Tabela 2 – Tabela com os valores máximos para o aço ChrômX

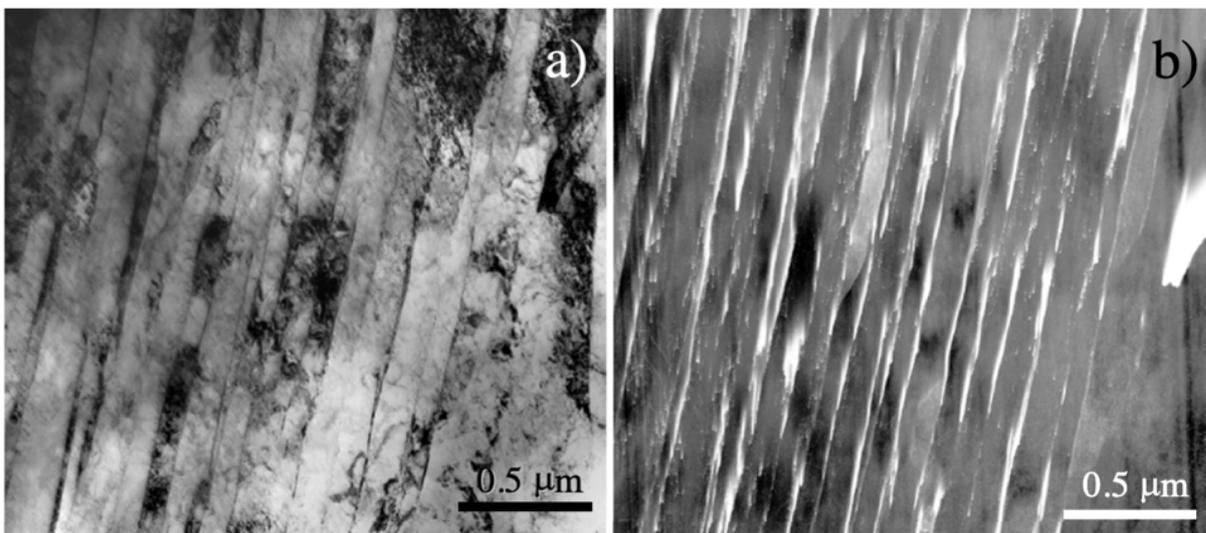
Norma	Tipo de Aço	Nome Comercial	Carbono (C %)	Manganês (Mn %)	Silício (Si %)	Fósforo (P %)	Enxofre (S %)	Cromo (Cr %)
ASTM A 1035	CL	ChrômX 2000	0,3	1,5	0,5	0,035	0,045	2,0 – 3,9
	CM	ChrômX 4000	0,2	1,5	0,5	0,035	0,045	4,0 – 7,9
	CS	ChrômX 9000	0,15	1,5	0,5	0,035	0,045	8,0 – 10,9

Fonte: Adaptado de ASTM A 1035 (2015)

A figura 5 apresenta imagem da microestrutura do aço resistente à corrosão ChromX fabricado pela MMFX Technologies. É possível observar filetes calores e

longitudinais, na figura 10 (a), que representam a martensita. Já na figura 5 (b) a parte mais escura mostra a austenita. (KUSINSKI; THOMAS, 2003).

Figura 5 – Imagem de Micrografias eletrônicas de transmissão do aço resistente à corrosão ChromX



Fonte: Kusinski, Thomas (2015).

A *MMFX Steel Corporation* produziu o aço ChromX 9000 com 9% de cromo e participações menores de Mo e Ni, além de uma baixa presença de carbono. A microestrutura formada, como vista na Figura 5, apresenta tiras de martensita endurecida com austenita que não reagiu entre as camadas, formando um pacote de martensita em tiras e austenita entre elas. Além disso, está livre de carbonetos, que são catódicos em relação à matriz. Nesse sentido, a presença da martensita ligada à austenita confere dureza entre as camadas, sendo que a martensita é abundante e confere dureza, enquanto a austenita confere ductilidade. O carbono causa o endurecimento linear, mas apenas se a martensita for formada. A formação dessas ligas depende de uma temperatura acima de 320°C, o que permite a formação de multicamadas de austenita/martensita. Outro aspecto que caracteriza essas ligas é a necessidade de resfriamento rápido para evitar a formação de produtos não martensíticos. Essa estrutura de camadas múltiplas não contém precipitações, portanto há poucos pontos que permitam a corrosão microgalvânica, o que contribui para a melhoria da resistência à corrosão, principalmente em regiões com alta

incidência de salinidade (ZHIYOING AI *et al.*, 2018; AKHOONDAN; SAGÜÉS, 2011; KUSINSKI; THOMAS, 2003).

Além disso, ao analisar a microestrutura de aços genéricos com diferentes percentuais de cromo, percebe-se que eles apresentam a formação típica de aços de baixo carbono, que inclui a presença de ferrita e perlita (cementita + ferrita). Devido à baixa solubilidade do cromo na ferrita, a maioria dos átomos está distribuída na perlita, na forma de cementita. Assim, a cementita pode dificultar o crescimento dos grãos de ferrita no processo de solidificação. Dessa forma, com a presença de menor teor de carbono, há menos cementita e mais ferrita. Além disso, os átomos de cromo estão mais presentes nos grãos de ferrita, devido à sua alta solubilidade nesse composto (SONG DON *et al.*, 2017).

A presença do cromo, que altera a conformação da microestrutura, também torna o aço mais resistente à corrosão. Foi reportado por Akhoodan e Sagüés (2011) e por Trejo e Pillai (2004) que o aço ChromX tem resistência à corrosão entre 4 e 5 vezes maior que o aço baixo carbono convencional.

Essa elevada resistência à corrosão é obtida através de alterações no filme de passivação, principalmente em sua composição. Componentes que são menos protetores e muito presentes no aço convencional são substituídos pelos elementos derivados do cromo. Embora a morfologia do filme seja semelhante, pois contém duas camadas, percebe-se que, além do ferro, há presença de cromo na composição, cujos principais óxidos são: FeO, Fe₃O₂, FeOOH (Fe(OH)₃), Cr₂O₃ e CrOOH (Cr(OH)₃). Assim, a camada interna, ou seja, a região localizada na interface entre o metal, tem alta concentração de óxidos de cromo. Já a camada mais próxima à interface com o eletrólito é rica em óxidos de ferro. Desta forma, a camada interna é composta pelo Cr(OH)₃ e a externa Fe₃O₂, γ -Fe₂O₃ e α -FeOOH (ZHANG *et al.*, 2020; MANCIO *et al.*, 2009).

Análises quantitativas indicam que na superfície do filme de passivação (camada externa, junto à interface com o eletrólito), a presença de ferro representa cerca de 30%. Porém, à medida que essa análise penetra no interior do filme, essa participação diminui. Essa característica é intrínseca do cromo, que possui migração lenta. Dessa forma, quantidades significativas de cromo estão localizadas próximas à barra. Outra característica desses filmes está relacionada com a baixa quantidade de oxigênio presente em seu interior. Relata-se que a concentração sobre a superfície

da barra é a metade do valor encontrado na superfície do filme (LIU *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2015; FAICHUKAB; RAMAMURTHY; LAUAB, 2011).

Análises realizadas por Mancio *et al.* (2009) indicaram que o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é fundamental para o aumento da resistência à corrosão e é o elemento mais presente no filme de passivação formado nesses aços. Estudos foram conduzidos com amostras de aço produzido pela *MMFX Steel Corporation*, utilizando o aço ChromX 9000 com 9% de cromo, e concluíram que a presença desse elemento é benéfica para a melhoria da capacidade protetiva do filme de passivação.

Ao avaliar o filme de passivação formado em meio alcalino, por meio de curvas de polarização, percebe-se que o filme apresenta características típicas de passivação. Observa-se que o potencial de corrosão (E_{corr}) move-se em sentido positivo e a densidade de corrente (i_{corr}) diminui à medida que o tempo de exposição à alcalinidade aumenta. Esses valores característicos indicam que a taxa de corrosão é menor. Da mesma forma, os ensaios de XPS indicam que o filme de passivação criado em meio alcalino se torna estável após sete dias de contato com o meio alcalino. Os ensaios também ratificam a importância do cromo para uma alta proteção contra corrosão, pois deduz-se que ele suprime a oxidação do Fe^{2+} e do Fe^{3+} . Nesse sentido, a presença do Cr^{3+} traz ao filme a propriedade de autorreparo e estabilidade. (ZHANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2016).

A presença de Cr_2O_3 e $\text{CrOOH}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ no filme de passivação é percebida nas amostras de aço com adições baixas, em torno de 3% a 5%. O cromo melhora a resistência à corrosão do aço ao suprimir a oxidação de Fe^{+2} em Fe^{+3} . Portanto, uma maior presença de cromo proporciona maior estabilidade e capacidade de regeneração do filme de passivação. Em adições maiores, percebe-se a presença de bainita granular com ferrita. Além disso, o Cr_2O_3 é predominante no filme de passivação, tornando-o mais protetivo. Em outros termos, a presença de cromo altera a composição do filme e aumenta a resistência à corrosão. (LIU *et al.*, 2016; ZHIYONG *et al.*, 2016)

Outro aspecto importante em relação à capacidade protetiva do filme de passivação em ligas contendo carbono diz respeito ao seu comportamento diante da redução do pH do ambiente. De maneira geral, nota-se que a presença de óxidos de cromo aumenta à medida que o pH diminui. Esse fato não é observado nos óxidos de ferro, que mantêm uma concentração constante durante essa transição. Dessa forma, ocorre um enriquecimento gradativo do filme de passivação. Essa capacidade é

atribuída à boa estabilidade do cromo em pHs baixos e à facilidade de dissolução do ferro nesses pHs (ZHIYONG *et al.*, 2018; VAF AEIANA *et al.*, 2016; POURBAIX, 1963).

Zhiyong *et al.* (2018) observaram que o E_{corr} no período anódico é mais baixo, o que indica menor tendência de corrosão. Da mesma forma, o i_{corr} mostrou que, apesar da redução da alcalinidade, houve redução da dissolução anódica. Isso ocorre porque, em pHs mais baixos, a dissolução do metal é mais rápida, aumentando a presença de cátions na solução. Em outros termos, essa redução de pH faz com que o excesso de cátions na solução se deposite sobre a barra de aço. Como a estabilidade termodinâmica dos óxidos e hidróxidos está diretamente ligada à concentração de OH^- no eletrólito, em pHs mais baixos, os óxidos e hidróxidos de ferro têm sua precipitação dificultada, pois os íons de OH^- estão diluídos. A menor quantidade de OH^- promove uma supersaturação de cátions metálicos livres, que são necessários para a solidificação na solução. Embora o pH mais baixo promova a dissolução excessiva do Fe^{2+} , é improvável que o ferro forme uma camada sobre a barra, devido à sua alta solubilidade. Nesse sentido, ocorre redução da concentração de ferro. Para a dissolução de ferro metálico, o cromo metálico também dissolve e isso faz com que mais cromo seja precipitado devido à sua boa estabilidade.

2.3 SOLUÇÃO DOS POROS

O concreto é uma mistura heterogênea oriunda do processo de hidratação de ligantes e agregados, que passa do estado plástico para o estado sólido. Porém, em sua microestrutura, existem poros ligados entre si, repletos de solução alcalina, denominada solução dos poros. Essa solução tem papel fundamental na formação do filme de passivação do aço, que compõe o sistema do concreto armado (GHODS *et al.*; 2008; BROOMFIELD, 2007).

Como o concreto, os álcali-ativados também são materiais heterogêneos. Porém, são oriundos de reações químicas entre aluminossilicatos e hidróxidos alcalinos ou soluções de silicato. O aluminossilicato, que é referido como precursor, advém de fontes como cinza volante, escórias e metacaulim. Já as soluções de silicato ou hidróxidos alcalinos são soluções solúveis, denominadas como ativadores. Esses materiais são responsáveis por fornecer metais alcalinos, aumentar o pH e acelerar a dissolução das fontes de aluminossilicatos. Embora a estrutura do material seja

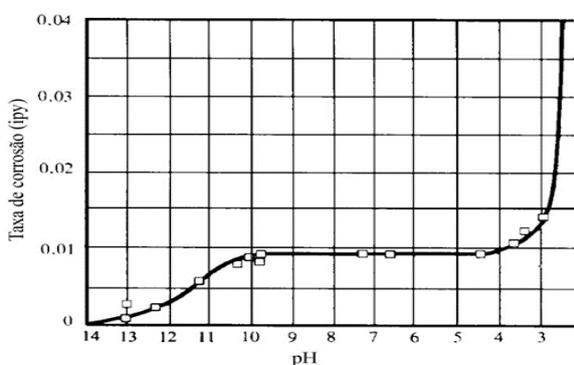
parecida com a do concreto, possuindo uma rede de poros com pH elevado em seu interior, os materiais que compõem os álcali-ativados são diferentes e, por consequência, as características das soluções dos poros também são diferentes. Portanto, o produto dessas reações gera, no interior dos poros, soluções com pH e força iônica elevados (BERNAL; PROVIS, 2014; PACHECO-TORGAL *et al.*, 2014; BERNAL; JUMENEZ; PALOMO, 2011; DAVIDOVIS, 1991).

2.3.1 Comportamento da solução dos poros no concreto em relação à carbonatação

A composição química do cimento, os materiais cimentícios suplementares adicionados ao cimento, a relação água/ligante e o grau de hidratação têm influência na formação do filme de passivação, principalmente na sua composição química. Os fatores listados, que interferem na composição e no pH da solução do poro, também têm influência sobre o início e a velocidade de propagação da corrosão (WANG *et al.* 2017; SCOTT E ALEXANDER, 2016; BYFORS *et al.* 1986).

Além da composição da solução, como visto no item 2.3, o pH é um fator determinante na formação do filme de passivação e, por consequência, na ocorrência ou não da corrosão. A figura 6 apresenta o gráfico com a variação do pH relacionada à taxa de corrosão para o aço BAIXO CARBONO.

Figura 6 – Influência do pH na taxa de corrosão



Fonte: Gentil (1996, p. 104).

Observa-se que, na faixa de pH de 4 a 10, a variação do pH não tem influência sobre a taxa de corrosão, apenas sobre a disponibilidade de oxigênio. Já em pH acima

de 10, a taxa de corrosão é menor devido à formação da camada passivadora, que depende da presença de álcalis e oxigênio (LIU *et al.*, 2016; GENTIL, 1996).

A carbonatação é responsável pela diminuição do pH do concreto. É uma reação físico-química provocada pelos gases encontrados em ambientes urbanos, oriundos da queima de combustíveis fósseis. Esses gases reagem com o Ca(OH)_2 , KOH (hidróxido de potássio) e NaOH (hidróxido de sódio), que são os principais componentes alcalinos do concreto, e reduzem o pH, despassivando a armadura (RIBEIRO *et. al.*, 2014; BROOMFIELD, 2007; HUNKELER, 2005; HELENE, 1986).

A carbonatação tem as seguintes etapas: (PAPADAKIS, 1991 *apud* KULAKOWSKI, 2002; MONTEMOR *et. al.*, 2002).

- Dissolução do hidróxido de cálcio;



- Ingresso do gás carbônico no poro e sua dissolução em solução aquosa;



- Gás carbônico dissolvido reage com hidróxido de cálcio dissolvido, ou com os outros elementos carbonatáveis;



Como é conhecido, a carbonatação promove a precipitação do CaCO_3 , o que reduz o pH para uma faixa próxima de 9. O aço utilizado na construção civil geralmente tem o seu filme de passivação rompido em um pH próximo de 11,5. À medida que a frente de carbonatação avança e atinge a superfície da armadura, ocorre a despassivação da mesma (CASCUDO; CARASEK, 2011)

A adição de materiais cimentícios suplementares no cimento também afeta a concentração de hidroxilas na solução dos poros. Ocorre a redução de acordo com o percentual de material a ser adicionado. Substituições parciais de cimento por 7% de sílica ativa podem representar concentrações de hidroxila cinco vezes menores em comparação ao cimento sem substituição (KULAKOWSKI *et al.*, 2009); SCOTT; ALEXANDE, 2016).

A tabela 3 exibe uma compilação de dados feita a partir da concentração de sódio, potássio e cálcio na solução dos poros, em amostras de cimento puro e com a adição de cinzas volantes e sílica ativa.

Tabela 3 – Composição das soluções dos poros com a adição de materiais cimentícios suplementares

Autor	adição (%)		Composição (mg/l)				pH
	Cinza volante	Sílica ativa	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	
Cherif <i>et al.</i> (2017)	30%		1173,97	4591,90	72,85	2818,94	12,83
			984,55	4657,48	81,50	2775,98	12,60
		10%	226,32	413,54	488,60	507,38	12,33
Plusquellec <i>et al.</i> (2017)	30,3%		6069,36	14896,34	56,11	741,31	13,87
			3287,57	8171,48	60,12	389,05	13,59
ScoTt & Alexander(2016)	30%		8449,00	2057,00	40,00	4676,93	13,44
			4195,00	1073,00	24,00	3316,37	13,29
		7%	788,00	202,00	506,00	1020,42	12,78
Ortolan (2015)	75%		1844,03	7889,98	522,22	7398,05	13,64
			449,91	5460,04	1012,37	2806,16	13,22
		10%	363,93	2219,98	569,91	714,29	12,62

Fonte: Adaptad de Ortolan (2015), Scott e Alexander (2016), Plusquellec *et al.* (2017) e Cherif *et al.* (2017).

Percebe-se na tabela que a concentração de sódio, potássio e hidroxilas é reduzida quando é adicionada sílica ativa e cinza volante à mistura. Já o cálcio tem um comportamento oposto, e sua concentração aumenta devido à utilização dessas adições.

2.3.2 Solução dos poros nos concretos geopoliméricos

Lloyd, Provis e Van Deventer (2010) realizaram um amplo estudo para analisar a composição da solução dos poros de álcali-ativados. Nesse estudo foram utilizados quatro tipos de precursores: duas amostras de cinza volante de classe F (GFA e RAFA), uma amostra de cinza volante classe C (HFA) e uma amostra de escória de alto-forno (GGBS). Na tabela 4, que apresenta a composição química dos precursores, observa-se que, nas amostras de GFA, RAFA e HFA, o SiO₂ e o Al₂O₃ representam 73%, 78% e 65% dos elementos presentes na composição, enquanto a amostra de GGBS possui 51% de SiO₂ e Al₂O₃, mas a presença de CaO atinge 40% da massa. A solução ativadora é composta por silicato de sódio e hidróxido de sódio em água deionizada, com concentração de 7% da massa do precursor. As misturas foram realizadas em seis proporções: 100% do material das amostras de GFA, PAFA,

HFA e GGBS, combinação na proporção de 75% de GFA e 25% de GGBS e combinação de 50% de GFA e GGBS.

Tabela 4 – Composição dos precursores

Autores	Precursor	Componentes (%)												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	LOI
Lloyd, Provis, Van Deventer (2010)	GFA	45,46	27,84	5,60	1,35	11,21	0,28	0,47	0,21	0,53	1,36	-	0,19	2,71
	PAFA	48,16	30,10	4,74	2,11	3,82	3,23	1,55	0,09	1,04	1,59	0,05	0,05	0,78
	HFA	47,49	18,10	19,11	2,06	6,32	1,05	0,40	1,01	0,44	0,91	0,03	0,03	0,62
Gruskvnjak <i>et al.</i> (2006)	GGBS	32,88	13,18	40,05	6,02	0,32	0,26	0,32	3,50	-	0,66	0,03	0,40	1,19
	Escória	34,80	10,70	42,50	7,70	0,92	0,09	0,38	2,40	-	-	-	-	-0,34
Palacios <i>et al.</i> (2021)	Escória de alto fomo	38,70	11,20	38,50	8,60	1,10	0,60	0,40	1,00	0,10	0,40	-	0,30	-1,00
Sun, Vallpracht (2020)	FA+Ativador	53,70	18,36	4,11	1,60	-	7,19	1,92	-	-	-	-	-	-
	MK+Ativador	60,75	25,06	0,10	0,12	-	9,59	0,48	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de Gruskvnjak *et al.* (2006), Lloyd, Provis, Van Deventer (2010), Sun, Vallpracht (2020) e Palacios *et al.* (2021)

Os espécimes foram moldados por Lloyd, Provis e Van Deventer (2010), conforme as proporções descritas acima. Posteriormente, as soluções dos poros foram extraídas e apresentam alta concentração de cátions metálicos, principalmente Na⁺ e K⁺. A tabela 5 apresenta as concentrações desses elementos para cada amostra. A concentração é alta, ultrapassando 500 mM e, em alguns casos, chegando a 1M. Para se ter uma ideia, em matrizes de cimento Portland podem chegar a 300 mM.

Tabela 5 – Concentração na solução dos poros

Autores	Precursor	Idade	Componentes (mmol/l)													pH	
			Na	K	Li	Ca	Al	Si	P	S _{total}	Mg	Fe	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NaOH		Ca(OH) ₂
	GFA	-	612,00	2,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PAFA	-	782,00	15,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HFA	-	1567,00	14,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lloyd, Provis, Van Deventer (2010)	25%CCGS/ 75%GFA	-	711,00	10,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	50%CCGS/ 50%GFA	-	973,00	10,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	GGBS	-	3617,00	77,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gruskvnjak et al. (2006)	AAS - 1 dia	1500,00	29,00	1,40	0,25	7,00	11,00	0,06	410,00	-	-	-	-	-	-	-	13,70
	AAS - 7 dias	1300,00	38,00	2,20	0,35	4,80	8,50	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	13,60
	AAS - 28 dias	1400,00	45,00	1,20	0,36	4,30	9,60	0,03	550,00	-	-	-	-	-	-	-	13,70
	AAS - 180 dias	1300,00	48,00	1,20	0,47	3,20	5,90	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	13,70
	15 minutos	2779,00	-	-	47,77	17,20	2173,00	-	-	16,37	0,46	-	-	-	-	-	13,10
	30 minutos	2198,00	-	-	69,91	27,75	2187,00	-	-	23,00	0,49	-	-	-	-	-	13,20
Palacios et al. (2021)	Escória	1673,00	-	-	24,85	22,97	1567,00	-	-	9,16	0,11	-	-	-	-	-	13,20
	Escória de alto forno	1567,00	-	-	6,58	18,25	1356,00	-	-	3,01	0,01	-	-	-	-	-	13,30
	120 minutos	1919,00	-	-	3,17	16,43	1076,00	-	-	2,44	0,01	-	-	-	-	-	13,30
	180 minutos	1499,00	-	-	3,83	12,74	911,00	-	-	1,13	0,03	-	-	-	-	-	13,30
	240 minutos	1169,00	-	-	1,17	9,32	563,00	-	-	0,38	0,01	-	-	-	-	-	13,30
	300 minutos	1544,00	-	-	0,70	7,90	512,00	-	-	0,21	-	-	-	-	-	-	13,30
Sun, Vallpracht (2020)	FAG	-	152,60	3,80	-	0,70	7,30	30,50	-	-	-	1,90	4,00	-	-	-	13,7
	MKG	-	126,90	2,50	-	0,40	10,40	21,10	-	-	-	0,90	3,00	-	-	-	13,4
Fan, Zhong e Zhang (2022)	NaOH 0,032	-	-	-	-	-	-	-	Solução simulada NaOH	-	-	-	-	-	-	32	-
	NaOH 0,1	-	-	-	-	-	-	-	Solução simulada NaOH	-	-	-	-	-	-	100	-
	NaOH 01	-	-	-	-	-	-	-	Solução simulada NaOH	-	-	-	-	-	-	1000	-
	Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	-	Solução simulada saturada de Ca(OH) ₂	-	-	-	-	-	-	74,093 g/mol	-

Fonte: Adaptado de Gruskvnjak *et al.* (2006), Lloyd, Provis, Van Deventer (2010), Sun, Vallpracht (2020), Palacios *et al.* (2021) e Fan, Zhong, Zhang (2022)

Os valores contidos na tabela 5 mostram que a presença de elementos alcalinos na composição do material tem um efeito significativo na concentração alcalina da solução dos poros. A concentração de cálcio nos ligantes segue a ordem: GFA~PAFA<HFA<GGBS. Esses álcalis presentes nos materiais interferem diretamente na presença alcalina das soluções dos poros. Assim, há uma tendência de que o cálcio seja incorporado ao gel, em vez dos cátions monovalentes, já que a concentração de cálcio é inferior a 1 mM. Esse comportamento do cálcio está correlacionado ao teor de alumínio, uma vez que o alumínio tetraédrico é capaz de incorporar cátions metálicos no gel. Conseqüentemente, quando a concentração de alumínio nos materiais é menor, espera-se que a concentração de álcalis na solução dos poros aumente (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2010; GRUSKOVNJAK *et al.*, 2006; DUXSON *et al.*, 2005).

Ainda analisando a tabela 5, observa-se que houve maior incorporação de K na solução dos poros em detrimento do Na. Além disso, a diminuição da concentração de álcalis na solução dos poros está relacionada com a diluição, ou seja, com a quantidade de álcalis presente na solução de ativação. A quantidade de sílica dissolvida na solução de ativação afeta significativamente a quantidade de álcalis restantes na solução dos poros. Isso ocorre porque a sílica dissolvida na solução

ativadora aumenta a formação de aglutinante, evitando a precipitação de espécies dissolvidas na superfície das partículas (LLOYD; PROVIS; VAN DEVENTER, 2010).

Nesse sentido, Gruskvnjak *et al.* (2006) já haviam estudado a composição da solução dos poros, bem como a influência da composição dos materiais nas soluções de álcali-ativados baseados em escória. A tabela 4 mostra a composição dos materiais utilizados nesse estudo. Os autores extraíram e analisaram a composição das soluções de acordo com o envelhecimento das amostras.

Na tabela 4, percebe-se que a concentração obedece à ordem $\text{CaO} < \text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO}$. A concentração desses compostos é predominante sobre os demais e irá nortear as características da solução do poro. A tabela 3 apresenta a composição química da solução dos poros, cuja coleta e análise foram feitas em várias idades.

Conforme Gruskvnjak *et al.* (2006), os valores apresentados na tabela 5 mostram que o pH permaneceu alto, assim como a concentração de Na e S. Por outro lado, K, Al, Si e Ca apresentaram baixa concentração na solução. A composição da solução dos poros se altera com o passar do tempo. A dissolução do ativador inicialmente deixa a concentração de Na e Si elevadas, porém conforme a precipitação do C-S-H essa concentração diminui. Essa afirmação é corroborada por Puertas *et al.* (2004). Segundo os autores, escória ativada com metassilicato de Na apresenta alta concentração de Na e Si na solução dos poros, principalmente nas primeiras idades da mistura, e que reduzem drasticamente após 24 horas, com a precipitação do C-S-H

Gruskvnjak *et al.* (2006) também observaram um comportamento contrário ao decréscimo do Na: o K apresentou acréscimo com o passar do tempo. Esse fenômeno ocorre devido à sua lenta dissolução. Além disso, o K é fracionado entre a solução dos poros e a reação para formar o C-S-H. A concentração de Al e Ca permanece constante, pois esses elementos estão em equilíbrio.

A presença de sulfetos na escória também é percebida na solução dos poros. Esses sulfetos oxidam parcialmente para sulfitos (SO_3^{2-}) e sulfatos (SO_4^{2-}). O sulfato também está presente devido à dissolução da anidrita na escória. A oxidação dos sulfatos é complexa, pois vários produtos intermediários são formados, cujos principais, em meio alcalino, são tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), sulfito e sulfato. Nas soluções estudadas, havia presença de sulfeto, sulfito e sulfato (Gruskvnjak *et al.*, 2006).

Palacios *et al.* (2021) utilizaram escória cuja composição química está apresentada na tabela 2 e solução ativadora de silicato de sódio. As soluções foram

extraídas e a composição das primeiras 5 horas é apresentada na tabela 5. Percebe-se que o valor do pH permaneceu constante, variando entre 13,1 e 13,3. Porém, a concentração de Al, Ca e Mg aumentou nos primeiros 30 minutos devido à dissolução da escória. Após esse período inicial, houve uma queda significativa na presença desses elementos químicos. Além disso, Na e Si também apresentaram redução na concentração na solução dos poros. Depois de 5 horas, as concentrações de Al, Ca e Mg estavam 71%, 98% e 99% menores, respectivamente, em comparação com os 30 minutos iniciais. Outra alteração interessante diz respeito à variação das concentrações de Al tetraédrico, que não foi detectado aos 15 minutos, atingiu a concentração máxima aos 37 minutos, teve queda na concentração até os 90 minutos e posteriormente permaneceu constante.

Essa variação na concentração dos elementos nas idades iniciais, que foi observada por Palacios *et al.* (2021), pode ser explicada pela mudança no equilíbrio entre a dissolução da escória e a precipitação dos produtos de hidratação. No processo de reação, ocorre a supersaturação da solução e a precipitação dos produtos das reações. Tem-se como principais produtos de reação a formação do gel de aluminossilicato e do C-A-S-H. Portanto, esses produtos estão de acordo com os estágios da reação da escória, coexistência e má formação de N-A-S-H e C-N-A-S-H. Esses produtos formam-se a partir das reações do Na⁺ e do silicato com íons de Ca²⁺ e aluminatos. Além disso, a remoção dos íons de Mg e silicato pode estar ligada à precipitação de M-S-H.

Sun e Vallpracht (2020) estudaram a composição da solução dos poros de álcali-ativados moldados a partir de cinza volante e metacaulim. A Tabela 2 apresenta a composição dos materiais e a tabela 5 apresenta a composição da solução que foi extraída dos poros. Percebe-se que os sistemas produzidos com cinza volante apresentam pH mais elevado em relação aos sistemas com metacaulim.

Sabe-se que a variação do pH é afetada pelas propriedades físico-químicas dos precursores, pela dosagem do ativador alcalino e pelo grau de reação do álcali-ativado. Nesse sentido, o grau de reação está relacionado ao pH, ou seja, em determinado material pode-se utilizar maior quantidade de ativador e mesmo assim a solução do poro apresentar pH menor. Esse fato é explicado pelo grau de reação da mistura ser menor e existir muito material alcalino que não reagiu. Outro aspecto importante, que será abordado mais adiante, diz respeito à força iônica da solução dos poros. Nesse sentido, a força iônica pode estar atrelada à condutividade elétrica

dos exemplares. Assim, os exemplares de cinza volante apresentam maior condutividade, o que permite deduzir que a solução dos poros moldados com esses materiais possui maior concentração de íons, devido aos fatores já apresentados (SUN; VOLLPRACHT, 2020; KOSSON *et al.*, 2014; GELLA, 2007).

Como mencionado no item que aborda o filme de passivação, a solução dos poros tem relação direta com as propriedades do filme de passivação. Nesse sentido, Fan, Zhong e Zhang (2022) estudaram o efeito das soluções simuladas sobre as propriedades do filme de passivação. A composição das soluções é apresentada na tabela 3.

Nos ensaios conduzidos por Fan, Zhong e Zhang (2022), os autores perceberam que a quantidade de espécimes passivantes, ou seja, óxidos e hidróxidos, aumenta devido ao acréscimo de OH^- . Além disso, entre as soluções que contêm a mesma quantidade de OH^- , ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{NaOH} - 0,032\text{M}$), a solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é mais protetiva, pois forma mais espécimes passivantes. Ensaio de XPS foram realizados para medir a espessura do filme de passivação, onde $\text{NaOH} - 0,032\text{M}$ forma um filme de passivação com espessura de 16 nm; $\text{NaOH} - 0,1\text{M}$ forma um filme de passivação com espessura de 20 nm; $\text{NaOH} - 1\text{M}$ forma um filme de passivação com espessura de 24 nm; e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ forma um filme de passivação com espessura de 20 nm. Novamente, a concentração de OH^- está atrelada à espessura, já que as soluções com maior concentração de OH^- apresentaram maior espessura do filme de passivação. Ensaio de XPS também foram feitos para verificar a composição do filme de passivação. Nesse sentido, foi observado que os filmes de passivação possuem duas camadas em todas as soluções; cuja camada externa é formada, em sua maioria, por Fe_2O_3 e FeOOH e a camada interna, em sua maioria, por Fe_3O_4 .

2.3.3 Força iônica

O eletrólito é uma solução que depende da carga química dos elementos constituintes do concreto. Nela existem íons com cargas simples ou múltiplas, e sua concentração determinará a propriedade denominada força iônica. Em soluções com força iônica baixa, iguais ou menores a 0,1 M/L, o eletrólito não é dependente do tipo de íon, mas apenas da força. Já em concentrações mais altas, ocorre o efeito de blindagem, em que os íons de determinada carga atraem e ficam envoltos por íons de

carga oposta. Esse fenômeno deixa os íons negativos menos negativos e os positivos menos positivos (ATKINS; PAULA, 2012; SKOOG *et al.*, 2006).

A força iônica de um eletrólito forte é semelhante à concentração molar quando composta de íons de carga simples. Já quando formado por íons de carga múltipla, a força é maior do que a concentração molar. Estudos têm mostrado que o efeito da adição de um eletrólito, no que diz respeito ao equilíbrio da solução, independe da sua natureza química, mas é dependente da força iônica. (SKOOG *et al.*, 2006).

A força iônica das soluções dos poros é obtida por meio de cálculos que consideram a concentração de íons dissolvidos na solução. Além disso, a concentração dos íons depende muito do tipo de adição ao cimento e da profundidade de análise. A força iônica também é um parâmetro muito sensível à variação do pH e à condutividade da solução dos poros, que, por sua vez, são bastante afetados pela concentração de hidroxilas. Nesse sentido, exemplares que possuem adições minerais em sua composição apresentam força iônica menor do que os exemplares sem essa adição (CASCUDO *et al.*, 2021).

Skoog *et al.* (2006) calculam a força iônica através da equação 9, destaca-se que a propriedade é adimensional:

$$\boxed{\text{Força Iônica: } \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 + \dots)} \quad (9)$$

Em que:

[A], [B], [C], ... representam as concentrações molares dos íons A, B, C;

Z_A , Z_B , Z_C , ... representam as cargas.

Na equação 9, a força iônica é calculada a partir do somatório da concentração molar de todos os elementos, multiplicado pelo quadrado da carga de cada elemento, dividido por dois. É necessário considerar todos os componentes da solução para calcular a força iônica de uma determinada solução.

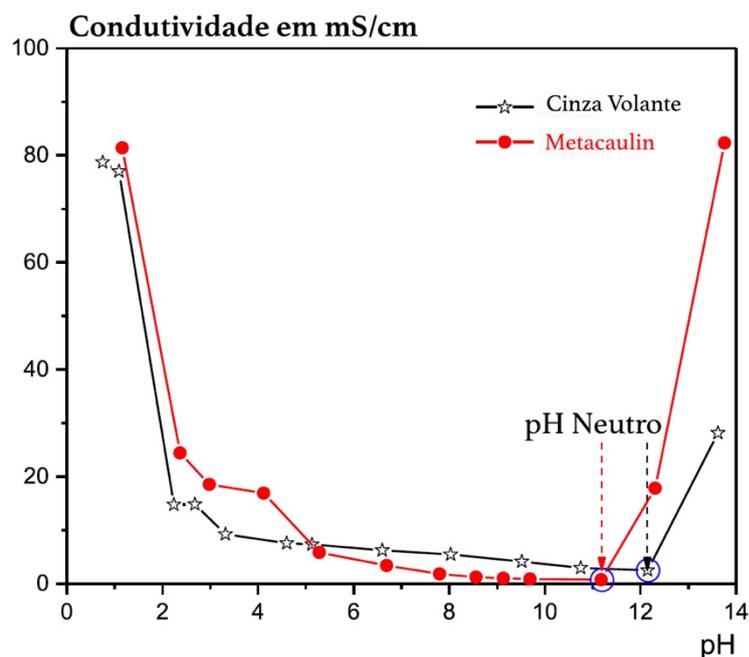
A força iônica é uma propriedade muito importante para o filme de passivação e para o comportamento da corrosão em concreto armado. O filme de aços BAIXO CARBONO depende do pH, que, por sua vez, depende do valor da força iônica (MANCIO, 2008).

Nos estudos focados nas soluções dos poros de álcali-ativados, sugere-se que a força iônica está relacionada com a condutividade elétrica. Além disso, a força iônica

influencia a dissolução de sólidos e a solubilidade da fase aquosa. Nesse sentido, os álcali-ativados com alta solubilidade afetam a força iônica, e as alterações na força iônica afetam a solubilidade através da mudança na atividade química. Outra alteração relacionada pode ser a precipitação de uma fase constituinte devido à dissolução de fases que possuem íons em comum (SUN *et al.*, 2022; SUN; VALLPRACHT; VAN DER SLOOT, 2019; KOSSON; VAN DER SLOOT; GARRABRANTS, 2014; BERNAL *et al.*, 2011).

Sun, Vallpracht e Van der Sloot (2019) associaram a variação do pH e a condutividade elétrica em soluções derivadas de álcali-ativados à base de cinza volante e metacaulim. A Figura 7 mostra a variação da condutividade elétrica e do pH.

Figura 7 – Condutividade elétrica Cinza Volante e Metacaulim

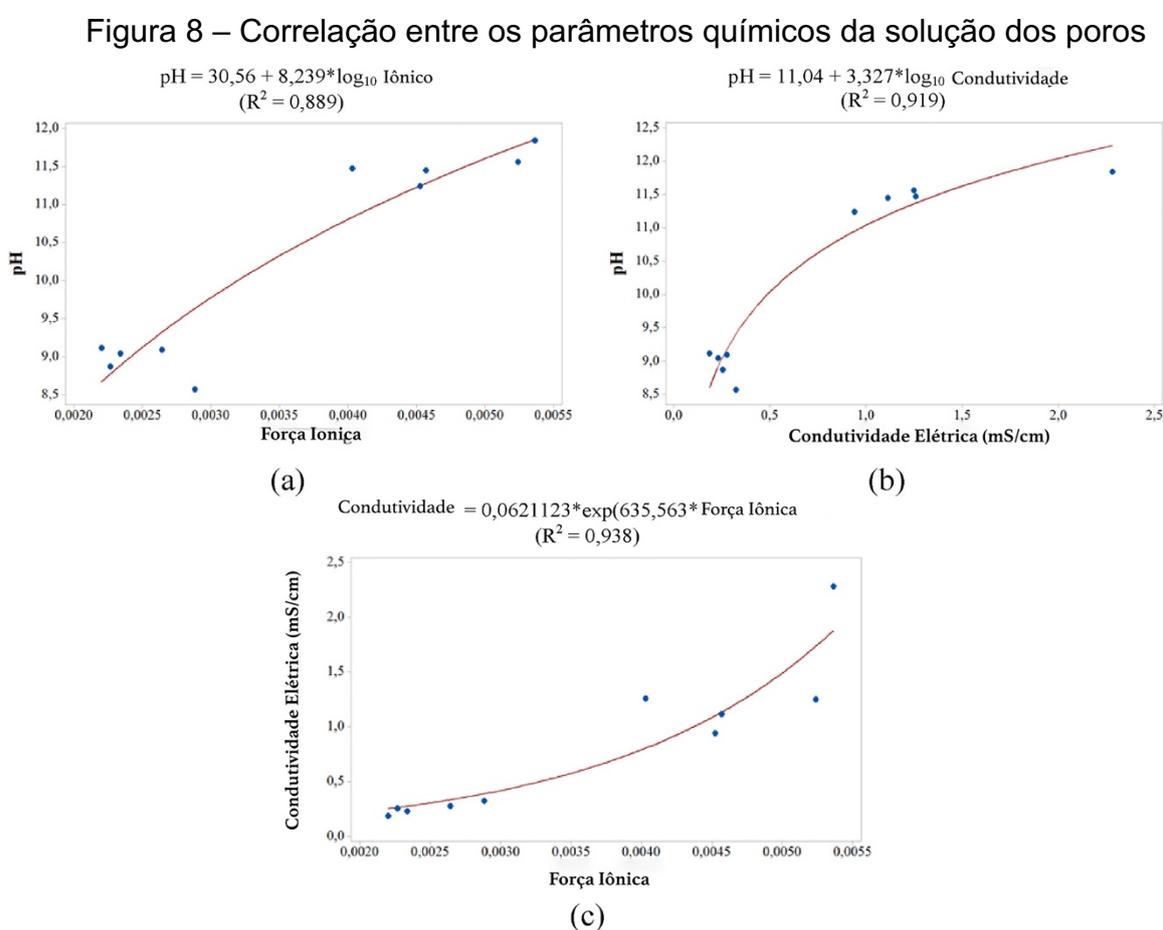


Fonte: Adaptado de Sun, Vallpracht, Van der Sloot (2019).

Considerando a afirmação de que a força iônica está relacionada à condutividade elétrica, observa-se que o metacaulim apresenta uma força iônica mais alta que a cinza volante entre os pHs 12 e 14. Além disso, percebe-se que a curva do gráfico é íngreme, ou seja, pequenas alterações no pH podem provocar mudanças significativas na condutividade elétrica e, por consequência, na força iônica. Nesse sentido, a dissolução e a precipitação dos elementos químicos afetam o pH, a

condutividade elétrica e, por consequência, a força iônica. Portanto, a composição do material também é responsável por determinar o comportamento da força iônica da solução dos poros (SUN *et al.*, 2022; SUN; VAN DER SLOOT, 2019; VALLPRACHT; VAN DER SLOOT, 2019;).

A figura 8 apresenta a correlação não linear entre as variáveis químicas da solução dos poros. Na figura 8(a) e 8(b), que exibem gráficos com o modelo que correlaciona o pH ao logaritmo inverso da força iônica e da condutividade, respectivamente. Já a 8(c) apresenta correlação exponencial da força iônica e da condutividade.



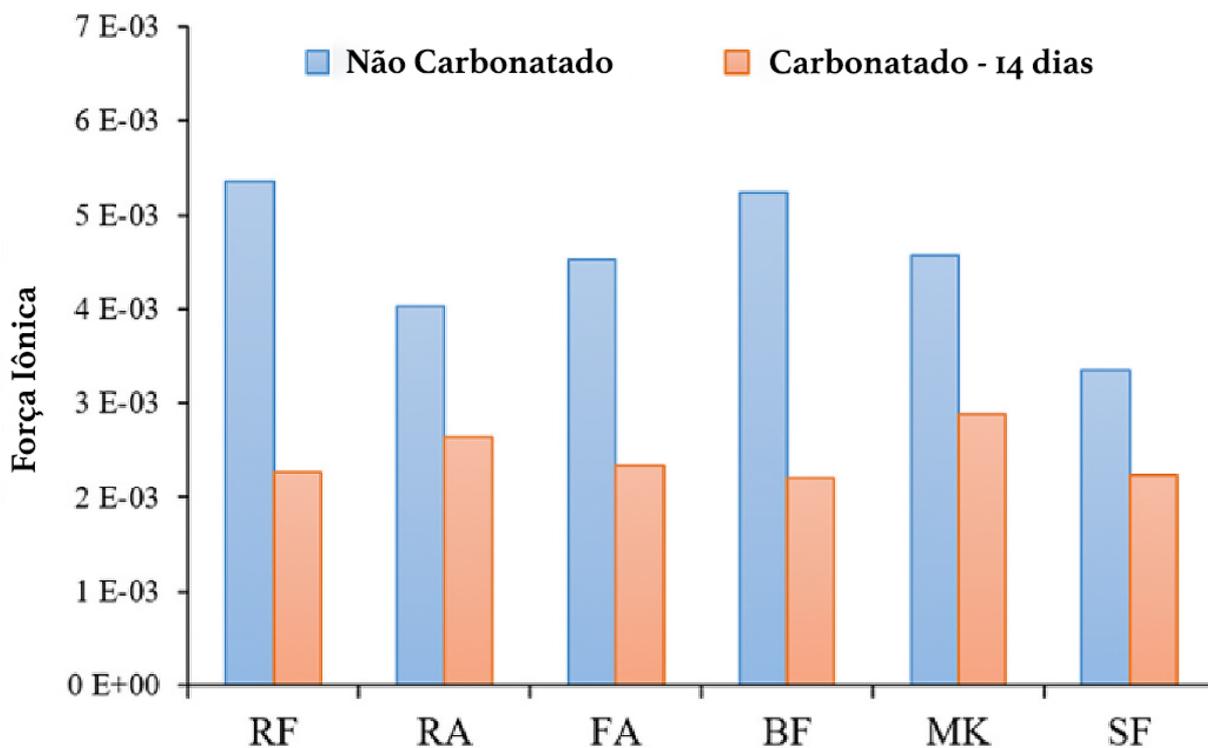
Fonte: Adaptado de Cascudo *et al.* (2021)

Nas figuras 8(a) e 8(b), observa-se que a concentração de OH^- diminui em decorrência da carbonatação. Em outros termos, quando o pH diminui devido à carbonatação, consequentemente a força iônica também diminui. Esse fato também se repete na relação entre pH e condutividade elétrica. Já na 8(c) apresenta um

modelo exponencial, onde o comportamento evidencia um impacto significativo da força iônica na condutividade das soluções dos poros (CASCUDO *et al.*, 2021).

Já a figura 9 apresenta o gráfico da força iônica para matrizes de cimento Portland de acordo com o tipo de adições minerais. Além do concreto de referência (RF), foram analisados diversos tipos de adições, como cinza de casca de arroz (RA), cinza volante (FA), escória (BF), metacaulim (MK) e sílica ativa (SF).

Figura 9 – Variação Força Iônica para amostras carbonatadas e não carbonatadas com diversas adições minerais



Fonte: Adaptado de Cascudo *et al.* (2021)

Observa-se que a amostra não carbonatada do concreto referência apresenta a maior força iônica, com valor semelhante ao da escória. Além disso, as amostras de metacaulim e cinza volante também possuem valores semelhantes, seguidas pela cinza de casca de arroz e sílica ativa. Após a carbonatação, a diferença entre os valores é ainda menor entre o concreto referência e os diversos tipos de adições minerais. A força iônica é um parâmetro que expressa a maior concentração de íons dissolvidos na solução dos poros do concreto. Isso significa que ocorre maior

ionização da solução dos poros, interferindo na condutividade e difusão na solução dos poros (CASCUDO *et al.*, 2021).

2.4 CARACTERÍSTICAS DO FILME DE PASSIVAÇÃO

Os metais ou ligas, em um determinado ambiente, não corroem devido à formação de camadas protetoras. As camadas ou filmes de passivação são as principais responsáveis por conferir às ligas a resistência contra a corrosão. A passivação é uma condição em que, a partir de um filme de superfície de óxido hidratado fino e protetor, atua como uma barreira à reação de dissolução anódica. Forma-se a partir de uma reação eletroquímica rápida em que os produtos de corrosão gerados se agrupam na superfície do aço. (PAGE, 2007; JONES, 1992).

2.4.1 Filme de passivação em matriz de cimento Portland

Para facilitar o estudo da corrosão, vêm sendo adotadas soluções simuladas que imitam a composição e o pH das soluções dos poros. Isso ocorre porque o ambiente alcalino proporcionado pela solução dos poros é propício à formação do filme de passivação (MOREIRA, 2017). O aço inserido em soluções dos poros simulados leva poucos dias para formar um filme estável capaz de inibir a corrosão. A rapidez é interessante nessa situação, uma vez que os metais inseridos no concreto podem levar até alguns anos para formar uma camada passivadora plenamente estabilizada (POURSAEE; HANSSON, 2007).

