

A extração e caracterização da água de poro nos estudos de durabilidade de armaduras de concreto usando técnicas eletroquímicas

The extraction and characterization of pore water in durability studies of concrete reinforcement using electrochemical techniques

Renan Esposito Vieira(1); Marina Martins Mennucci(2); Valdecir Angelo Quarcioni(3); Hercílio Gomes de Melo(4)

1 Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: renanesposito@uol.com.br | ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2808-0260>

2 Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: marinam@uol.com.br | ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7188-6804>

3 Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: quarciva@ipt.br | ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0840-4758>

4 Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: hgdemelo@usp.br | ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9116-681X>

Revista de Engenharia Civil IMED, Passo Fundo, vol. 7, n. 1, p. 56-70, Janeiro-Junho 2020 - ISSN 2358-6508

[Recebido: Julho 07, 2019; Aceito: Junho 05, 2020]

DOI: <https://doi.org/10.18256/2358-6508.2020.v7i1.3359>

Endereço correspondente / Correspondence address

Av. Professor Mello Moraes, 2463 - Butantã,
São Paulo, SP, Brasil.
CEP 05508-030

Sistema de Avaliação: *Double Blind Review*
Editora: Aline Zanchet

Como citar este artigo / How to cite item: [clique aqui/click here!](#)

Resumo

A água de poro de compósitos cimentícios hidratados pode fornecer uma grande quantidade de informações sobre aspectos relacionados à sua composição ou sua hidratação. Ainda, sua correta extração e caracterização pode permitir a realização de estudos adequados de durabilidade associados ao compósito ou à armadura metálica, o que pode permitir a economia de recursos e tempo. A extração da água de poro não apresenta procedimento normalizado, porém deve ser realizada com cuidados específicos, e sua composição consiste principalmente de hidróxidos de sódio, potássio e cálcio, o que garante seu elevado pH. Considerando que a água de poro está presente no interior do compósito cimentício hidratado e algumas vezes em contato direto com a armadura, ela deve ser considerada na análise da dinâmica desse sistema. Nesse contexto, o presente artigo apresenta uma breve revisão sobre aspectos relacionados à água de poro (sua extração e caracterização), bem como sobre sua aplicação em estudos de corrosão de armaduras através de técnicas eletroquímicas, uma vez que tal metodologia apresenta relativa facilidade de execução e seus resultados são muito próximos da realidade de armaduras embutidas em concretos.

Palavras chave: Água de poro. Armaduras de concreto. Corrosão. Técnicas eletroquímicas.

Abstract

The pore water of hydrated cementitious composites can provide much information on aspects related to its composition or hydration. Also, its correct extraction and characterization can allow realizing adequate durability studies associated to the composite or the metallic reinforcement, which can allow the saving of resources and time with good results. The extraction of pore water does not have a standard procedure, but it must be performed with specific care, and its composition consists mainly of sodium, potassium and calcium hydroxides, which guarantees its high pH. Considering that pore water is present inside the hydrated cementitious composite and in direct contact with the reinforcement, it is important in the study of the specific medium and directly influences it. In this context, the present article presents a brief review on aspects related to pore water (its extraction and characterization), so as its application in studies of the reinforcement corrosion through electrochemical techniques, since such methodologies are relatively easy to execute and their results are very close to the reality of reinforcements embedded in concrete.

Keywords: Pore water. Concrete reinforcement. Corrosion. Electrochemical techniques.

1 Introdução

Os estudos sobre a durabilidade de concretos e armaduras estão cada vez mais recorrentes na literatura, como resultado da crescente quantidade de problemas associados a esse aspecto registrados nas últimas décadas (VIEIRA, 2017). Conforme Araújo (2014), as exigências a respeito da durabilidade dos materiais estão cada vez mais rígidas nas fases de projeto e execução, com maior quantidade de normas técnicas do assunto. Como exemplo, em âmbito internacional, citam-se os *fib Model Codes* (Códigos Modelo da Federação Internacional do Concreto) e a norma europeia EN-206 (Concreto – especificação, desempenho, produção e conformidade), enquanto que, no Brasil, as novas abordagens das normas NBR 6118 (Projeto de estruturas de concreto – Procedimento), NBR 12655 (Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento) e NBR 15575 (Edificações habitacionais – Desempenho – Parte 1: Requisitos Gerais) contemplam aspectos necessários sobre a durabilidade do concreto armado (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2013; 2014; 2015; VIEIRA, 2017).

Nesse contexto, uma metodologia para avaliação da água contida nos poros pode ser de mais fácil execução e com resultados adequados para a finalidade de interesse, dispensando a necessidade de moldagem de concretos (ESPOSITO-VIEIRA et al., 2016a). A água de poro está presente nos compósitos cimentícios em geral, estando em contato direto com a armadura e interferindo diretamente nos processos de degradação do concreto ou de corrosão do metal. A literatura apresenta estudos usando a água de poro, segundo Oliveira (2000), em análises de mecanismos de hidratação dos materiais, estudos da reação álcali-agregado, da influência da presença de adições e/ou aditivos ao compósito, e em muitos estudos da passivação e corrosão de armaduras de aço nesses meios (DÍAZ et al., 2004; MORENO et al., 2004; JOLIVET; BONEN, SHAH, 2007; MORENO, 2007; SÁNCHEZ et al., 2007; ZHANG; PAN; LIN, 2009; CHEN et al., 