Muitos pesquisadores adotam o conceito de que o filme é uma estrutura perfeita composta por duas camadas: a interna formada por Fe_3O_4 ; a externa formada por $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, que é altamente defeituosa e condutiva. Além disso, o filme de passivação pode conter elementos oriundos das ligas metálicas, que são responsáveis por melhorar suas propriedades (GUNAY *et al.*, 2013; GHODS *et al.*, 2012; JONES, 1992; POURBAIX, 1966).

Por outro lado, Gunay *et al.* (2012) observaram que o aço baixo carbono, em contato com soluções dos poros simuladas, forma um filme de passivação com três camadas. A camada interna do filme é composta por Fe_2O_3 , que é instável na

presença de cloretos. A composição da camada externa se assemelha, principalmente, a Fe_3O_4 . Além dessas duas camadas, há uma camada de transição também composta principalmente de Fe_3O_4 .

Alhozaimy, Hussain e Al-Negheimish (2015) dizem que a qualidade do filme de passivação depende da disponibilidade de oxigênio. Em outros termos, em situações em que o oxigênio se faz presente, o filme apresentará qualidade superior em comparação a situações de baixa disponibilidade de oxigênio. A boa qualidade da camada passivadora representará um filme que suporta por mais tempo a ação de agentes agressivos e, conseqüentemente, quando o filme é quebrado, a taxa de corrosão é menor.

De acordo com Gunay *et al.* (2012), a estrutura atômica do filme de passivação pode variar de acordo com o meio ao qual está inserido. Mancio (2008) alterou o pH da solução simulada através da variação da concentração dos reagentes. Observou-se que espessura do filme acompanhou a redução do pH e alterou a composição do filme. Em pH mais elevado, com valor de 13,85, o filme era composto pelo $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na camada interior e Fe_2O_3 ; já em pH de 12 a camada interna continua com o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e a camada exterior passa a ser composta por FeOOH . Segundo o autor, embora mais fino, essa mudança provoca a melhora na qualidade protetiva do filme de passivação.

O pH mais baixo provoca a dissolução dos íons de Fe^{+2} e não estimula a sua formação, devido à alta solubilidade desses íons, e, conseqüentemente, a sua presença diminui. Após a dissolução de ferro no aço resistente à corrosão, o cromo inicia sua dissolução e, devido a sua estabilidade, seus óxidos precipitam. Esse fenômeno de precipitação do cromo na superfície do metal é responsável por aumentar a espessura do filme de passivação. (ZHIYONG *et al.*; 2017; RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 1985).

O cromo quando misturado ao ferro e ao níquel forma filmes de passivação finos e muito resistentes. A característica resistente dos filmes com presença de cromo está relacionada aos óxidos, que possuem potenciais mais baixos. (JONES, 1992).

O aço contendo cromo em contato com soluções dos poros simulada, saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, forma filmes, primeiramente, compostos por óxidos de cromo e ferro. À medida que o teor de cromo das ligas aumenta, percebe-se a presença dos óxidos de cromo. Nesses filmes os óxidos de ferro compõem a camada externa e os óxidos de cromo estão na camada interna. Além disso, os filmes que contêm a presença de cromo têm a espessura inferior em comparação aos outros aços. A

bibliografia aponta que a espessura varia entre 4 e 6 nm (LIU *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2016; WILLIAMSON; ISGOR, 2016).

O filme de passivação do aço resistente à corrosão é formado, em sua maioria, por óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) e, em menores quantidades, são encontradas cromo e hidróxidos de cromo ($\text{CrOOH}/\text{Cr}(\text{OH})_3$). O pH desempenha papel importante no processo de formação e composição química do filme: em pH mais altos, próximo a 13, o filme é composto por duas camadas, a mais externa composta por óxido e hidróxido de ferro e a parte interna próxima à barra é rica em cromo. À medida que o pH diminui, os óxidos de ferro e cromo se decompõem e o filme passa a ser rico em hidróxidos. (LIU *et al.*, 2016; ZHIYONG *et al.*, 2016; MANCIO *et al.*, 2008;).

Em ligas onde o cromo possui participação inferior a 12%, seus elétrons desincorporados são preenchidos pelos de ferro e, devido a isso, não estão passivados ao ar. Em adições superiores a 12%, as ligas são passivadas ao ar, devido aos elétrons desincorporados que estão disponíveis para promover adsorção. Durante a formação do filme, supõe-se que os cátions metálicos migram para o filme, oriundos do metal, assim como os prótons da solução (JONES, 1992).

Ao comparar o filme de passivação do aço BAIXO CARBONO e ao aço RESISTENTE À CORROSÃO, observa-se que o aço RESISTENTE À CORROSÃO se mantém passivado em pH próximo a 10, devido a presença de óxidos de cromo. Observou-se, também, uma melhora na qualidade do filme, principalmente, em pHs mais baixos, entre 10 e 12 (ZHIYONG *et al.*, 2016; MANCIO *et al.*, 2009; MANCIO, 2008).

Maurice e Marcus (2012) analisaram o filme de passivação de cobre e de níquel em nanoescala e perceberam que nos filmes existe a presença de óxidos cristalinos ordenados em forma de grãos. A área entre os grãos é mais frágil, sendo um ponto de início para uma eventual ruptura do filme.

2.4.2 Filme de passivação em álcali-ativados

Conforme se sabe, soluções simuladas baseadas em matrizes de cimento Portland formam filmes de passivação com duas camadas. Porém, composições diferentes de soluções simuladas de álcali-ativados também geram filmes de passivação, com organizações distintas, sobre a superfície do aço de baixo carbono.

Esse comportamento pode ser diferente nos álcali-ativados, dependendo do tipo de material que dá origem ao álcali-ativado (CHEN *et al.*, 2020).

De acordo com Mundra *et al.* (2017), soluções simuladas baseadas em álcali-ativados com baixo teor de cálcio e cinza volante produzem filmes de passivação com dupla camada. A camada interna é densa e rica em Fe (II), enquanto a camada externa é menos densa e rica em Fe (III).

Chen *et al.* (2020) apresentam na figura 10 o esquema de formação e composição do filme de passivação em aços de baixo carbono. O estudo foi desenvolvido em soluções simuladas baseadas em cinza volante, com amostras de aço baixo carbono que tiveram a superfície polida.

Figura 10 – Camadas do filme de passivação em álcali-ativados



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2020)

Conforme apresentado na figura 10, sobre o filme de passivação existe um gel com estrutura compacta. Ele se forma devido à presença de alumínio (Al) nas soluções simuladas, e estimula a formação do Al-O-Fe. Além disso, o silicato de sódio (Na₂SiO₃) leva à formação de um gel de silicato na superfície do aço. Esse gel formado é semelhante ao zeólito. Posteriormente, são formados produtos amorfos, cujo requisito à formação são baixas relações Al/Si. (CHEN *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2007).

De acordo com Chen *et al.* (2020), é relatado que a zeólita é um ótimo ligante de cloretos, o que traz proteção ao filme de passivação. Além disso, os silicatos adsorvidos na superfície do aço agem como barreira para interromper a corrosão. O filme de passivação em si possui duas camadas, porém, devido ao pH elevado, a

camada externa é formada predominantemente por FeOOH e a camada interna é rica em FeO. Além disso, a taxa Fe(II)/Fe(III) em ambas as camadas é mais alta, o que confere ao filme maior resistência à corrosão. Essa estrutura é responsável por aumentar o valor das propriedades eletroquímicas do filme, principalmente a resistência a polarização.

Nesse sentido, Criado, Martínez-Ramirez e Bastidas (2015) já haviam identificado a presença de oxihidróxidos de ferro, goetita e lepidocrocita. Esses ensaios de espectroscopia de Raman foram feitos utilizando soluções simuladas de cinza volante em amostras de aço baixo carbono polido.

Yong *et al.* (2007) afirmam que o substrato de ferro é reativo. Especula-se que essa reatividade esteja relacionada à camada de óxidos na superfície, à alta concentração de hidróxidos e à oxidação do Fe. Além disso, o aumento de ferro metálico no sistema resulta na diminuição parcial dos óxidos, o que leva à redução da camada de óxidos. Portanto, o Al^{3+} substitui o Fe^{3+} na camada de óxidos ou reage com o FeOOH e forma o óxido de aluminato de ferro. No entanto, não é possível afirmar se as ligações Fe-O-Si são substituídas pelas ligações Al-O-Si.

Jin *et al.* (2022) identificaram que a composição do filme de passivação é dependente da composição do aço. Em estudos conduzidos por meio da imersão do aço baixo carbono em soluções simuladas de escória, o filme de passivação é composto por Fe, O e óxidos de ferro. A camada externa é composta por Fe^{2+} (FeO) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$). Quando foram utilizados aços com cerca de 10,36% de cromo, observou-se a presença de Fe, O, Cr, óxidos de ferro e óxidos de cromo, cuja camada externa é composta por Fe^{2+} (FeO), Fe^{3+} ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$), Cr_2O_3 e CrOOH.

Além disso, o CO_3^{2-} (carbonato) nas soluções simuladas de Na_2CO_3 de escória também é capaz de diminuir os defeitos no filme de passivação. Esse fato torna o filme de passivação mais protetor, principalmente aumentando a resistência à corrosão por *pitting*. (JIN *et al.*, 2022; ZHIYONG *et al.*, 2018).

O processo de formação do filme de passivação ocorre através de reações de dissolução e precipitação. O ambiente alcalino gera a dissolução de cátions metálicos. Quando a saturação é atingida, os óxidos e hidróxidos se precipitam na superfície do metal. Nesse sentido, o Fe no filme de passivação é originado pela difusão da matriz de aço, e seu teor é gradual. Em outros termos, o teor de óxido de ferro diminui com a profundidade catódica e o Fe aumenta com a pulverização catódica ao longo do filme. (JIN *et al.*, 2022; ZHIYONG *et al.*, 2018).

2.4.3 Técnica de análise do filme de passivação

O cromo, dependendo do teor de adição, tem papel importante na passivação e na mudança do comportamento do semicondutor, devido aos seus óxidos. Teores baixos de cromo na mistura produzem filmes menos protetores. Já em concentrações mais elevadas, o filme é mais fino, porém mais protetor e possui cromo na composição do filme (LI *et al.* 2007).

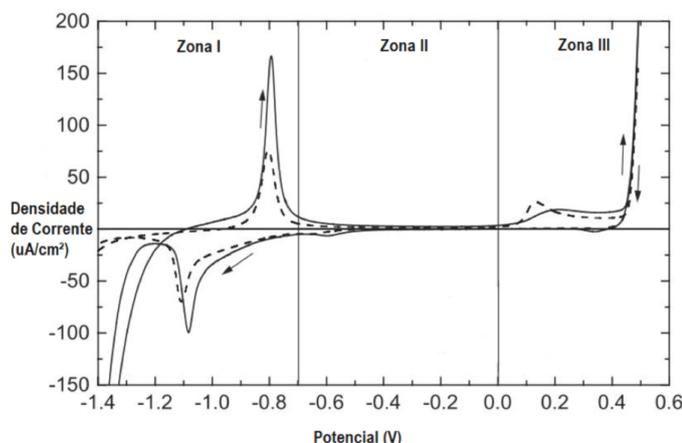
2.4.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é largamente utilizada para o estudo da corrosão, porque fornece um itinerário dos potenciais com atividade sobre a amostra. De maneira simplificada, pode-se dizer que o ensaio apresenta os comportamentos eletroquímicos e eletrodinâmicos do sistema (ZHANG *et al.*, 2009; MANCIO, 2008; ABREU *et al.*, 2004).

Desta forma, na voltametria cíclica, é possível conhecer as características de formação e rompimento do filme de passivação. Os gráficos dos ensaios são comumente divididos em três zonas, exemplificadas na figura 11: (CABRINI, LORENZI, PASTORES, 2014; ABREU *et al.*, 2004).

- Zona I: Na reação anódica, a densidade de corrente é positiva, permite a formação de íons, óxidos e hidróxidos: Fe^{+2} , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$. Na fase catódica, a densidade de corrente é negativa, gera consumo do filme de passivação formado na zona II.
- Zona II: Os óxidos, formados na zona I, originam o filme devido ao acréscimo do potencial;
- Zona III: O aumento da densidade de corrente, na fase anódica, forma a zona transpassiva, que é responsável por quebrar o filme.

Figura 11 – Voltamograma cíclico de aço com baixo teor de carbono em solução alcalina



Fonte: Adaptado de Abreu *et al.*, (2004)

As reações anódicas ocorrem na zona I, onde são formados os óxidos e os hidróxidos. Nas amostras de aço BAIXO CARBONO, primeiramente, é formado $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Posteriormente, ocorre o desenvolvimento de Fe_3O_4 . No aço resistente à corrosão, ambos são formados na fase anódica. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é predominante, porém, é possível encontrar Fe_3O_4 e $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (MANCIO, 2008; MANCIO *et al.* 2008).

Em contrapartida, Zhou, Yao e Shi (2022) observaram que na fase anódica, para pHs variando entre 13,25 a 13,47, na fase anódica são formados o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e a magnetita. Além disso, os autores observaram que na zona transpassiva ocorre a oxidação do Cr_4^{2-} para formar o Cr^{6+} . É importante ressaltar que esse comportamento está atrelado ao pH elevado, onde a presença de oxido de ferro é mais recorrente.

2.4.3.3 Potencial de Corrosão

O potencial de corrosão é um método eletroquímico para acompanhar a corrosão. Porém, antes de entender o ensaio, é necessário compreender o comportamento de um sistema genérico antes e durante o processo de corrosão. Nesse sentido, Davis (2000) afirma que a estabilidade de um sistema está relacionada à sua energia livre: quanto menos energia livre, mais estável é o sistema. Portanto, quando o sistema está em equilíbrio, não existem estímulos para ocorrer reações ou perda de massa.

Cascudo (1997) diz que em meio aquoso, principalmente na interface, o metal apresenta uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial é denominada de potencial do eletrodo (E). Assim, essa propriedade é associada à dupla camada elétrica, que resulta do estado inerte.

Ainda conforme Cascudo (1997), essa é uma propriedade eletrodinâmica, que depende das seguintes variáveis: umidade, tipo de cimento, aditivos, idade do concreto. Desta forma, o potencial de corrosão fornece informações quantitativas a respeito das reações anódicas e catódicas, mas não possibilita apurar a velocidade da corrosão. Além disso, Davis (2000) associa essa propriedade à composição química da solução, à temperatura e à pressão.

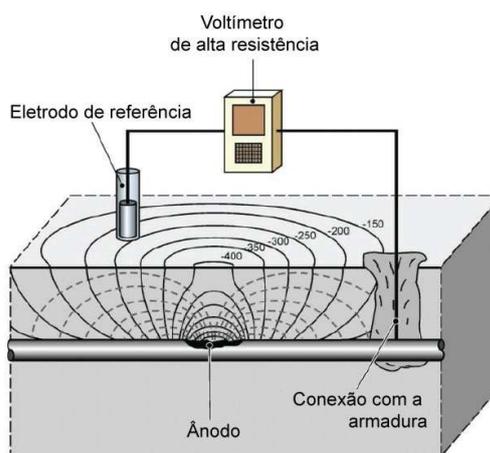
Outro potencial importante para o entendimento dos fenômenos eletroquímicos é o Potencial de Equilíbrio ou Reversível (E_e). Esse potencial se relaciona com o equilíbrio de duas tendências: a tendência de os átomos metálicos deixarem o metal e ingressarem na solução, tornando-se ionizados e hidratados, e a tendência dos cátions se depositarem sobre a superfície do metal. Assim, o equilíbrio dinâmico gera uma densidade de corrente de troca (i_o) que equivale à velocidade de dissolução anódica ou deposição catódica, ambas iguais entre si. Essas velocidades podem ser medidas em termos da densidade de corrente anódica (i_a) e catódica (i_c) e, estando em equilíbrio, tem-se $i_o = i_a = i_c$. Portanto, o metal em equilíbrio forma uma dupla camada elétrica na interface com o eletrólito. Nesse sentido, para determinar o potencial de equilíbrio, utiliza-se um eletrodo de alta pureza, que deve ser imerso em um eletrólito livre de agentes que promovam a oxidação, contendo apenas íons metálicos (DAVIS, 2000; CASCUDO, 1997).

Já o processo corrosivo ocorre com a formação de micro ou macro pilhas na superfície do aço, onde o potencial de eletrodo pode ser medido tanto no ânodo quanto no cátodo, indicando que a dissolução anódica e catódica é equivalentes. No caso do concreto armado, é possível determinar o potencial de eletrodo tanto em regiões anódicas quanto catódicas, medindo a diferença de potencial entre o metal e o eletrólito em ambas as regiões. (CASCUDO, 1997).

Desta forma, o ensaio de potencial de corrosão é utilizado para verificar a probabilidade de um determinado corpo de prova estar em processo de corrosão, sem haver a necessidade de indícios. Em laboratório, o método mais difundido é a utilização de uma célula eletroquímica com três eletrodos: o metal a ser analisado como eletrodo de trabalho, o contra eletrodo e o eletrodo de referência. Porém, existe

um método mais simples que pode ser facilmente utilizado em campo, consistindo na utilização de um voltímetro para medir a ddp na interface do concreto e do aço. Nesse método simplificado, apresentado na figura 12, faz-se uma janela de inspeção até a barra a ser analisada, conecta-se a barra ao voltímetro e verifica-se o potencial. (ANDRADE; BUJAK, 2013; POUSEAEE; 2011; FIGUEIREDO *et al.*, 2011; UHLIG; REVIE, 2008).

Figura 12 – Esquema de medição de potencial de corrosão em campo



Fonte: (Modesti (2020, p. 50)

De acordo com Cascudo (1997), os equipamentos básicos para a realização do ensaio em campo são os seguintes: um voltímetro de alta impedância de entrada, com uma resolução de nível de milivolts e que não deve ser inferior a 10 MOhms; um eletrodo de referência; uma esponja de alta condutividade, que deve ser umedecida com a solução para melhorar a condutividade elétrica entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto; e uma conexão elétrica adequada.

Para o ensaio em ambiente de laboratório, utiliza-se uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato. Esse equipamento é capaz de medir a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (metal que será analisado) e o eletrodo de referência. Além disso, também é possível aplicar potenciais e medir a corrente (UHLIG; REVIE, 2008; ROBERGUE, 2000).

O ensaio de campo utiliza eletrodos de referência normatizados pela RILEM (2003). Os principais são o de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4), o calomelano saturado (ECS) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Os potenciais em relação ao

eletrodo padrão de hidrogênio são: +315 mV (Cu/CuSO₄); +241 mV (calomelano); +199 mV (Ag/AgCl).

O ensaio traz dados qualitativos sobre o estado superficial da armadura, pois os resultados não se relacionam com a cinética da corrosão. Portanto, indicam apenas se o metal está em estado passivado ou em corrosão ativa. Além disso, ensaios com valores mais eletronegativos não indicam que a corrosão está mais agressiva. Apesar de não ser possível associar os valores com o estágio da corrosão, pode-se vinculá-los à densidade do filme. Nesse sentido, os potenciais menos eletronegativos são indicativos de filmes mais densos, compactos e protetores. Desta forma, o valor do potencial está relacionado com a tendência de o aço iniciar um processo corrosivo (SONG *et al.*, 2014; POURSAEE, 2010; MINDESS *et al.*, 2003; CASCUDO, 1997).

O ensaio de potencial de corrosão foi desenvolvido no *Centrans Laboratories* nos Estados Unidos. A partir daí, é amplamente utilizado no controle da corrosão de estruturas de concreto armado (CASCUDO, 1997). Nesse sentido, a ASTM 876 (ASTM, 2015) e a TC 154-EMC (RILEM, 2003) estabelecem referências metodológicas para obtenção e análise dos resultados obtidos. A tabela 6 apresenta a compilação dos dados interpretativos para análise do potencial de corrosão segundo a ASTM 876 (ASTM, 2015). Essas diretrizes serão utilizadas, no Capítulo 4, na análise dos resultados obtidos para determinar a probabilidade de ocorrência de corrosão nas amostras expostas às condições de ensaio descritas na metodologia.

Tabela 6 – Interpretação dos resultados de potencial de corrosão para aços com baixo teor de carbono

Referência	E_{corr} (vs Ag/AgCl sat. KCl)	Análise proposta
ASTM C 876 (2015)	menos eletronegativo que -83 mV	10% ou menos de probabilidade de corrosão em caso de despassivação por cloreto
	Entre -83 mV e -233 mV	Incerto
	mais eletronegativo que -233 mV	90% de probabilidade de corrosão em caso de despassivação por cloretos

Fonte: Adaptado de ASTM C876 (ASTM, 2015)

O uso desses ensaios está bastante difundido no estudo da corrosão de armaduras, principalmente as convencionais de aço de baixo carbono. Porém, com a introdução de novas ligas metálicas e novos tipos de aglomerantes, é importante

observar como o potencial de corrosão se comporta nesses materiais. Nesse sentido, Zhang *et al.* (2020) elaboraram um estudo que buscou observar dentro de vários ensaios como o potencial de corrosão era afetado em aços contendo cromo e alumínio. Nesse estudo, os autores utilizaram três tipos de aços: HPB400, que não continha adição de cromo e foi usado como material de referência; Cr1, que continha 1,45% de cromo em massa em sua composição; e aço baixo carbono, que continha 1,42% de cromo e 1,43% de alumínio em massa em sua composição. Os ensaios foram realizados para monitorar o processo de formação e estabilização do filme de passivação, despassivação e corrosão do aço. Após a moldagem dos corpos de prova e contaminação por cloreto, o potencial medido ficou abaixo de -100 mV, o que indica a formação e estabilização do filme de passivação. Após 12 dias, a quantidade de cloretos na superfície da barra do aço HPB400 alterou o valor do potencial de corrosão, tornando-o mais eletronegativo e, por consequência, iniciando o processo de ruptura do filme de passivação. Já nos aços contendo cromo e alumínio, esse período se estendeu por mais alguns dias: no Cr1 levou 20 dias e no Abaixo carbonor1, 24 dias. Posteriormente, o acompanhamento do potencial de corrosão mostrou que os valores se dirigiam cada vez mais no sentido eletronegativo. O aço HPB400 atingiu o potencial de -350 mV no dia 49, o Cr1 no dia 64 e o baixo carbono no dia 72. Assim, os autores concluíram que as amostras estavam com 90% de probabilidade de corrosão devido à despassivação por cloretos. Além disso, a presença do cromo melhora a resistência à corrosão em ambientes contaminados por cloretos.

Além do aço com presença de cromo, é importante analisar o comportamento dos novos aglomerantes na formação do filme de passivação e seu comportamento diante da ação de agentes agressivos. Embora esse campo de pesquisa ainda seja muito restrito, You, Shi e Zhang (2022) analisaram o comportamento eletroquímico de cimentos álcali-ativados. A partir de soluções do poro, que foram extraídas de amostras de escória granulada de alto-forno e escória de aço, foram feitos alguns ensaios, incluindo o potencial de corrosão em um aço de referência e um aço com 10,48% de cromo. Logo no início do ensaio, o potencial de corrosão se mostrou muito eletronegativo, com valores variando entre -800 mV e -700 mV. A justificativa para esse fenômeno está diretamente ligada à composição do eletrólito, que contém sulfetos. Os sulfetos impedem a formação do filme de passivação, além de reagirem com o oxigênio que fica aprisionado ao redor da barra de aço. A reação entre o sulfeto

e o oxigênio também dificulta a formação do filme de passivação. Ao analisar a composição química de cada álcali-ativado, percebe-se que as amostras de escória de aço contêm uma presença mais abundante de sulfetos. Conseqüentemente, essas amostras com maior presença de sulfetos têm o potencial de corrosão mais eletronegativo. Com o passar do tempo, os valores do potencial aumentam gradativamente em um processo contínuo, indicando a formação do filme de passivação. Após 10 dias de exposição a cloretos, o potencial volta a cair. Porém, o aço com cromo apresenta um potencial menos eletronegativo, o que sugere uma maior resistência à corrosão. Além disso, as amostras de escória de aço apresentam um potencial significativamente mais eletronegativo.

2.4.3.4 Resistência Linear de polarização

A técnica representa a inércia que o sistema em análise apresenta em desenvolver o processo corrosivo eletroquímico, ou seja, a resistência para a transferência de carga elétrica no metal antes da ocorrência de uma polarização. Assim, a técnica é usada como um ensaio quantitativo que permite identificar a taxa de corrosão instantânea. Além disso, também é possível verificar a taxa de corrosão em um determinado período (LITTLE *et al.*, 2011; CASCUDO, 1997).

Cascudo (1997) afirma que, para obter o valor da resistência linear de polarização, é necessário aplicar uma pequena polarização em torno do potencial de corrosão do metal (E_{corr}) e, em seguida, registrar os incrementos de corrente (ΔI) que são gerados pela polarização. Posteriormente, é necessário traçar um gráfico de potencial (E) versus corrente (I) para determinar a resistência linear de polarização.

O potencial que é aplicado sobre o eletrodo, em um determinado trecho, tem variação de 10 a 30 mV. Esses valores, de pequenas proporções, garantem que após a aplicação a amostra retorne ao valor inicial do E_{corr} , ou seja, não é perturbativo. Essa variação de tensão no trecho linear é denominada como resistência de polarização (R_p). Conceitualmente, a R_p é inversamente proporcional à taxa de corrosão e à densidade de corrente. Portanto, a razão entre o potencial e a corrente corresponde à R_p , conforme a equação 11 (CASCUDO, 1997).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (11)$$

Onde:

R_p = resistência linear de polarização;

ΔE = variação do potencial;

Δi = variação de corrente.

A tabela 7 apresenta os valores característicos de resistência de polarização da armadura inserida em concreto. Esses valores, quando combinados com o potencial de corrosão, podem ser utilizados para estimar a taxa de corrosão de um sistema. No entanto, é importante destacar que esses parâmetros foram estabelecidos especificamente para aços em amostras de concreto, não havendo diretrizes preestabelecidas para soluções simuladas.

Tabela 7 – Resistência de polarização típica do aço no concreto

Taxa de Corrosão	Resistencia de Polarização
Muito alta	$0,25 < R_p < 2,5$
Alta	$2,5 < R_p < 25$
Baixa/Moderada	$25 < R_p < 250$
Passiva	$250 < R_p$

Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014)

Com o valor de R_p , é possível calcular a corrente de corrosão instantânea do sistema (i_{corr}). No entanto, é necessário conhecer a constante de Stern-Geary (B) do sistema. Essa constante pode ser determinada experimentalmente ou obtida na literatura. Na equação 12, é determinado o (i_{corr}) através da divisão de B por R_p (CASCUDO, 1997; DAVIS, 2000).

$$i_{corr} = \frac{\Delta i}{\Delta E} \times B = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

Em que:

(i_{corr}) = corrente de corrosão;

B = constante de Stern-Geary;

R_p = resistência de polarização linear.

Experimentalmente, a constante B pode ser obtida por meio de métodos eletroquímicos. O método amplamente difundido para obtenção da constante B são as curvas de Tafel. Para tanto, é necessário polarizar a amostra com um potencial elevado, na ordem de ± 250 mV. No entanto, devido à perturbação que esse procedimento causa à amostra, seu uso é desaconselhado em análises *in situ*. As curvas ideais são apresentadas na figura 13. Nelas, as declividades dos trechos retilíneos anódicos (β_a) e catódicos (β_c) dão as constantes de Tafel. Dessa forma, o cálculo de B é feito por meio da equação 14 (CASCUDO, 1997).

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,3 \times (b_a + b_c)} \quad (13)$$

Onde:

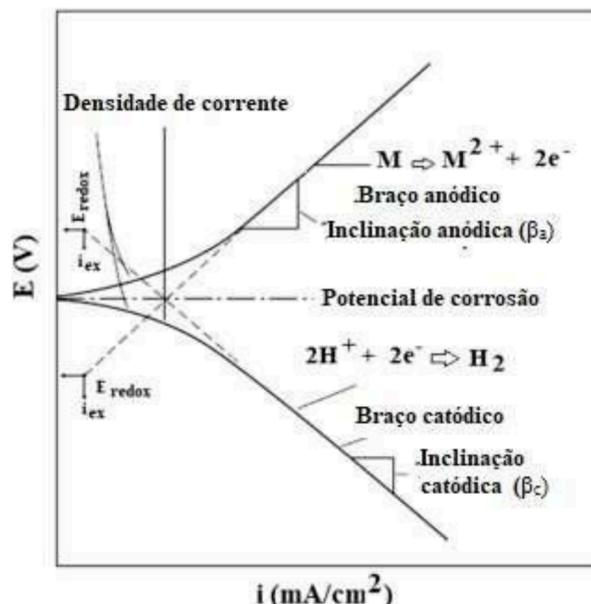
B = constante de Stern-Geary;

β_a = constante anódica de Tafel;

β_c = constante catódica de Tafel;

No método que se baseia nas curvas de Tafel, a determinação de B consiste na extrapolação das declividades anódicas (β_a) e catódicas (β_c), cujos valores são inseridos na equação 14. A extrapolação dessas curvas é feita para atingir o potencial de corrosão do sistema, assim é possível estimar a densidade de corrente na qual essa corrosão aconteceria e, por consequência, a velocidade de corrosão (CASCUDO, 1997; KAKAEI *et al.*, 2019). Na figura 14 é exemplificado o procedimento para obtenção dos valores de β_a , β_c , bem como dos demais parâmetros.

Figura 13 – Extrapolação das Curvas de Tafel para determinar a constante B



Fonte: Modesti (2020, p. 54)

Além dessa técnica, existem outras que podem ser utilizadas para determinar o valor de B, como o método de Mansfeld e o proposto por Andrade e seus colaboradores. O método citado por Andrade e seus colaboradores consiste na adoção de constantes para o valor de B. Esses valores de B podem variar entre 13 mV e 52 mV e foram obtidos experimentalmente em ensaios de polarização em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Porém, usualmente elege-se o valor de B como sendo 25 mV no caso de corrosão ativa e 52 mV quando o aço está passivado (BROOMFIELD, 2007; CASCUDO, 1997;).

Cascudo (1997) diz que esse procedimento tem mostrado resultados aceitáveis, principalmente na comparação entre a perda de massa feita gravimetricamente e as obtidas por meios eletroquímicos. Porém, a adoção desses valores constantes é bastante questionada, pois não considera cenários intermediários, de acordo com Song (2000) e Chang *et al.* (2008). Uma solução para essa divergência seria a adoção da constante B variável, que pode, muitas vezes, estar fora desse intervalo proposto (NGUYEN *et al.*, 2018; MICHEL *et al.*, 2016).

A necessidade de utilizar o B variável foi comprovada por Modesti (2020), cujos valores destoaram das constantes fixas propostas pelo método de Andrade e seus colaboradores. Além disso, o método também não considera valores de constantes para os tipos de agentes agressivos, como por exemplo, a presença de sulfatos.

Após a obtenção de todos os parâmetros, é necessário realizar o cálculo do i_{corr} e o valor da taxa de corrosão. A taxa de corrosão é um parâmetro anual, ou seja, estabelece os mm/ano de corrosão (V_{corr}) (ANDRADE; BUJAK, 2013; BROOMFIELD, 2007;). Nesse sentido, a Rilem (2004) fornece subsídios para análise, uma vez que relaciona a densidade de corrente com a agressividade do processo de corrosão. Os valores sugeridos como base para análise são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Valores de I_{corr} e V_{corr} para análise da corrosão

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

Fonte: Modesti (2020, p.56)

Nota-se que densidade de corrente abaixo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ permite negligenciar a corrosão. Já quando os valores estão entre $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se considera o nível de corrosão baixo, entre $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a corrosão é moderada. Já para os valores acima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se considera o nível de corrosão alto.

2.4.3.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Cascudo (1997) diz que a impedância de um determinado circuito elétrico traduz a dificuldade pela qual o potencial elétrico encontra para percorrer esse circuito. Em outros termos, representa a uma combinação de reatâncias que correspondem aos elementos passivos do circuito, como a resistência, capacitância e indutância.

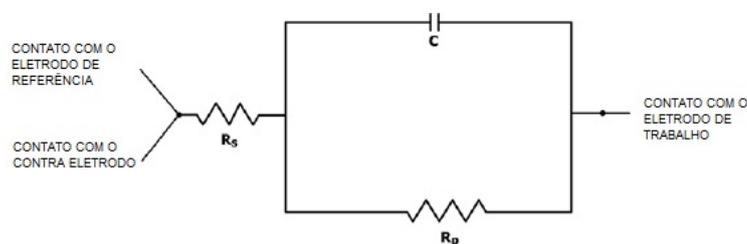
A espectroscopia de impedância eletroquímica, também conhecida como impedância eletroquímica, é um ensaio que simula circuitos elétricos, representando a presença de resistores e capacitores. Desta forma, consegue-se separar a influência dos componentes que integram esse circuito e que são relevantes ao estudo da corrosão, tais como concreto/eletrólito, interface entre o aço e o concreto, dupla camada elétrica e o aço. Além disso, o ensaio é mais sensível do que a resistência

linear de polarização, por exemplo, pois detecta taxas de corrosão extremamente pequenas, na ordem de 10^{-4} mm/ano (MEHTA E MONTEIRO, 2014; SILVERMAN, 2011; CASCUDO, 1997).

Ainda sobre a interface entre o aço e o concreto, Cascudo (1997) afirma que é possível modelá-la por meio da combinação entre os elementos passivos e um circuito elétrico. A impedância desse circuito pode ser determinada pela relação entre os potenciais emitidos e as correntes recebidas. Ao analisar a impedância desse circuito, é possível conhecer a cinética do processo corrosivo quando instalado.

A ASTM G-106 (ASTM, 2015) normatiza o ensaio, já que apresenta um modelo de calibração baseado em um circuito elétrico, que pode ser utilizado em estruturas de concreto armado. Esse mesmo circuito, apresentado na figura 14, foi proposto por Cascudo (1997), no qual o autor afirma que a combinação dos elementos de um circuito elétrico se comporta de maneira similar ao eletrodo de corrosão.

Figura 14 – Modelo de circuito equivalente para ensaio de impedância eletroquímica

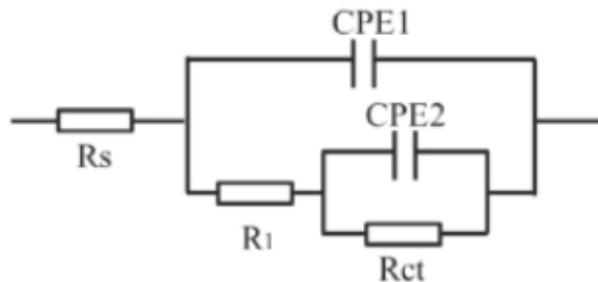


Fonte: Adaptado de Cascudo (1997)

No circuito, a resistência do eletrólito é representada pela R_s , a dupla camada elétrica formada na interface entre o aço e o concreto na presença do eletrólito é representada pelo C e a resistência para a transferência de carga na armadura é representada pelo R_p . Nesse modelo, a taxa de corrosão é controlada pela ativação, porém, esse modelo raramente ocorre e são frequentes os efeitos adversos causados pela difusão, que é resolvida incluindo a impedância de Warburg. (ZHIYONG *et al.*, 2016; CASCUDO, 1997).

A análise de sistemas compostos por soluções simuladas dos poros também é possível de ser realizada. Liu *et al.* (2016a), Zhiyong *et al.* (2016) e Liu *et al.* (2017) propuseram um modelo que é apresentado na figura 15, onde são representados a resistência e a capacitância do sistema.

Figura 15 – Circuito proposto por Liu *et al* (2017a), Zhiyong *et al* (2016) e Liu *et al* (2016a)



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2017a)

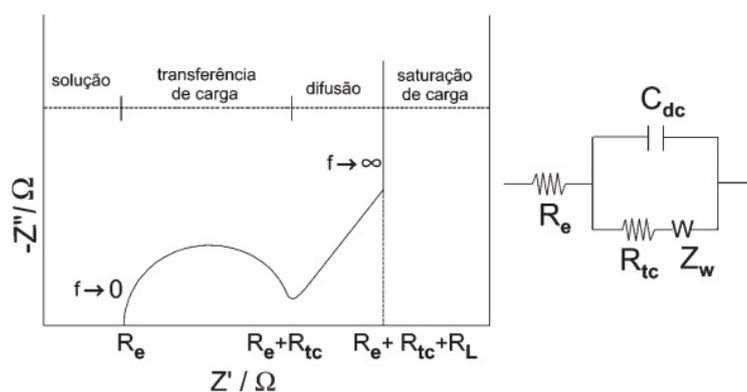
Nesse modelo, R_s equivale à resistência da solução, R_1 é a resistência iônica do filme de passivação e R_{ct} é a resistência para a transferência de carga. Já CPE1 é a capacitância do filme de passivação e CPE2 é a capacitância da dupla camada (LIU *et al.*, 2017a).

Liu *et al.* (2016) utilizaram a impedância eletroquímica para avaliar o efeito da presença de cromo no mecanismo de formação do filme de passivação de aços imersos em soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Durante os ensaios, correlacionaram os circuitos equivalentes, que são apresentados nas figuras 15 e 16, com o tempo de imersão nas soluções. Além disso, a partir da teoria baseada no modelo apresentado na figura 16, que $R_p = R_{ct} + R_f$, identificaram que a presença do cromo aumentou o valor de R_p . Esse fato foi atribuído à presença do cromo na composição do aço, que também contribuiu para a compactação do filme de passivação.

Da mesma forma Liu *et al.* (2017) analisaram aços com baixo teor de carbono em contato com soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nesse estudo os ensaios foram utilizados para determinar a despassivação da armadura após adição de 0,05M de NaCl.

Cascudo (1997) diz que a análise dos resultados deve ser feita pelo gráfico de Nyquist, individualizando cada um dos parâmetros presentes no circuito elétrico proposto. Além disso, o gráfico de Bode também ajuda a analisar a influência dos componentes da amostra. A figura 16 apresenta a representação do gráfico de Nyquist.

Figura 16 – Representação do gráfico de Nyquist



Fonte: Modesti (2020, p.60)

Verifica-se que a diminuição da impedância é apresentada no eixo Y. Essa ocorrência é atribuída à despassivação, ou seja, quando o metal está despassivado o arco é menor. Além disso, o eixo X representa os componentes do circuito, tais como solução, transferência de carga, dissolução, etc.

Como já foi mencionado anteriormente, a impedância eletroquímica permite analisar as características cinéticas da corrosão. Além disso, permite analisar o estado da corrosão, sendo localizada ou generalizada. Ademais, através de adaptações nos circuitos elétricos propostos, é possível estimar a espessura média do filme de passivação. Como visto na figura 17, também é possível identificar as características elétricas da solução e a interface entre o aço e a solução (LIU *et al.*, 2017a; MUNDRA *et al.*, 2017; RIBEIRO; ABRANTES; 2016; CASCU DO, 1997).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os procedimentos do planejamento experimental, os materiais utilizados e os métodos de ensaios. Os ensaios têm como objetivo fornecer subsídios para a análise da capacidade protetiva dos cimentos álcali-ativados em relação aos aços que serão incorporados a eles. Além disso, será verificada a eficiência dos filmes de passivação produzidos por pHs mais baixos, especialmente devido à ação da carbonatação em concretos de Cimento Portland, nos aços resistentes à corrosão.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do programa experimental consistiu na realização de ensaios eletroquímicos em soluções simuladas, com o objetivo de avaliar a capacidade protetiva resultante das variações na composição e no pH dessas soluções sobre o filme de passivação. A eficácia protetiva do filme de passivação foi avaliada por meio de ensaios de voltametria cíclica, potencial de corrosão, resistência de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.1.1 Fatores de Controle e Níveis de Estudo

Foram estipulados os seguintes fatores de controle:

- Variação do pH da solução simulada devido à utilização de diferentes tipos de cimentos;
- Variação do pH da solução simulada devido à utilização de diferentes tipos de ativadores alcalinos de cimentos álcali-ativados;
- Variação pH nos valores de 12, 11, 10, 9 e 8, devido à carbonatação das soluções simuladas;
- Aço baixo carbono CA-50 ϕ 10mm;
- Aço resistente à corrosão ChromX 9100 ϕ 10mm.

3.1.2 Fatores Fixos

- Superfície do aço: superfície sem polimento, apenas com limpeza química, para preservar as características da superfície, de acordo com a prescrição da NBR 15158 (ABNT, 2016);
- Amostras foram acondicionadas em sala climatizada com temperatura constante de 23°C e umidade relativa do ar de 60% ($\pm 2\%$).

3.1.3 Variáveis de resposta

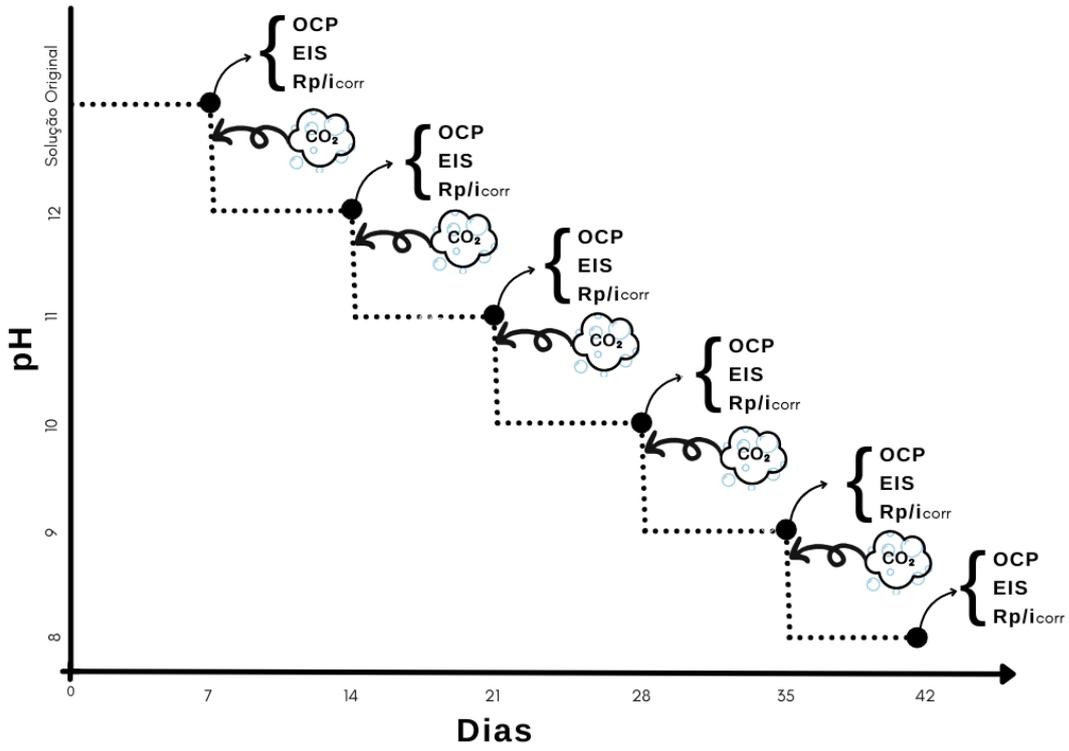
As variáveis de resposta foram testadas para todas as combinações dos fatores de controle elencados, sendo elas:

- Potencial de formação do filme de passivação – voltametria cíclica (VC);
- Potencial de corrosão (OCP);
- Resistência linear de Polarização – Tafel (R_p/i_{corr});
- Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIS).

3.2 FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS

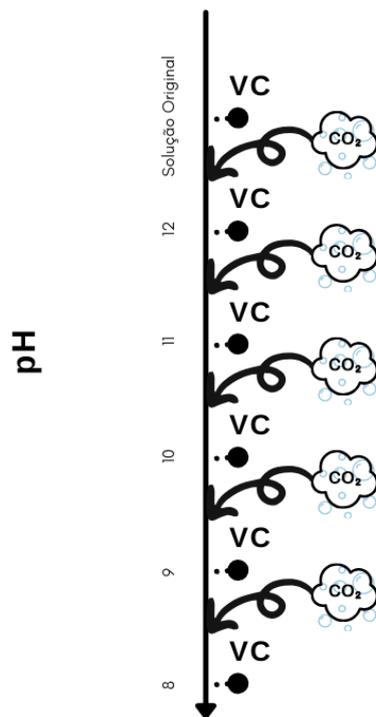
A figura 17 apresenta a metodologia dos ensaios de carbonatação e a figura 18 apresenta o fluxo de trabalho do ensaio de voltametria cíclica. Durante o programa experimental foram desenvolvidas 5 soluções, com 6 níveis de pH, isso totaliza 30 condições de exposição. Nesse sentido, em cada nível de pH foram realizados 5 ensaios eletroquímicos, ou seja, durante o desenvolvimento do programa experimental foram desenvolvidos 150 ensaios eletroquímicos. Na tabela 9 são apresentadas as composições das soluções, o pH e a alcalinidade.

Figura 17 – Dinâmica dos ensaios eletroquímicos e carbonatação das soluções



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 18 – Dinâmica dos ensaios de voltametria cíclica



Fonte: Elaborado pelo autor

3.3 MATERIAIS

Neste item são apresentados os insumos e os equipamentos utilizados no programa experimental.

3.3.1 Insumos

Para a elaboração da pesquisa foram utilizados insumos de forma direta e indireta. Os insumos utilizados estão apresentados a seguir:

3.3.1.1 Aços

Foram usados vergalhões de aço baixo teor de carbono do tipo CA-50S, produzido pela Gerdau S.A., e aço resistente à corrosão ASTM A1035 ChromX 9100 com adição de 9% de cromo, produzidos pela MMFX Steel Corporation. As barras apresentavam diâmetro de 10 milímetros (mm). A figura 20 apresenta um exemplar dos corpos de prova, que foram utilizados para realizar os estudos eletroquímicos.

3.3.1.2 Soluções

Para a produção das soluções dos poros simuladas, foram utilizados água deionizada, NaOH e KOH, todos do tipo PA. A tabela 9 apresenta a composição química das soluções, incluindo o pH e a força iônica em unidades apropriadas.

As soluções 1, 2, 3 e 4 têm origem em materiais álcali-ativados produzidos com cinza volante classe F (GFA), cinza volante classe C (HFA) e escória de alto forno (GBBS). Já a solução 5 tem o Cimento Portland CP V - ARI como base.

Tabela 9 – Composição das Soluções Simuladas

Solução	Componentes Básico	Na ⁺ (mMol/l)	K ⁺ (mMol/l)	OH ⁻ (mMol/l)	NaOH (g/l)	KOH (g/l)	pH
1	25% GGBS e 75% GFA	711	10,9	721,9	28,44	0,612	13,86
2	50% GGBS e 50% GFA	973	10,6	938,6	38,92	0,595	13,99
3	HFA	1567	14,9	1581,9	62,68	0,836	14,2
4	GGBS	3617	77,1	3694,1	144,67	4,326	14,57
5	CPV - ARI	-	-	400	3,9997	16,832	13,64

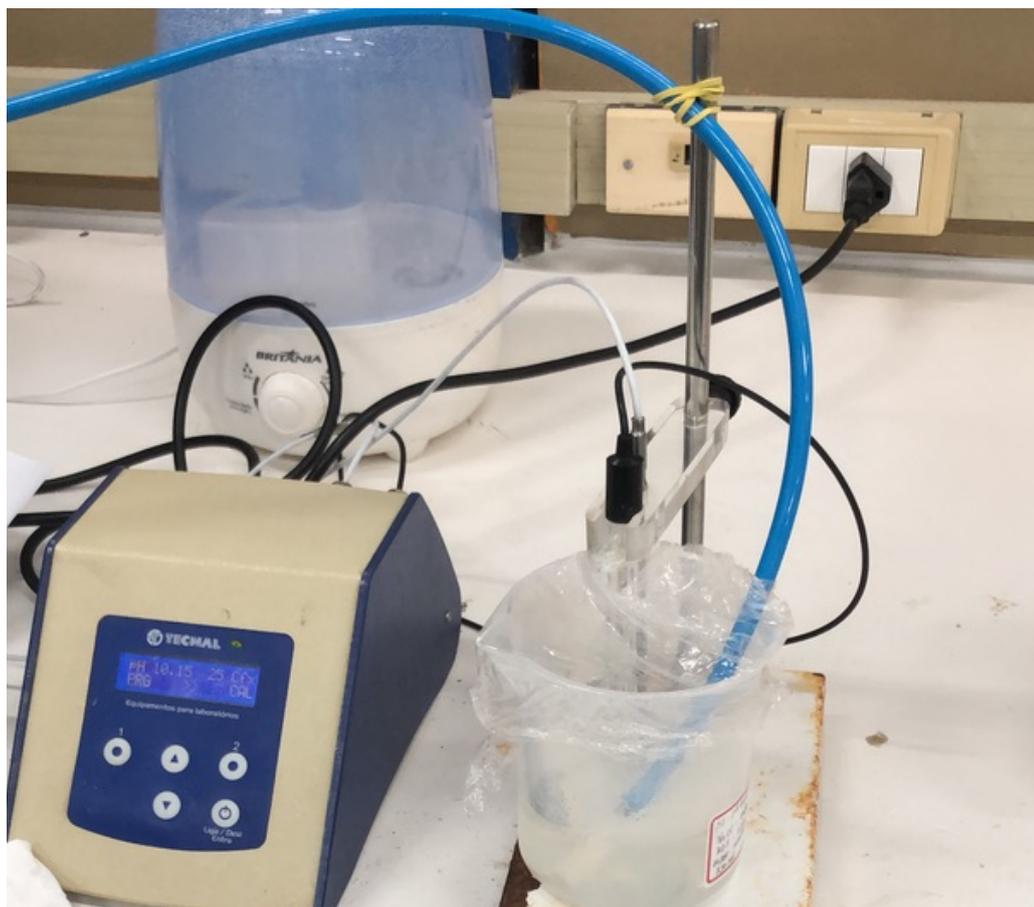
Fonte: Adaptado de Albert (2020) e Krein (2020).

As soluções simuladas 1, 2, 3 e 4 foram adaptadas de Lloyd, Provis e Van Deventer (2010) e utilizadas por Albert (2020). A solução simulada 5, baseada no cimento Portland, foi descrita por Ortolan (2015) e utilizada por Krein (2020).

Para a redução do pH, as soluções foram expostas ao borbulhamento de CO₂ até atingirem os valores de pH 12, 11, 10, 9 e 8. Essa redução foi realizada a cada sete dias, prática adotada para permitir a estabilização do filme de passivação, sendo essencial para a obtenção de resultados fidedignos nos ensaios. A metodologia empregada no ensaio, que reproduziu o processo de carbonatação da solução, foi apresentada na figura 21.

O controle do pH foi realizado com o auxílio de um pHmetro da marca Tecnal, que monitorou continuamente o pH durante o borbulhamento de CO₂ no interior da solução. As bolhas foram geradas por meio do acoplamento de uma cerâmica porosa na extremidade da tubulação que conduziu o gás. A imagem 17 mostrou o dispositivo em funcionamento, registrando o pH durante o processo de carbonatação da solução.

Figura 19 – Carbonatação das soluções



Fonte: Elaborado pelo autor

3.4 MÉTODOS DE ENSAIO ELETROQUÍMICO

3.4.1 Equipamentos

Cada ensaio exige equipamentos específicos. Neste item são apresentados os equipamentos e a localização nas dependências na universidade.

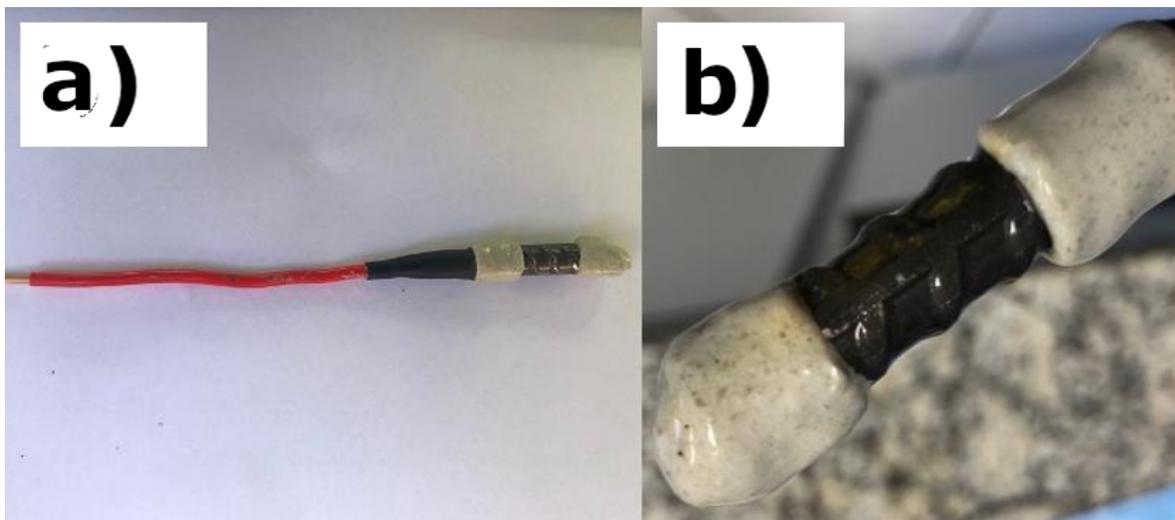
3.4.1.1 Potenciostato

3.4.1.1.1 Eletrodo de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram os dois tipos de aço: o aço de baixo carbono CA-50S, produzido pela Gerdau S.A., e o aço resistente à corrosão ChromX9100, produzido pela *MMFX Steel Corporation* e enquadrado no tipo CS. A composição química dos aços deve obedecer aos valores referidos na Tabela 9, conforme Wheat *et al.* (1997) e Figueira *et al.* (2017). Os vergalhões serão usados sem nenhuma alteração na superfície.

O aço estudado foi ligado a um condutor elétrico de cobre e isolado através de um tubo termo retrátil. Buscando simular as condições idênticas encontradas no concreto, as pontas dos aços foram revestidas com resina epóxi, mantendo apenas a superfície lateral do vergalhão aparente (GHODS *et al.*, 2010). A composição desses eletrodos é baseada na ASTM G71 (ASTM, 2014). A figura 20 apresenta o eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos, que utiliza tanto o aço baixo carbono quanto o aço resistente à corrosão.

Figura 20 – Eletrodo de trabalho para os ensaios eletroquímicos



Fonte: Adaptado de Krein (2020)

As células eletroquímicas utilizam um volume de solução simulada que varia entre 250 e 380 ml. O volume de solução produzido seguiu a composição apresentada na tabela 9. O filme de passivação será formado durante sete dias por meio do contato direto entre a amostra de aço e a solução simulada do poro. Posteriormente, após a redução do pH para estabilizar o filme, as amostras ficarão em contato com as

soluções por mais sete dias. A figura 19 apresenta a célula eletroquímica que será utilizada durante os ensaios.

As amostras ficarão acondicionadas em sala com temperatura constante de 23°C e umidade relativa do ar de 60% ($\pm 2\%$). Será necessário evitar o contato entre o condutor de cobre e a solução, assim como entre a solução e o ar. Para tanto, será utilizado um filme plástico para impedir a troca de gases e evaporação da solução.

3.4.1.1.2 Eletrodos de Referência

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

3.4.1.1.3. Contra eletrodo

Foi usado como contra eletrodo uma barra de grafite.

3.4.1.1.4 Célula Eletroquímica

Todos os elementos descritos anteriormente foram imersos na solução dos poros simulada, formando uma célula eletroquímica conectada através de uma ponte salina à célula de referência. A figura 21 exemplifica a célula que será utilizada no estudo, bem como o sistema de borbulhamento de CO₂ e controle do pH.

Figura 21 – Representação da célula eletroquímica conectada à célula de referência e ao potenciostato no ensaio de polarização catódica galvanostática



Fonte: Elaborado pelo autor

3.4.2 Ensaio

3.4.2.1 Voltametria Cíclica

As curvas de voltametria cíclica foram produzidas em um potenciostato da marca Gamry, modelo Interface 1010E, localizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS. As soluções foram preparadas

de acordo com a Tabela 9, apresentada no item 3.2.1.2. As amostras serão polarizadas por um potencial que variará de -1,2 V até 0,7 V e regressará ao ponto inicial de -1,2 V. A taxa de varredura será de 1 milivolt por segundo (mV/s). A configuração do equipamento será a mesma para todas as soluções e aços. A metodologia dos ensaios seguiu os procedimentos descritos na figura 21.

3.4.2.3 Potencial de Corrosão

Os ensaios de potencial de corrosão seguiram o método recomendado pela ASTM C876 (ASTM, 2015), bem como quanto à análise dos resultados para o aço de baixo carbono. Além disso, a análise dos resultados considerará a Rilem (2014), que apresenta um espectro de potenciais mais amplo. A metodologia dos ensaios seguiu os procedimentos descritos na figura 20.

3.4.2.4 Resistência à polarização e Tafel

No ensaio de resistência de polarização (R_p), será aplicada tensão entre +/- 30 mV para verificar a alteração no E_{corr} dos aços ensaiados. A R_p e a I_{corr} serão determinadas pela equação 8. Os valores da Constante de Stern-Geary utilizados variarão dependendo do estado da armadura (passivada, despassivada pelo pH), o qual será determinado pela análise do potencial de corrosão.

Quanto ao Tafel, será aplicada uma tensão de +/- 150 mV a uma velocidade de 0,1667 mV/s para determinação das inclinações anódicas e catódicas de Tafel (β_a e β_c , respectivamente) para cada um dos aços. Posteriormente, será calculada a constante de Stern-Geary (B), conforme descrito na ASTM G102 (ASTM, 2015), que será determinada para todos os tipos de aços e soluções. A metodologia dos ensaios seguiu os procedimentos descritos na figura 20.

3.4.2.5 Espectroscopia de Impedância eletroquímica

Em relação à espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), será utilizada a metodologia proposta pela ASTM G106 (ASTM, 2015). O ensaio será feito nas

frequências de 10^4 Hz até 10^{-2} Hz. A metodologia dos ensaios seguiu os procedimentos descritos na figura 20.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

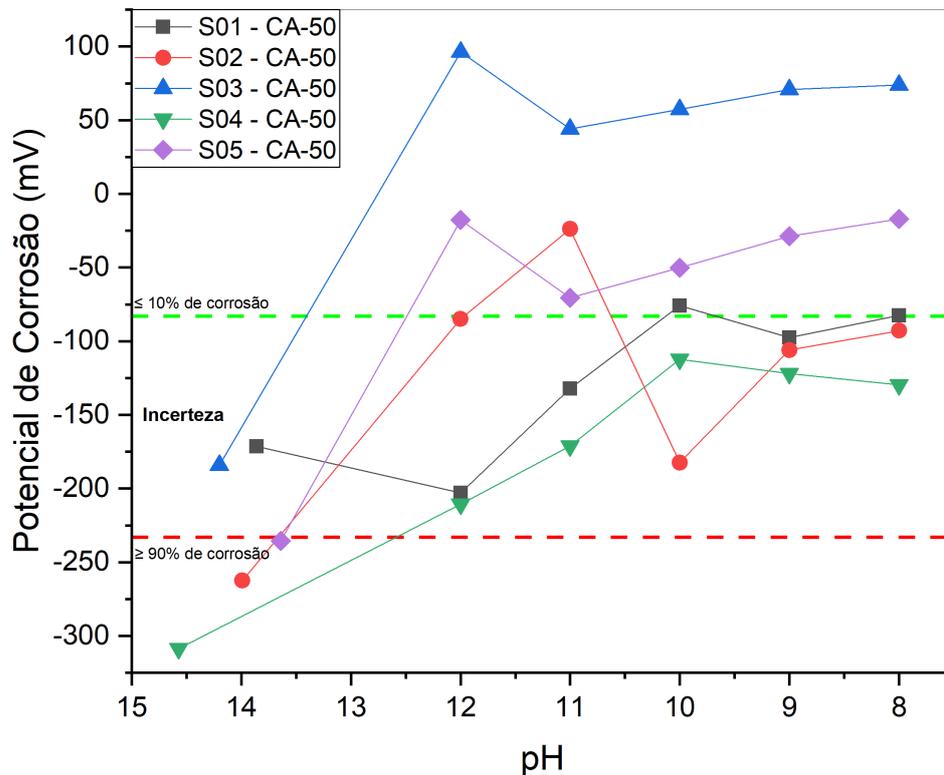
Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante a realização do programa experimental descrito no capítulo 3. São abordados os ensaios que verificam a formação do filme de passivação, tais como o potencial de corrosão e a voltametria cíclica.

4.1 POTENCIAL DE CORROSÃO E RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO

Neste item são apresentados os resultados do potencial de corrosão e da resistência à polarização. Os ensaios são complementares, pois a medição do potencial de corrosão indica os estados da armadura no que diz respeito à tendência de ocorrer corrosão. Já a resistência à polarização aponta a taxa de corrosão, bem como analisa a agressividade desse processo corrosivo ou até mesmo indica a passividade da armadura.

Na figura 22, apresenta-se o gráfico com os valores do potencial de corrosão das soluções 01, 02, 03 e 05, bem como os valores relativos à carbonatação, conforme exposto no capítulo que descreve o programa experimental. No gráfico, é possível visualizar duas linhas horizontais, paralelas ao eixo X. A linha tracejada, na cor vermelha, está posicionada no potencial -233 mV e a linha tracejada na cor verde está no potencial -83 mV. Essas linhas são referências e indicam a probabilidade de a amostra estar corroendo, segundo os limites da ASTM C 876 (2015) para o eletrodo referência de Ag/AgCl sat. KCl.

Figura 22 – Potencial de corrosão aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 22, a linha preta apresenta o gráfico dos valores de potencial de corrosão para a solução 1 (721,9 mMol/L de OH^- ; pH 13,86). Observa-se que o pH 13,86 atingiu -171,3 mV; o pH 12, -203 mV; o pH 11, -132,1 mV; o pH 10, -75,98 mV; o pH 9, -97,39 mV; e o pH 8, -82,53 mV. A tabela 6 no capítulo de referencial teórico, com base na ASTM C 876 (ASTM, 2015), indica que potenciais abaixo de -233 mV têm mais de 90% de probabilidade de corrosão, representados pela linha tracejada vermelha; potenciais entre -83 mV e -233 mV estão em zona de incerteza, e potenciais acima de -83 mV indicam menos de 10% de probabilidade de corrosão, representados pela linha tracejada verde. Assim, a análise mostra que as amostras de CA-50 em contato com pHs 13,86, 12, 11 e 9 estão na faixa de incerteza, enquanto os valores nos pHs 10 e 8 se aproximam da faixa de baixa probabilidade de corrosão.

A linha vermelha na figura 22 representa o potencial de corrosão para a solução 2 (938,6 mMol/L de OH^- ; pH 13,99) em contato com o aço CA-50, onde a carbonatação deslocou os valores para o sentido positivo. O pH 13,99 apresentou -262,4 mV; o pH 12, -84,83 mV; o pH 11, -23,8 mV; o pH 10, -182,4 mV; o pH 9, -206

mV; e o pH 8, -92,93 mV. Segundo a ASTM C 876, o pH 13,99 está na faixa de incerteza, assim como o pH 12, enquanto o pH 11 indica uma probabilidade de corrosão inferior a 10%. Já os pHs 10, 9 e 8 estão novamente na faixa de incerteza.

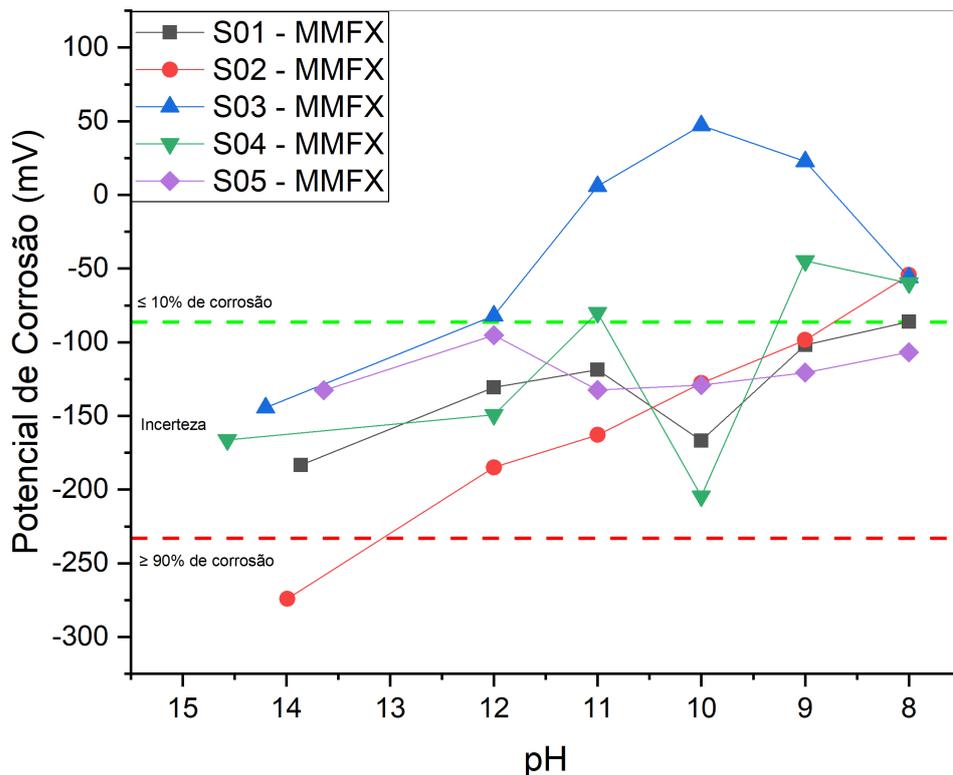
A linha azul na figura 22 exhibe os potenciais de corrosão para a solução 3 (1581,9 mMol/L de OH^- ; pH 14,20), com o pH 14,2 apresentando -184,2 mV; o pH 12, 96,4 mV; o pH 11, 44,2 mV; o pH 10, 57,3 mV; o pH 9, 79,86 mV; e o pH 8, 73,87 mV. Esses valores indicam que, segundo a ASTM C 876, o pH 14,20 está em faixa de incerteza, enquanto os valores nos pHs 12 a 8 sugerem uma probabilidade de corrosão de 10% ou menos.

Os valores de potencial de corrosão da solução 4 (3694,1 mMol/L de OH^- ; pH 14,57), representados pela cor verde na figura 22, mostram que o pH 14,57 atingiu -308 mV, indicando uma probabilidade de corrosão igual ou maior a 90%, enquanto os demais valores caem na zona de incerteza.

A linha magenta na figura 22 representa os potenciais de corrosão para a solução 5 (400 mMol/L de OH^- ; pH 13,64), onde o pH inicial de 13,64 apresentou -233 mV, indicando alta probabilidade de corrosão. Em contraste, os valores dos pHs 12 a 8 estão abaixo de -83 mV, indicando uma probabilidade de corrosão de 10% ou menos.

Por fim, a figura 23 sintetiza todos os dados de potencial de corrosão das soluções, englobando tanto os valores nos pHs originais quanto as variações de pH resultantes da carbonatação forçada. As cores atribuídas a cada solução seguem o mesmo padrão da figura 22, facilitando a comparação dos resultados.

Figura 23 – Potencial de corrosão aço MMFX



Fonte: Elaborado pelo autor

Na figura 23, observa-se o potencial de corrosão da solução 1 em contato com o aço MMFX: o pH 13,86 apresenta um potencial de -183,4 mV; o pH 12, -130,7 mV; o pH 11, -118,6 mV; o pH 10, -166,7 mV; o pH 9, -101,8 mV; e o pH 8, -85,93 mV. Esses resultados indicam uma redução gradual do potencial de corrosão. Com base na ASTM C 876 (ASTM, 2015), todos os pHs dessa solução estão na faixa de incerteza quanto à probabilidade de corrosão.

Na figura 23, a solução 2 exibe potenciais de corrosão para o aço MMFX, com o pH 13,99 em -274,1 mV; o pH 12, -184,9 mV; o pH 11, -162,9 mV; o pH 10, -127,8 mV; o pH 9, -98,43 mV; e o pH 8, -54,41 mV. Observa-se uma migração para valores menos eletronegativos. Segundo a ASTM C 876, o pH 13,99 indica uma probabilidade de corrosão igual ou superior a 90%, enquanto os demais pHs (exceto o pH 8) estão na faixa de incerteza. O pH 8, por sua vez, indica uma probabilidade de corrosão igual ou inferior a 10%.

Na figura 23, a solução 3 para o aço MMFX exibe um potencial de corrosão de -144,4 mV no pH 14,2; -81,98 mV no pH 12; 5,79 mV no pH 11; 47,07 mV no pH 10; 22,63 mV no pH 9; e -55,97 mV no pH 8. O pH original indica incerteza quanto à

corrosão, enquanto os valores pós-carbonatação estão todos na faixa de probabilidade de corrosão igual ou inferior a 10%.

A solução 4, também na figura 23, mostra os seguintes potenciais de corrosão: pH 14,57 com -166,3 mV; pH 12 com -149,3 mV; pH 11 com -79,98 mV; pH 10 com -204,6 mV; pH 9 com -44,76 mV; e pH 8 com -59,71 mV. Os pHs 11, 9 e 8 indicam uma probabilidade de corrosão igual ou inferior a 10%, enquanto os pHs 14,57, 12 e 10 estão na faixa de incerteza.

A solução 5 apresenta potenciais de corrosão variando de -132,6 mV no pH 13,64 a -95,18 mV no pH 12, com oscilações entre -95 mV e -132,5 mV até o pH 8. De acordo com a ASTM C 876, esses valores estão na faixa de incerteza.

Conforme destacado, a ASTM C 876 (ASTM, 2015) considera que potenciais acima de -83 mV não indicam tendência de corrosão, utilizando o eletrodo Ag/AgCl sat. KCl como referência. Em contrapartida, a RILEM (2003) recomenda uma análise sensorial para avaliar a influência de fatores como carbonatação, cloretos e umidade. Ambas as normas, no entanto, concordam que o início da corrosão está associado à queda acentuada dos potenciais para valores mais eletronegativos.

A tendência observada nos ensaios confirma conclusões já relatadas por Modesti (2020), Gentil (2011) e Roberge (2000): a redução do pH nas soluções simuladas leva o potencial de corrosão a valores mais eletronegativos. Em todos os gráficos, observa-se que o potencial de corrosão no pH original da solução é mais eletronegativo que o obtido para o pH 8, tanto no aço MMFX quanto no CA-50. Da mesma forma, os dados de resistência à polarização exibem comportamento correspondente. De acordo com Cascudo (1997), esses dados refletem a resistência do sistema à transferência de carga elétrica, indicando que, quanto maior a resistência, menor a tendência de ocorrer reações eletroquímicas de corrosão.

Tabela 10 – R_p Aço CA-50

Solução	R _p (kΩcm ²) CA-50	Solução	R _p (kΩcm ²) CA-50						
S01 - pH13,86	78,8	S02 - pH13,99	174,4	S03 - pH14,20	3,67E+02	S04 - pH14,57	207,7	S05 - pH13,64	414,2
S01 - pH12	187,1	S02 - pH12	33,8	S03 - pH12	1,68E+08	S04 - pH12	34,8	S05 - pH12	9,27E+06
S01 - pH11	74,4	S02 - pH11	799,0	S03 - pH11	3,11E+07	S04 - pH11	437,6	S05 - pH11	335,1
S01 - pH10	18,5	S02 - pH10	85,4	S03 - pH10	9,83E+08	S04 - pH10	225,1	S05 - pH10	1213,2
S01 - pH9	74,9	S02 - pH9	24,0	S03 - pH9	2,69E+07	S04 - pH9	183,0	S05 - pH9	372,2
S01 - pH8	42,7	S02 - pH8	898,8	S03 - pH8	7,56E+07	S04 - pH8	141,7	S05 - pH8	348,5

Fonte: Elaborado pelo autor

A solução 01, que tem pH de 13,86 e OH^- de 721,9 mMol/l inicialmente, apresenta R_p de 78,81 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Quando ocorre a redução do pH para 12, nota-se um aumento dessa propriedade para 187,06 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. No pH 11, o valor de R_p é de 74,44 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 10, o valor reduz para 18,54 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; já no pH 9, houve uma retomada do valor, ou seja, o R_p subiu para 74,90 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Porém, quando o pH reduziu para 8, obteve-se 42,73 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$.

Já na solução 2, com pH inicial de 13,99 e alcalinidade de 938,6 mMol/l de OH^- , observa-se um R_p inicial baixo, com valor de 174,42 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Ao ser carbonatada até o pH 12, percebe-se uma redução do R_p para 33,79 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 11, ocorre um aumento significativo do R_p para 798,96 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; posteriormente, a redução do pH para 10 resulta em uma queda no R_p para 85,43 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; da mesma forma, o pH 9 reduz o valor do R_p para 24,01 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, e no pH 8, o R_p é de 898,76 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$.

A solução 3, que apresenta pH de 14,20 e 1581,9 mMol/l de OH^- , gerou os seguintes resultados: no pH original da solução, o R_p é de 367,13 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 12, o R_p é de 167,6 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$; no pH 11, o R_p é de 31,08 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$; no pH 10, o R_p é de 982,72 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$; no pH 9, o R_p é de 26,88 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$; e no pH 8, a resistência à polarização é de 75,59 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$.

A solução 04, que tem 3694,1 mMol/l de OH^- e pH de 14,57, apresentou os seguintes valores de resistência à polarização para os pHs 14,57, 12, 11, 10, 9 e 8: 207,72 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; 34,82 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; 437,57 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; 225,15 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; 182,98 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; 141,75 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$.

Na solução 5, que tem 400 mMol/l de OH^- , observa-se que o R_p no pH 13,64 é de 414,16 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 12, é de 9,27 $\text{G}\Omega\text{cm}^2$; no pH 11, é de 335,13 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 10, o R_p é de 1213,23 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; no pH 9, o R_p é de 372,24 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$; e no pH 8, o R_p é de 348,48 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$.

A tabela 11 apresenta os valores de R_p para as soluções descritas no programa experimental, para o aço MMFX. Além disso, são apresentadas as derivações do valor do pH devido à carbonatação da solução.

Tabela 11 – Rp Aço MMFX

Solução	R _p (kΩcm ²) MMFX	Solução	R _p (kΩcm ²) MMFX	Solução	R _p (kΩcm ²) MMFX	Solução	R _p (kΩcm ²) MMFX	Solução	R _p (kΩcm ²) MMFX
S01 - pH13,86	43,9	S02 - pH13,99	1,1	S03 - pH14,20	1,83E+02	S04 - pH14,57	4,5	S05 - pH13,64	378,3
S01 - pH12	139,2	S02 - pH12	43,1	S03 - pH12	1,28E+00	S04 - pH12	8,0	S05 - pH12	6,14E+01
S01 - pH11	98,7	S02 - pH11	210,5	S03 - pH11	2,77E+02	S04 - pH11	40,1	S05 - pH11	378,9
S01 - pH10	22,9	S02 - pH10	44,9	S03 - pH10	9,61E+01	S04 - pH10	43,9	S05 - pH10	234,0
S01 - pH9	26,2	S02 - pH9	193,9	S03 - pH9	5,63E+01	S04 - pH9	34,0	S05 - pH9	56,0
S01 - pH8	44,7	S02 - pH8	18,4	S03 - pH8	2,89E+02	S04 - pH8	33,7	S05 - pH8	321,5

Fonte: Elaborado pelo autor

A solução 01, que originalmente tem pH 13,86 e OH⁻ de 721,9 mMol/l, produz um Rp de 43,85 kΩcm²; a redução do pH para 12 ocasionou um aumento no Rp para 139,20 kΩcm²; o pH 11 reduziu o valor para 98,67 kΩcm²; o pH 10 reduziu o Rp para 22,91 kΩcm²; o pH 9 aumentou para 26,17 kΩcm²; e o pH 8 teve um incremento para 44,73 kΩcm².

Já a solução 02, com OH⁻ de 938,6 mMol/l e pH 13,99, produziu um Rp de 1,08 kΩcm² na solução original; no pH 12, Rp foi de 43,05 kΩcm²; no pH 11, 210,49 kΩcm²; no pH 10, 44,93 kΩcm²; no pH 9, 193,85 kΩcm²; e no pH 8, 18,44 kΩcm².

A solução 03, com OH⁻ de 1591,9 mMol/l e pH 14,20, possui Rp de 183,28 kΩcm². Para os valores de pH 12, 11, 10, 9 e 8, os valores são de 1,28 kΩcm², 277,48 kΩcm², 96,10 kΩcm², 56,26 kΩcm² e 289,04 kΩcm², respectivamente.

A solução 04, com pH 14,57 e OH⁻ de 3694,1 mMol/l, apresenta valores de Rp de 4,47 kΩcm², 8,04 kΩcm², 40,11 kΩcm², 43,95 kΩcm², 33,97 kΩcm² e 33,71 kΩcm², para os pHs 14,57, 12, 11, 10, 9 e 8, respectivamente.

Por fim, a solução 05, cujo valor de OH⁻ é de 400 mMol/l e pH de 13,64, apresenta um Rp de 378,35 kΩcm². As demais variações de pH, para os valores 12, 11, 10, 9 e 8, têm os seguintes valores de Rp: 378,35 kΩcm², 61,37 kΩcm², 378,88 kΩcm², 324,05 kΩcm², 56,05 kΩcm² e 321,53 kΩcm², respectivamente.

Ao se analisar os dados de potencial de corrosão, verifica-se na tabela 6, que apresenta os limites de segundo a prescrição normativa. Sendo assim, verifica-se que o potencial de corrosão das amostras está enquadrado entre a probabilidade igual ou inferior a 10% de haver corrosão e na faixa da incerteza. Já ao realizar a comparação entre os valores limites de Rp com os valores obtidos nas amostras, verifica-se que a amostras estão em processo de corrosão baixo/moderado ou passivada.

Como mencionado, os ensaios de potencial de corrosão e resistência à polarização são amplamente utilizados por diversos autores para avaliações qualitativas da capacidade protetiva do filme de passivação em aços de baixo carbono e em aços resistentes à corrosão. Zhyiong *et al.* (2016) destacam que as condições de exposição são determinantes para alterar essas propriedades, afirmando que uma maior resistência à corrosão está diretamente relacionada a valores elevados de resistência à polarização.

Nesse contexto, Mancio *et al.* (2009) apontam que a queda do pH também é responsável pela redução dos valores de resistência à polarização, especialmente em aços de baixo carbono. O autor destaca que esse efeito se intensifica quando o pH atinge valores inferiores a 11. Em contraste, no aço resistente à corrosão, a redução do pH não afeta significativamente a resistência à polarização, uma vez que essa propriedade permanece estável, mesmo em pH mais baixos.

Contrariando as observações dos autores citados, os resultados deste trabalho, obtidos por meio da voltametria cíclica, já indicaram a formação de picos, embora com padrões distintos dos encontrados na literatura. Ademais, os resultados de resistência à corrosão e resistência à polarização apresentaram valores que sugerem que a proteção contra a corrosão não é satisfatória em muitas ocasiões.

Conforme descrito no capítulo que trata da metodologia, foram utilizadas soluções simuladas de cimentos álcali-ativados e de cimento Portland CPV-ARI, cujas composições, pH e alcalinidade estão detalhadas na tabela 9. Além disso, como ilustrado na figura 20, o processo de redução do pH foi realizado por meio do contato das soluções com o CO₂, introduzido no meio através de aeradores.

As soluções baseadas em cimentos álcali-ativados apresentam valores mais elevados de resistência à polarização em aço de baixo carbono, em comparação com soluções à base de cimento Portland. Esses resultados corroboram os ensaios apresentados neste trabalho, indicando que os cimentos álcali-ativados possuem maior capacidade protetiva. Essa característica pode ser atribuída às soluções 1, 2, 3 e 4, inspiradas em cimentos álcali-ativados, devido à formação de uma camada protetiva sobre o filme de passivação, conforme apresentado na figura 10. Essa camada de gel, adsorvida na superfície do metal, é responsável por melhorar os indicadores de proteção do filme de passivação (CHEN *et al.*, 2020; FAN *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2024).

O filme de passivação no aço CA-50 possui duas camadas. A camada externa, predominantemente formada por FeOOH, é influenciada pelo elevado pH da solução, enquanto a camada interna é rica em FeO. Além disso, a proporção Fe(II)/Fe(III) é mais alta em ambas as camadas, proporcionando maior resistência à corrosão. Essa configuração é a principal responsável pelo aumento das propriedades eletroquímicas do filme, especialmente a resistência à polarização (CHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2024).

Munda *et al.* (2023) realizaram uma ampla revisão sobre os métodos eletroquímicos para o estudo da corrosão em cimentos álcali-ativados. Nesse estudo, eles alegam que uma característica importante das soluções de poros em cimentos álcali-ativados com alto teor de cálcio é a presença de elevadas concentrações de espécies de enxofre reduzido, como sulfetos e polissulfetos. Isso resulta no aumento da taxa de Fe/Fe²⁺, gerando curvas de polarização distintas e, frequentemente, um potencial de corrosão significativamente mais baixo e valores de R_p aparentemente menores em comparação com cimentos álcali-ativados de baixo teor de cálcio e materiais à base de cimento Portland. Se as particularidades da solução dos poros dos cimentos álcali-ativados ricos em cálcio não forem consideradas, e as recomendações para materiais cimentícios convencionais, como RILEM TC 154-EMC e ASTM C876, forem aplicadas sem adaptações, isso pode resultar em interpretações equivocadas, com a detecção incorreta de corrosão ativa no aço. Esse mesmo princípio também se aplica ao uso de métodos eletroquímicos em cimentos Portland à base de escória.

Munda *et al.* (2023) ainda destacam que os cimentos álcali-ativados com baixo teor de cálcio apresentam valores semelhantes de potencial de corrosão, R_p e RLP. No entanto, é importante observar que há indícios de que o aço nesse tipo de cimento, com baixo teor de cálcio, requer muito mais tempo para estabelecer uma camada passiva estável, o que deve ser considerado em estudos que presumem um estado passivo antes das medições subsequentes.

O estudo também aborda o efeito da carbonatação sobre esse sistema, em que os cimentos álcali-ativados enfrentam diferentes desafios. Além disso, não há clareza sobre como a carbonatação ocorre nesses materiais, como o processo corrosivo se inicia e quais seriam suas condições. Cimentos álcali-ativados com alto teor de cálcio podem, ainda, possuir características de microestrutura que tornam impossível a

iniciação da corrosão no período de experimentos de laboratório sob condições razoavelmente representativas (MUNDA *et al.*, 2023).

Yong *et al.* (2007) destacam que o processo de formação do gel, mencionado anteriormente, está relacionado à composição das soluções, particularmente à relação entre silicatos e aluminatos (Si/Al). Quando essa relação é baixa, o gel formado é mais ordenado. Além disso, o substrato de aço também influencia essa formação. No caso do aço de baixo carbono, que contém uma maior quantidade de ferro, há uma alta reatividade, possivelmente devido à camada de óxidos na superfície, à elevada concentração de hidróxidos e à oxidação do ferro. O aumento do ferro metálico no sistema provoca uma redução parcial dos óxidos, resultando na substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} na camada de óxidos ou na reação com FeOOH , formando óxido de aluminato de ferro. Em resumo, o aço de baixo carbono forma um gel com mais espécies de óxidos na superfície e alta concentração de hidroxilas.

O que Yong *et al.* (2007) relataram também foi observado neste trabalho. O autor ressalta que o ferro no aço de baixo carbono é altamente reativo, devido à maior concentração de hidroxilas na superfície, enquanto o aço inoxidável possui alta concentração de óxido de cromo. Nas reações com soluções alcalinas, o substrato de aço inoxidável apresentou um esgotamento das espécies de óxido de ferro, enquanto no aço de baixo carbono houve um aumento de hidroxilas e de espécies de Fe em estados de oxidação mais elevados. Como observado nas amostras de aço de baixo carbono, ocorreu a precipitação de espécies ferrosas na solução simulada, como mostrado na figura 24. Embora não tenha sido realizada uma análise química dos elementos, a literatura sugere que sejam óxidos de ferro. Esses elementos foram observados principalmente nas soluções 3 e 4, que apresentaram maior pH e maior concentração de hidroxilas. Assim, concorda-se com os autores quando afirmam que a maior alcalinidade é responsável pela dissolução dos óxidos de ferro sobre a amostra.

Figura 24 – Precipitação de espécimes ferrosos na solução



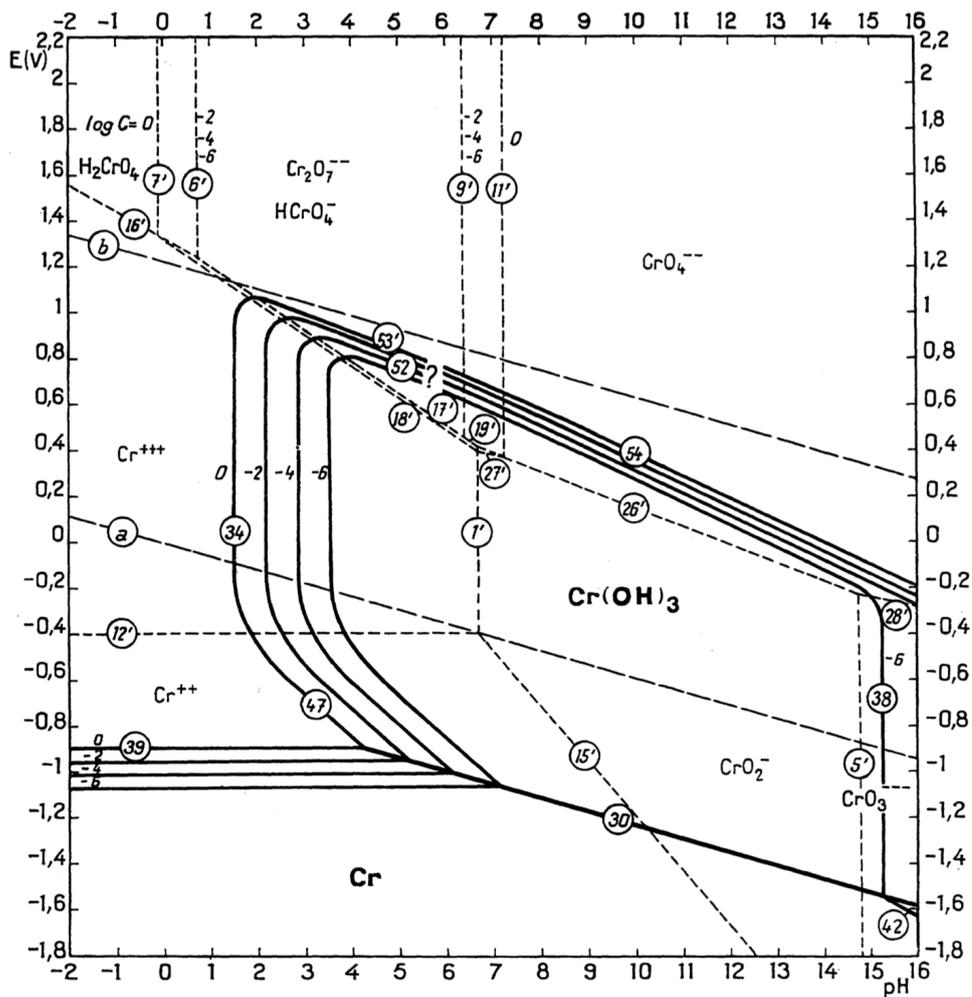
Fonte: Elaborado pelo autor

Yong *et al.* (2007) também apontam que essa precipitação é menos significativa ou até imperceptível em aços inoxidáveis. Embora o aço utilizado neste estudo não seja inoxidável, ele contém cerca de 10% de cromo em sua composição. Sob a perspectiva dos ensaios eletroquímicos, percebe-se que as amostras apresentam valores de resistência à polarização inferiores aos do aço de baixo carbono. Assim, como afirmam os autores, a presença do cromo influencia a formação do gel, o que, por consequência, reduz os valores relacionados à qualidade protetiva do filme, como observado nas soluções 2 e 4.

Jin *et al.* (2022) também observaram que a composição do filme de passivação varia conforme a composição do aço. Em experimentos com aço de baixo carbono imerso em soluções simuladas de escória, o filme de passivação continha Fe, O e óxidos de ferro. A camada externa apresentava Fe^{2+} (FeO) e Fe^{3+} ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$). Ao utilizar aços com aproximadamente 10,36% de cromo, foram detectados Fe, O, Cr, além de óxidos de ferro e cromo. Nesse caso, a camada externa era composta por Fe^{2+} (FeO), Fe^{3+} ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$), Cr_2O_3 e CrOOH .

Mancio et al. (2009) analisaram a composição do filme de passivação do aço resistente à corrosão MMFX, o mesmo material utilizado neste trabalho, por meio de ensaios de Raman. Os autores verificaram que o filme passivo é caracterizado principalmente pela presença de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e pequenas quantidades de espécies de Fe, especificamente Fe_3O_4 e uma fase de Fe(III), provavelmente composta por $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e possivelmente $\gamma\text{-FeOOH}$. A literatura aponta que o $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é o composto responsável pela elevada capacidade protetiva do filme de passivação, especialmente em relação à redução do i_{corr} . Nesse sentido, torna-se necessário avaliar as características desse componente quando exposto a vários níveis de pH. A Figura 25 apresenta o diagrama de Pourbaix para o sistema de cromo e água, indicando a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Figura 25 – Um diagrama de equilíbrio potencial/pH para o sistema cromo/água

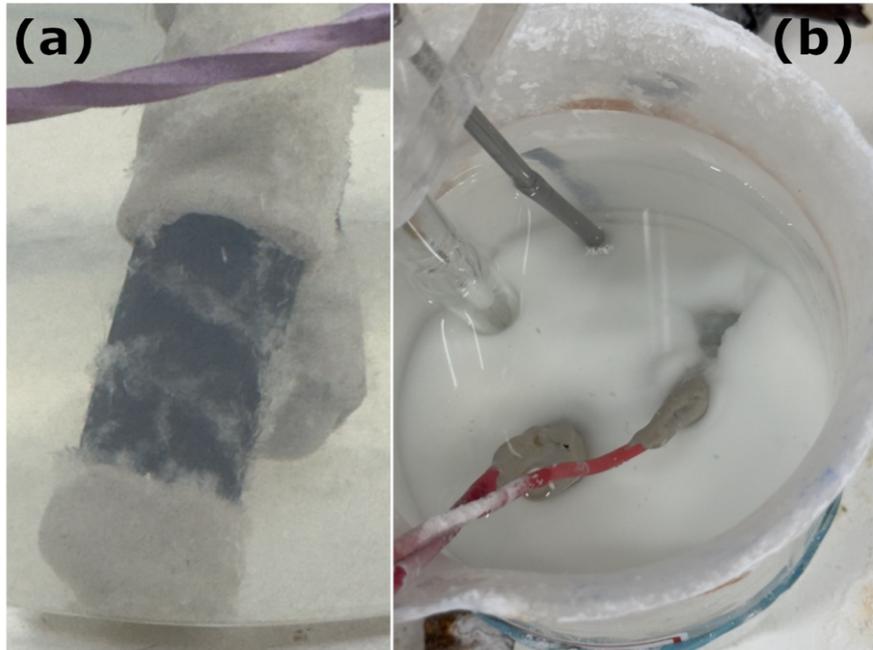


Fonte: POUBAIX (1966, p.262)

O diagrama de Pourbaix (1976) apresenta a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ em função do pH. Nota-se que o pH elevado prejudica a estabilidade desse componente, ou seja, aumenta a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, especialmente quando o pH se aproxima de 15. Portanto, ao analisar a composição do filme de passivação conforme estabelecida por Mancio et al. (2009) e considerando as orientações do diagrama de Pourbaix, é possível estabelecer conexões coerentes com os resultados obtidos para o MMFX, especialmente quando se considera as informações das Tabelas 11 e 13. Nesse sentido, pode-se afirmar que o aço MMFX não apresenta qualidades protetivas em pH elevado, particularmente em soluções com características de pH e concentração de OH^- elevadas, sendo que a proteção melhora, chegando até à condição de passivação em pHs próximos de 8. Ademais, é necessário considerar que as condições da amostra e a metodologia de obtenção dos resultados podem influenciar os achados, especialmente ao estabelecer uma comparação com a bibliografia.

Além do efeito do gel formado pelos álcali-ativados, ou seja, das características conferidas pela solução ao aço nas propriedades eletroquímicas, é importante destacar que a metodologia de redução do pH pode ter influenciado as características eletroquímicas das amostras. O processo de carbonatação contribuiu para a precipitação de reagentes que ficaram aderidos à superfície das amostras, como ilustrado na figura 26. A figura 26 (a) mostra os efeitos da carbonatação na solução 2 (938,6 mMol/L de OH^- ; pH 13,99), com a redução do pH de 9 para 8. Já a figura 26 (b) exibe a solução 4, com pH próximo de 8,8, onde ocorre uma precipitação significativa dos reagentes. Embora a literatura não apresente relatos específicos sobre essa ocorrência, acredita-se que ela possa ter influenciado os valores das propriedades eletroquímicas obtidos.

Figura 26 – Precipitação dos reagentes da solução durante a carbonatação



Fonte: Elaborado pelo autor

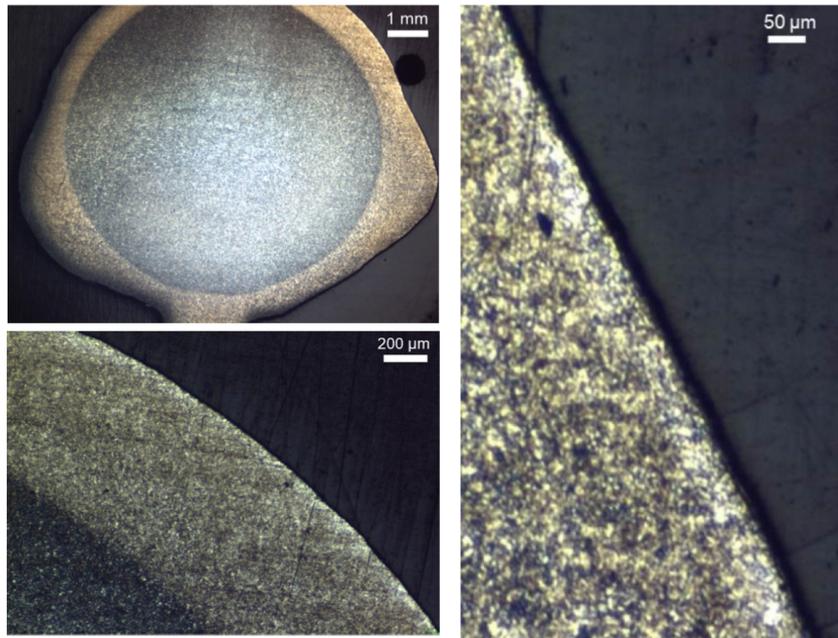
A precipitação não foi observada em estudos como os de Krein (2020), Modesti (2020) e Mancio *et al.* (2009), pois esses trabalhos focaram na análise isolada do efeito do pH. Nesses casos, as soluções foram diluídas antes da imersão das amostras de aço. No presente estudo, por outro lado, o objetivo foi investigar o efeito da queda de pH associado à carbonatação nas amostras. Para isso, a solução foi preparada e as amostras de aço permaneceram imersas, em contato contínuo com a solução durante todo o programa experimental. Assim, pode haver influência e interferência dos géis e do filme formado sobre a barra nos pHs mais elevados, que não foram totalmente consumidos nos pHs mais baixos, permanecendo aderidos à barra. Dessa forma, as variações observadas em relação à literatura podem ser explicadas por esse fator.

A superfície das amostras também influencia a formação do filme de passivação. Muitos autores que analisam a capacidade protetiva desses filmes realizam o polimento da superfície da barra, como Yoang *et al.* (2007), Mancio *et al.* (2009) e Chen *et al.* (2020). Nesse contexto, Albert (2020) realizou uma análise microscópica da seção transversal de uma barra de aço CA-50, mostrada na figura 36, constatando a existência de três regiões distintas: a região central, com uma microestrutura de grãos maiores; uma camada intermediária, com grãos mais finos; e

a região externa, com grãos muito mais finos, variando entre 8 e 50 μm . Albert também sugere a presença de óxidos aderidos à superfície da barra. Essas características estão diretamente ligadas ao processo de laminação dos vergalhões e ao resfriamento, que ocorre mais rapidamente na face externa. Assim, a presença de óxidos na superfície, mesmo após a limpeza superficial, pode influenciar os resultados, somando-se aos fatores mencionados anteriormente, e contribuindo para as divergências em relação à literatura, especialmente nos pHs mais baixos.

Além disso, é possível correlacionar os dados apresentados na figura 27 com os resultados da voltametria cíclica, analisados no item 4.3. Nesses ensaios, observou-se a formação de picos com elevada densidade de corrente. Conforme já apontado por Guzman, Vilche e Arvia (1978), a densidade de corrente pode ser associada à quantificação das reações que ocorrem em determinados potenciais. Nesse contexto, Yong *et al.* (2007) destacam que o ferro presente no aço de baixo carbono é altamente reativo, o que pode ser relacionado aos resultados mostrados na figura 24, que apresenta soluções com óxidos de ferro precipitados. Dessa forma, é possível associar a formação dos picos observados na voltametria do aço CA-50 nos pHs 8 e 9 a essa reatividade. Além disso, na solução inspirada no cimento Portland, identificada como solução 5, não houve a formação de picos no pH 8.

Figura 27 – Microscopia da seção transversal do aço CA-50



Fonte: Albert (2020, p. 87)

Quanto ao aço resistente à corrosão, a literatura já destaca sua capacidade de passivação em pHs próximos a 8. Kusinski e Thomas (2015) analisaram a microestrutura do aço resistente à corrosão MMFX, conforme mostrado na Figura 5, observando a presença de tiras de martensita endurecida com austenita não reagida entre as camadas, formando um "pacote" de martensita em tiras, com austenita entre elas. Além disso, não há carbonetos, que poderiam apresentar comportamento catódico em relação à matriz. A combinação de martensita e austenita confere dureza entre as camadas, com a martensita proporcionando resistência e a austenita conferindo ductilidade. O carbono contribui para o endurecimento linear, desde que a martensita seja formada. Outro aspecto importante é a necessidade de resfriamento rápido para evitar a formação de produtos não martensíticos. Essa estrutura multicamada, sem precipitações, oferece poucos pontos de corrosão microgalvânica, o que melhora a resistência à corrosão, especialmente em ambientes com alta salinidade. Nesse sentido, a microestrutura, junto com a composição, são fatores importantes para a capacidade protetiva do filme. Como visto anteriormente, a composição, principalmente no que se refere à presença do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, é afetada pelo pH (ZHIYOING *et al.*, 2018; AKHOONDAN; SAGÜÉS, 2011; KUSINSKI; THOMAS, 2003).

4.2 TAFEL

Outro ensaio que busca analisar a capacidade protetiva do filme de passivação são as curvas de Tafel. A partir delas, é possível obter alguns dados importantes, tais como as inclinações anódicas e catódicas, a constante de Stern-Geary (B), R_p , E_{corr} , i_{corr} e o nível de corrosão na amostra. Nesse sentido, a tabela 12 apresenta os valores obtidos para o aço CA-50 em contato com todas as soluções, conforme descrito no programa experimental.

Tabela 12 – Valores obtidos nos ensaios de Tafel no aço CA-50

Solução	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	B (mV)	E_{corr} (mV)	R_p (k Ω .cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	Nível de Corrosão
S01 - CA-50-pH13,86	141,16	58,87	18,06	-283,82	78,81	0,229	Baixo
S01 - CA-50-pH12	169,11	54,38	17,89	-234,87	187,06	0,096	Negligenciável
S01 - CA-50-pH11	63,99	33,69	9,60	-186,51	74,44	0,129	Baixo
S01 - CA-50-pH10	31,79	21,38	5,56	-172,61	18,54	0,300	Baixo
S01 - CA-50-pH9	118,69	17,55	6,65	-163,38	74,90	0,089	Negligenciável
S01 - CA-50-pH8	30,56	27,32	6,27	-143,05	42,73	0,147	Baixo
S02 - CA-50-pH13,99	175,03	71,57	22,09	-287,12	174,42	0,127	Baixo
S02 - CA-50-pH12	145,60	22,56	8,49	-162,33	33,79	0,251	Baixo
S02 - CA-50-pH11	78,29	22,39	7,57	-66,52	798,96	0,009	Negligenciável
S02 - CA-50-pH10	42,05	36,19	8,46	-191,80	85,43	0,099	Negligenciável
S02 - CA-50-pH9	30,96	23,45	5,80	-171,25	24,01	0,242	Baixo
S02 - CA-50-pH9	63,80	19,81	6,57	155,09	898,76	0,007	Negligenciável
S03 - CA-50-pH14,20	42,37	35,14	8,35	-308,03	367,13	0,023	Negligenciável
S03 - CA-50-pH12	556,22	18,31	7,71	6,21	1,68E+08	4,59E-08	Negligenciável
S03 - CA-50-pH11	37,50	41,37	8,55	0,84	3,11E+07	2,75E-07	Negligenciável
S03 - CA-50-pH10	1309,06	21,55	9,22	-402,10	9,83E+08	9,38E-09	Negligenciável
S03 - CA-50-pH9	437,62	5,89	2,53	-24,96	2,69E+07	9,40E-08	Negligenciável
S03 - CA-50-pH8	326,81	16,87	6,97	-22,43	7,56E+07	9,23E-08	Negligenciável
S04 - CA-50-pH14,57	91,86	60,96	15,93	-341,52	207,72	0,077	Negligenciável
S04 - CA-50-pH12	27,08	29,81	6,17	-255,31	34,82	0,177	Baixo
S04 - CA-50-pH11	27,02	17,14	4,56	-224,90	437,57	0,010	Negligenciável
S04 - CA-50-pH10	157,84	6,99	2,91	-186,26	225,15	0,013	Negligenciável
S04 - CA-50-pH9	78,97	26,19	8,55	-169,73	182,98	0,047	Negligenciável
S04 - CA-50-pH8	52,06	32,48	8,70	-168,89	141,75	0,061	Negligenciável
S05 - CA-50-pH13,64	59,70	33,47	9,32	-220,32	414,16	0,023	Negligenciável
S05 - CA-50-pH12	55,72	18,02	5,92	-93,25	9,27E+06	0,000	Negligenciável
S05 - CA-50-pH11	38,86	19,32	5,61	-114,63	335,13	0,017	Negligenciável
S05 - CA-50-pH10	32,39	15,64	4,59	-99,88	1213,23	0,004	Negligenciável
S05 - CA-50-pH9	39,34	34,55	8,00	-74,99	372,24	0,021	Negligenciável
S05 - CA-50-pH8	39,01	31,77	7,61	-1,56	348,48	0,022	Negligenciável

Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se que os resultados de B, junto com o valor de R_p , possibilitam o cálculo de i_{corr} através da equação 13. Observa-se que não existe uma padronização na

tendência de cada uma das soluções, principalmente sob o ponto de vista da análise de B e Rp.

A solução 01 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86), entre as soluções baseadas em cimentos álcali-ativados, apresenta o menor pH e a menor concentração de hidroxilas, com um comportamento oscilatório em relação ao nível de corrosão. No pH original, assim como nos pHs 11, 10 e 9, apresenta nível de corrosão baixo, enquanto nos pHs 12 e 8 se enquadra no nível negligenciável.

A solução 02 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99), novamente, não apresenta linearidade no comportamento, pois no pH original, 12 e 9, os valores de densidade de corrente se enquadram no nível baixo de corrosão. Nos demais pHs, não há sinais de corrosão, conforme a Tabela 7.

Na solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻; pH 14,20), que apresenta pH original de 14,20, todos os valores indicam que a corrosão é negligenciável. Da mesma forma, a solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻; pH 14,57) apresenta comportamento semelhante, com todos os pHs indicando comportamento negligenciável, exceto no pH 12, que apresenta valor indicativo de corrosão baixa. A solução 05 (400 mMol/l de OH⁻; pH 13,64), inspirada em concreto de cimento Portland, indicou ausência de corrosão em todas as situações.

A solução 5 para o aço CA-50 apresenta um comportamento distinto do esperado, pois o aço manteve-se passivado mesmo em condições desfavoráveis, nas quais a bibliografia indica o contrário. Mancio *et al.* (2009) observaram um comportamento semelhante, atribuindo-o à redução da força iônica. Assim, a força iônica baixa em soluções simuladas melhora a qualidade protetiva do filme de passivação. A força iônica afeta a solubilidade dos íons, especialmente do ferro, permitindo a formação de um filme de maior qualidade.

Da mesma forma, a Tabela 12 apresenta as propriedades relativas ao aço MMFX. Nota-se que houve alteração no comportamento em relação ao nível de corrosão, valores de Rp, B e i_{corr} . O aço MMFX apresentou valores de Rp substancialmente menores que os valores obtidos no aço CA-50.

Tabela 13 – Valores obtidos nos ensaios de Tafel no aço MMFX

Solução	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	B (mV)	E_{corr} (mV)	R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Nível de Corrosão
S01 -MMFX-pH13,86	56,22	45,37	10,92	-293,55	43,85	0,249	Baixo
S01 -MMFX-pH12	63,70	46,92	11,75	-169,87	139,20	0,084	Negligenciável
S01 -MMFX-pH11	74,94	33,85	10,14	-150,75	98,67	0,103	Baixo
S01 -MMFX-pH10	93,81	32,37	10,46	-224,94	22,91	0,457	Baixo
S01 -MMFX-pH9	88,60	14,60	5,45	-163,21	26,17	0,208	Baixo
S01 -MMFX-pH8	18,71	12,46	3,25	-100,06	44,73	0,073	Negligenciável
S02 -MMFX-pH13,99	22,83	23,19	5,00	-307,51	1,08	4,626	Alto
S02 -MMFX-pH12	24,21	17,99	4,49	-238,21	43,05	0,104	Baixo
S02 -MMFX-pH11	246,35	46,71	17,07	-209,36	210,49	0,081	Negligenciável
S02 -MMFX-pH10	16,45	10,98	2,86	-183,99	44,93	0,064	Negligenciável
S02 -MMFX-pH9	12,66	16,75	3,13	-142,11	193,85	0,016	Negligenciável
S02 -MMFX-pH8	15,19	1,07	0,43	-119,42	18,44	0,024	Negligenciável
S03 -MMFX-pH14,20	159,81	22,32	8,52	-234,57	183,28	0,046	Negligenciável
S03 -MMFX-pH12	67,46	2,29	0,96	-151,04	1,28	0,749	Moderado
S03 -MMFX-pH11	10,84	8,05	2,01	-49,79	277,48	0,007	Negligenciável
S03 -MMFX-pH10	12,47	2,90	1,02	-21,36	96,10	0,011	Negligenciável
S03 -MMFX-pH9	27,69	3,38	1,31	-44,92	56,26	0,023	Negligenciável
S03 -MMFX-pH8	28,80	9,65	3,14	-124,34	289,04	0,011	Negligenciável
S04 -MMFX-pH14,57	147,05	50,49	16,34	-329,90	4,47	3,658	Alto
S04 -MMFX-pH12	126,78	63,80	18,45	-252,98	8,04	2,294	Alto
S04 -MMFX-pH11	77,74	44,42	12,29	-250,03	40,11	0,306	Baixo
S04 -MMFX-pH10	137,80	43,36	14,34	-236,32	43,95	0,326	Baixo
S04 -MMFX-pH9	54,97	52,61	11,69	-193,59	33,97	0,344	Baixo
S04 -MMFX-pH8	3,00	33,68	1,20	-84,79	33,71	0,036	Negligenciável
S05 -MMFX-pH13,64	53,83	36,04	9,39	-164,24	378,35	0,025	Negligenciável
S05 -MMFX-pH12	3,43	12,92	1,18	-207,03	61,37	0,019	Negligenciável
S05 -MMFX-pH11	113,34	57,37	16,56	-172,03	378,88	0,044	Negligenciável
S05 -MMFX-pH10	50,64	14,55	4,91	-213,12	234,05	0,021	Negligenciável
S05 -MMFX-pH9	13,98	8,60	2,31	-209,20	56,05	0,041	Negligenciável
S05 -MMFX-pH8	51,65	37,51	9,45	-147,18	321,53	0,029	Negligenciável

Fonte: Elaborado pelo autor

Como se vê, a Solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86) apresenta, no pH original, nos pHs 11, 10 e 9, um nível de corrosão baixo, enquanto nos pHs 12 e 8 os valores indicam passividade. Já na Solução 2 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99), o pH original proporciona um nível de corrosão alto; quando o pH é reduzido para 12, o nível se torna baixo, e nos demais pHs, a amostra se encontra passivada. A solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻; pH 14,20) apresenta um comportamento distinto, pois em todos os pHs a amostra está passivada, exceto no pH 12, onde o nível de corrosão é moderado.

A solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻; pH 14,57), que apresenta o pH mais alto e a maior concentração de hidroxilas, mostra que o pH original e o pH 12 apresentam densidade de corrente indicativa de um nível alto de corrosão. Nos pHs 11, 10 e 9, o

nível é baixo, e no pH 8, a amostra está passivada. Já a solução 05 (400 mMol/l de OH⁻; pH 13,64) mostra a amostra passivada em todas as situações.

Como se sabe, com os valores apresentados, especialmente o E_{corr} e o i_{corr} , é possível quantificar a resistência à transferência de carga elétrica de um metal. Nesse sentido, pode-se utilizar a técnica como um ensaio para quantificar a taxa de corrosão instantânea e ao longo do tempo (LITTLE *et al.*, 2011; CASCUDO, 1997). Cascudo (1997) afirma que, para obter o valor da resistência linear de polarização, é necessário aplicar uma pequena polarização em torno do E_{corr} . No entanto, é essencial conhecer a constante de Stern-Geary (B) do sistema. Neste trabalho, os valores foram obtidos experimentalmente e apresentados nas tabelas 11 e 12, juntamente com outros dados (CASCUDO, 1997; DAVIS, 2000).

Muitos autores correlacionam a passivação com a constante B. A bibliografia aponta para valores padronizados de B igual a 52 mV para amostras passivadas e 26 mV para amostras despassivadas (ANDRADE; ALONSO, 1996; BERTOLINI *et al.*, 2004). Entretanto, neste trabalho, não foi possível estabelecer essa correlação, ou seja, não é possível vincular a passivação a valores mais elevados de B. O que se observa no aço CA-50 é que as soluções inspiradas em álcali-ativados apresentam valores de B mais elevados no pH original e no pH 12. Assim, nota-se que a carbonatação contribuiu para a redução dos valores de B.

Ao analisar individualmente os valores da constante em cada solução, a solução 1 apresenta amplitude de valores variando de 18,06 mV a 5,56 mV. A solução 2 varia de 22,09 mV a 5,80 mV. A Solução 3 apresenta a menor amplitude entre as soluções álcali-ativadas, variando de 8,35 mV a 2,53 mV. A Solução 4 tem maior amplitude, variando de 15,93 mV a 2,91 mV. Já a Solução 5, com amplitude menor, varia entre 9,32 mV e 4,59 mV.

Ao realizar essa mesma análise no aço MMFX, verifica-se comportamento semelhante quanto à impossibilidade de correlacionar o valor de B com o estado ou nível de corrosão da amostra. Ademais, ao se analisar os valores relativos à solução 1, nota-se que os valores são numericamente menores, variando de 11,75 mV a 3,25 mV, sendo os valores mais altos quando o pH está mais elevado. A solução 2 varia de 17,07 mV a 0,43 mV; no entanto, excluindo o valor mais elevado, os demais valores se concentram abaixo de 5 mV. A Solução 3 varia de 8,52 mV a 0,96 mV, repetindo o comportamento observado na solução 2. A Solução 4 apresenta amplitude entre 18,45

mV e 1,20 mV, mas, ao excluir o valor mais baixo, a variação fica entre 11 mV e 18 mV. Já a Solução 5 apresenta variação de B entre 16,56 mV e 2,31 mV.

Liu *et al.* (2024) realizaram um estudo observando a influência do pH nas propriedades eletroquímicas do aço carbono. Nesse estudo, verificou-se que pHs mais altos tendem a apresentar maior resistência à corrosão, com valores mais elevados de R_p e menores de i_{corr} . Por outro lado, amostras associadas a pHs mais baixos parecem ter resistência à corrosão reduzida, refletida em valores mais baixos de R_p e mais altos de i_{corr} . Nesse sentido, os autores correlacionam o pH à estabilidade do filme.

Os resultados deste trabalho divergem do observado por Liu *et al.* (2017), que analisaram aços resistentes à corrosão com variações de cromo na composição, além da variação de pH. Observou-se que amostras com menor teor de cromo apresentam i_{corr} mais elevado, enquanto a presença de maior teor de cromo reduz os valores de i_{corr} . Contudo, os ensaios foram realizados em amostras com a superfície polida, diferentemente deste trabalho.

Zhao *et al.* (2020) compararam as capacidades protetivas do filme de passivação do aço em contato com concreto álcali-ativado e cimento Portland. Eles observaram que o E_{corr} e o i_{corr} das armaduras de aço em concreto álcali-ativado são menores do que em amostras de cimento Portland, antes da carbonatação. Assim, os autores sugerem que os padrões para correlacionar a corrosão podem divergir entre os dois materiais, já que a resistência à corrosão é menor em cimentos álcali-ativados. Entretanto, este estudo obteve valores mais elevados de R_p e E_{corr} nos cimentos álcali-ativados. Cabe destacar que o número de amostras neste estudo foi maior, e as amostras analisadas por Zhao *et al.* passaram por polimento, o que não foi feito aqui.

Runci, Provis e Serdar (2023) afirmam que o uso isolado do E_{corr} pode ser enganoso para identificar a corrosão, devido às influências do meio sobre as amostras. Eles propõem o uso de parâmetros que medem a resistência do material, minimizando a influência do meio sobre as propriedades eletroquímicas do aço.

Além disso, Runci, Provis e Serdar (2023) observaram divergências nos parâmetros adotados para determinar o processo corrosivo em cimentos álcali-ativados. Em seus ensaios, encontraram valores de B mais elevados em cimentos álcali-ativados do que em cimentos Portland. Eles sugerem aumentar o limite para -400 mV para diferenciar corrosão de passivação, sendo valores superiores a -400 mV indicativos de passivação, e inferiores, de corrosão.

Ademais, é importante ressaltar a análise já feita no item anterior, na qual se abordou a solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, o composto majoritário na composição do filme de passivação. Nesse aspecto, o pH elevado afeta a estabilidade do composto, justificando a piora da capacidade protetiva em soluções com pH elevado, que melhora gradativamente com a redução do pH devido à carbonatação (POURBAIX, 1976; MANCIO *et al.*, 2009).

Ao comparar os valores propostos por Runci, Provis e Serdar (2023) com os obtidos neste estudo, percebe-se que a maioria das amostras enfrentaria algum nível de corrosão. A única exceção seria a amostra de aço CA-50 imersa na Solução 3 com pH 10. Portanto, a maioria das amostras de aço CA-50 imersas em soluções simuladas de cimentos álcali-ativados estariam sofrendo algum processo corrosivo.

Mundra *et al.* (2023) realizaram uma ampla revisão sobre métodos eletroquímicos para o estudo da corrosão em cimentos álcali-ativados. Eles apontam que, embora existam poucos dados disponíveis sobre os ensaios de E_{corr} e i_{corr} , as técnicas eletroquímicas são adequadas para essa medição. Além disso, eles correlacionam as análises eletroquímicas à composição dos cimentos, especialmente à participação do cálcio.

Shi, Ming e Wu (2020) compararam a eficiência das soluções extraídas de argamassa de cimento Portland e de argamassa ativada por álcalis em aços de baixo carbono e em aço inoxidável com cerca de 23% de cromo. Os autores verificaram que as soluções ativadas por álcalis possuem menor capacidade protetiva no aço inoxidável. Eles atribuíram essa diferença à redução de sulfetos na escória, que pode ser o principal fator responsável por essa característica.

Além disso, pode-se atribuir o comportamento observado nesses resultados às características mencionadas no item 4.1, visto que as amostras eram as mesmas. Portanto, as ocorrências descritas nas figuras 25 e 27 podem estar relacionadas aos valores apresentados neste item. Ademais, a influência da solubilidade dos compostos do filme de passivação, apresentada na Figura 26, e a influência da força iônica também são aspectos importantes para a capacidade protetiva do filme de passivação. A utilização de soluções simuladas, o estado das amostras de aço, tal como foram recebidas, e o processo de carbonatação por borbulhamento de CO_2 podem ser fatores que contribuíram para a divergência entre os resultados obtidos e os resultados normatizados.

Nesse contexto, Cascudo et al. (2021) apresentam uma série de gráficos, exibidos no capítulo de revisão bibliográfica nas figuras 7, 8 e 9, que indicam que a amostra não carbonatada do concreto de referência possui a maior força iônica. Após o processo de carbonatação, as diferenças nos valores de força iônica entre o concreto de referência e os concretos com adições minerais tornam-se ainda menores. Como se sabe, a força iônica reflete a concentração de íons dissolvidos na solução dos poros do concreto, o que implica em uma maior ionização dessa solução, influenciando a condutividade e a difusão dos íons nos poros. Assim, a composição do material é um fator determinante no comportamento da força iônica da solução dos poros, o que pode, inclusive, afetar o comportamento da passivação em pHs mais baixos (SUN et al., 2022; SUN; VAN DER SLOOT, 2019; VALLPRACHT; VAN DER SLOOT, 2019).

As Figuras 8(a) e 8(b) mostram que a concentração de OH^- diminui com a carbonatação; ou seja, à medida que o pH diminui devido à carbonatação, ocorre também uma redução na força iônica. Esse fenômeno se repete na relação entre pH e condutividade elétrica. A Figura 8(c) apresenta um modelo exponencial, evidenciando o impacto significativo da força iônica na condutividade das soluções dos poros (CASCUDO et al., 2021).

Nesse sentido, Mancio *et al.* (2009) já alertavam que uma força iônica mais baixa pode mascarar os resultados, indicando que a amostra está passivada devido aos efeitos mencionados acima. Portanto, é necessário cautela com essa propriedade, mesmo em soluções simuladas que não são produzidas a partir da diluição de soluções com pH elevado.

4.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

4.3.1 Resultados

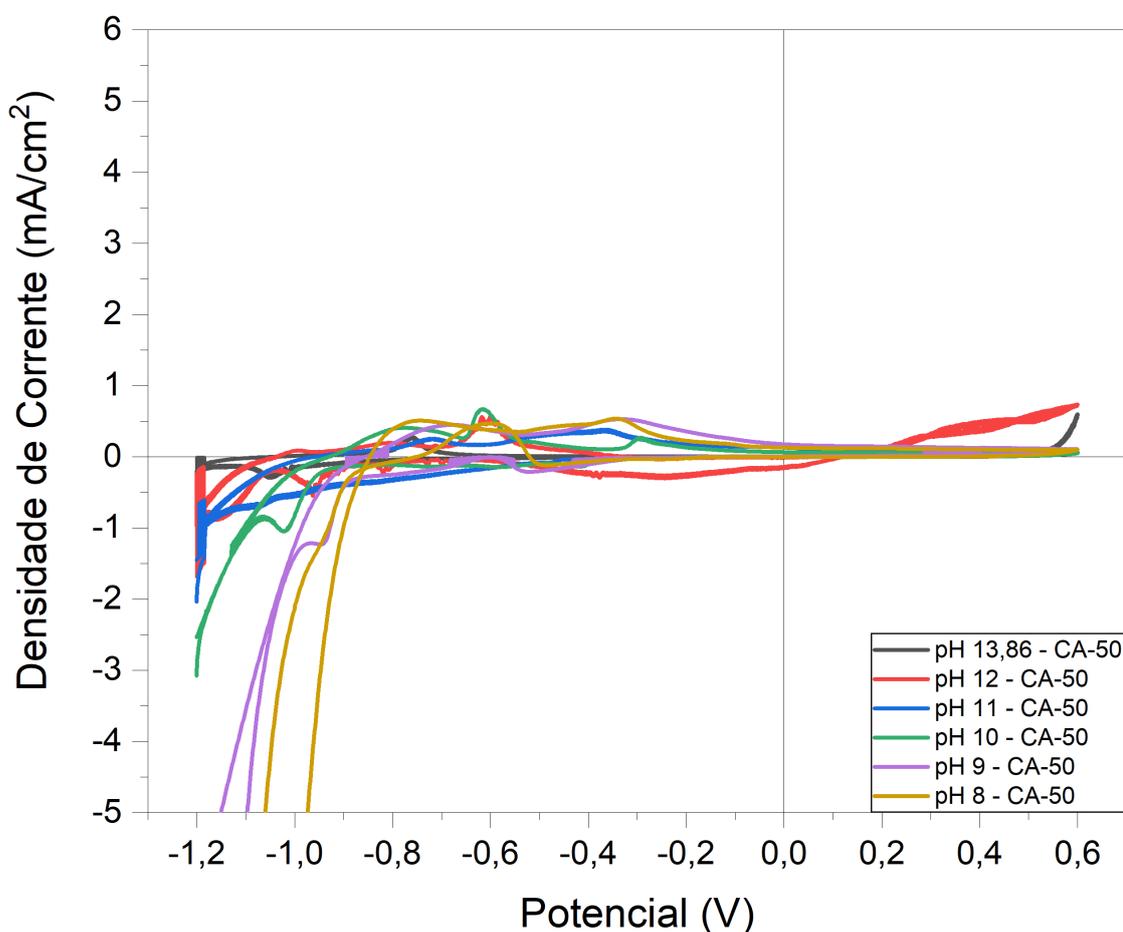
4.3.1.1 Solução 01 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86)

A solução 01 é inspirada em álcalis ativados, contendo 25% de escória de alto-forno e 75% de cinza volante classe F em sua composição. Essa solução apresenta um pH de 13,86 e uma concentração de íons hidroxila de 721,9 mMol/l.

4.3.1.1.1 Aço CA-50

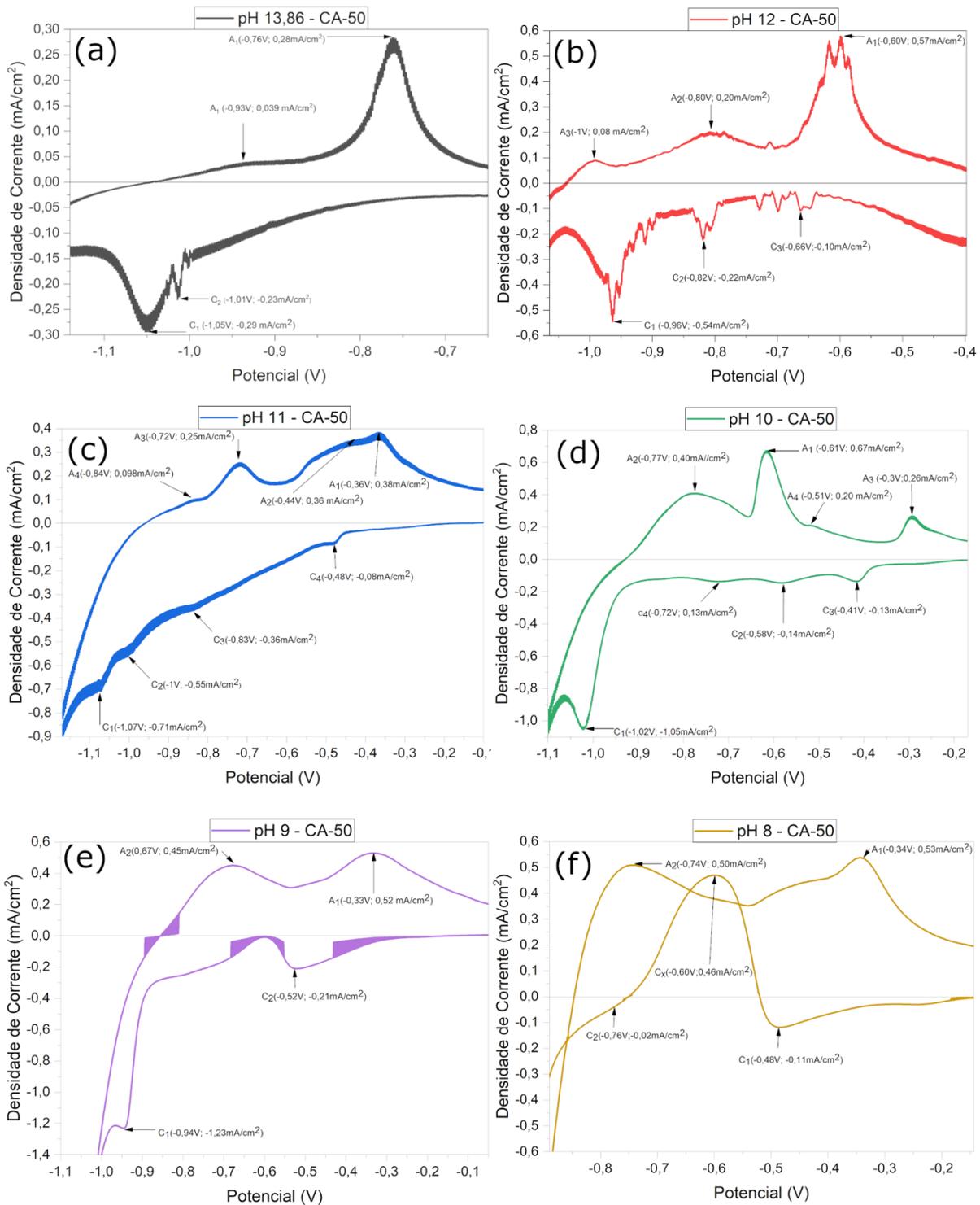
A voltametria cíclica fornece indícios sobre a atividade na amostra conforme o potencial varia. Na fase anódica, quando o potencial transita do negativo para o positivo, ocorre a formação dos óxidos e hidróxidos que dão origem ao filme de passivação. Por outro lado, na fase catódica, quando o potencial retorna do positivo ao negativo, ocorre o consumo ou a destruição desse filme de passivação. Enquanto na fase anódica a densidade de corrente é positiva, na fase catódica essa variável tem valor negativo. Os picos, que serão identificados nas figuras a seguir, na fase anódica indicam a formação dos óxidos e hidróxidos que formam o filme de passivação. Já na fase catódica, os picos indicam consumo do filme de passivação. A figura 28 exibe as curvas de voltametria cíclica para a solução 01, em conjunto com o aço de baixo carbono (CA-50). As reduções de pH para 12, 11, 10, 09 e 08 são atribuídas à carbonatação forçada da solução, conforme indicado na tabela 9, que descreve as composições das soluções.

Figura 28 – Voltametria Cíclica solução 01 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86) do aço CA-50



O gráfico apresentado na figura 28 apresenta as curvas de voltametria cíclica em potencial (V) *versus* densidade de corrente (mA/cm²). Nota-se a alteração do pH provoca alteração no potencial onde ocorre a formação dos picos em que os óxidos e hidróxidos presentes no filme de passivação. A figura 29(a) mostra o pico de formação desses elementos para o pH 13,86, na fase anódica e a destruição do filme de passivação na fase catódica. A figura 29 (b), (c), (d) e (e), mostram apenas a zona I, conforme apresentado na figura 11, adaptado de Abreu *et al.* (2004). Além disso, é possível perceber, visualmente, a interferência do pH da solução sobre o traçado das curvas, formas das linhas e o potencial de onde ocorre o incremento na densidade de corrente, que culminam na formação dos picos.

Figura 29 – Voltametria Cíclica Solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻), aço CA-50 e pH 13,86, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 14 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço CA-50, assim como os valores obtidos após a redução do pH da

solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 29.

Tabela 14 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 1 – Aço CA-50

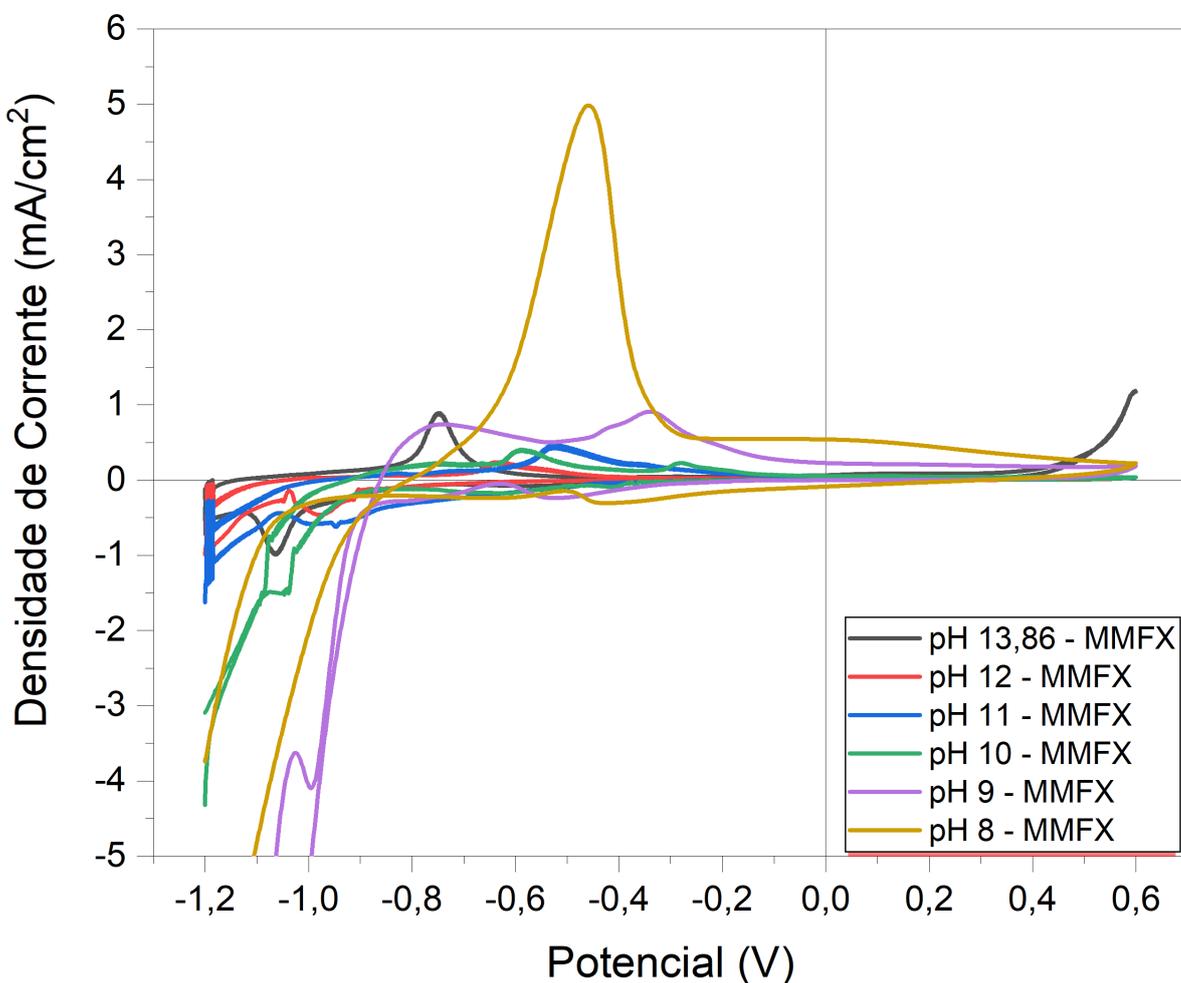
pH	Picos	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,86	A ₁	-0,75	0,9
	C ₁	-1,06	-0,98
12	A ₁	-0,63	0,23
	A ₂	-0,83	0,06
	C ₁	-0,97	-0,46
	C ₂	-0,84	-0,12
11	A ₁	-0,52	0,46
	A ₂	-0,72	0,12
	A ₃	-0,82	0,092
	C ₁	-0,94	-0,61
	C ₂	-1	-0,58
	C ₃	-0,48	-0,087
10	A ₁	-0,59	0,4
	A ₂	-0,27	0,23
	A ₃	-0,74	0,22
	C ₁	-1,05	-1,5
	C ₂	-0,61	-0,17
	C ₃	-0,41	-0,09
9	A ₁	-0,34	0,91
	A ₂	-0,74	0,74
	C ₁	-0,81	-0,27
	C ₂	-0,52	-0,23
8	A ₁	-0,46	4,98
	C ₁	-0,45	-0,28

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1.1.2 Aço MMFX

A figura 30 apresenta as curvas de voltametria cíclica para o aço resistente à corrosão MMFX, em contato com a solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86). Originalmente a solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻; pH 13,86) apresenta pH de 13,86, que é reduzido através do contato da solução com o CO₂, para o pH12, 11, 10, 09 e 08.

Figura 30 – Voltametria Cíclica Solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻) do aço MMFX

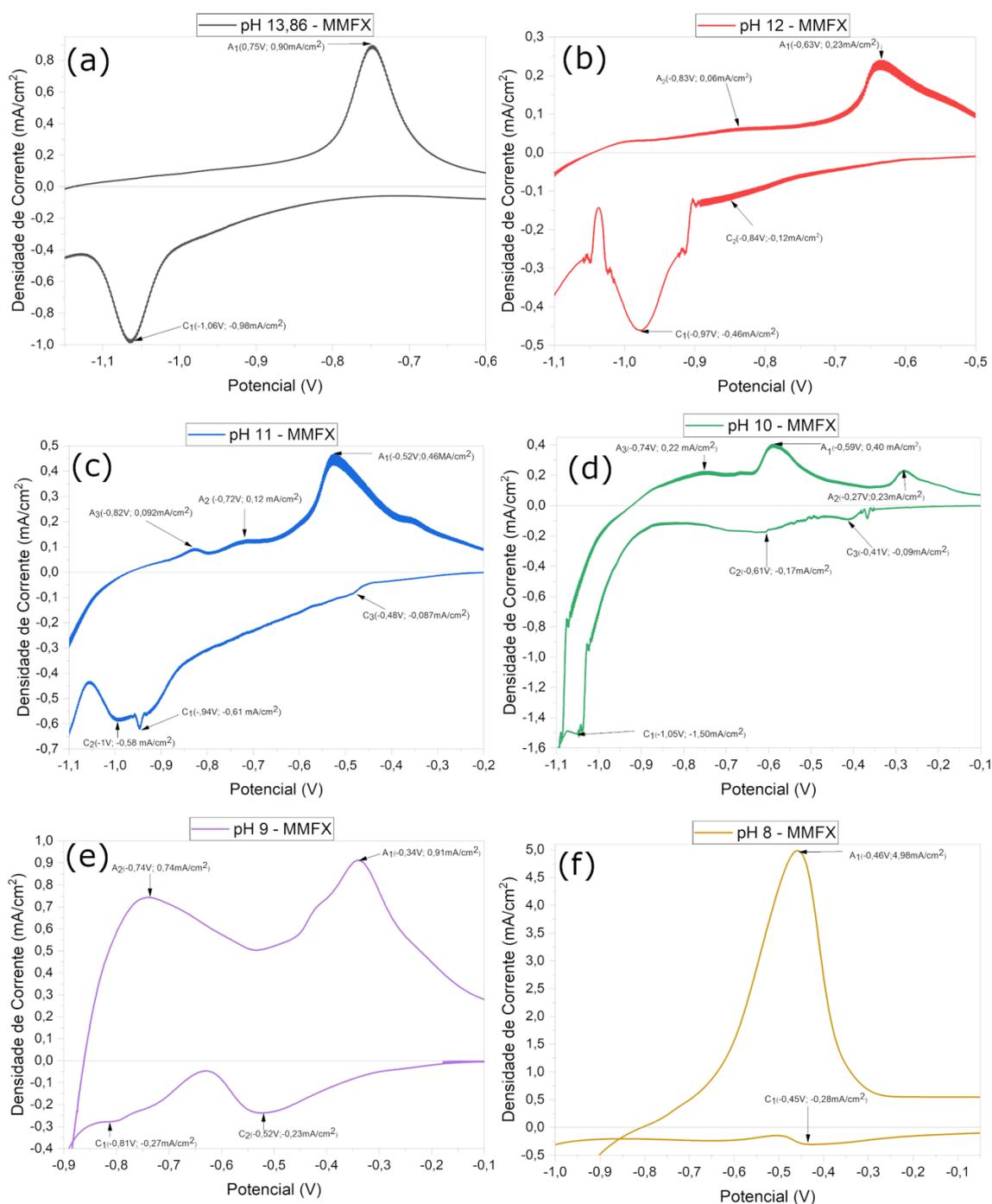


Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 31 apresenta uma compilação dos picos observados na zona de atividade, tanto na fase anódica quanto na fase catódica, durante a variação do

potencial aplicado sobre a amostra. As figuras 31(a), (b), (c), (d), (e) e (f) fornecem os dados relativos à voltametria nos pHs 13, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 31 – Voltametria Cíclica solução 01 (721,9mMol/l de OH⁻), aço MMFX e pH 13,86, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 15 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço MMFX, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 31.

Tabela 15 - Picos de Voltametria Cíclica Solução 1 – Aço MMFX

pH	Picos	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,86	A ₁	-0,75	0,9
	C ₁	-1,06	-0,98
12	A ₁	-0,63	0,23
	A ₂	-0,83	0,06
	C ₁	-0,97	-0,46
	C ₂	-0,84	-0,12
11	A ₁	-0,52	0,46
	A ₂	-0,72	0,12
	A ₃	-0,82	0,092
	C ₁	-0,94	-0,61
	C ₂	-1	-0,58
	C ₃	-0,48	-0,087
10	A ₁	-0,59	0,4
	A ₂	-0,27	0,23
	A ₃	-0,74	0,22
	C ₁	-1,05	-1,5
	C ₂	-0,61	-0,17
	C ₃	-0,41	-0,09
9	A ₁	-0,34	0,91
	A ₂	-0,74	0,74
	C ₁	-0,81	-0,27
	C ₂	-0,52	-0,23
8	A ₁	-0,46	4,98
	C ₁	-0,45	-0,28

Fonte: Elaborado pelo autor

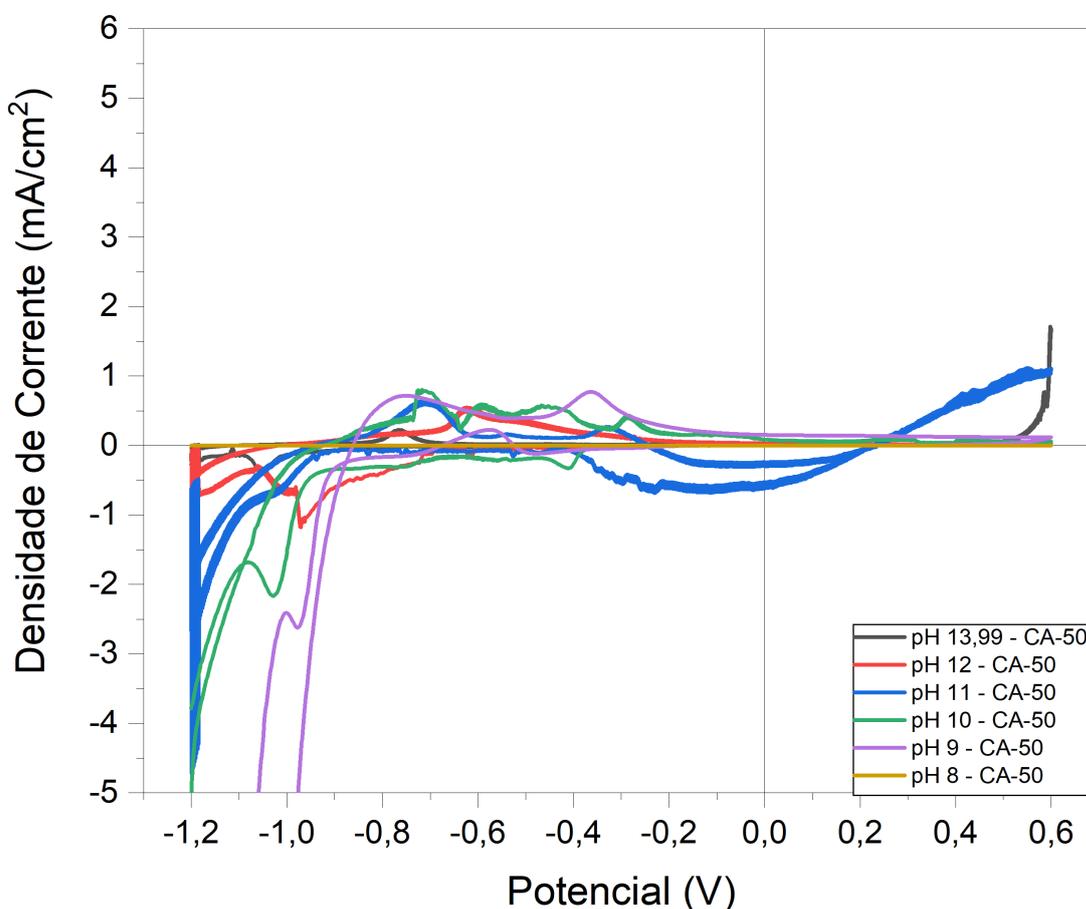
4.3.1.2 Solução 02 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99)

A solução 02 é inspirada em álcalis ativados, contendo 50% de escória de alto-forno e 50% de cinza volante classe F em sua composição. Essa solução apresenta um pH de 13,99 e uma concentração de íons hidroxila de 938,6 mMol/l.

4.3.1.2.1 Aço CA-50

A figura 32 apresenta a compilação dos gráficos de voltametria para o aço de baixo carbono CA-50, tanto para a solução 2 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99) quanto para as reduções causadas pela carbonatação forçada através do borbulhamento do CO₂, conforme detalhado na tabela 9 do capítulo anterior. Observa-se que a figura contém todas as curvas do ensaio, abrangendo os pHs 13,99, 12, 11, 10, 09 e 08.

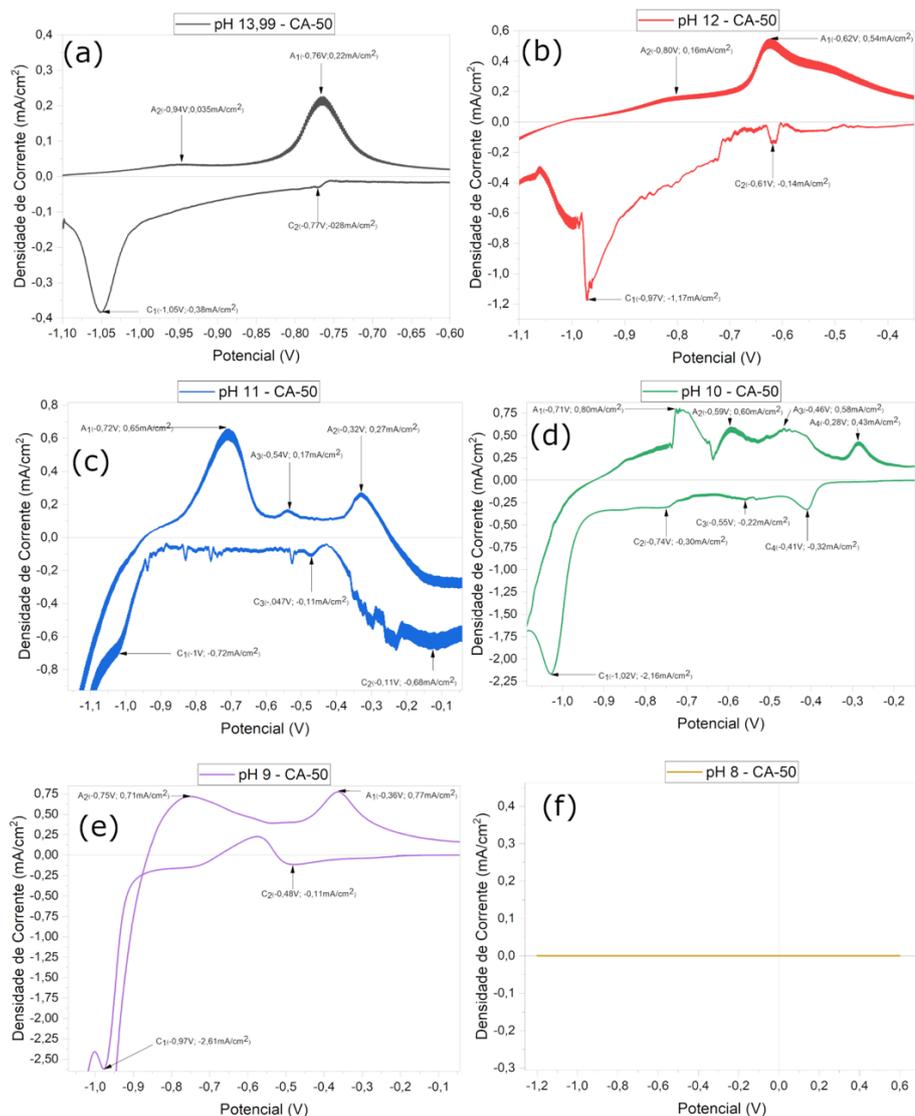
Figura 32 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH⁻), aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

Como visto anteriormente na figura 32, há uma variação nos potenciais de formação dos picos anódicos e catódicos nas curvas de voltametria cíclica para o aço CA-50 em contato com a solução 02. Para evidenciar as diferenças causadas pela redução do pH, a figura 10 apresenta a zona de atividade sobre a amostra, onde são formados os óxidos que compõem o filme de passivação na zona anódica, bem como os picos que indicam o consumo desse filme na zona catódica. Nesse sentido, a figura 10 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) detalham a atividade sobre a amostra nos pHs 13,99, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 33 – Voltametria Cíclica Solução 02(938,6 mMol/l de OH⁻), aço CA-50 e pH 13,99, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 16 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço CA-50, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 33.

Tabela 16 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 2 – Aço CA-50

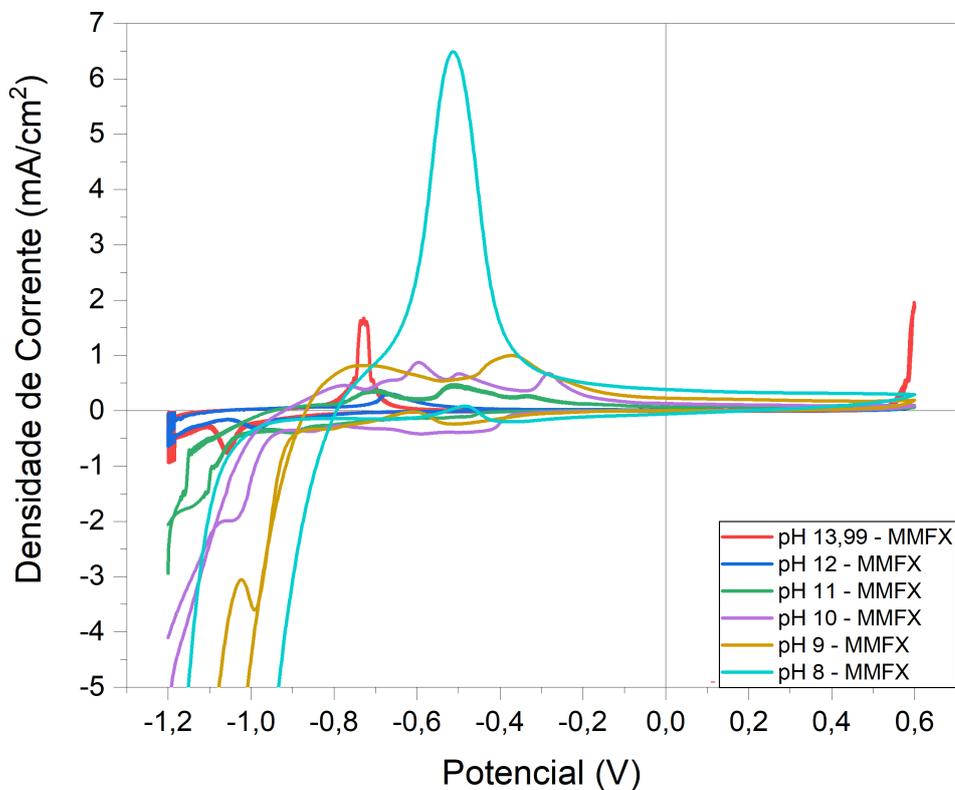
pH	Picos	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,99	A ₁	-0,76	0,22
	A ₂	-0,94	0,035
	C ₁	-1,05	-0,38
	C ₂	-0,77	-0,28
12	A ₁	-0,62	0,54
	A ₂	-0,8	0,16
	C ₁	-0,97	-1,17
	C ₂	-0,61	-0,14
11	A ₁	-0,72	0,65
	A ₂	-0,54	0,17
	A ₃	-0,32	0,27
	C ₁	-1,1	-0,72
	C ₂	-0,11	-0,68
	C ₃	-0,47	-0,11
10	A ₁	-0,71	0,8
	A ₂	-0,59	0,6
	A ₃	-0,46	0,58
	A ₄	-0,28	0,43
	C ₁	-1,02	-2,16
	C ₂	-0,74	-0,3
	C ₃	-0,55	-0,22
	C ₄	-0,41	-0,32
9	A ₁	-0,36	0,77
	A ₂	-0,75	0,71
	C ₁	-0,97	-2,61
	C ₂	-0,48	-0,11
8	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor

4.1.1.2.2 Aço MMFX

Novamente, assim como nas soluções anteriores, o gráfico 34 compila as curvas de voltametria cíclica para o aço MMFX, conhecido por sua resistência à corrosão, quando exposto à solução 2 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99). Além disso, apresenta as curvas derivadas dos procedimentos de carbonatação dessa solução, ocasionando a diminuição do seu pH para os valores de 12, 11, 10, 09 e 08.

Figura 34 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH⁻), aço MMFX

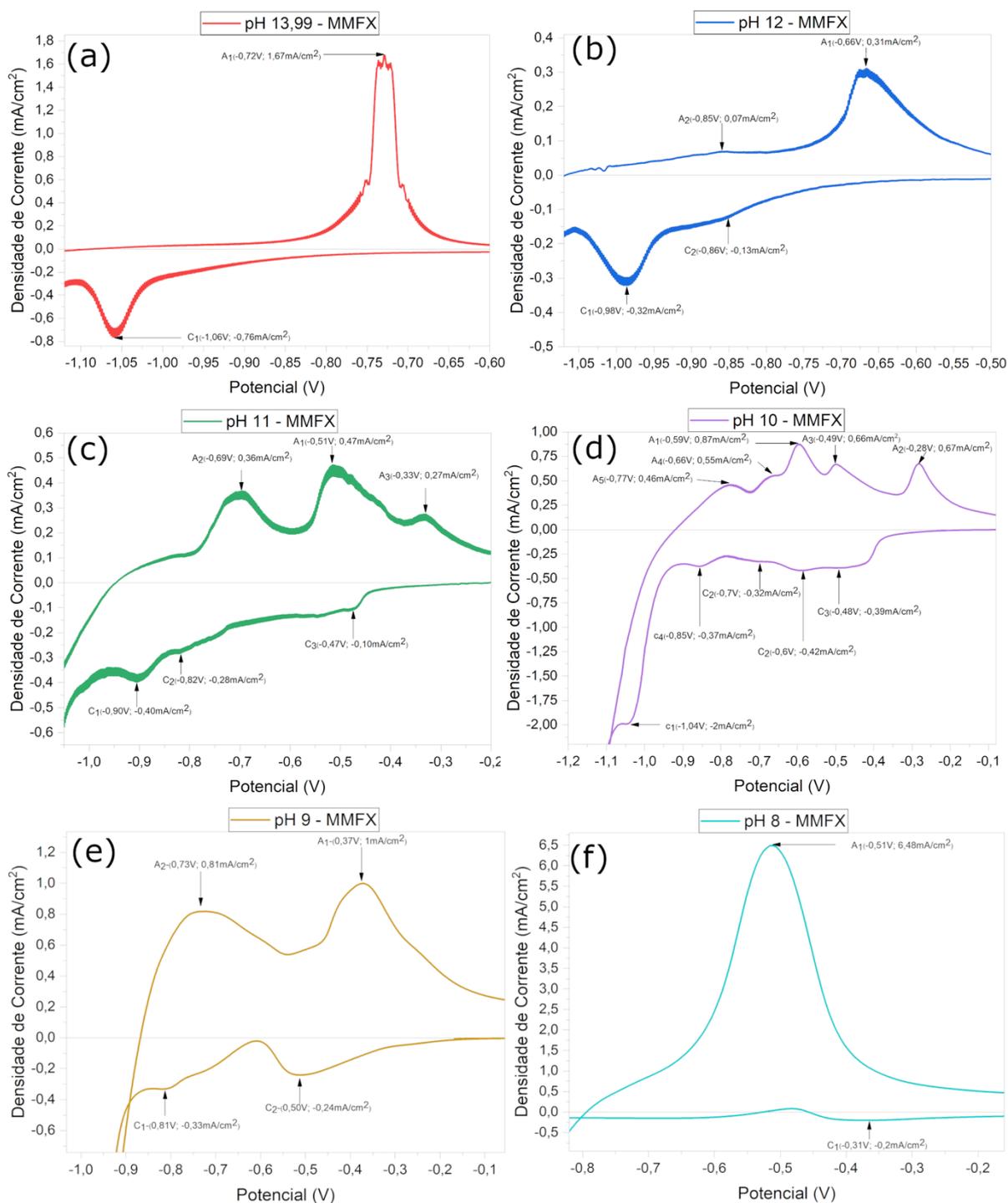


Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 35 detalha as curvas individuais apresentadas na figura 34. Nos gráficos 35 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), são destacados os picos de atividade sobre as amostras nos respectivos pHs de 13,99, 12, 11, 10, 09 e 08. É fundamental enfatizar, como nos demais gráficos, que na fase anódica, quando o potencial se direciona para valores positivos, ocorre a formação dos óxidos e hidróxidos responsáveis pela

criação do filme de passivação, enquanto na fase catódica, quando o potencial se torna mais eletronegativo, esse filme previamente formado é consumido.

Figura 35 – Voltametria Cíclica Solução 02 (938,6 mMol/l de OH⁻), aço MMFX e pH 13,99, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 17 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço MMFX, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 35.

Tabela 17 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 2 – Aço MMFX

pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,99	A ₁	-0,72	1,67
	C ₁	-1,06	-0,76
12	A ₁	-0,66	0,31
	A ₂	-0,85	0,07
	C ₁	-0,98	-0,32
	C ₂	-0,86	-0,13
11	A ₁	-0,51	0,47
	A ₂	-0,69	0,36
	A ₃	-0,33	0,27
	C ₁	-0,9	-0,4
	C ₂	-0,82	-0,28
	C ₃	-0,47	-0,1
10	A ₁	-0,59	0,87
	A ₂	-0,28	0,67
	A ₃	-0,49	0,66
	A ₄	-0,66	0,55
	A ₅	-0,77	0,46
	C ₁	-1,04	-2
	C ₂	-0,6	-0,42
	C ₃	-0,48	-0,39
	C ₄	-0,85	-0,37
	C ₅	-0,7	-0,32
9	A ₁	-0,37	1
	A ₂	-0,73	0,81
	C ₁	-0,81	-0,33
	C ₂	-0,5	-0,24
8	A ₁	-0,51	6,48
	C ₁	-0,31	-0,2

Fonte: Elaborado pelo autor

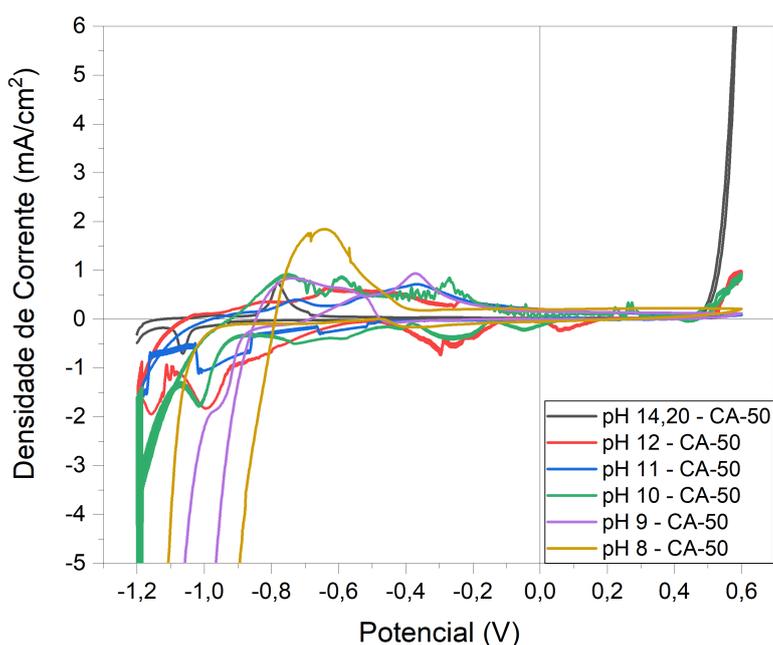
4.3.1.3 Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻; pH 14,20)

A solução 03 é inspirada em álcalis ativados, contendo apenas cinza volante classe C em sua composição. Essa solução apresenta um pH de 14,20 e uma concentração de íons hidroxila de 1581,9 mMol/l.

4.3.1.3.1 Aço CA-50

A figura 36 ilustra as curvas de voltametria cíclica da solução 3, com pH de 14,20, em contato com o aço CA-50. Além disso, também são representadas as curvas relativas à redução do pH da solução devido à carbonatação da solução. Como sabido, a voltametria cíclica oferece uma visão da atividade na amostra à medida que o potencial varia. Durante a fase anódica, na qual o potencial muda de negativo para positivo, ocorre a formação dos óxidos e hidróxidos que constituem o filme de passivação. Em contraste, na fase catódica, na qual o potencial retorna do positivo para o negativo, ocorre o consumo ou a destruição desse filme de passivação. Enquanto na fase anódica a densidade de corrente é positiva, na fase catódica essa variável assume valor negativo.

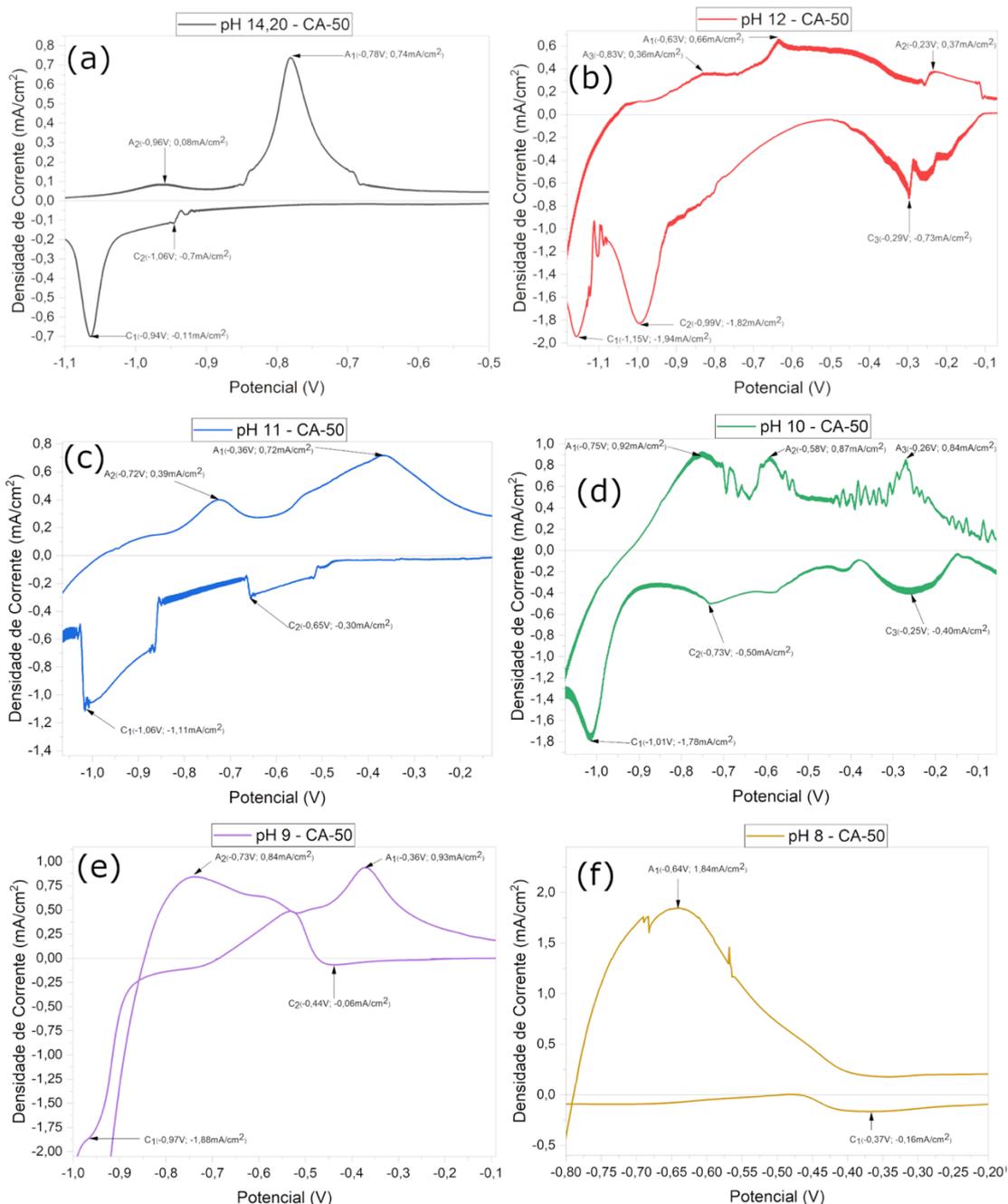
Figura 36 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻) do aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

Como vem acontecendo com todas as soluções apresentadas, a carbonatação das soluções e por consequência a redução do pH infringiram alterações nas curvas de voltametria cíclica do aço CA-50. A figura 37 mostra as atividades nas zonas anódicas e catódicas das amostras expostas as soluções dos pHs 14,20, 12, 11, 10, 09, 08.

Figura 37 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻), aço CA-50 e pH 14,20, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 18 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço CA-50, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 37.

Tabela 18 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 3 – Aço CA-50

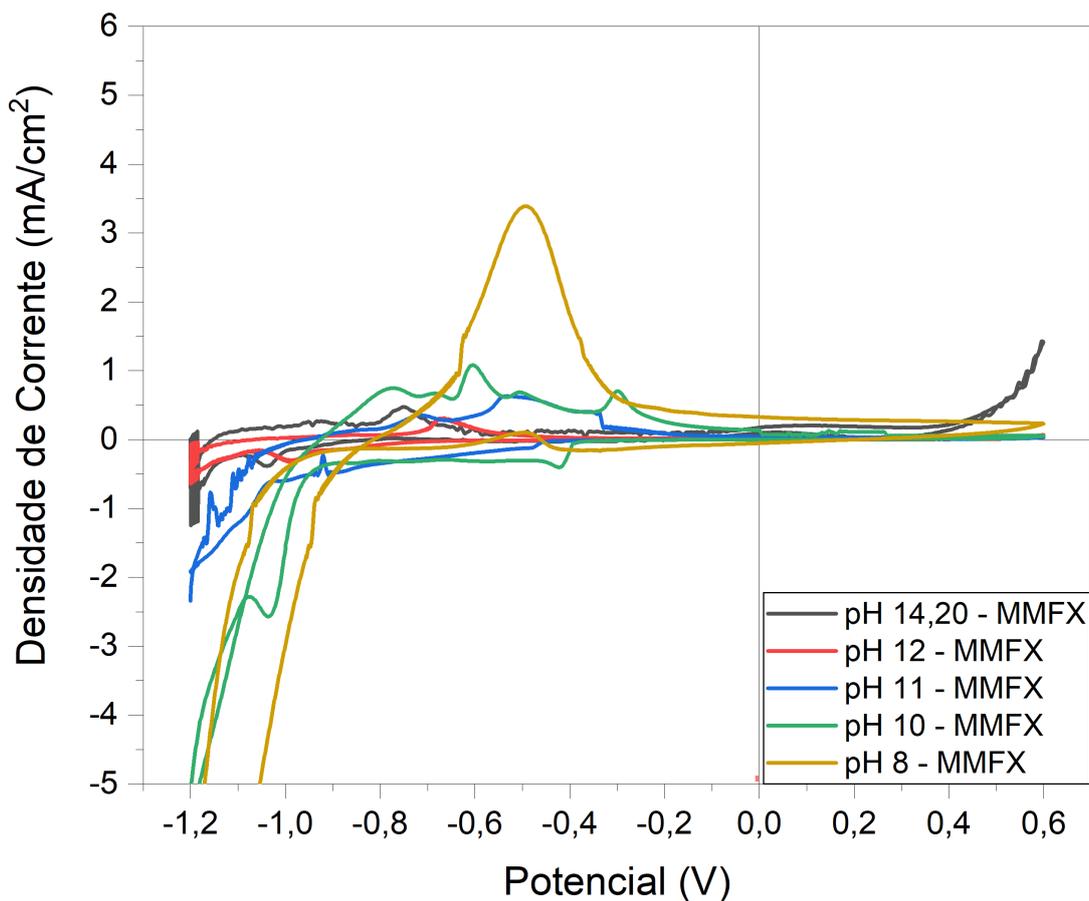
pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
14,2	A ₁	-0,78	0,74
	A ₂	-0,96	0,08
	C ₁	-1,06	-0,7
	C ₂	-0,94	-0,11
12	A ₁	-0,63	0,66
	A ₂	-0,23	0,37
	A ₃	-0,83	0,36
	C ₁	-1,15	-1,94
	C ₂	-0,99	-1,82
	C ₃	-0,29	-0,73
11	A ₁	-0,36	0,72
	A ₂	-0,72	0,39
	C ₁	-1,06	-1,11
	C ₂	-0,65	-0,3
10	A ₁	-0,75	0,92
	A ₂	-0,58	0,87
	A ₃	-0,26	0,84
	C ₁	-1,01	-1,78
	C ₂	-0,73	-0,5
	C ₃	-0,29	-0,4
9	A ₁	-0,36	0,93
	A ₂	-0,73	0,84
	C ₁	-0,97	-1,88
	C ₂	-0,44	-0,06
8	A ₁	-0,64	1,84
	C ₁	-0,37	-0,16

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1.3.2 Aço MMFX

Para dar continuidade à exposição dos resultados, que visam demonstrar a influência da carbonatação na solução dos poros das formulações listadas na tabela 9, é fundamental apresentar as curvas de voltametria cíclica relativas ao aço MMFX. Para gerar essas curvas, conduziu-se o ensaio utilizando a solução 3, cujos resultados estão ilustrados na figura 38. Conforme tem sido feito na exposição dos resultados, inicialmente são mostradas as curvas correspondentes ao pH original da solução, acompanhadas pelos valores obtidos após a redução do pH dessa mesma solução.

Figura 38 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻) do aço MMFX

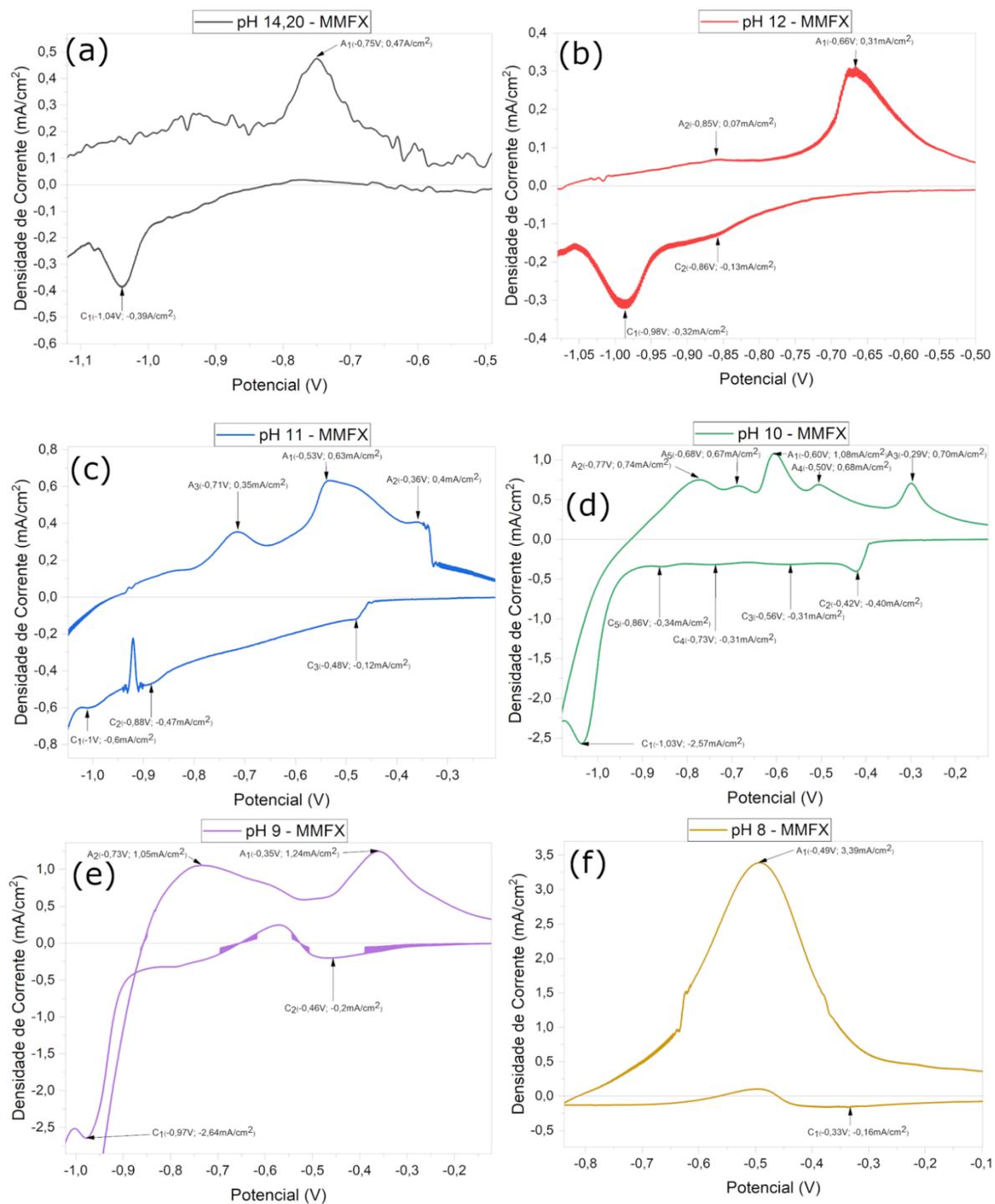


Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 38 exibe as curvas de voltametria cíclica para a solução 3 (1581,9 mMol/l de OH⁻). Observa-se a presença de seis curvas nos gráficos. Estas estão

identificadas como Figura 39 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), correspondendo aos pHs 14,20, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 39 – Voltametria Cíclica Solução 03 (1581,9 mMol/l de OH⁻), aço MMFX e pH 14,20, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 19 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço MMFX, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 39.

Tabela 19 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 3 – Aço MMFX

pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
14,2	A ₁	-0,75	0,47
	C ₁	-1,04	-0,39
12	A ₁	-0,66	0,31
	A ₂	-0,85	0,07
	C ₁	-0,98	-0,32
	C ₂	-0,86	-0,13
11	A ₁	-0,53	0,63
	A ₂	-0,36	0,4
	A ₃	-0,71	0,35
	C ₁	-1	-0,6
	C ₂	-0,88	-0,47
	C ₃	0,48	-0,12
10	A ₁	-0,6	1,08
	A ₂	-0,77	0,74
	A ₃	-0,29	0,7
	A ₄	-0,5	0,68
	A ₅	-0,68	0,67
	C ₁	-1,03	-2,57
	C ₂	-0,42	-0,4
	C ₃	-0,56	-0,31
	C ₄	-0,73	-0,31
	C ₅	-0,86	-0,34
9	A ₁	-0,35	1,24
	A ₂	-0,73	1,05
	C ₁	-0,97	-2,64
	C ₂	-0,46	-0,2
8	A ₁	-0,49	3,39
	C ₁	-0,33	-0,16

Fonte: Elaborado pelo autor

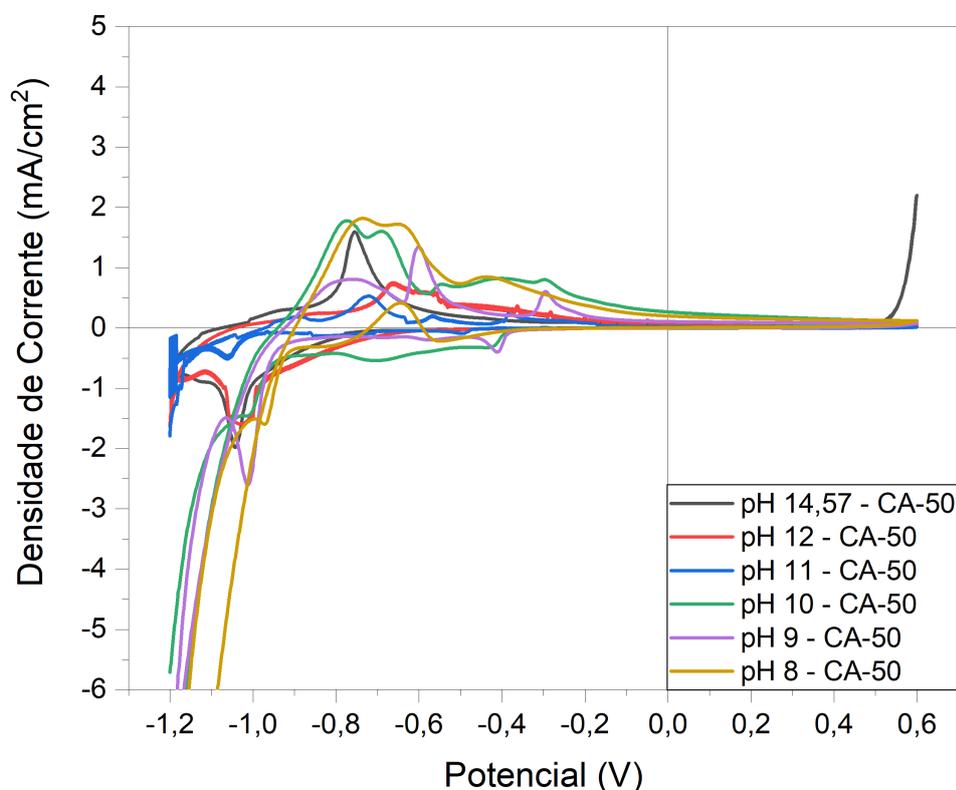
4.3.1.4 Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻; pH 14,57)

A solução 04 é inspirada em álcalis ativados, contendo apenas escória de alto forno em sua composição. Essa solução apresenta um pH de 14,57 e uma concentração de íons hidroxila de 3694,1 mMol/l.

4.3.1.4.1 Aço CA-50

A solução 4 (3694,1 mMol/l de OH⁻) e a redução de seu pH estimulam a formação das curvas de voltametria cíclica, apresentadas na figura 40. Observa-se que, em função do pH, ocorre uma mudança no potencial e na densidade de corrente dos picos formados nas fases anódicas e catódicas.

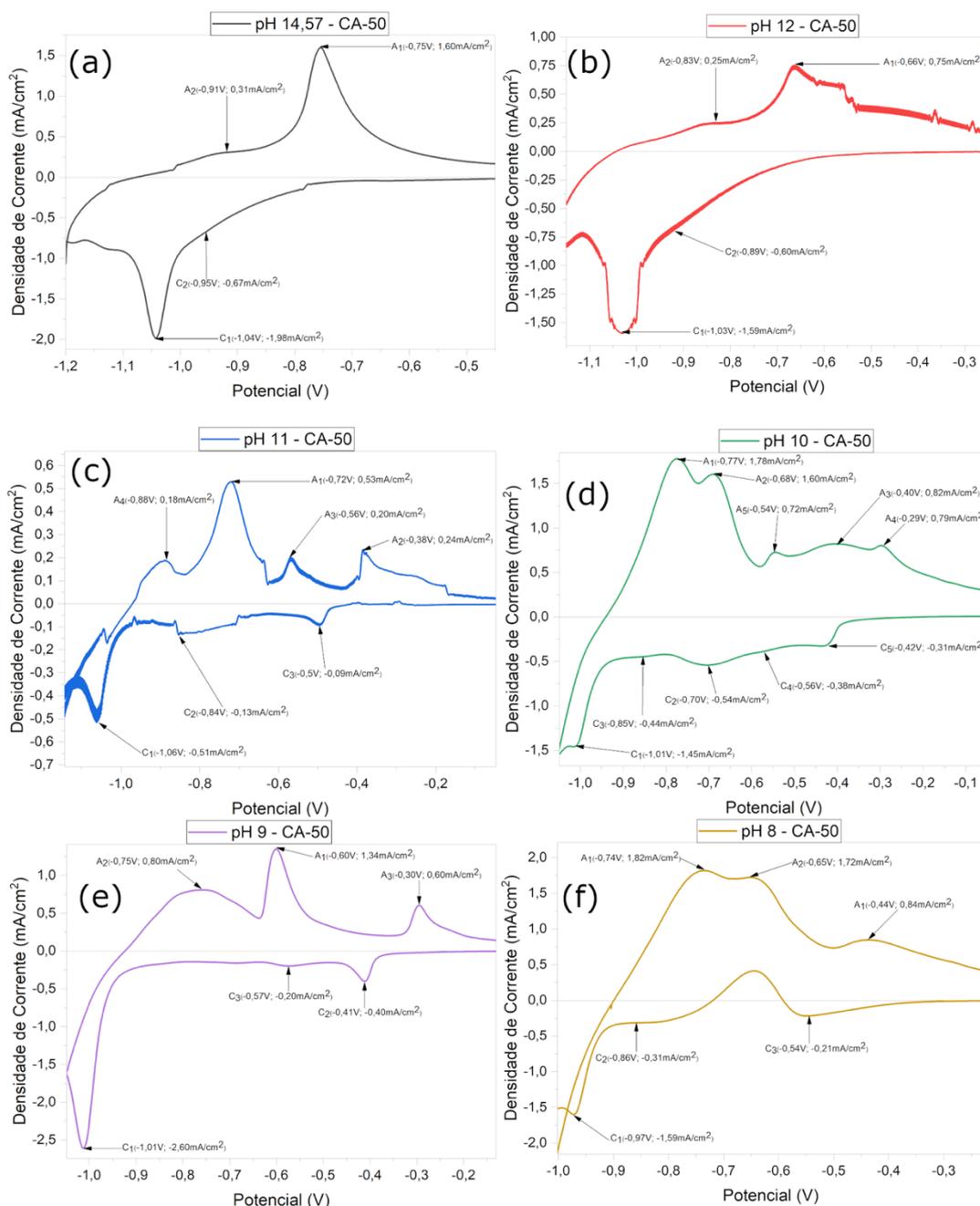
Figura 40 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻) do aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 41 apresenta a zona de atividade de formação de óxidos e hidróxidos nas fases anódicas e catódicas. Como observado, a redução do pH provoca alterações no comportamento das curvas de voltametria cíclica. Nesse contexto, as figuras 41(a), (b), (c), (d), (e) e (f) exibem os dados dos ensaios de voltametria cíclica da solução 4 para os pHs 14,57, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 41 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻) do aço CA-50 e pH 14,57, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 20 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço CA-50, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 41.

Tabela 20 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 4 – Aço CA-50

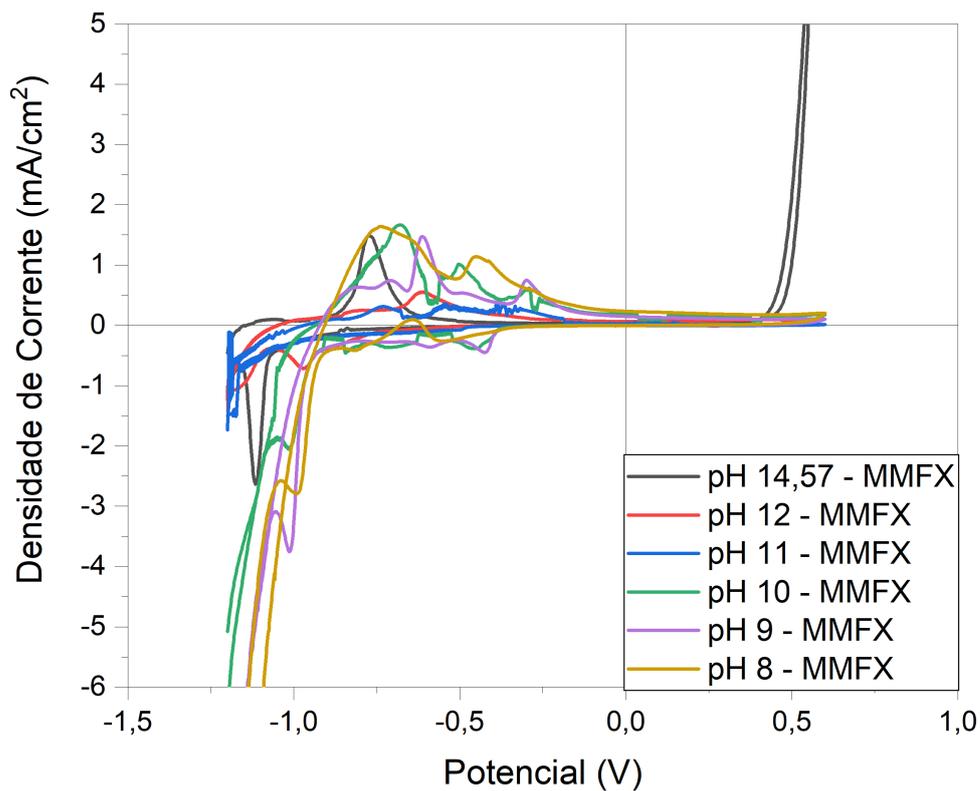
pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
14,57	A ₁	-0,75	1,6
	A ₂	-0,91	0,31
	C ₁	-1,04	-1,98
	C ₂	-0,95	-0,67
12	A ₁	-0,66	0,75
	A ₂	-0,83	0,25
	C ₁	-1,03	-1,59
	C ₂	-0,89	-0,6
11	A ₁	-0,72	0,53
	A ₂	-0,38	0,24
	A ₃	-0,56	0,2
	A ₄	-0,88	0,18
	C ₁	-1,06	-0,51
	C ₂	-0,84	-0,31
	C ₃	-0,5	-0,09
10	A ₁	-0,77	1,78
	A ₂	-0,68	1,6
	A ₃	-0,4	0,82
	A ₄	-0,29	0,79
	A ₅	-0,54	0,72
	C ₁	-1,1	-1,45
	C ₂	-0,7	-0,54
	C ₃	-0,85	-0,44
	C ₄	-0,56	-0,38
	C ₅	-0,42	-0,31
9	A ₁	-0,6	1,34
	A ₂	-0,75	0,8
	A ₃	-0,3	0,6
	C ₁	-1,01	-2,6
	C ₂	-0,41	-0,4
	C ₃	-0,57	-0,2
8	A ₁	-0,74	1,82
	A ₂	-0,65	1,72
	A ₃	-0,44	0,84
	C ₁	-0,97	-1,59
	C ₂	-0,86	-0,31
	C ₃	-0,54	-0,21

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1.4.2 Aço MMFX

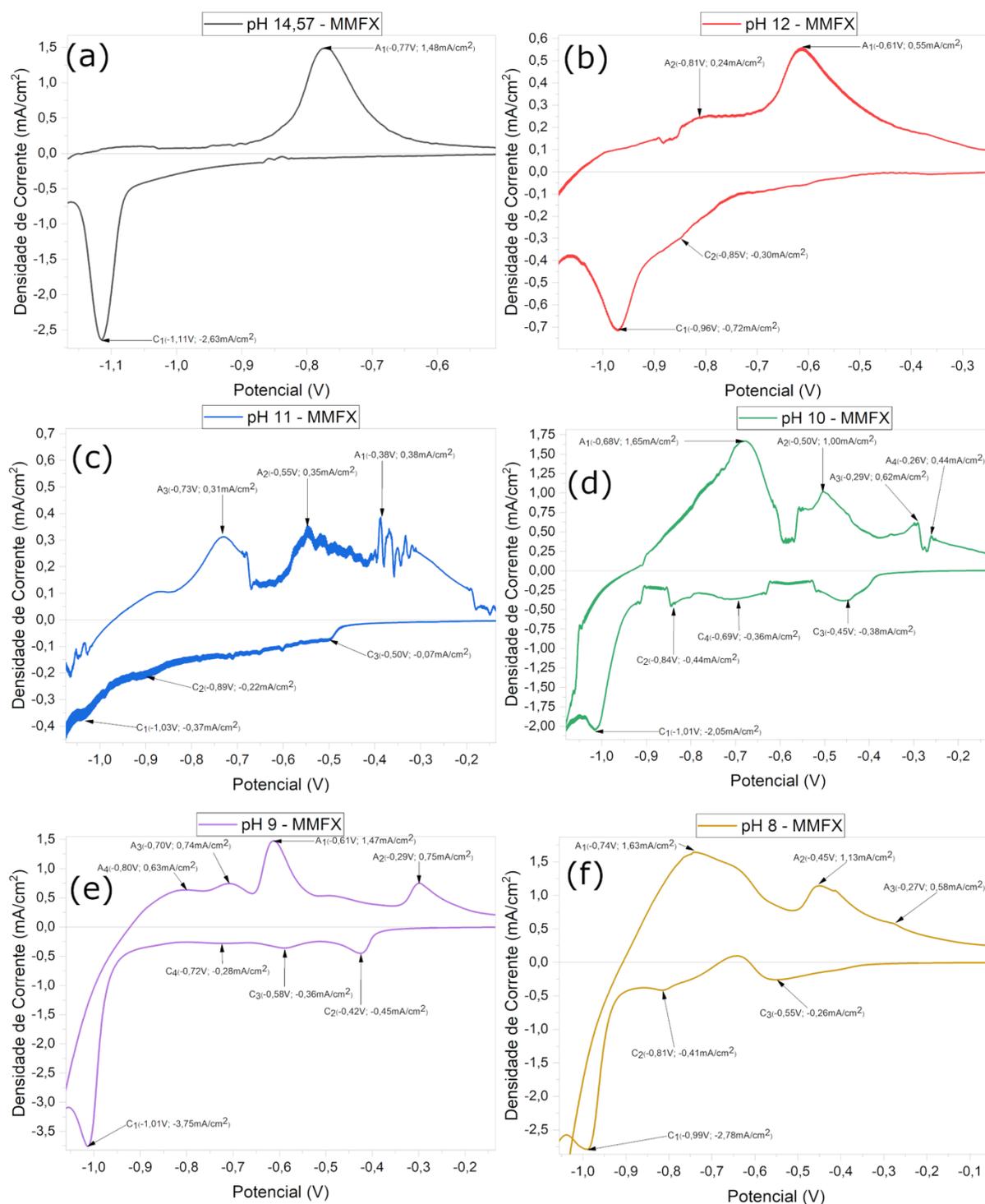
Para dar sequência à apresentação dos resultados, que têm como objetivo demonstrar a influência da carbonatação na solução dos poros das formulações listadas na Tabela 9, torna-se essencial expor as curvas de voltametria cíclica referentes ao aço MMFX. Para a obtenção dessas curvas, o ensaio foi realizado utilizando a solução 4, e os resultados estão ilustrados na figura 42. Como tem sido feito na exposição dos dados, primeiramente são apresentadas as curvas correspondentes ao pH original da solução, seguidas pelos valores obtidos após a redução do pH dessa mesma solução.

Figura 42 – Voltametria Cíclica Solução 04 (3694,1 mMol/l de OH⁻) do aço MMFX



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Voltametria Cíclica Solução 04(3694,1 mMol/l de OH⁻) do aço MMFX e pH 14,57, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 21 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço MMFX, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 43.

Tabela 21 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 4 – Aço MMFX

pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
14,57	A ₁	-0,77	1,48
	C ₁	-1,11	-2,63
12	A ₁	-0,61	0,55
	A ₂	-0,81	0,24
	C ₁	-0,96	-0,72
	C ₂	-0,85	-0,3
11	A ₁	-0,38	0,38
	A ₂	-0,55	0,35
	A ₃	-0,73	0,31
	C ₁	-1,03	-0,37
	C ₂	-0,89	-0,22
	C ₃	-0,5	-0,07
10	A ₁	-0,68	1,65
	A ₂	-0,5	1
	A ₃	-0,29	0,62
	A ₄	-0,26	0,44
	C ₁	-1,01	-2,06
	C ₂	-0,84	-0,44
	C ₃	-0,45	-0,38
	C ₄	-0,69	-0,31
9	A ₁	-0,61	1,47
	A ₂	-0,29	0,75
	A ₃	-0,7	0,74
	A ₄	-0,8	0,63
	C ₁	-1,01	-3,75
	C ₂	-0,42	-0,45
	C ₃	-0,58	-0,36
	C ₄	-0,72	-0,28
8	A ₁	-0,74	1,63
	A ₂	-0,45	1,13
	A ₃	-0,27	0,58
	C ₁	-0,99	2,78
	C ₂	-0,81	-0,41
	C ₃	-0,55	-0,26

Fonte: Elaborado pelo autor

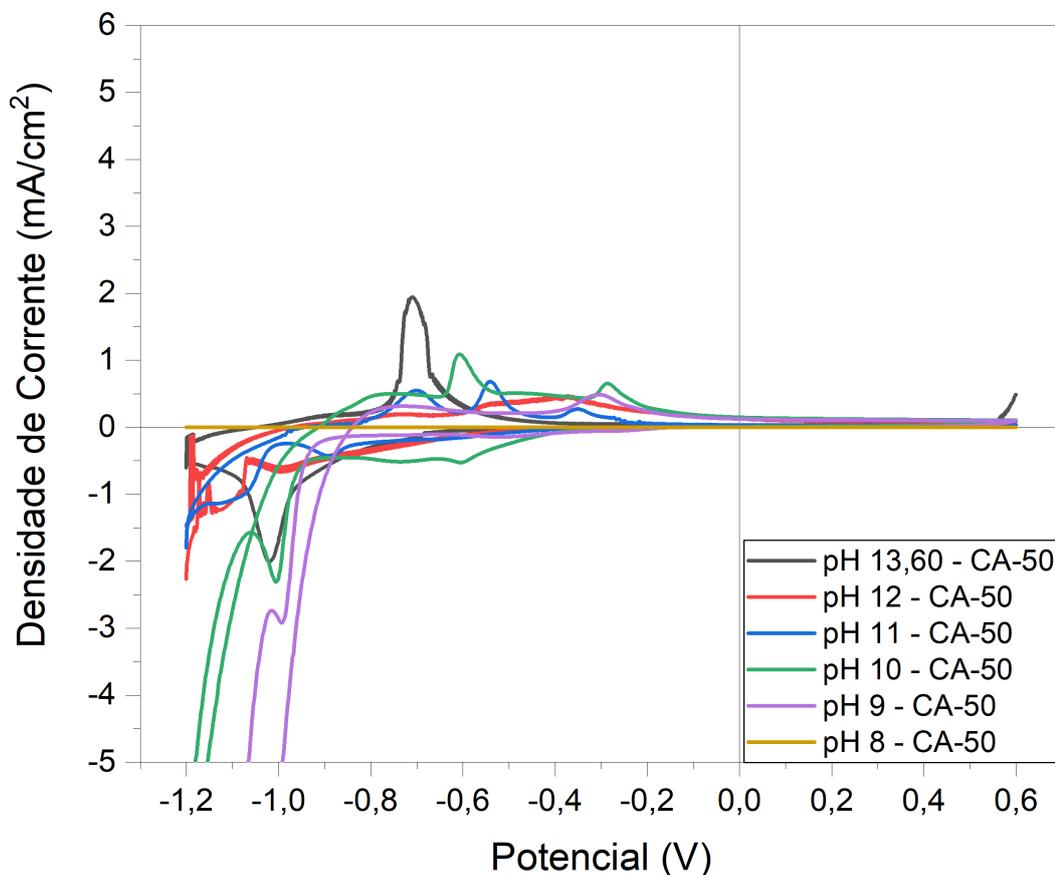
4.3.1.5 Solução 05 (400 mMol/l de OH⁻; pH 13,64)

A solução 05 é inspirada em solução de poros extraída de um concreto produzido com cimento Portland CPV-ARI. Essa solução apresenta um pH de 13,64 e uma concentração de íons hidroxila de 400 mMol/l.

4.3.1.5.1 Aço CA-50

A solução 5, conforme observado nos capítulos anteriores, é uma derivação da composição do eletrólito presente no concreto de cimento Portland. Inicialmente, a solução 5 possui um pH original de 13,60 e, como as demais soluções, foi submetida ao processo de carbonatação para alcançar os valores de pH de 12, 11, 10, 09 e 08, para obter os dados relativos ao ensaio de voltametria cíclica do aço CA-50, como pode ser observado na figura 44.

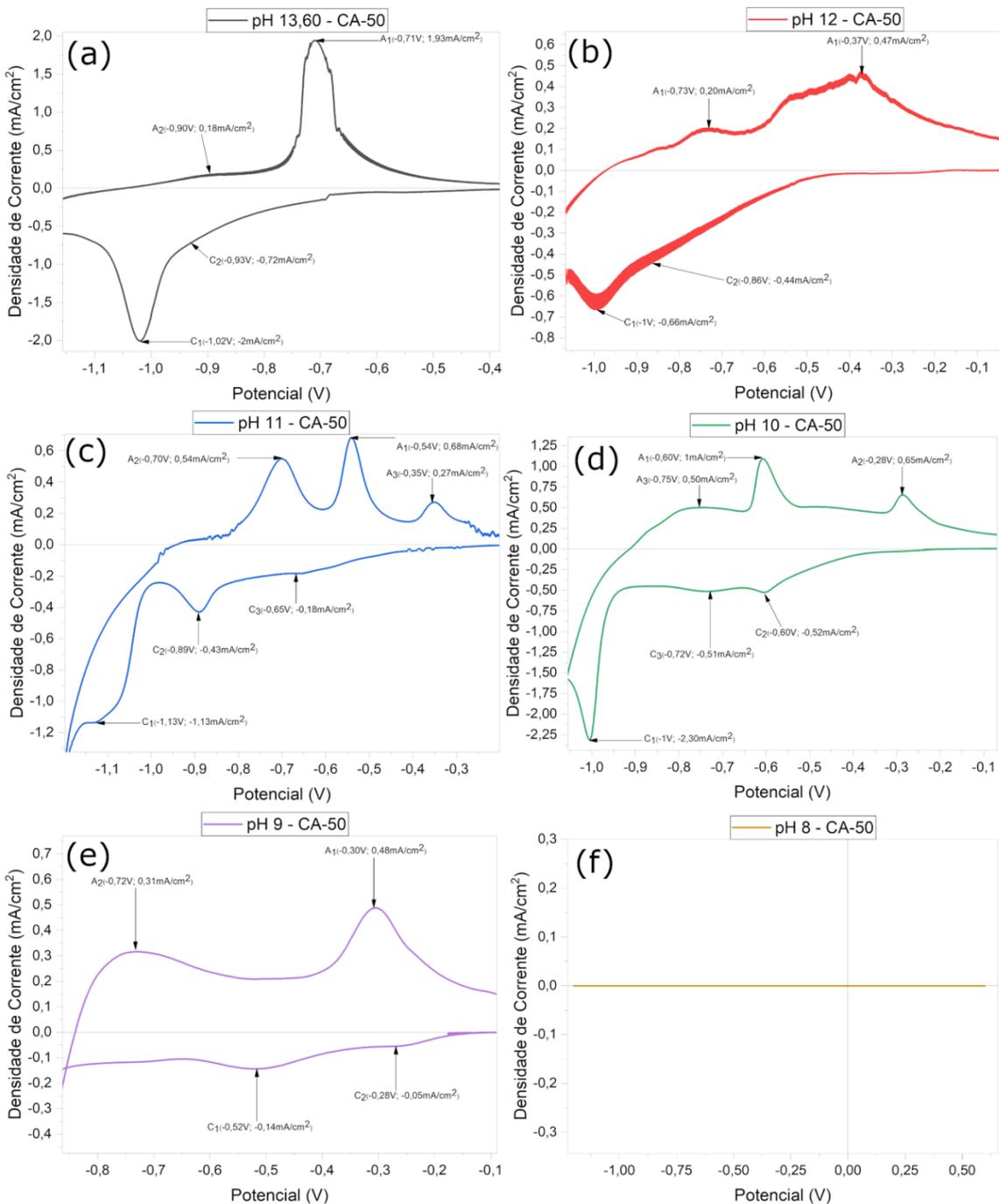
Figura 44 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH⁻) do aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 45 analisa individualmente as zonas de atividade da amostra, devido à dificuldade de fazer isso quando se têm todas as curvas juntas. Nas figuras 45 (a) a (e), são apresentados os gráficos da solução 5 e do aço CA-50 para os pHs 13,60, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 45 – Voltametria Cíclica Solução 05 do aço CA-50 (400 mMol/l de OH⁻) e pH 13,60, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 22 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço CA-50, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 45.

Tabela 22 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 5 – Aço CA-50

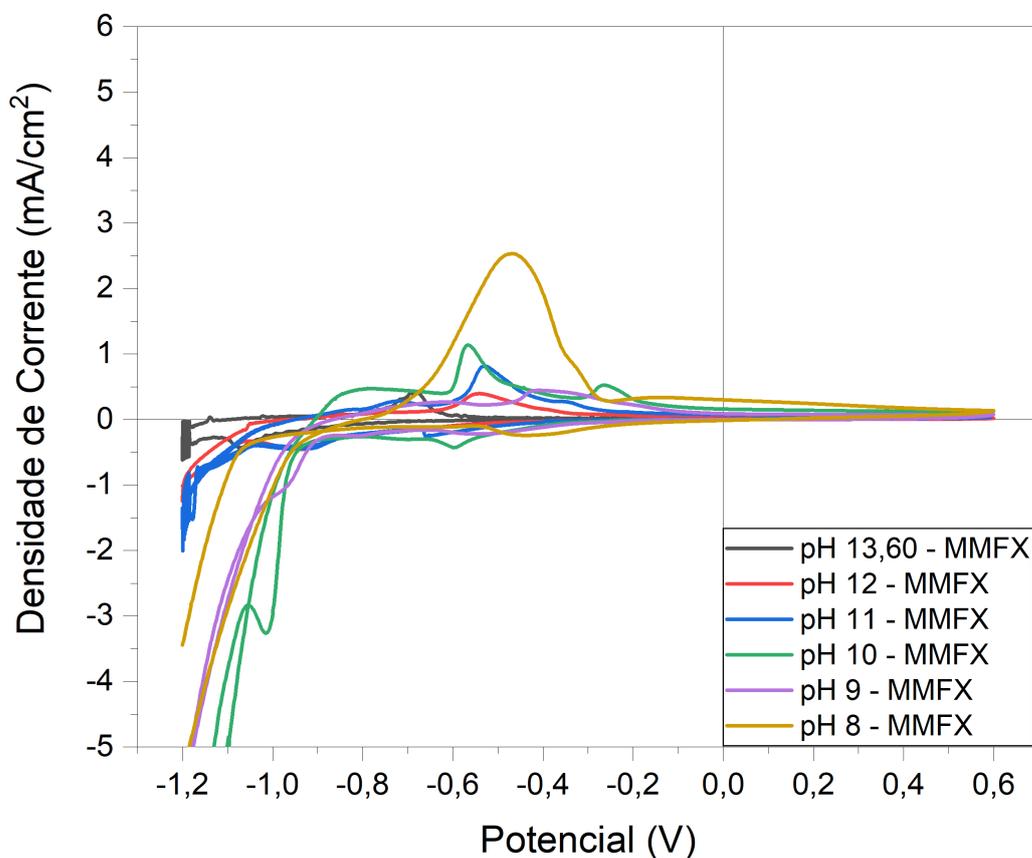
pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,6	A ₁	-0,71	1,93
	A ₂	-0,9	0,18
	C ₁	-1,02	-2
	C ₂	-0,93	-0,72
12	A ₁	-0,37	0,47
	A ₂	-0,73	0,2
	C ₁	-1	-0,66
	C ₂	-0,86	-0,44
11	A ₁	-0,54	0,68
	A ₂	-0,7	0,54
	A ₃	-0,35	0,27
	C ₁	-1,13	-1,13
	C ₂	-0,89	-0,43
	C ₃	-0,65	-0,18
10	A ₁	-0,6	1
	A ₂	-0,28	0,65
	A ₃	-0,75	0,5
	C ₁	-1	-2,3
	C ₂	-0,6	-0,52
	C ₃	-0,72	-0,51
9	A ₁	-0,3	0,48
	A ₂	-0,72	0,31
	C ₁	-0,52	-0,14
	C ₂	-0,28	-0,05
8	—	—	—

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.1.5.2 Aço MMFX

A solução 5 é derivada da composição do eletrólito presente no concreto de cimento Portland. Originalmente, possui um pH de 13,60 e, assim como as demais soluções, passou pelo processo de carbonatação para atingir os valores de pH de 12, 11, 10, 09 e 08. Esses dados foram obtidos para o ensaio de voltametria cíclica do aço MMFX, conforme evidenciado na figura 46.

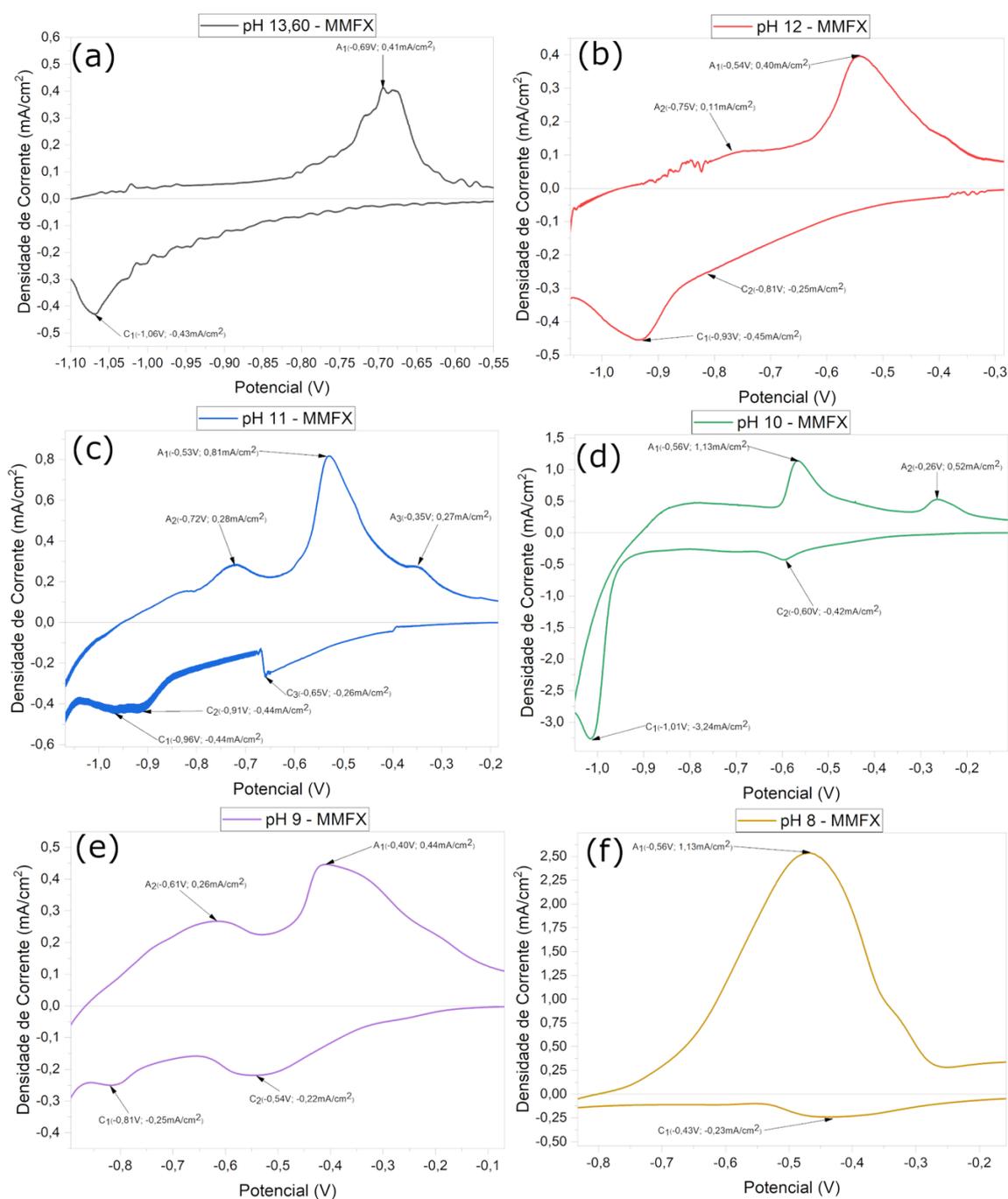
Figura 46 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH⁻) do aço MMFX



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 47 analisa separadamente as zonas de atividade da amostra, devido à dificuldade de realizar essa análise quando todas as curvas estão juntas. Nas figuras 47 (a) a (e), são apresentados os gráficos da solução 5 e do aço MMFX para os pHs 13,60, 12, 11, 10, 09 e 08, respectivamente.

Figura 47 – Voltametria Cíclica Solução 05 (400 mMol/l de OH⁻) do aço MMFX e pH 13,60, 12, 11, 10, 09, 08



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 23 apresenta os valores dos picos anódicos e catódicos da Solução 01, para o aço MMFX, assim como os valores obtidos após a redução do pH da solução em decorrência da carbonatação. Os dados apresentados foram extraídos dos gráficos mostrados na Figura 47.

Tabela 23 – Picos de Voltametria Cíclica Solução 5 – Aço MMFX

pH	Pico	Potencial (V)	Densidade de Corrente (mA/cm ²)
13,6	A ₁	-0,69	0,41
	C ₁	-1,06	-0,43
12	A ₁	-0,54	0,4
	A ₂	-0,75	0,11
	C ₁	-0,93	-0,45
	C ₂	-0,81	-0,25
11	A ₁	-0,53	0,81
	A ₂	-0,72	0,28
	A ₃	-0,35	0,27
	C ₁	-0,96	-0,44
	C ₂	-0,91	-0,44
	C ₃	-0,65	-0,26
10	A ₁	-0,56	1,13
	A ₂	-0,26	0,52
	C ₁	-1,01	-3,24
	C ₂	-0,6	-0,42
9	A ₁	-0,4	0,44
	A ₂	-0,61	0,26
	C ₁	-0,81	-0,25
	C ₂	-0,54	-0,22
8	A ₁	-0,56	1,13
	C ₁	-0,43	-0,23

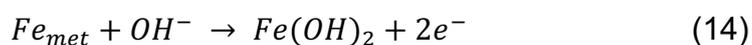
Fonte: Elaborado pelo autor

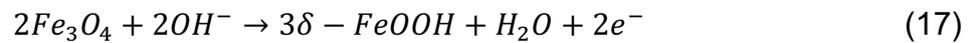
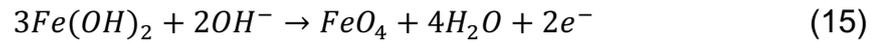
4.3.2 Discussão

4.3.2.1 Aço CA-50

Os gráficos de voltametria cíclica para o aço baixo carbono CA-50 são apresentados nas figuras 28, 32, 36, 40, 44. Nota-se que cada gráfico mostra as curvas relativas ao tipo de aço, à solução e ao espectro de variação do pH em função da carbonatação forçada. Já os picos são apresentados nas figuras 29, 33, 37, 41, 45 e nas tabelas 14, 16, 18, 20 e 22. Nesses gráficos, observa-se a formação de picos em alguns casos. A bibliografia indica que a formação desses picos está associada às reações eletroquímicas relativas aos mecanismos de formação do filme de passivação. As reações de oxidação e redução ocorrem em um intervalo específico de potencial, permitindo a observação da reação em andamento. Além disso, a intensidade de corrente está relacionada à taxa de reação; ou seja, picos mais altos indicam uma maior taxa de reação. Desta forma, uma maior taxa de reação sugere que mais espécies estão sendo oxidadas ou reduzidas naquele ponto. Portanto, pode-se inferir a atividade eletroquímica e a eficiência desses processos sobre a amostra (GUZMAN; VILCHE; ARVIA, 1978; FAN *et al.*, 2022).

O aço de baixo carbono, quando em contato com as soluções que não tiveram o pH reduzido pela carbonatação, é exibido nas figuras 29 (a), 33 (a), 37 (a), 41 (a) e 45(a), correspondendo aos pHs 13,86, 13,99, 14,20, 14,57 e 13,60, respectivamente. Nota-se que existem dois picos, A₁ e A₂, na fase anódica. O pico A₂, com menor densidade de corrente, pode ser atribuído à oxidação do ferro metálico (Fe_{met}) em Fe(OH)₂, conforme a equação 14. Já o pico A₁, com maior densidade de corrente, pode ser atribuído à formação de Fe₃O₄, conforme a equação 14, onde ocorre a transformação de Fe²⁺ em Fe³⁺. Posteriormente, ocorre a formação do filme de passivação através da oxidação lenta do Fe₃O₄ em δ-FeOOH devido ao ambiente alcalino, cuja reação é descrita nas equações 15. Enquanto isso, a equação 16 descreve a formação do δ-FeOOH na superfície da barra (LIU *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2022).





Percebe-se nos gráficos que o pico A_1 apresenta densidade de corrente muito superior ao pico A_2 . Essa ocorrência pode ser justificada pela densidade de Fe^{3+} ser menor que a densidade de Fe^{2+} . Portanto, essa densidade maior causa a expansão do filme de passivação e aumenta a taxa de reações eletroquímicas na região, ou seja, as características do sistema permitem que ocorram mais reações na superfície da barra (WANG *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2022). Além disso, Liu *et al.* (2024) atribuem uma maior resistência à corrosão por cloretos à menor densidade de corrente do pico A_1 .

Já os picos da fase catódica, identificados como C_1 e C_2 , são reduções dos picos A_1 e A_2 , conforme Fan *et al.* (2022). O pico localizado no potencial menos eletronegativo, assinalado nas figuras citadas acima como C_2 , corresponde à redução do pico A_1 . Já o pico C_1 corresponde à redução do pico A_2 . Dessa forma, o pico C_2 é responsável pela reação que transforma Fe^{3+} em Fe^{2+} , enquanto o pico C_1 está associado à transformação de Fe^{2+} em Fe_{met} .

Além disso, pode-se perceber que, com o aumento da alcalinidade da solução, a densidade de corrente dos picos também aumenta. Observa-se que, nas soluções 3 e 4, onde o pH ultrapassa 14, há um aumento significativo na densidade de corrente dos picos A_1 . Isso indica que concentrações mais altas de íons hidroxila promovem a formação de mais espécimes passivadores, indicando que o filme de passivação está mais protetivo (GUZMAN; VILCHE; ARVIA, 1981; FAN *et al.*, 2022).

Nas tabelas e gráficos, observa-se como a carbonatação influencia os valores e os potenciais de formação dos picos. Além disso, a carbonatação forçada interfere tanto na quantidade de picos formados quanto nos seus respectivos potenciais, que tendem a migrar para valores mais eletropositivos. Essa mudança altera a morfologia da curva em relação às curvas clássicas, de forma semelhante à observada por Abreu *et al.*, (2004).

4.3.2.2 Aço MMFX

Os aspectos inerentes ao ensaio foram abordados no item 4.3.2.1, que trata do comportamento do aço CA-50 quando exposto ao ensaio de voltametria cíclica. Portanto, neste item serão discutidos apenas os efeitos do cromo sobre as amostras e as alterações que esse componente causa nas curvas de voltametria cíclica, conforme detalhado no programa experimental.

Já as figuras 30, 34, 38, 43 e 47 e as tabelas 15, 17, 19, 21 e 23 apresentam as curvas de voltametria cíclica do aço resistente à corrosão MMFX, relacionadas ao pH das soluções e ao efeito da redução do pH devido à carbonatação. Assim como observado no aço de baixo carbono CA-50, as mudanças na composição das soluções e na variação do pH causaram modificações no comportamento da voltametria. As principais mudanças estão associadas ao número de picos, ao potencial em que se formam e à densidade de corrente.

Assim como no aço de baixo carbono CA-50, no aço resistente à corrosão MMFX, o ensaio permite observar as reações que ocorrem na amostra, especificamente as de oxidação e redução. Outro aspecto importante do ensaio é a densidade de corrente, associada ao volume de reações ocorrendo. Picos com densidade de corrente mais elevada indicam uma taxa de reações também elevada (GUZMAN; VILCHE; ARVIA, 1978; FAN *et al.*, 2022).

O processo de formação do filme de passivação, observado através das curvas de voltametria cíclica em soluções aquosas, é semelhante entre os diferentes tipos de aço. As principais diferenças residem na composição do aço e nas características da solução, como o pH e a composição química. No aço resistente à corrosão, a presença do cromo é um fator importante, pois influencia o comportamento das curvas de voltametria, afetando o traçado e a densidade de corrente dos picos. Estudos realizados por Abreu *et al.* (2004), Locijan *et al.* (2007) e Lua *et al.* (2017) avaliaram aços com cerca de 20% de cromo. Nesses casos, formam-se picos na região I, a zona de atividade do ferro. Já na zona transpassiva, região III, destaca-se a atividade do cromo. A oxidação do $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, que possui densidade extremamente baixa, ocorre em um potencial anterior ao aumento da densidade de corrente, caracterizando a formação da zona transpassiva.

Autores como Ramasubramanian, Preocanin e Davidson (1985) sugerem que essas reações ocorrem quando o potencial é igual ou superior a 0,6V. Nos ensaios realizados neste programa experimental, esse potencial não foi atingido.

Mancio (2008) estudou o aço utilizado no programa experimental, que contém cerca de 10% de cromo em sua composição. Ele determinou que a presença de hidróxidos de cromo nos picos anódicos, com valores mais eletronegativos, está associada à oxidação do ferro. O $\text{Cr}(\text{OH})_3$ é um componente chave do filme passivo no aço resistente à corrosão, conferindo ao filme uma boa capacidade protetiva. Além disso, o autor indica a presença de espécies como $\text{Cr}(\text{OH})_2$, CrOOH ou compostos de $\text{Cr}(\text{VI})$ no filme de passivação.

Ademais, Shi, Ming e Wu (2020) destacam que a presença de cromo em percentuais semelhantes na composição do aço contribui para a redução da densidade de corrente dos picos nas regiões passivadas, sendo mais baixa quando comparada com outros aços, principalmente o de baixo carbono. Isso revela que os aços contendo cromo têm uma capacidade protetiva maior. Em outras palavras, a densidade de corrente é um indicativo da qualidade e da capacidade protetiva do filme de passivação. Essa afirmação concorda com Liu *et al.* (2017), que observaram que a presença de cromo estimula a formação de picos com densidade de corrente menor e que, devido à presença de cromo, o filme de passivação tem capacidade protetiva maior quando comparado a aços sem a presença desse elemento. Nesse sentido, Shi *et al.* (2020) atribuem a maior capacidade protetiva do filme formado por aços com presença de cromo à formação de uma camada composta por óxido/hidróxido de cromo. Essa conclusão é baseada na densidade de corrente mais baixa em comparação ao aço de baixo carbono.

Da mesma forma, Liu *et al.* (2017) relacionam a presença de cromo à melhora na capacidade protetiva do filme quando a solução é carbonatada. A adição de Cr é capaz de melhorar a resistência à carbonatação, proporcionando certa resistência mesmo em ambientes de cimento carbonatado. A presença de cromo, como visto, apresenta picos anódicos com densidade de corrente menor, indicando que a proteção do filme de passivação é reforçada com o aumento do teor de Cr.

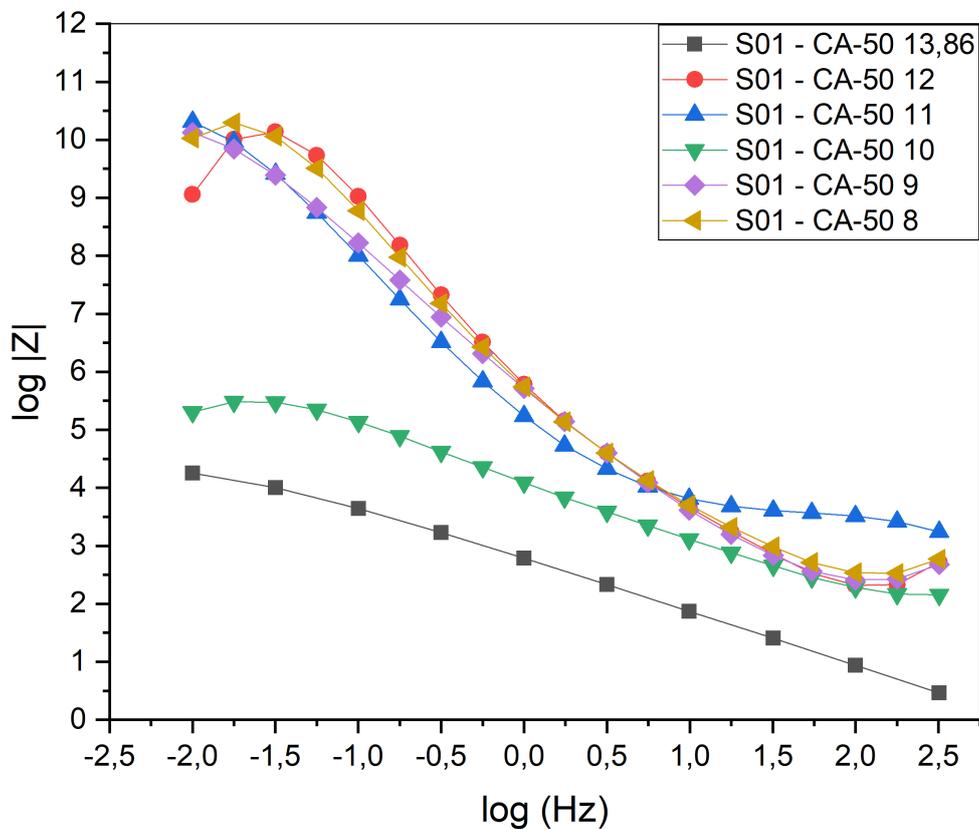
Como relatado na bibliografia, alterações na composição das soluções e, principalmente, na variação do pH, são fatores determinantes para as mudanças nos picos observados nas curvas de voltametria cíclica. Nas tabelas e gráficos analisados, observam-se variações significativas nos valores e nos potenciais de formação dos

picos em função da redução do pH, especialmente nos casos de carbonatação forçada. Essa condição, além de afetar a quantidade de picos gerados, também provoca o deslocamento dos potenciais para valores mais eletropositivos, modificando a morfologia das curvas em comparação com as curvas clássicas, conforme descrito por Abreu et al. (2004).

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Na figura 48, apresenta-se o gráfico de Bode, obtido a partir dos ensaios de EIS, para a Solução 01, mostrando a variação do pH devido à carbonatação. É possível visualizar que a alteração do pH provoca mudanças na forma e na amplitude das curvas.

Figura 48 – Curva Bode da solução 1 (721,9mMol/l de OH⁻) para o aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

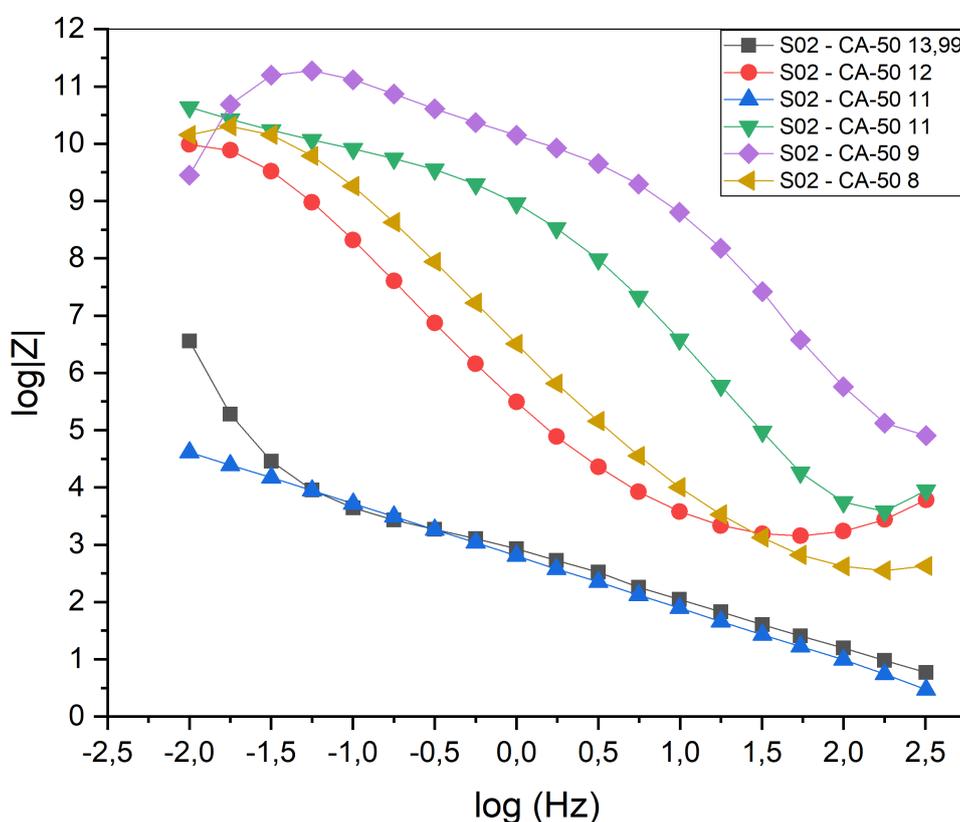
Percebe-se que a redução do pH provoca alterações no gráfico de $\log |Z|$ versus $\log (\text{Hz})$, ou seja, no logaritmo da impedância em relação ao logaritmo da frequência. A literatura indica que o módulo da impedância diminui com a frequência. Em baixas frequências, o componente imaginário da impedância desaparece, e o valor da impedância se torna a soma de R_p e R_s , que, no caso das soluções simuladas, pode ser entendido como a resistência das soluções. Da mesma forma,

em altas frequências, o componente imaginário da impedância também desaparece, e o valor da impedância se iguala à R_s (CASCUDO, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Com base na literatura, pode-se observar que a carbonatação ocorrida na solução 1 provocou alterações no traçado da curva. A figura 48 apresenta a legenda para cada curva, onde o pH original é representado pela cor preta; nessa situação, ocorre a menor amplitude na frequência, variando de 0,5 k Ω até 4,5 k Ω , o que indica o menor R_p e a menor R_s . Nas demais soluções, que apresentam comportamentos semelhantes em relação aos valores, observa-se que a redução do pH provoca um aumento no valor de R_p e na R_s , ou seja, o contato da solução com o CO₂ aumenta a R_s . Para as demais soluções, embora haja variações, a curva de Bode varia entre 3,5 k Ω e 10,5 k Ω , exceto no pH 10, que inicia em 3,5 k Ω e termina em 5,5 k Ω .

A figura 49 apresenta as curvas de Bode para a Solução 2 (938,6 mMol/l de OH⁻; pH 13,99), incluindo as variações ocorridas devido à redução do pH. Neste ensaio, observou-se uma tendência semelhante àquela observada na Solução 01.

Figura 49 – Curva bode solução 2 (938,6 mMol/l de OH⁻) para o aço CA-50

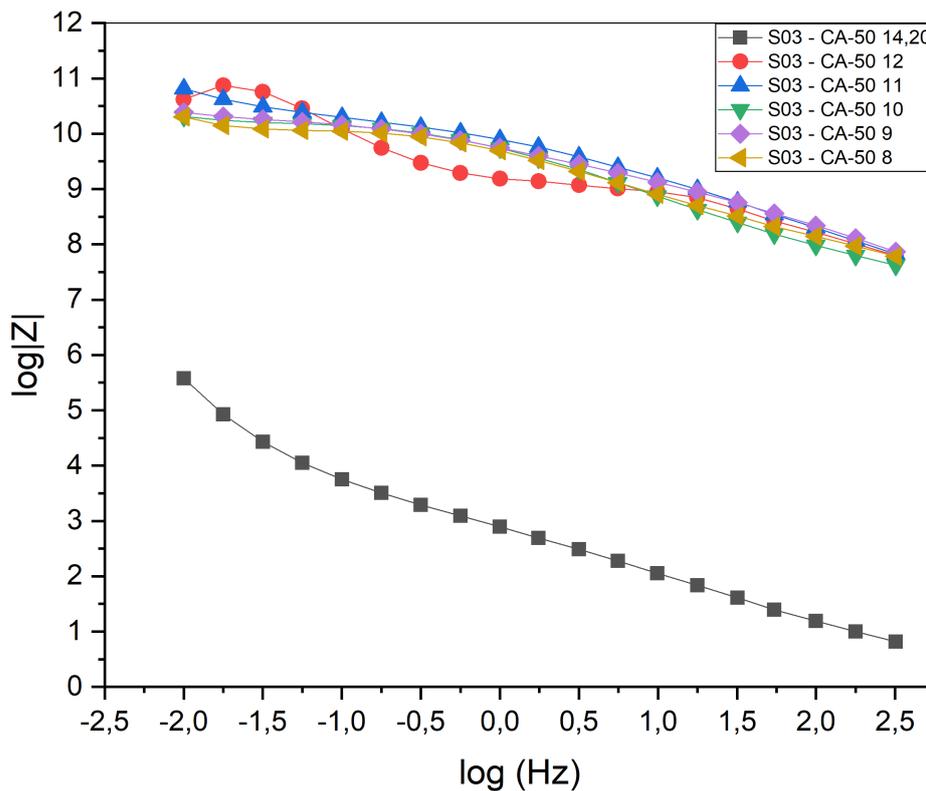


Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se que a solução de pH original, representada pela cor preta, apresenta características que podem ser entendidas como um filme de menor qualidade, com a impedância variando de 0,5 k Ω a 6,5 k Ω . A curva do pH 11 permanece praticamente inalterada. Nesse caso, as soluções de pH 10 e 9 apresentam um traçado que indica um filme de maior qualidade, variando de 5 k Ω a 11 k Ω . Novamente, observou-se uma melhoria na R_s em comparação ao pH original e ao pH 10. Dessa forma, a R_s é classificada, de maneira decrescente, como: pH 9, 10, 12, 8,

Na solução 3, cujas curvas de Bode são apresentadas na figura 50, o comportamento observado — um aumento da R_s após o processo de carbonatação em comparação com a solução original — se mostrou ainda mais acentuado.

Figura 50 - Curva bode solução 3 (1581,9 mMol/l de OH⁻) para o aço CA-50



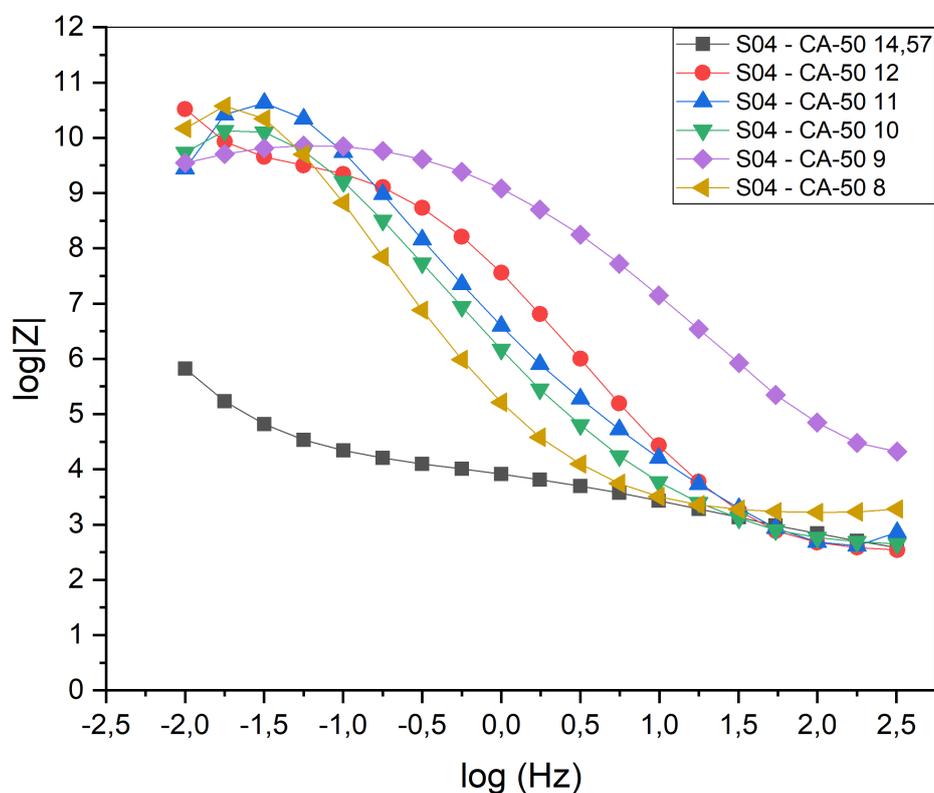
Fonte: Elaborado pelo autor

A situação apresentada na figura 50 se repete nas análises anteriores, em que a solução original apresenta a menor resistência. No entanto, visualmente, neste caso, as soluções apresentam resistências de polarização (R_p) semelhantes. Esse R_p similar indica que o filme pode ter uma capacidade protetiva equivalente. As demais

soluções com pHs 12, 11, 10, 9 e 8 mostram uma variação na impedância que vai de $0,5 \Omega$ até $5,5 \text{ k}\Omega$, enquanto nas soluções restantes a variação ocorre entre $8,5 \text{ k}\Omega$ e $11 \text{ k}\Omega$. Nestas últimas soluções, observa-se um aumento significativo na R_s , conforme a variação da impedância apresentada anteriormente.

A figura 51 apresenta as curvas de Bode para a solução 4, incluindo as variações decorrentes da redução do pH. Neste ensaio, não foi observada uma tendência semelhante àquela identificada em todas as soluções analisadas até o momento.

Figura 51 – Curva bode solução 4 ($3694,1 \text{ mMol/l}$ de OH^-) para o aço CA-50



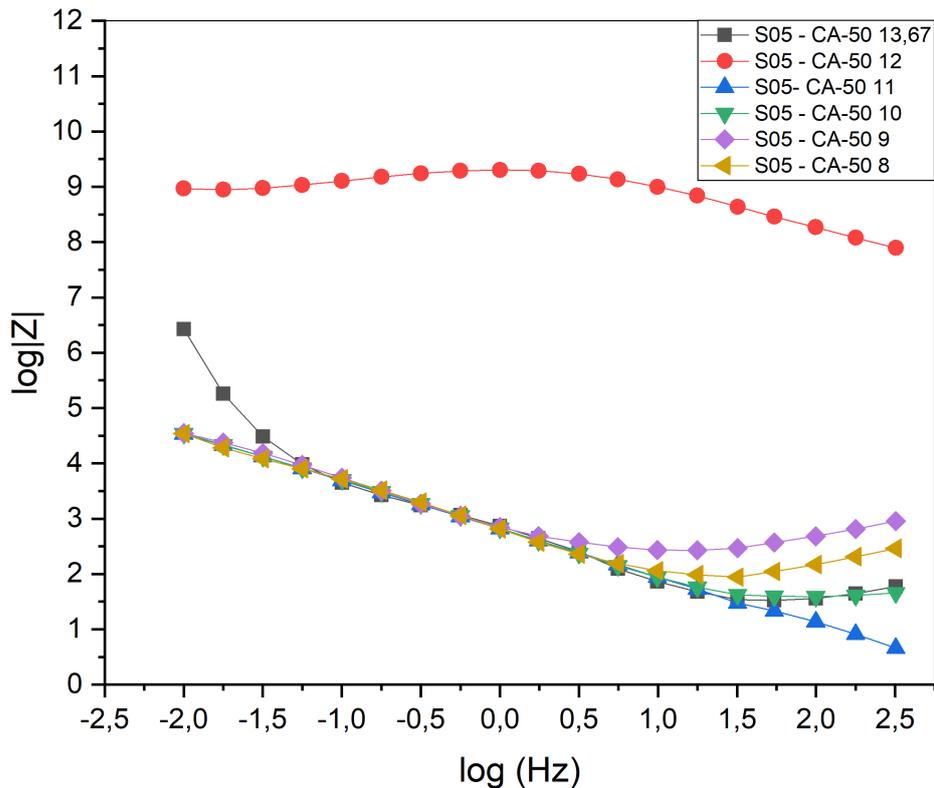
Fonte: Elaborado pelo autor

Na solução 4, não se observa o comportamento que vinha ocorrendo nas soluções anteriores. Em relação ao R_p , que indica a capacidade protetiva, a solução 4 realmente apresenta os menores valores entre todas as condições de pH testadas. Contudo, a carbonatação não aumentou a R_s . Assim, a carbonatação resultou em um aumento do R_p nas outras soluções, que atingiram valores semelhantes. Nota-se que a solução com pH original variou entre $3 \text{ k}\Omega$ e $6 \text{ k}\Omega$, enquanto as demais oscilaram

entre 3 k Ω e 10,5 k Ω . No que diz respeito ao aumento da R_s , apenas o pH 8 foi influenciado pela carbonatação, apresentando um aumento que alcançou 5 k Ω .

A figura 52 apresenta as curvas de Bode para a solução 5, incluindo as variações ocorridas devido à redução do pH. Essa solução, que representa o cimento Portland, apresenta um comportamento distinto em relação às demais soluções.

Figura 52 – Curva bode solução 5 (400 mMol/l de OH⁻) para o aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

A figura 52, que mostra as curvas de Bode, apresenta uma variação no comportamento que vem ocorrendo nas soluções anteriores, inspiradas em cimentos álcali ativados. Principalmente, observa-se uma melhora nas características protetivas do filme de passivação quando o pH original é reduzido para 12, que se destaca das demais, variando entre 8 k Ω e 9 k Ω . Além disso, o filme de passivação com o pH original apresenta o R_p mais elevado, indicando que, entre essas variações, é o segundo melhor filme. Os demais apresentam qualidades semelhantes, com impedância variando entre 0,5 k Ω e 6,5 k Ω . Ao analisar a R_s , observa-se que o

processo de carbonatação aumentou essa propriedade nos pHs 9 e 8, enquanto piorou nos pHs 10 e 11.

Ao finalizar a apresentação dos resultados de EIS, algumas considerações são necessárias sobre os dados obtidos. Em primeiro lugar, as curvas de Bode para todas as soluções apresentaram variações de resistência entre $0,5 \Omega$ e 11Ω , dependendo das características das soluções. Em geral, houve uma melhoria na capacidade protetiva do filme com a redução do pH, exceto na solução 2, onde o pH 12 consistentemente mostrou a melhor qualidade protetiva.

Ao analisar a curva de Bode da solução 5, observa-se uma concordância com a bibliografia, que indica uma menor melhoria na capacidade protetiva do filme quando o pH é reduzido. A solução original teve um nível de proteção inferior ao do pH 12. Com a redução do pH, o desempenho do filme de passivação se tornou similar entre os diferentes pHs, mas inferior ao do pH 12 e ao da solução original, resultando em uma redução do R_p , embora a R_s tenha aumentado devido ao processo de carbonatação.

Comparando as curvas de Bode das soluções à base de álcali ativadas, nota-se um comportamento semelhante, com pequenas variações nas curvas. A maioria das soluções mostra uma melhoria na qualidade protetiva do filme com a carbonatação, embora os pHs 11 e 10 apresentem desempenho inferior ao da solução original. Essa observação pode estar relacionada à composição das soluções, conforme apresentada na tabela 9, que revela que a presença de OH^- nas soluções 1, 2, 3 e 4 é significativamente maior em comparação com a solução baseada em cimento Portland. A quantidade de reagentes necessária para atingir o pH desejado foi alta, e o processo de carbonatação forçada pode ter causado precipitação desses reagentes, que ficaram aderidos às amostras e ao fundo do recipiente, como mostrado nas figuras 26 (a) e 26 (b). Portanto, acredita-se que a carbonatação possa ter influenciado os resultados obtidos.

A análise dos valores dos ensaios eletroquímicos (potencial de corrosão, R_p e Tafel) em conjunto com os dados de EIS mostra uma similaridade de comportamento, especialmente nas grandes amplitudes dos valores de R_p calculados. É importante ressaltar a análise dos valores de i_{corr} junto com os dados de EIS, onde observa-se que os dados são consistentes, com o pH 12 resultando no melhor filme na maioria das soluções, exceto na solução 2, onde o pH 9 apresentou os melhores resultados. Albert (2020) também investigou soluções à base de álcali ativadas e notou que pHs

mais elevados não apresentavam qualidades protetivas satisfatórias, embora não tenha realizado ensaios de EIS.

Os resultados de EIS da solução baseada em cimento Portland seguiram as expectativas e recomendações da bibliografia. Em termos de qualidade do filme, a ordem observada foi pH 12, original, 11, 10, 9 e 8. Contudo, os dados de i_{corr} revelaram um nível de corrosão negligenciável. Isso sugere que a metodologia pode ter influenciado esses valores, dado que todos os ensaios foram realizados em uma única amostra. Assim, os espécimes formados em pHs mais elevados podem ter permanecido na superfície, afetando os resultados. Além disso, o impacto da carbonatação no comportamento da solução, especialmente no que se refere à precipitação dos reagentes sobre a amostra, deve ser considerado.

A respeito do aumento da R_s , Zhao *et al.* (2020) expuseram amostras de concretos álcali-ativados ao processo de carbonatação em câmaras de CO_2 , com o objetivo de estudar o efeito da carbonatação sobre a resistência à corrosão. Entre os ensaios realizados, o de EIS evidenciou um aumento na R_s devido à carbonatação. Portanto, é esperado que a carbonatação leve a um aumento da R_s , mesmo em soluções simuladas, como foi observado neste trabalho.

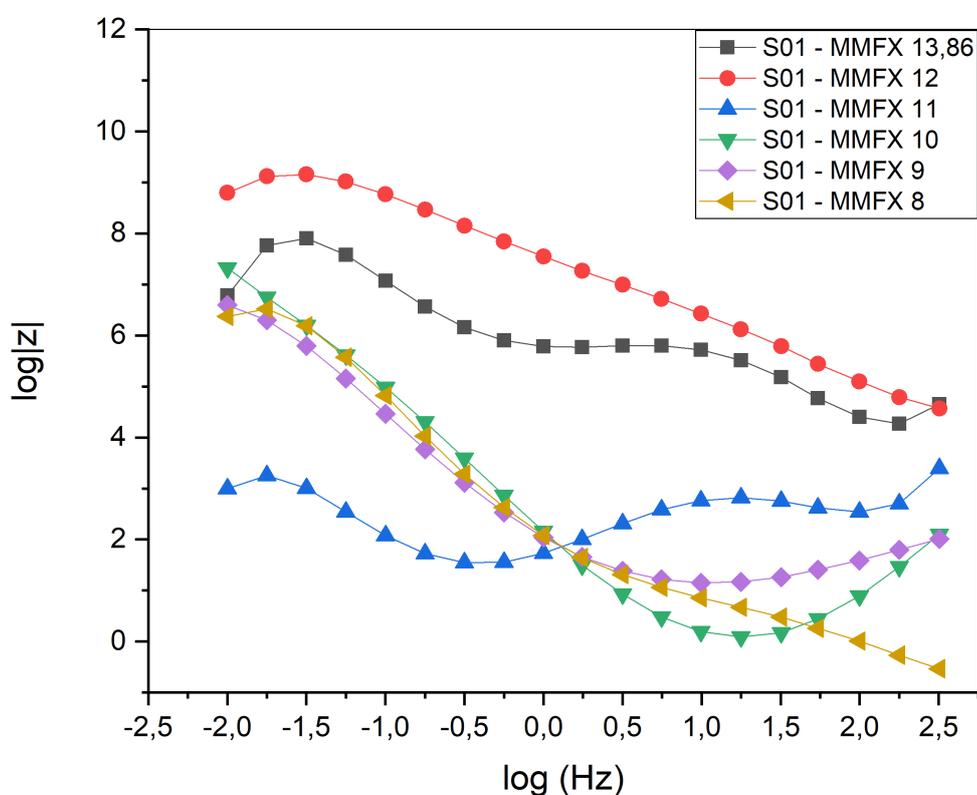
De acordo com Chen *et al.* (2020), os resultados da EIS indicam que a resistência da camada adsorvida na armadura imersa na solução simulada de álcali ativados varia entre 2,56 e 3,57 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Além disso, a resistência de polarização da armadura foi significativamente maior na solução simulada de álcali ativados em comparação com a solução de cimento Portland. Em relação à solução de poros de cimento simulada, o filme passivo formado na solução de poros simulada de álcali ativados apresentava uma estrutura bilamelar com composições distintas: a camada interna era rica em FeO , enquanto a camada externa era rica em FeOOH , resultado do pH mais elevado da solução. Ademais, a razão Fe(II)/Fe(III) tanto da camada interna quanto da camada externa do filme passivo formado na superfície do aço em solução de álcali ativados era maior. Portanto, a formação de um filme passivo mais protetor, juntamente com uma camada adsorvida firmemente, contribuiu para a resistência significativamente maior à corrosão da armadura de aço passiva na solução simulada de álcalis-ativados.

É importante reiterar que a metodologia adotada pode influenciar a passivação observada em pHs baixos, conforme demonstrado pelos resultados de E_{corr} , i_{corr} e EIS. A formação do gel e do filme de passivação contribuiu para esse efeito em pHs mais

baixos, indicando um estado de passivação. Além disso, os fragmentos do gel e do filme podem coexistir com a precipitação dos reagentes, conforme ilustrado na figura 26, como explicado no item 4.1.

A partir deste momento, será apresentado o conjunto de resultados das soluções dispostas na Tabela 9 para o aço resistente à corrosão MMFX. A figura 53 exhibe as curvas de Bode da solução 1 para o aço MMFX, onde é possível observar o efeito da carbonatação forçada nas soluções.

Figura 53 – Curva bode solução 1 (721,9mMol/l de OH-) para o aço MMFX

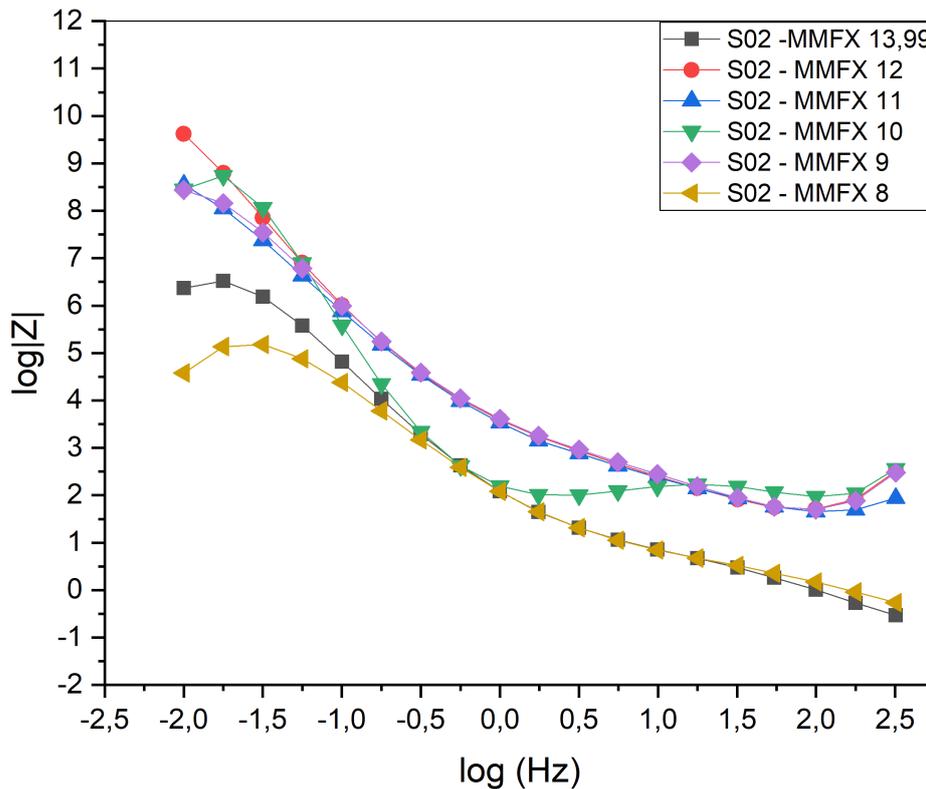


Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de Bode apresentadas mostram que a redução do pH original para o pH 12 melhora a qualidade protetiva do filme de passivação, com a impedância da solução original variando entre 5kΩ e 7kΩ, enquanto o pH 12 varia de 5kΩ a 9kΩ. No entanto, à medida que o processo de carbonatação continua, observa-se uma redução na qualidade protetiva do filme. Além disso, há uma diminuição na R_s .

O efeito da solução 2 sobre as amostras de aço MMFX é apresentado na figura 54. Nas curvas de Bode, observa-se que a carbonatação provoca alterações no R_p e na R_s , principalmente após o processo de carbonatação.

Figura 54 – Curva bode solução 2 (938,6 mMol/l de OH^-) para o aço MMFX



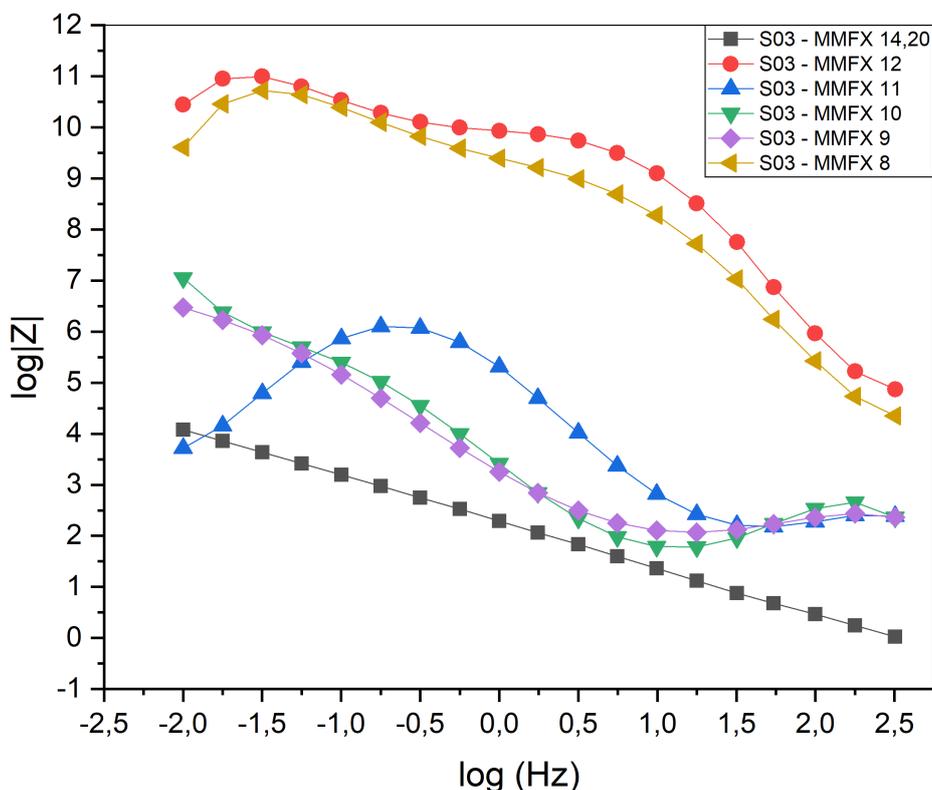
Fonte: Elaborado pelo autor

Na curva de Bode formada para a solução 2, observa-se que, ao contrário da solução 1, a carbonatação melhora a qualidade do filme de passivação, com os pHs 12, 11, 10 e 9 apresentando comportamentos semelhantes. No entanto, o pH 8 tem um desempenho inferior ao pH original. Ao analisar a R_s , percebe-se que a carbonatação introduz uma melhoria dessa propriedade nos pHs 12, 11, 10 e 9, enquanto o pH 8 apresenta uma piora, com comportamento semelhante ao pH original. Os valores de impedância variam para a solução de pH original entre 0 e 6,5 kΩ, e no pH 8 entre 0 e 4,5 kΩ. Já os demais pHs estão na faixa de 2,5 kΩ a 10 kΩ.

A figura 55 ilustra o efeito da solução 2 sobre as amostras de aço MMFX. Nas curvas de Bode, percebe-se que a carbonatação promove melhorias tanto no R_p

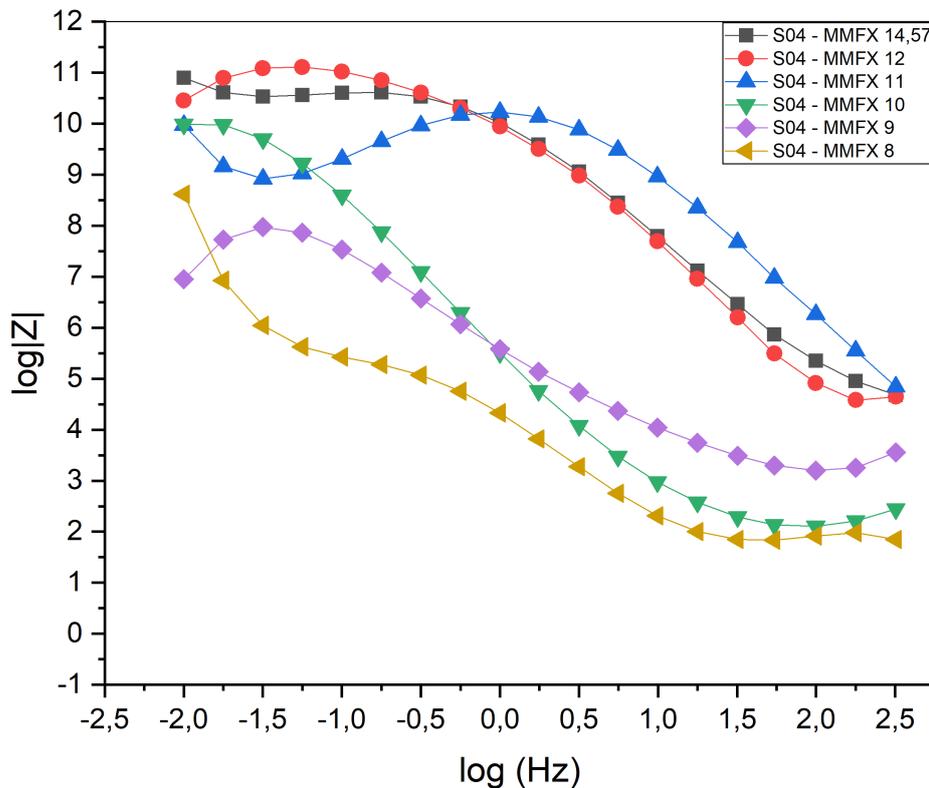
quanto na R_s , especialmente após o processo de carbonatação, embora o módulo da impedância seja numericamente menor.

Figura 55 – Curva bode solução 3 (1581,9 mMol/l de OH^-) para o aço MMFX



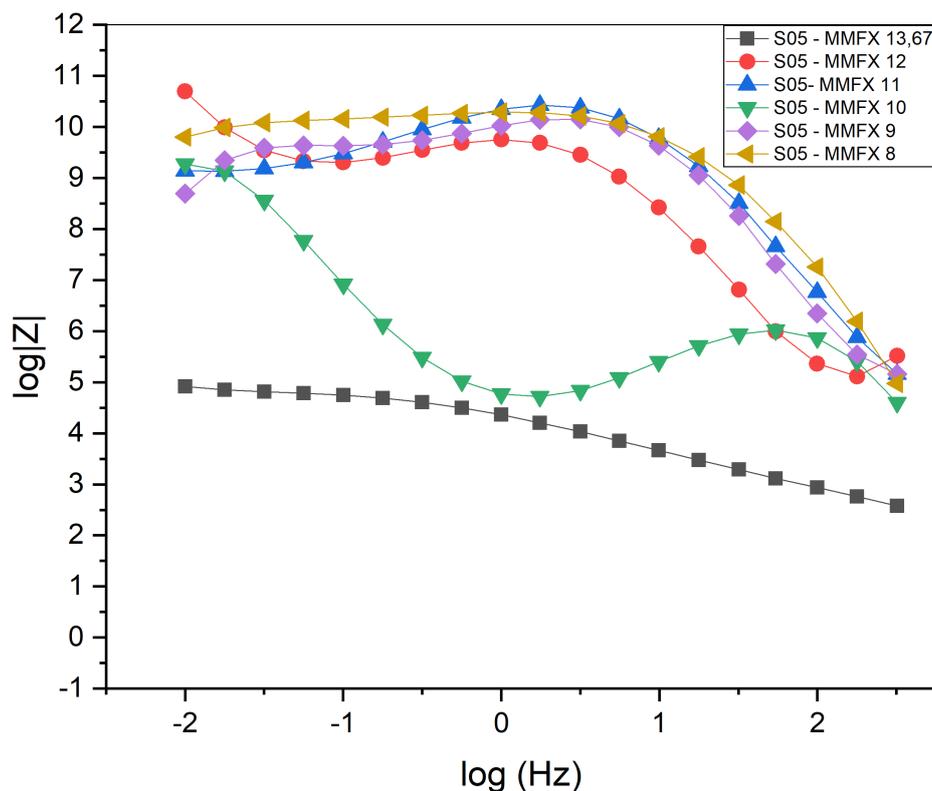
Fonte: Elaborado pelo autor

As curvas de Bode mostram que, na solução com pH original, o filme apresenta um R_p e resistência inferiores, numericamente, quando comparados às demais soluções, com valores variando entre 0,5 k Ω e 4 k Ω . No entanto, quando o pH é ajustado para 12, há uma melhoria significativa na qualidade protetiva do filme e na R_s , com valores variando entre 6 k Ω e 10 k Ω . Além disso, o pH 8 apresenta uma curva semelhante à do pH 12, enquanto os demais pHs ficam em uma posição intermediária entre o pH original e o pH 12. A figura 56 exibe as curvas de Bode, que evidenciam o impacto da carbonatação sobre o filme de passivação.

Figura 56 – Curva bode solução 4 (3694,1 mMol/l de OH⁻) para o aço MMFX

Fonte: Elaborado pelo autor

Nas curvas de Bode, observa-se que o pH original, juntamente com o pH 12, proporcionam as melhores características protetivas aos filmes de passivação, com valores de impedância variando entre 5 k Ω e 11 k Ω . Além disso, os pHs 10 e 11 também demonstram bons níveis de proteção, posicionando-se logo abaixo dos melhores, com impedâncias máximas de 10 k Ω . Por outro lado, os pHs 8 e 9 apresentam os piores valores, variando entre 2,5 k Ω e 8 k Ω . A figura 57 apresenta as curvas de Bode da solução 5 para o aço MMFX.

Figura 57 – Curva bode solução 5 (400 mMol/l de OH⁻) para o aço MMFX

Fonte: Elaborado pelo autor

A solução 5 segue a tendência observada nas soluções 2 e 3, onde a carbonatação é responsável por melhorar as qualidades protetivas do filme. Novamente, nota-se que o pH 12 apresenta os maiores valores de R_p , indicando que é o filme de melhor qualidade. Além disso, no diagrama de Bode, todos os valores se mostram semelhantes; no entanto, após o pH 12, o pH 8 também demonstra boas qualidades, assim como os pHs 10, 11 e 9.

Outro comportamento que se repete é o aumento da R_s devido à carbonatação, sendo que na solução original a resistência é menor do que nas soluções carbonatadas. O pH original apresenta uma variação de impedância de 3,5 k Ω a 5 k Ω , enquanto os demais pHs, que estão descolados e indicam uma melhora na qualidade protetiva do filme, apresentam uma faixa de impedância que varia entre 5,5 k Ω no valor mínimo e entre 8,5 k Ω e 11 k Ω no valor máximo.

A análise dos dados obtidos para a impedância revela que o efeito das soluções sobre as amostras de aço MMFX apresenta um comportamento um pouco diferente em comparação com o aço CA-50. Nas soluções 1 e 4, o pH original mostra qualidade

protetiva próxima ao pH 12, sendo superior às demais soluções carbonatadas. Em contrapartida, nas soluções 2 e 3, o pH original exibe um comportamento protetivo inferior em relação às outras soluções, distanciando-se delas.

Assim como nos ensaios com o aço CA-50, o aço MMFX também pode ter sido influenciado pelo método, uma vez que os ensaios foram realizados na mesma amostra. Portanto, é possível especular que a carbonatação tenha mantido sobre a superfície alguns óxidos formados nos pHs elevados.

Geralmente, observa-se que a presença de óxidos de cromo aumenta à medida que o pH diminui. Esse fenômeno não ocorre com os óxidos de ferro, que mantêm uma concentração constante durante essa transição. Como resultado, há um enriquecimento gradativo do filme de passivação. Essa capacidade é atribuída à boa estabilidade do cromo em pHs baixos e à facilidade de dissolução do ferro nessas condições. Assim, o aço resistente à corrosão MMFX apresenta uma melhoria na capacidade passivadora em pHs mais baixos, conforme observado nos ensaios (ZHIYONG *et al.*, 2018; VAFAEIANA *et al.*, 2016; POURBAIX, 1963).

Zhiyong *et al.* (2018) observaram que o E_{corr} no período anódico apresenta valores mais baixos, indicando uma menor propensão à corrosão. De maneira similar, o i_{corr} revelou que, apesar da diminuição da alcalinidade, houve uma redução na dissolução anódica. Isso ocorre porque, em pHs mais baixos, a dissolução do metal é acelerada, aumentando a quantidade de cátions na solução. Em outras palavras, a redução do pH provoca o depósito de um excesso de cátions na superfície da barra de aço. Como a estabilidade termodinâmica dos óxidos e hidróxidos está diretamente relacionada à concentração de OH^- no eletrólito, em pHs mais baixos, a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro se torna mais difícil devido à diluição dos íons OH^- . A menor presença de OH^- favorece a supersaturação de cátions metálicos livres, essenciais para a solidificação na solução. Embora a redução do pH aumente a dissolução do Fe^{2+} , é improvável que o ferro forme uma camada sobre a barra, dada sua elevada solubilidade. Assim, há uma diminuição na concentração de ferro. Durante a dissolução do ferro metálico, o cromo também se dissolve, resultando na precipitação de mais cromo devido à sua maior estabilidade.

No capítulo que aborda o referencial teórico, observa-se uma divergência a respeito da influência do cálcio nas qualidades protetivas dos filmes de passivação. Alguns autores atribuem à presença de cálcio um efeito positivo, resultando em um filme mais protetivo. Ao analisar a bibliografia e a Tabela 9, nota-se que os materiais

usados como base para a produção das soluções simuladas contêm teores variados de cálcio. Assim, as soluções foram classificadas conforme a participação de cálcio, da menor para a maior. A solução 1 apresenta a menor quantidade de cálcio, enquanto a solução 4 contém a maior.

Em relação aos resultados, em todas as soluções foi observada a formação de picos anódicos e catódicos nos ensaios de voltametria cíclica, com exceção da solução 2. No entanto, nas soluções com maior concentração de cálcio e pH mais elevados, os picos formados apresentaram densidade de corrente menor. Esse fenômeno foi constatado nos dois tipos de aço, embora o aço resistente à corrosão tenha exibido picos menores em todas as situações, exceto na zona transpassiva.

Ao analisar os dados de E_{corr} e i_{corr} para o aço CA-50, percebe-se que a , que apresenta alta presença de cálcio, embora inferior à solução 4, formou o filme de passivação mais protetivo. Em seguida, a solução 4 apresentou as melhores condições de passivação, seguida pelas soluções 2 e 1.

Para o aço MMFX, a análise das propriedades com base em E_{corr} e i_{corr} , considerando a presença de cálcio e o pH, revela que a solução 4 teve o pior desempenho, indicando que o pH elevado e a maior presença de cálcio não contribuem para a melhoria do filme de passivação. A apresentou os melhores resultados, seguida pelas soluções 2 e 1. Nesse sentido, Shi, Ming e Wu (2020) já haviam relatado que a presença de cromo poderia levar à formação de um filme menos protetivo, embora as análises realizadas por eles tenham sido feitas em aços com mais de 20% de participação de cromo.

Conforme mencionado por Shi, Mingo e Wu (2020), os aços com presença de cromo podem apresentar desempenho insatisfatório em relação à resistência à corrosão. Essa situação foi observada nos resultados apresentados, onde o aço resistente à corrosão, especialmente nas soluções com pH elevado, mostrou E_{corr} e i_{corr} que indicavam níveis de corrosão altos ou moderados em algumas situações. No entanto, com a redução do pH, onde o cromo começa a se dissolver, os resultados apontam para níveis de corrosão negligenciáveis (ZHIYONG *et al.*, 2017; RAMASUBRAMANIAN *et al.*, 1985).

No entanto, assim como observado no aço CA-50, o aço MMFX pode sofrer o efeito da precipitação dos reagentes sobre a barra à medida que a carbonatação ocorre. Os reagentes se aderem à barra e, somados ao cromo, podem contribuir para a melhoria nas capacidades protetivas do filme de passivação. É importante ressaltar,

conforme mencionado por Mancio *et al.* (2009), que esse aço permanece passivado em pHs mais baixos.

5 CONCLUSÃO

Com base nos estudos, ensaios e análises realizados, foi possível capturar uma série de dados que subsidiam as conclusões apresentadas ao final deste trabalho. **Avaliou-se a qualidade do filme de passivação do aço baixo carbono e aço resistente à corrosão no estado "como recebido" em soluções aquosas que simulam os poros de matrizes cimentícias de baixa emissão de carbono, mantendo as amostras em contato com a mesma solução durante todo o processo.**

Os dados obtidos permitem **avaliar o filme de passivação em aço baixo carbono e aço resistente à corrosão no estado "como recebido", utilizando solução sintética íntegra.** O aço de baixo carbono produziu reações análogas à formação do filme de passivação, como indicado pela voltametria cíclica, observações que também foram feitas no aço resistente à corrosão. Entretanto, os ensaios de potencial de corrosão no aço CA-50 indicam que as armaduras estão em potenciais que apontam para a incerteza de seu estado. Para uma avaliação mais detalhada, utilizaram-se os parâmetros R_p e i_{corr} . Verificou-se que nas soluções 1 e 2 o nível de corrosão é baixo, enquanto nas soluções 3, 4 e 5 as amostras estão passivadas. No caso do aço MMFX resistente à corrosão, a solução 1 também apresentou baixa corrosão, enquanto nas soluções 2 e 4 o nível de corrosão foi alto, e as soluções 3 e 5 estavam passivadas. Os resultados de EIS indicam que os filmes formados em soluções com pH original apresentam qualidade protetiva inferior a algumas soluções carbonatadas.

Como visto no programa experimental, as soluções passaram por um processo de carbonatação, no qual foi possível **avaliar o filme de passivação em aço baixo carbono e aço resistente à corrosão no estado "como recebido", em solução sintética carbonatada, mantendo a mesma amostra imersa durante todo o processo.** No aço CA-50, verificou-se a ocorrência de reações na maioria dos pHs, exceto nas soluções 2 e 5, no pH 8. A redução do pH alterou as curvas da voltametria, com tendência dos picos a se formarem em potenciais mais eletropositivos. Os ensaios de potencial de corrosão mostraram uma queda no potencial em comparação com as soluções de pH original. Nos ensaios de R_p e i_{corr} , a solução 1 apresentou passivação nos pHs 12 e 9, enquanto nos pHs 11, 10 e 8 houve corrosão baixa. Na solução 2, os pHs 11, 10 e 8 estavam passivados, e os pHs 12 e 9 mostraram corrosão

baixa. A apresentou passivação em todos os pHs, e na solução 4, exceto no pH 12 (corrosão baixa), os demais pHs estavam passivados. Na solução 5, todas as amostras estavam passivadas. Os dados de EIS confirmaram que o filme protetor mais eficaz foi formado no pH 12 para a solução 1, no pH 9 para a solução 2, no pH 12 para a, no pH 11 para a solução 4, e no pH 12 para a solução 5.

A carbonatação das soluções em contato com o aço resistente à corrosão MMFX também influenciou a voltametria cíclica. Em geral, os picos formados indicaram passivação ou dissolução de cromo. Nas soluções 3 e 4, que possuem pH mais elevado e maior concentração de OH^- , observou-se menor densidade de corrente, inclusive no pH 8, indicando que a redução de OH^- favorece mais reações em potenciais, como evidenciado pela maior densidade de corrente. O potencial de corrosão também se reduziu, tendendo a valores menos eletropositivos em comparação com as soluções com pH original. Na solução 5, essa variação foi menos acentuada, apresentando valores mais estáveis. Os ensaios de R_p e i_{corr} indicaram passivação nos pHs 12 e 8, e baixa corrosão nos pHs 11, 10 e 9. Na solução 2, os pHs 11, 10, 9 e 8 mostraram-se passivados, enquanto o pH 12 apresentou baixa corrosão. Na solução 3, os pHs 11, 10, 9 e 8 estavam passivados, e o pH 12 indicou corrosão moderada. Na solução 4, o pH 12 apresentou alta corrosão, enquanto os pHs 11, 10 e 9 exibiram baixa corrosão, e o pH 8 estava passivado. Os ensaios de EIS confirmaram que os filmes mais protetores foram formados no pH 12 nas soluções 1 e 5; no pH 11 na solução 2; no pH 9 na solução 3; e no pH 8 na solução 4.

Com base nos ensaios eletroquímicos formados em solução simulada, buscou-se **avaliar a possibilidade de estimular a carbonatação das estruturas de concreto armado para capturar CO_2 da atmosfera**. Os resultados sugerem que a substituição do aço CA-50 pelo aço MMFX pode ser uma solução interessante, visto que a solução 5, inspirada no cimento Portland, apresentou passivação até em pHs baixos, como o pH 8. No entanto, os dados não recomendam o uso do aço MMFX em cimentos álcali-ativados, devido aos elevados níveis de pH e OH^- .

Da mesma forma, os ensaios apresentam alguns resultados que inspiram cautela ao **avaliar a eficiência do uso de soluções simuladas na obtenção de parâmetros eletroquímicos que sejam representativos das condições normativas e de campo, garantindo correlação fiel com o comportamento real dos materiais**. Alguns resultados, como os obtidos para a solução 5 no aço CA-50, que se encontrava passivada em todos os pHs, contradizem a bibliografia. Soluções

álcali-ativadas também apresentaram passivação em pHs abaixo de 11, o que vai contra a literatura. Acredita-se que a precipitação dos reagentes resultantes da carbonatação e o acúmulo de óxidos e hidróxidos sobre as barras podem ter influenciado os ensaios. Assim, conclui-se que o método de ensaio utilizado pode não ser o mais eficaz para estudar essas soluções simuladas.

Portanto, é possível concluir que os dados obtidos são favoráveis ao uso de cimentos álcali-ativados com alta concentração de OH^- e pH elevado, no que se refere à formação de filme de passivação no aço CA-50. Outra conclusão relevante está relacionada à possibilidade de estimular a carbonatação em estruturas de concreto, considerando a capacidade protetiva demonstrada pelo aço resistente à corrosão MMFX, mesmo em pHs reduzidos. No entanto, para aprimorar a base de conhecimento e superar os desafios encontrados no programa experimental, sugere-se a utilização futura também de corpos de prova em escala real, com traços e cobrimentos aplicados em obras, a fim de avaliar e confirmar o comportamento eletroquímico observado no presente estudo.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como foram apontados os problemas análise dos resultados a respeito do processo de carbonatação, as sugestões de trabalhos futuros consistem em:

- A) Como a UNISINOS tem pesquisas voltadas à produção de concretos, pastas álcali-ativadas com resíduos encontrados no estado, sugere-se realizar pesquisa moldando corpos de provas, para extrair soluções realizar ensaios eletroquímicos e AFM;
- B) Moldar corpos de prova com traços empregados na indústria da construção civil, inserir armadura respeitando o espaçamento normativo, expor essas amostras à carbonatação e realizar os ensaios eletroquímicos;
- C) Avaliar a força iônica das amostras para evitar que os resultados sejam mascarados pela redução dos valores dessa propriedade.

REFERÊNCIAS

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

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

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

_____. **NBR 8965** – Barras de aço CA 42 S com características de soldabilidade destinadas a armaduras de concreto armado. Rio de Janeiro, 1985.

A. Dehoux, F. Bouchelaghem, Y. Berthaud, D. Neff, V. L'Hostis. Micromechanical study of corrosion products layers. Part I: Experimental characterization. **Corrosion science**, v. 54, p. 52-59, 2012.

ABREU, C. M.; CRISTÓBAL, M. J.; LOSADA, R.; NÓVOA, X. R.; PENA, G.; & PÉREZ, M. C. Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17-18, p. 3049-3056, 2004.

ADAMIEC, Pierre, BENEZET, Jean-Charles, BENHASSAINE, Ali. Pozzolanic reactivity of silico-aluminous fly ash. **Particuology**, v. 6, n. 2, p. 93-98, 2008.

AKHOONDAN, M.; SAGÜÉS, A. A. Cathodic behavior of ~ 9% Cr steel reinforcement in concrete. In: **CORROSION 2011**. OnePetro, 2011.

ALBERT, Cristhiana. **RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO EM MATERIAIS ÁLCALI-ATIVADOS**: Análise e Caracterização do Filme de Passivação do Aço CA-50 Imeroso em Soluções de Poros, 2020. 108f. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2020

ALHOZAIMY, A.; HUSSAIN, R. R.; AL-NEGHEIMISH, A.; AL-ZAID, R.; SINGH, D. D. N. Effect of simulated concrete pore solution chemistry, chloride ions, and temperature on passive layer formed on steel reinforcement. **ACI Materials Journal**, v. 111, p. 411-421, 2014.

AMRAN, M.; *et al.* Slag uses in making an ecofriendly and sustainable concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121942, 2021.

ANDRADE, Carmen; ALONSO, Cruz. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and building materials**, v. 10, n. 5, p. 315-328, 1996.

ANGST, Ueli M. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. **Materials and Structures**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 4, 2018.

ARAUJO, Vitor Torquato. **Caracterização e quantificação microestrutural de barras de aço produzidas via processo thermex**. Trabalho de conclusão de curso Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

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

B. Jiang, K. Doi, K. Tsuchiya, Y. Kawano, A. Kori, K. Ikushima . Micromechanical properties of steel corrosion products in concrete studied by nano-indentation technique. **Corrosion Science**, v. 163, p. 108304, 2020.

BADAR, M. S. *et al.* Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building materials**, v. 61, p. 79-89, 2014.

BADAR, Md. Sufian *et al.* Corrosion of steel bars induced by accelerated carbonation in low and high calcium fly ash geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 61, p. 79-89, 2014.

BARBOSA, V. FF.; MACKENZIE, K. JD.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International journal of inorganic materials**, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.

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

BERNAL, Susan A. *et al.* Effect of binder content on the performance of alkali-activated slag concretes. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 1, p. 1-8, 2011.

BERTOLINI, Luca *et al.* MSWI ashes as mineral additions in concrete. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 10, p. 1899-1906, 2004.

BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: microstructure and properties**. Butterworth-Heinemann, 2017.

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

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

BUCHWALD, A.; DOMBROWSKI, K.; WEIL, M. The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids. **Proceedings of the world geopolymer**, p. 35-9, 2005.

BYFORS, K. Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste. **Cement and Concrete Research**, jan. 1987. v. 17, n. 1, p. 115–130.

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

CALLISTES, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5º ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científico Editoras S. A., 2002.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo; Goiânia, GO: Pini; Editora UFMG, 1997.

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

CASCUDO, Oswaldo *et al.* Evaluation of the pore solution of concretes with mineral additions subjected to 14 years of natural carbonation. **Cement and Concrete Composites**, v. 115, p. 103858, 2021.

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

CHEN, Rui *et al.* Characterization of the passive film formed on the reinforcement surface in alkali activated fly ash: Surface analysis and electrochemical evaluation. **Corrosion Science**, v. 165, p. 108393, 2020.

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

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**, 3ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blüncher, 1974.

CRIADO, María; MARTÍNEZ-RAMIREZ, S.; BASTIDAS, J. M. A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 383-390, 2015.

Csi, 2019. Cement Sustainability Initiative. GNR SCI Project Reporting CO₂. Getting the Numbers Right, WBCSD. Banco de dados. <https://www.wbcscement.org/GNR-2016/>.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. **Journal of Thermal Analysis and calorimetry**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, Joseph. **Geopolymer chemistry and applications**. 5. ed. Saint-Quentin: Geopolymer Institute, 2020.

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

DEJA, Jan; ULIASZ-BOCHENCZYK, Alicja; MOKRZYCKI, Eugeniusz. CO₂ emissions from Polish cement industry. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 4, p. 583-588, 2010.

DUXSON, Peter *et al.* The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete” - **Cement and concrete research**, [s. l.], v. 37, n. 12, p. 1590-1597, 2007.

FAICHUK, M. G.; RAMAMURTHY, S.; LAU, W. M. Electrochemical behaviour of Alloy 600 tubing in thiosulphate solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1383-1393, 2011.

FAN, L. F.; ZHONG, W. L.; ZHANG, Y. H. Effect of the composition and concentration of geopolymer pore solution on the passivation characteristics of reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 319, p. 126128, 2022

FEITOSA, A. L. M. *et al.* Análise da microestrutura e das propriedades mecânicas do vergalhão CA-50 em diferentes estados de tratamento térmico. In: **CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL, 71º.; ENCONTRO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA METALÚRGICA, DE MATERIAIS E DE MINAS – ENEMET**, 16º., 26 a 30 set. 2016, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Anais[...], Rio de Janeiro, v. 71, n.71, p. 1461-1471, 2016.

FERNANDES, M. C. S.; PAULIN FILHO, P. I.; MORELLI, M. R. Análise da superfície de grês porcelanato por microscopia de força atômica. **Cerâmica**, v. 57, n. 342, p. 173-179, 2011.

FIGUEIRA, R. B.; SADOVSKI, A.; MELO, A. P.; PEREIRA, E.V. Chloride threshold value to initiate reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions: The influence of surface finishing and pH. **Construction and Building Materials**, v. 141, p. 183-200, 2017.

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

FU, Q. *et al.* The microstructure and durability of fly ash-based geopolymer concrete: A review. **Ceramics International**, 2021.

GAO, P. WEI, J. ZHANG, T. HU, J. & YU, Q. Modification of chloride diffusion coefficient of concrete based on the electrical conductivity of pore solution. **Construction and Building Materials**, 145. apr. 2017. p. 361-366.

GENTIL, Vicente. **Corrosão: Livros Técnicos e Científicos** Editora SA. Rio de Janeiro, 1996.

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

GRUSKOVNJAK, A. *et al.* Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. **Advances in cement research**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 119-128, 2006.

GUNASEKARA, C. *et al.* Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 200, p. 502-513, 2019.

GUNAY, H.B. GHODS, P. ISGOR, O.B. CARPENTER, G.J. AND WU, X. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated

concrete pore solutions using EELS. **Applied Surface Science**, 274. mar. 2013. p.195-202.

GUO, L. Q. M. C. LIN, L. J. QIAO, ALEX A. VOLINSKY. Duplex stainless steel passive film electrical properties studied by in situ current sensing atomic force microscopy. **Corrosion Science** 78. Sep. 2013. p. 55-62.

GUZMAN, R. S.; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions. **Journal of applied Electrochemistry**, v. 11, n. 5, p. 551-561, 1981.

GUZMAN, RS Schreiber; VILCHE, J. R.; ARVIA, A. J. Rate processes related to the hydrated nickel hydroxide electrode in alkaline solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, n. 10, p. 1578, 1978.

HAKIKI, N. E. Comparative study of structural and semiconducting properties of passive films and thermally grown oxides on AISI 304 stainless steel. **Corrosion Science** 53, no. 9. may. 2011. p. 2688-2699.

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

HUNKELER, F. Corrosion of reinforced concrete: processes and mechanisms. In: BÖHNI, H (ed.). **Corrosion in reinforced concrete structures**. EUA: CRC Press, 2005, p. 1-45.

JIN, Zuquan *et al.* Comprehensive properties of passive film formed in simulated pore solution of alkali-activated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 319, p. 126142, 2022.

JIN, Zuquan; XIONG, Chuansheng; ZHAO, Tiejun; DU, Yujiao; ZHANG, Xiaoying; LI, Ning; WANG, Penggang. Passivation and depassivation properties of Cr–Mo alloyed corrosion-resistant steel in simulated concrete pore solution. **Cement and Concrete Composites**, [s. l.], v. 126, p. 104375, 2022.

KHAN, M. S. H. CASTEL, A. NOUSHINI, A. Carbonation of a low-calcium fly ash geopolymer concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 69, n. 1, p. 24-34, 2017.

KOCIJAN, Aleksandra; DONIK, Črtomir; JENKO, Monika. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. **Corrosion science**, v. 49, n. 5, p. 2083-2098, 2007.

KOSSON, David S. *et al.* pH-dependent leaching of constituents of potential concern from concrete materials containing coal combustion fly ash. **Chemosphere**, v. 103, p. 140-147, 2014.

KREIN, L. A. **Análise dos filmes de passivação formados em aços baixo carbono e microcompósito em função do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto: caracterização eletroquímica e por microscopia de força atômica**, 2020. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2020

KUPWADE-PATIL, K.; ALLOUCHE, E. N. Examination of chloride-induced corrosion in reinforced geopolymer concretes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, [s. l.], v. 25, n. 10, p. 1465-1476, 2013.

KUSINSKI, Greg Jan; THOMAS, Gareth. MICROSTRUCTURAL DESIGN OF NANOMULTILAYERS (FROM STEEL TO MAGNETICS). In: **Nano and Microstructural Design of Advanced Materials**. Elsevier Science Ltd, 2003. p. 81-91.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. **Cement and concrete research**, v. 40, n. 9, p. 1341-1349, 2010.

LI, D. G. FENG, Y. R. BAI, Z. Q. ZHU, J. W. & ZHENG, M. S. Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution. **Electrochimica Acta**, 52. Jun. 2007.p. 7877-7884.

LI, Lei; LI, D. Y. Understanding the influence of microstructure features on the erosion resistance of low-carbon pipeline steel through computational simulation. **Wear**, v. 301, n. 1-2, p. 70-75, 2013.

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

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

LIU, Guojian *et al.* Influence of pH on passivation of mild steel in simulated concrete pore solution: Electrochemical, ToF-SIMS and ReaxFF study. **Developments in the Built Environment**, v. 19, p. 100502, 2024.

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

LIU, M.; CHENG, X.; ZHAO, G.; Li, X.; & Pan, Y. Corrosion resistances of passive films on low-Cr steel and carbon steel in simulated concrete pore solution. **Surface and Interface Analysis**, v. 48, n. 9, p. 981-989, 2016.

LLOYD, R. R.; PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement. **Cement and Concrete Research**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1386-1392, 2010.

LOPES, G. A. C.; FONSECA FILHO, H. D. D. Dissipated energy in tapping mode by the atomic force microscope. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 403, 2015.

LUO, H. *et al.* Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 502-507, 2015.

LUO, Hong *et al.* Passivation and electrochemical behavior of 316L stainless steel in chlorinated simulated concrete pore solution. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 38-48, 2017.

LYON, S. B. Corrosion of carbon and low alloy steels. In: Shreir's Corrosion| **Shreir's Corrosion: Volume 3: Corrosion and Degradation of Engineering Materials**. Elsevier BV, 2010. p. 1693-1736.

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

MANCIO, M.; KUSINSKI, G.; DEVINE, T. M.; & MONTEIRO, P. J. Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions. **University of California, Berkeley**. p, v. 104, 2008.

MANCIO, M.; KUSINSKI, G.; DEVINE, T.M.; MONTEIRO, P.J.M. **Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions**. University of California, Berkeley, 2009.

MAURICE, V.; MARCUS, P. Passive films at the nanoscale. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 129-138, 2012.

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

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

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

MODESTI, Guilherme. **Avaliação do efeito da composição da solução dos poros na qualidade da passivação e resistência à corrosão da armadura do concreto**, 2020. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2020

MONTICELLI, C. *et al.* A study on the corrosion of reinforcing bars in alkali-activated fly ash mortars under wet and dry exposures to chloride solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 87, p. 53-63, 2016.

MUNDRA, S.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Chloride-Induced Corrosion of Steel in Alkali Activated Cements: A Review. *In*: RILEM Annual Week & International Conference

on *Advances in Construction Materials and Systems*, 71., 2017, Chennai. 102
Proceedings [...]. Chennai: [s. n.], 2017. p. 3-8.

MUNDRA, Shishir *et al.* Application of electrochemical methods for studying steel corrosion in alkali-activated materials. **Materials and corrosion**, v. 74, n. 7, p. 988-1008, 2023.

N. PADHY, S. NINGSHEN, U. KAMACHI MUDALI, B. RAJ. In situ surface investigation of austenitic stainless steel in nitric acid medium using electrochemical atomic force microscopy. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 1, p. 45-48, 2010.

NAGAYAMA, M. I.; & COHEN, M. The anodic oxidation of iron in a neutral solution: I. The nature and composition of the passive film. **Journal of the Electrochemical society**, v. 109, n. 9, p. 781, 1962.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS (NACE). **International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study**. Houston: NACE International, 2016.

NEDELJKOVIC, M. *et al.* Physical properties and pore solution analysis of alkali activated fly ash-slag pastes. *In: Proceedings of the International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, Conference segment on Concrete with Supplementary Cementitious materials*, 2016, Lyngby. **Proceedings** [...]. Lyngby: [s. n.], 2016, p. 22-24.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2o. ed. Porto Alegre: Ruy Alberto Cremonini, 2013.

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

OGUNSANYA, I. G.; HANSSON, C. M. The semiconductor properties of passive films and corrosion behavior of stainless-steel reinforcing bars in simulated concrete pore solution. **Materialia**, v. 6, p. 100321, 2019.

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

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* Durability of alkali-activated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue? **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 30, p. 400-405, 2012.

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* **Handbook of alkali-activated cements, mortars and concretes**. Oxford: Elsevier, 2014.

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

PASUPATHY, K. *et al.* Carbonation of a blended slag-fly ash geopolymer concrete in field conditions after 8 years. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 661-669, 2016.

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

POUBAIX, M. **Atlas D-Equilibres Electrochimiques**. Paris: Gauthier-Villats, 1963.

POUHET, R.; CYR, M. Carbonation in the pore solution of metakaolin-based geopolymer. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 227-235, 2016.

POURBAIX, M. (1966). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. **Oxford**; New York, Pergamon Press.

POURSAEE, A. Corrosion of steel rebars in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and concrete pore solution. **Concrete Research Letters**, v. 1, p. 90-97, set. 2010.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and related alkali-activated materials. **Annual Review of Materials Research**, Sheffield, v. 44, p. 299-327, 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Alkali activated materials**: state-of-the-art report, RILEM TC 224-AAM. Sheffield: Springer Science & Business Media, 2013.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. Hermus, São Paulo, 1986.

RAMASUBRAMANIAN, N.; PREOCANIN, N.; DAVIDSON, R. D. Analysis of passive films on stainless steel by cyclic voltammetry and Auger spectroscopy. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, n. 4, p. 793, 1985

REFORMATSKAYA, I. I. *et al.* The effect of nonmetal inclusions and microstructure on local corrosion of carbon and low-alloyed steels. **Protection of metals**, v. 40, n. 5, p. 447-452, 2004.

REFORMATSKAYA, I. I.; FREIMAN, L. I. Precipitation of sulfide inclusions in steel structure and their effect on local corrosion processes. **Protection of Metals**, v. 37, n. 5, p. 459-464, 2001.

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

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

Roadmap, 2019. In: Visedo, G.; Pecchio, M. (Eds.), Cement Technology: Potential to Reduce Carbon Emissions in the Brazilian Cement Industry by 2050. SNIC, Rio de Janeiro.

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

ROSER, M. **Two centuries of rapid global population growth will come to an end**. Our World in Data. 2020. Disponível em: <https://ourworldindata.org/future-population-growth#two-centuries-of-rapid-global-population-growth-will-come-to-an-end>

RUNCI, Antonino; PROVIS, John L.; SERDAR, Marijana. Revealing corrosion parameters of steel in alkali-activated materials. **Corrosion science**, v. 210, p. 110849, 2023.

S.Vafaeiana; A.Fattah-alhosseinia; M.K.Keshavarzb; Y.Mazaheria The influence of cyclic voltammetry passivation on the electrochemical behavior of fine and coarse-grained AISI 430 ferritic stainless steel in an alkaline solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 677, p. 42-51, 2016.

SACARDO, L. *et al.* Durability of geopolymers cements: recent developments and evaluation of corrosion resistance in steel-reinforced concrete. *In*: International Conference On Concrete Under Severe Conditions - Environment & Loading (CONSEC), 9., 2019, Porto Alegre. **Proceedings** [...]. Porto Alegre: [s. n.], 2005.

SATHIA, R.; BABU, K. Ganesh, SANTHANAM, Manu. Durability study of low calcium fly ash geopolymer concrete. *In*: **The 3rd ACF international conference-ACF/VCA**. Indian Institute of Technology Madras Chennai, India, 2008.

ŠAVIJA, M. LUKOVIĆ, S.A.S. HOSSEINI, J. PACHECO, E. SCHLANGEN. Corrosion induced cover cracking studied by X-ray computed tomography, nanoindentation, and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). **Materials and Structures**, v. 48, n. 7, p. 2043-2062, 2015.

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

SHI, Jinjie; MING, Jing; WU, Miao. Passivation and corrosion behavior of 2304 duplex stainless steel in alkali-activated slag materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 108, p. 103532, 2020.

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

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIA DO CIMENTO (SNIC). Disponível em: <http://snic.org.br/numeros-industria.php>.

SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de química analítica. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

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

SONG, Dan *et al.* Effect of chromium micro-alloying on the corrosion behavior of a low-carbon steel rebar in simulated concrete pore solutions. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 32, n. 6, p. 1453-1463, 2017.

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

SUN, Zengqing *et al.* Mechanical and environmental characteristics of red mud geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 321, p. 125564, 2022.

SUN, Zengqing, VOLLPRACHT, Anya, VAN DER SLOOT, Hans A. pH dependent leaching characterization of major and trace elements from fly ash and metakaolin geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 125, p. 105889, 2019.

TENNAKOON, C. *et al.* Chloride ingress and steel corrosion in geopolymer concrete based on long term tests. **Materials & design**, v. 116, p. 287-299, 2017.

TITTARELLI, F. *et al.* Corrosion behaviour of bare and galvanized steel in geopolymer and Ordinary Portland Cement based mortars with the same strength class exposed to chlorides. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 134, p. 64-77, 2018.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Construction waste market** - global industry analysis, size, share, growth, trends, and forecast 2017 – 2025. New York: [s. n.], 2017.

TREJO, D.; PILLAI, R. G. Accelerated chloride threshold testing—Part II: Corrosion-resistant reinforcement. **Materials Journal**, v. 101, n. 1, p. 57-64, 2004.

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

U.S. GEOLOGICAL SURVERY. Disponível em:
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-cement.pdf>. Acesso em: 31 de Janeiro de 2021.

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

VAFAEIAN, S. *et al.* The influence of cyclic voltammetry passivation on the electrochemical behavior of fine and coarse-grained AISI 430 ferritic stainless steel in an alkaline solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 677, p. 42-51, 2016.

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

WANG, W. CHEN, H. LI, X. & ZHU, Z. Corrosion behavior of steel bars immersed in simulated pore solutions of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, 143. mar. 2017. p. 289-297.

WANG, Yangyang *et al.* The influence of chlorides on corrosion behavior of carbon steel in slag-based geopolymer pore solution. **Journal of Building Engineering**, v. 85, p. 108702, 2024.

WASIM, M.; NGO, T. D.; ABID, M. Investigation of long-term corrosion resistance of reinforced concrete structures constructed with various types of concretes in marine and various climate environments. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117701, 2020.

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

X.Y. Wang, Y.S. Wu, L. Zhang, Z.Y. Yu, Atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy study on the passive film for type 316L stainless steel, **Corrosion**. 57 (2001) 540–546.

Y. Zhao, H. Dai, W. Jin. A study of the elastic moduli of corrosion products using nano-indentation techniques. **Corrosion Science**, v. 65, p. 163-168, 2012.

Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L., Van Deventer, J. S. Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 554-564, 2008.

YONG, S. L. *et al.* Chemical characterisation of the steel–geopolymeric gel interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1-3, p. 411-423, 2007.

YONG, S. L. *et al.* Chemical characterisation of the steel–geopolymeric gel interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, n. 1-3, p. 411-423, 2007.

YOU, Nanqiao; SHI, Jinjie; ZHANG, Yamei. Electrochemical performance of low-alloy steel and low-carbon steel immersed in the simulated pore solutions of alkali-activated slag/steel slag pastes in the presence of chlorides. **Corrosion Science**, v. 205, p. 110438, 2022.

ZHANG, F.; PAN, J.; LIN, C. Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 2130-2138, 2009.

ZHANG, Lu *et al.* Corrosion behavior of low alloy steel bars containing Cr and Al in coral concrete for ocean construction. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119564, 2020.

ZHAO, Kai *et al.* Effect of activator types and concentration of CO₂ on the steel corrosion in the carbonated alkali-activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 262, p. 120044, 2020.

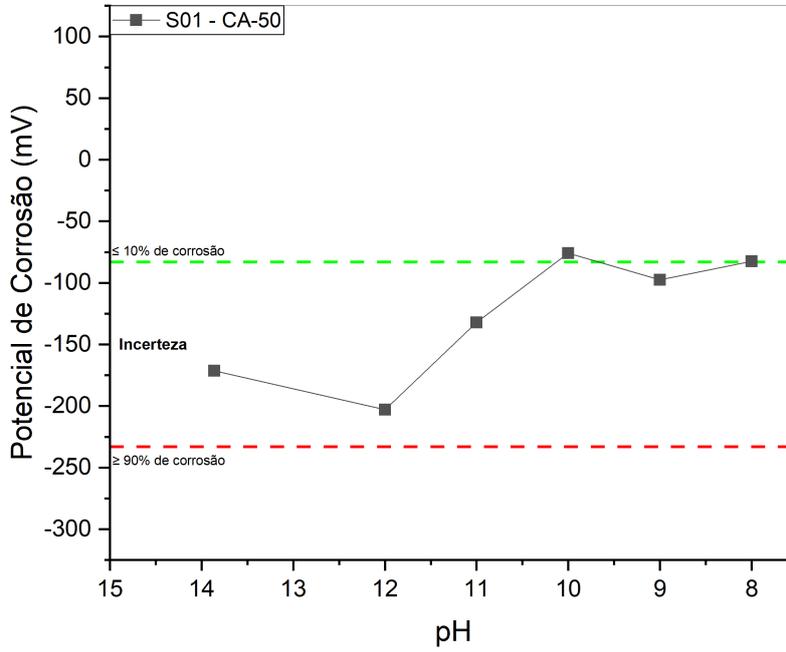
ZHIYONG *et al.* Enhanced passivation of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 under carbonation—Passive film formation, the kinetics and mechanism analysis. **Cement and Concrete Composites**, v. 92, p. 178-187, 2018.

ZHIYONG, A.; SUN, W.; JIANG, J.; SONG, D.; MA, H.; ZHANG, J.; WANG, D. Passivation Characteristics of Alloy Corrosion-Resistant Steel Cr10Mo1 in Simulating

Concrete Pore Solutions: Combination Effects of pH and Chloride. **Materials**, v. 9, 749, 2016.

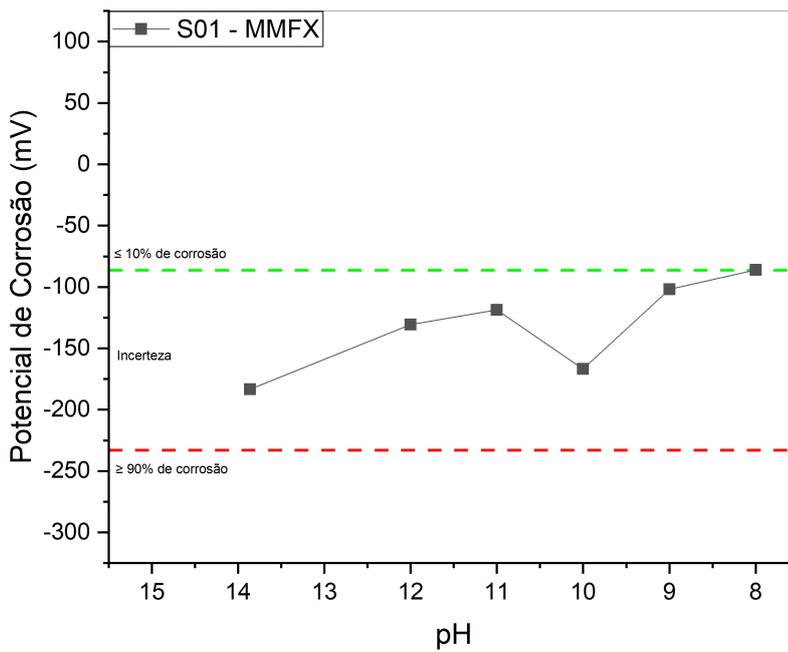
APÊNDICE A – POTENCIAL DE CORROSÃO

Figura 58 – Potencial corrosão solução 01 aço CA-50



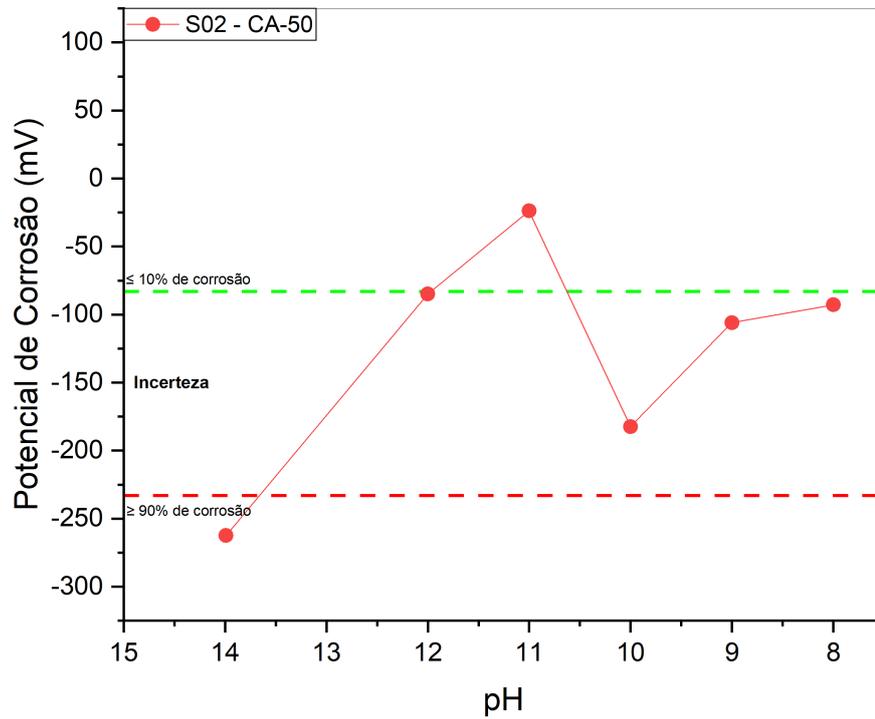
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 59 – Potencial corrosão solução 01 aço MMFX



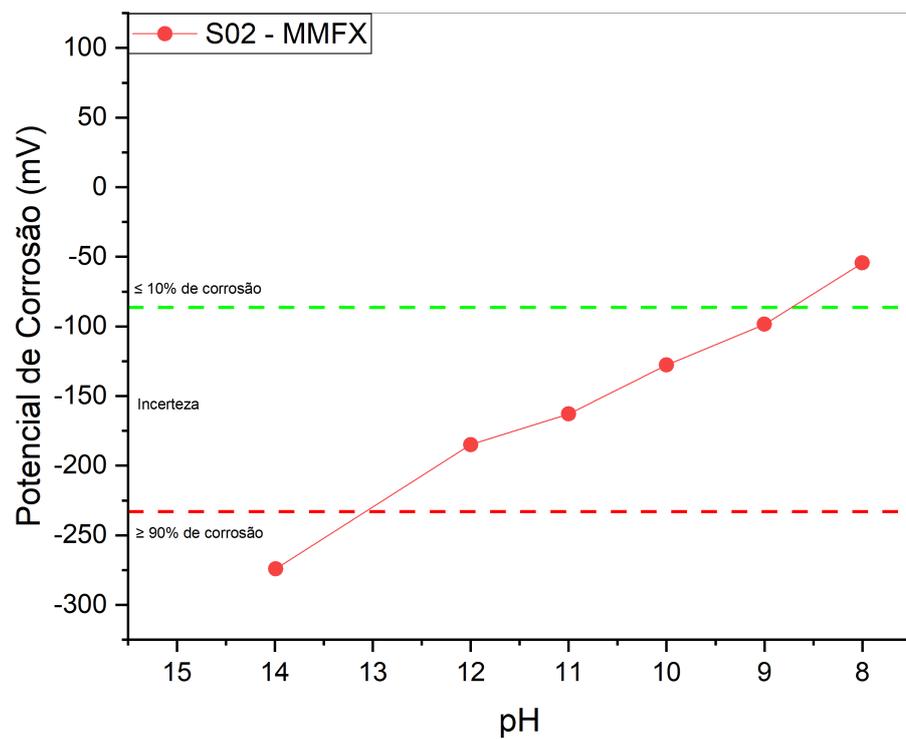
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 60 – Potencial corrosão solução 02 aço CA-50



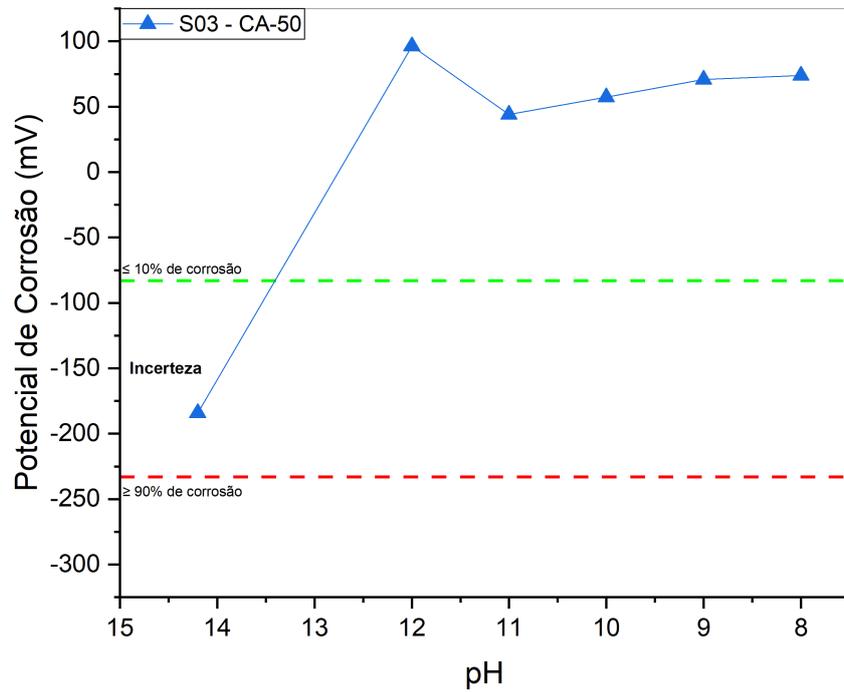
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 61 – Potencial corrosão solução 02 aço MMFX



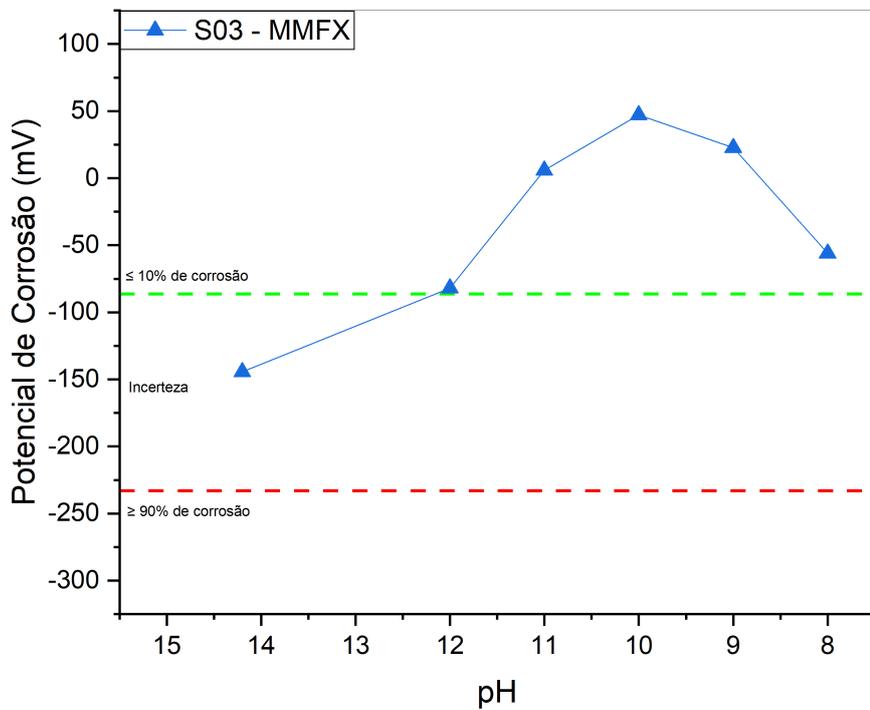
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 62 – Potencial corrosão solução 03 aço CA-50



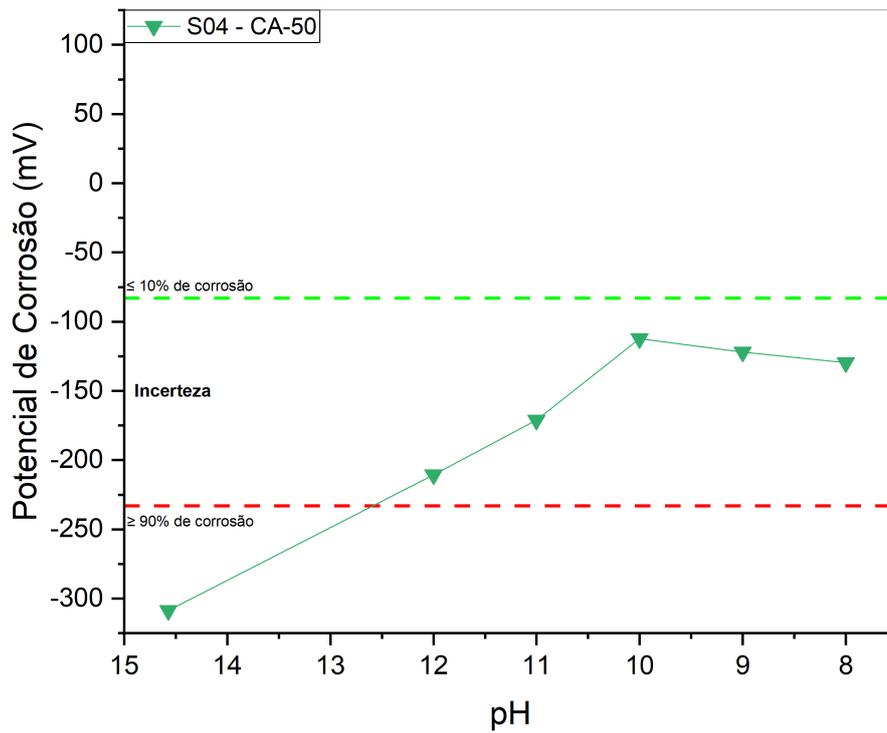
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 63 – Potencial corrosão solução 03 aço MMFX



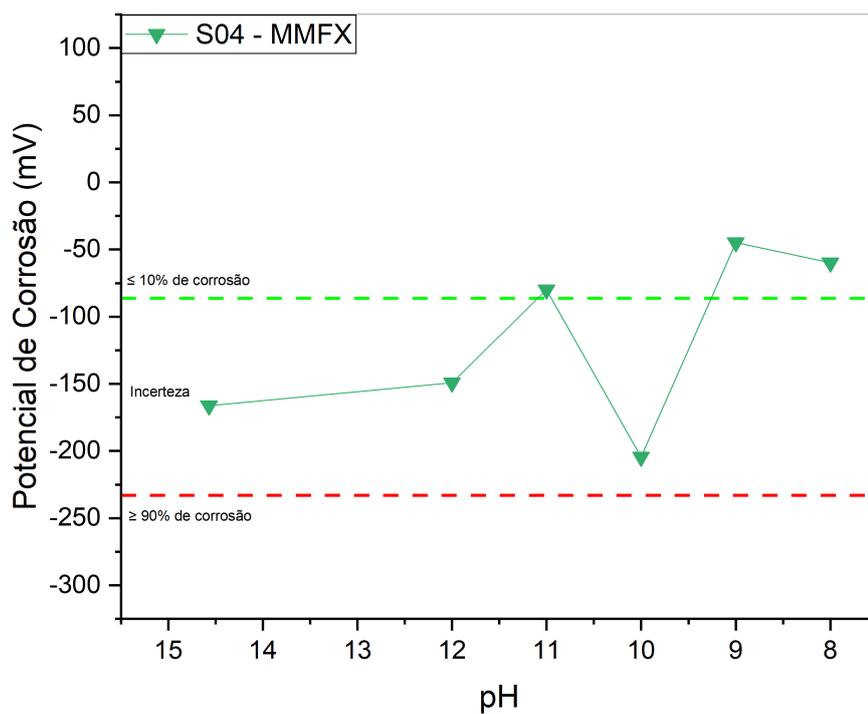
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 64 – Potencial corrosão solução 04 aço CA-50



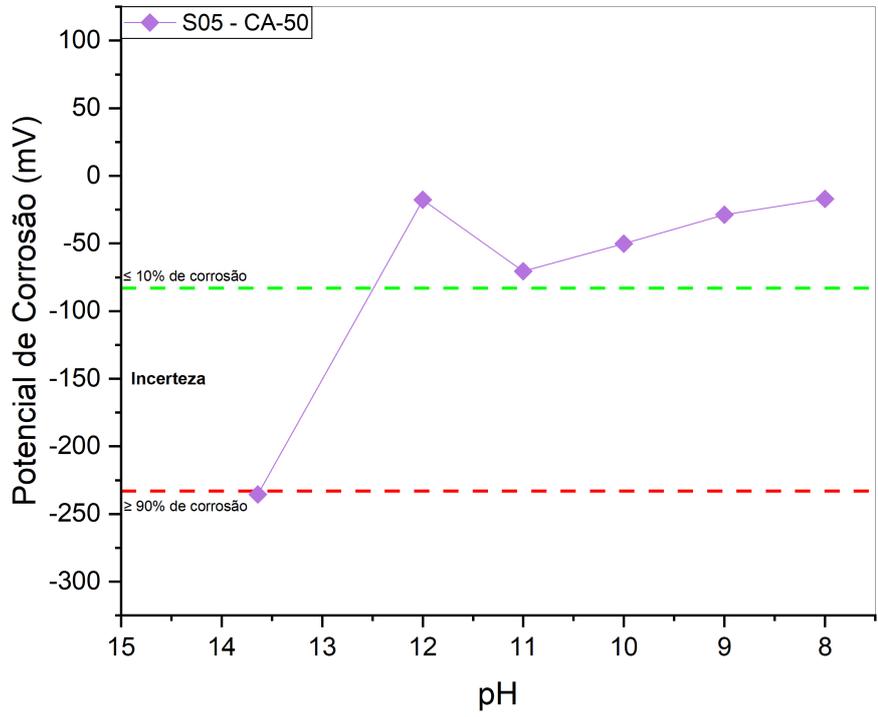
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 65 – Potencial corrosão solução 04 aço MMFX



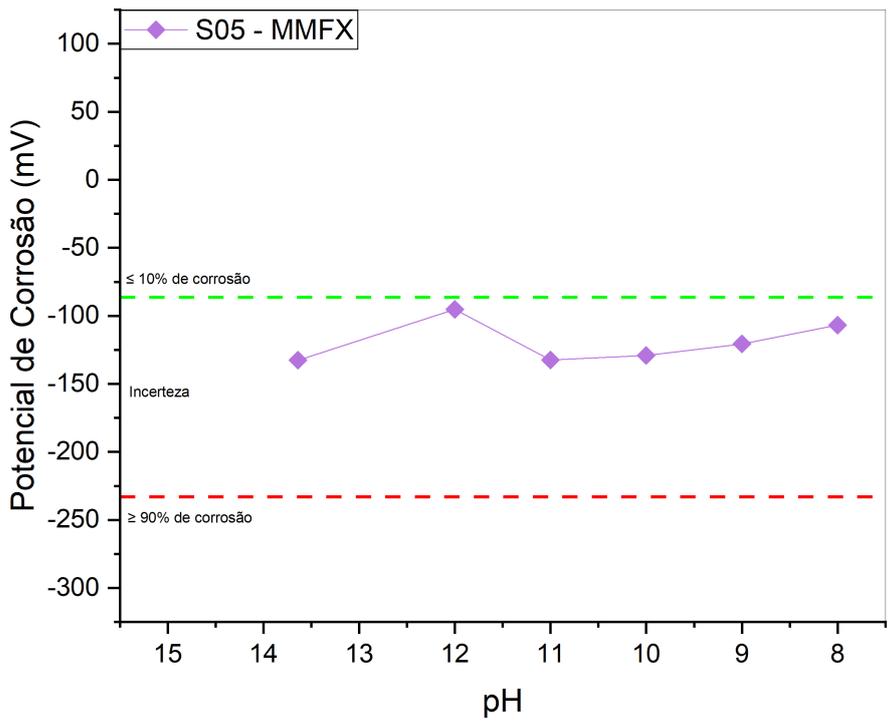
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 66 – Potencial corrosão solução 05 aço CA-50



Fonte: Elaborado pelo autor

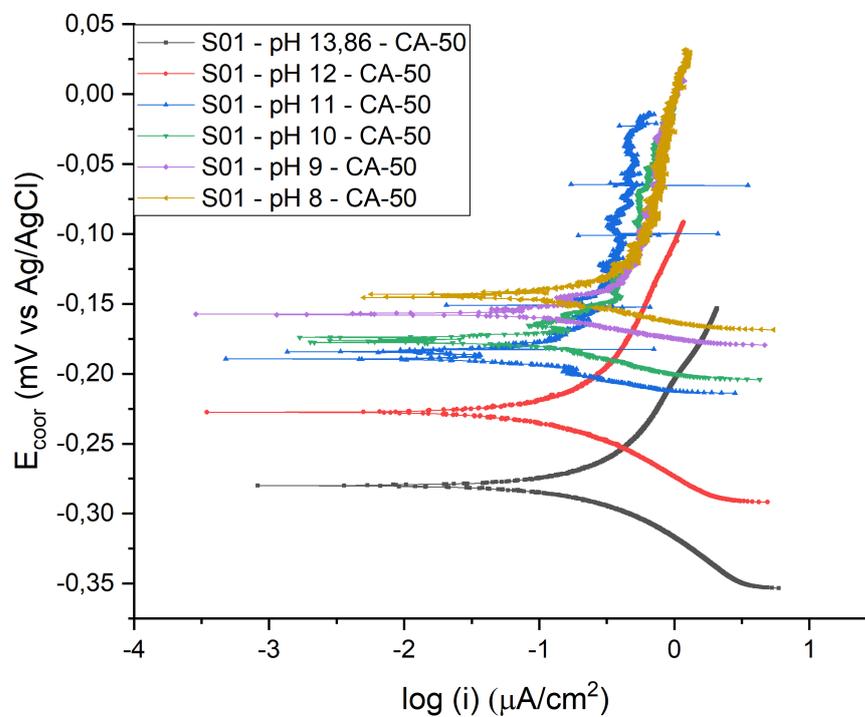
Figura 67 – Potencial corrosão solução 05 aço MMFX



Fonte: Elaborado pelo autor

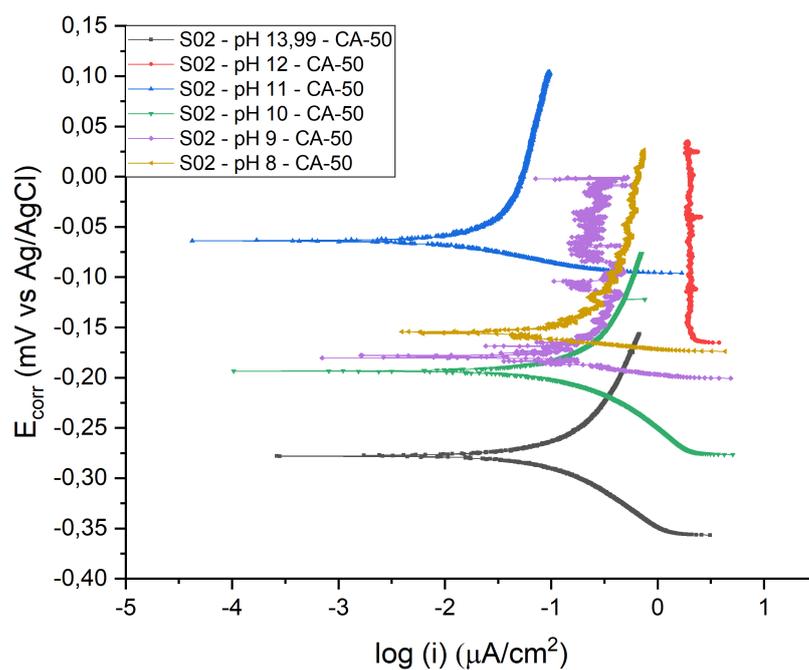
APÊNDICE B – GRÁFICO DE RLP

Figura 68 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 01



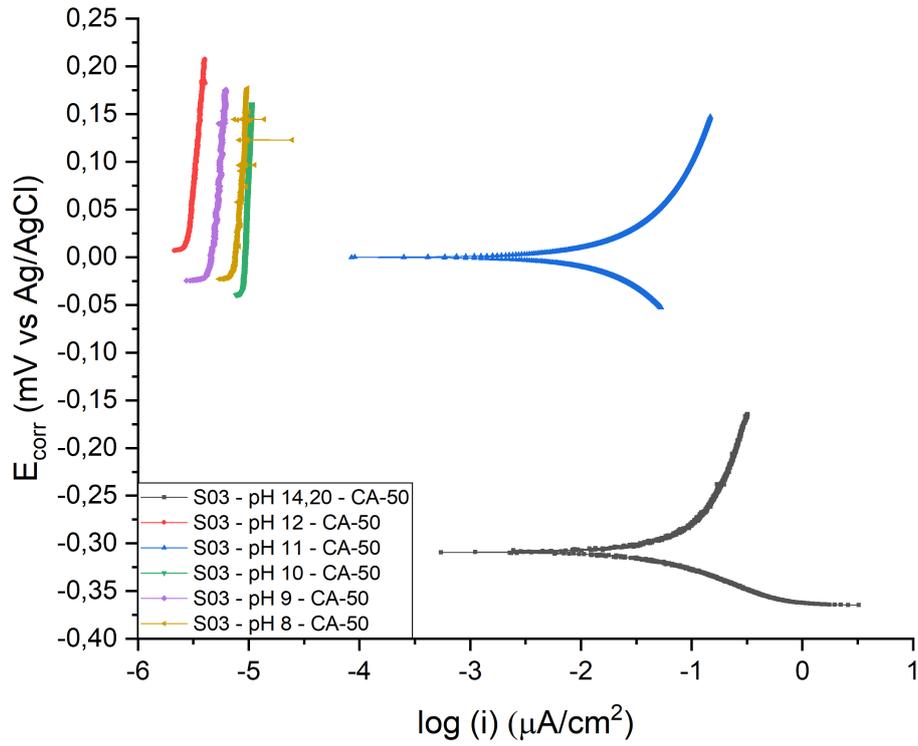
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 69 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 02



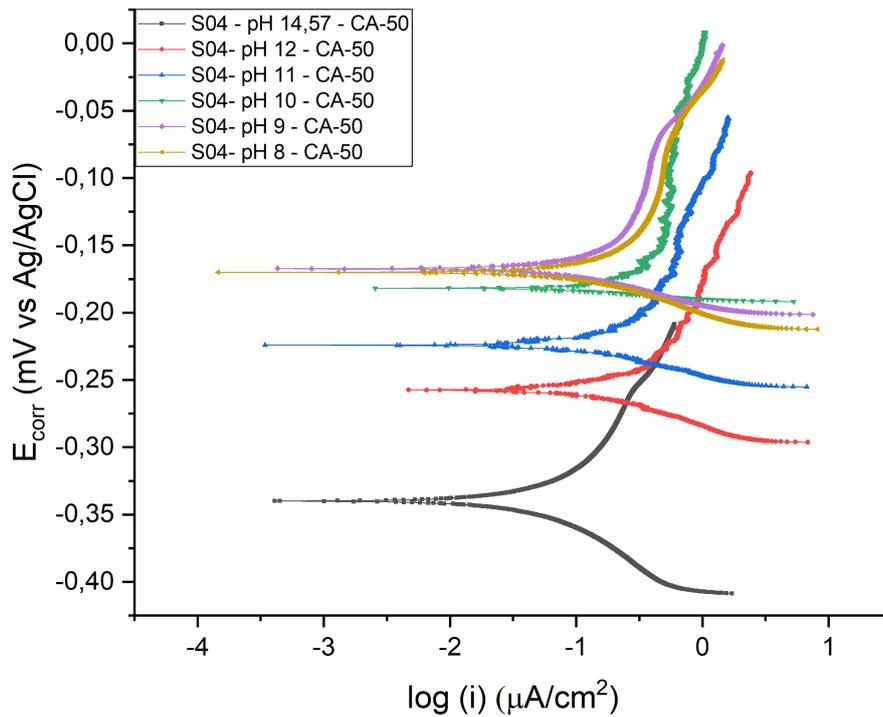
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 70 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 03



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 71 – Gráfico RLP do aço CA-50 solução 04



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 72 - Gráfico RLP do aço CA-50 solução 05

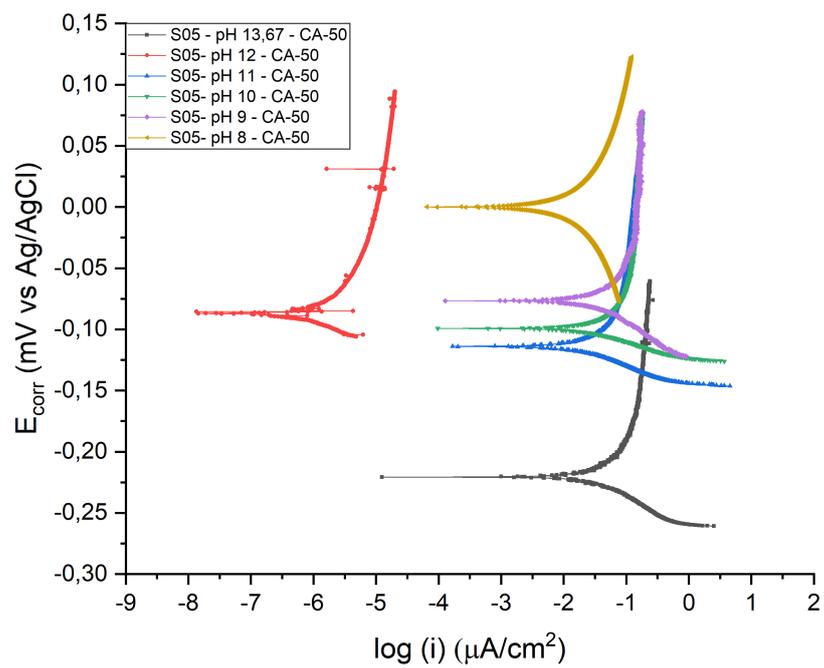
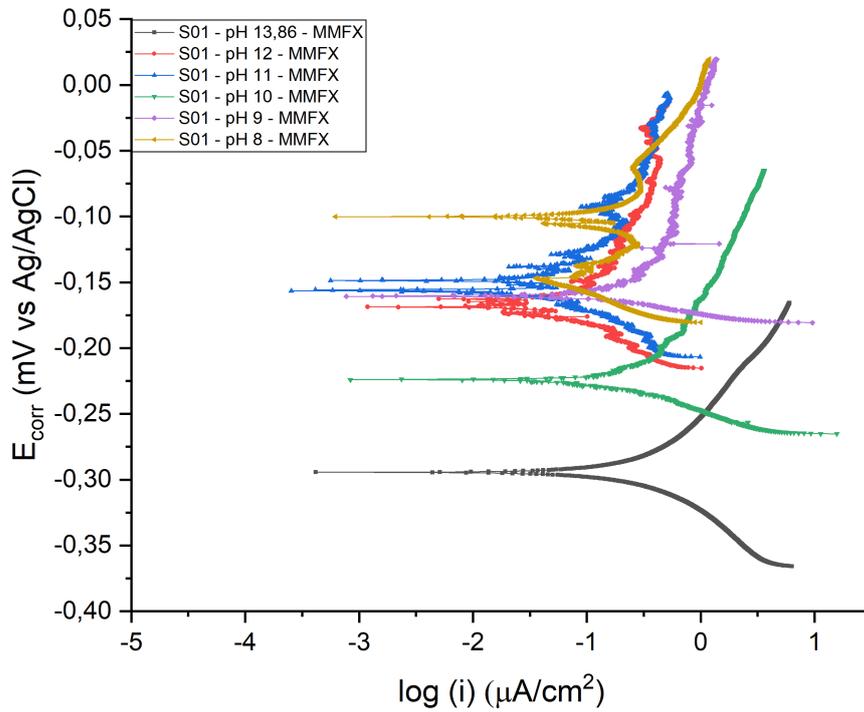
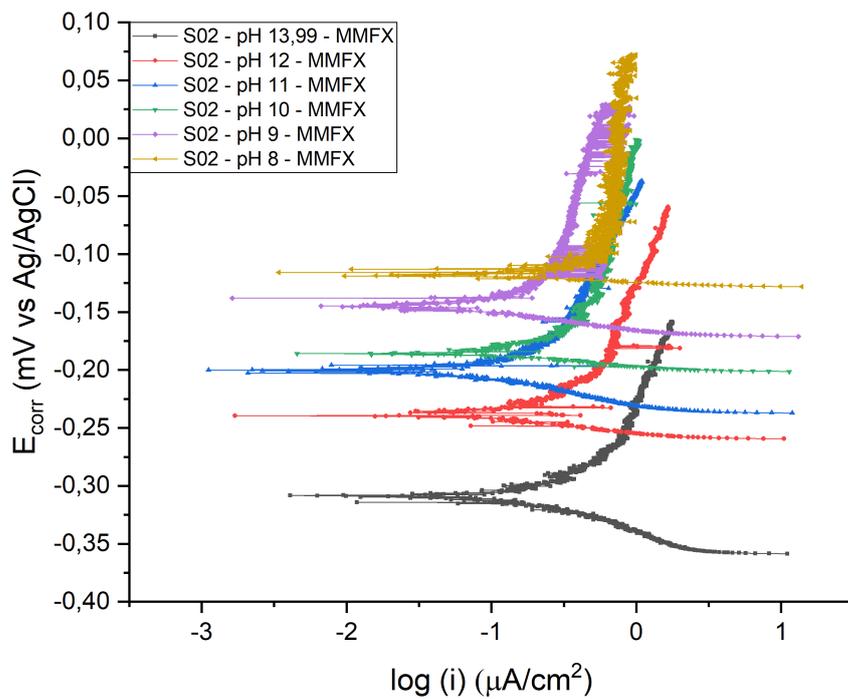


Figura 73 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 01



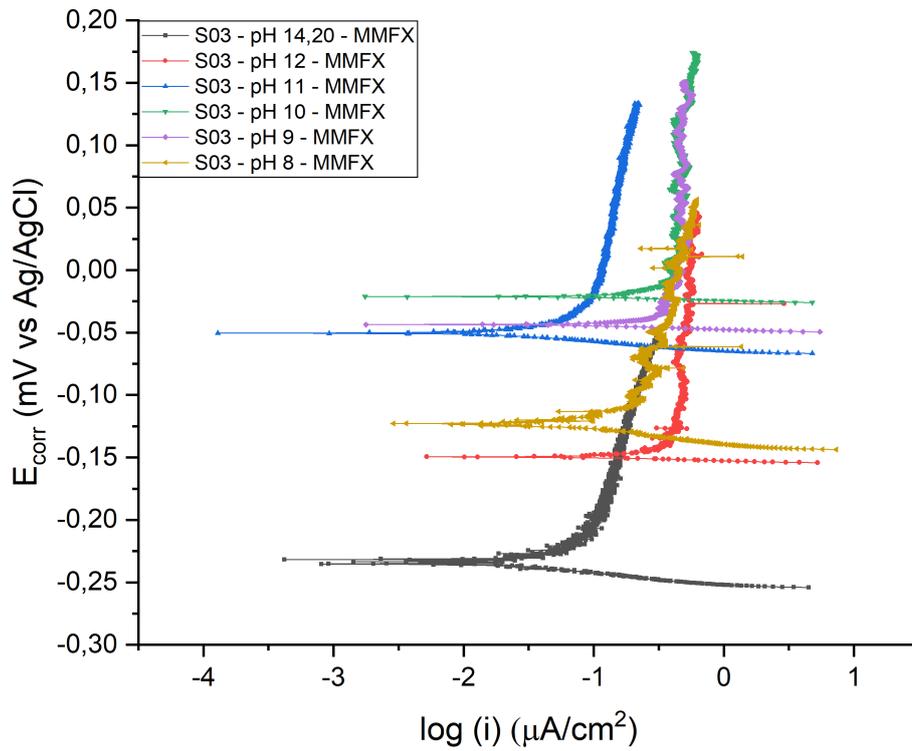
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 74 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 02



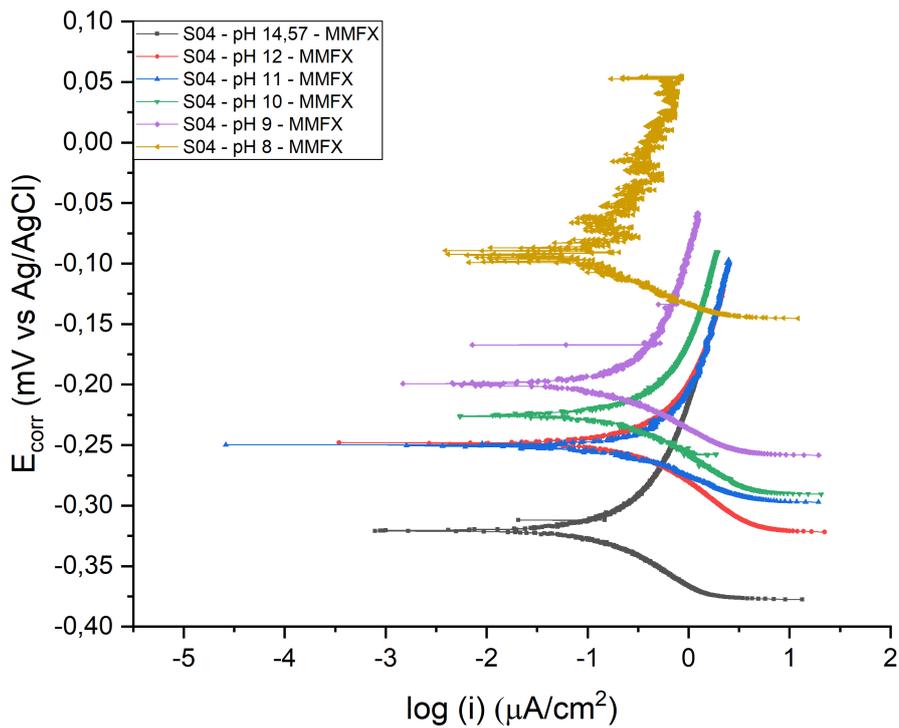
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 75 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 03



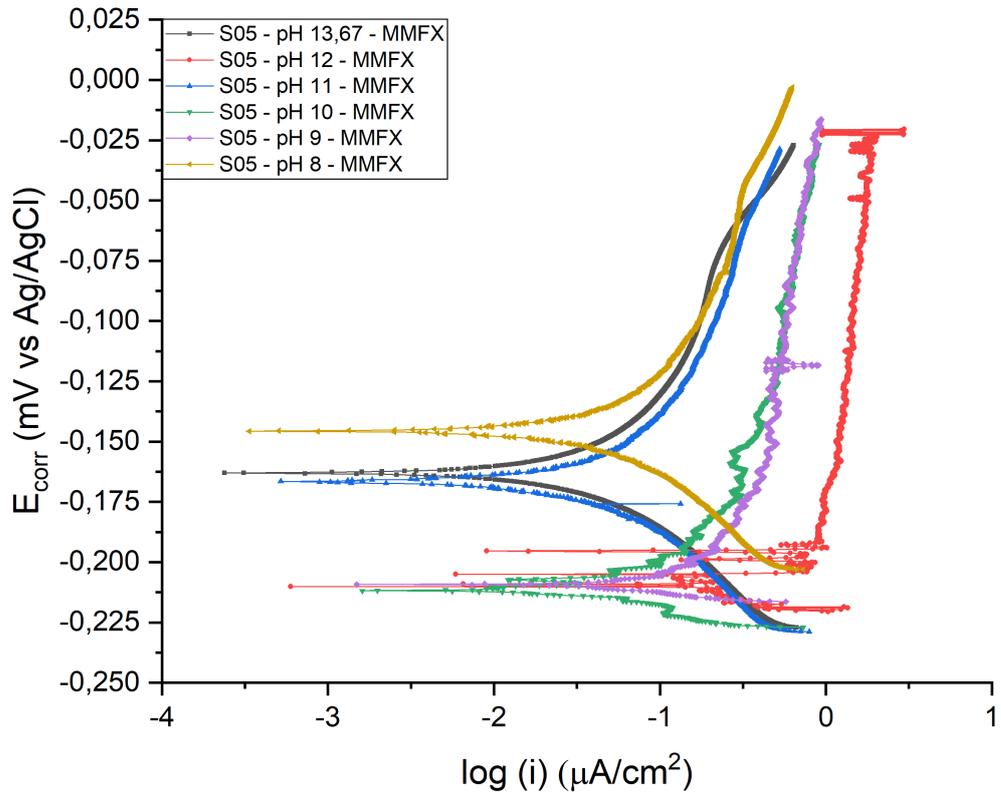
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 76 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 04



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 77 – Gráfico RLP do aço MMFX solução 05



Fonte: Elaborado pelo autor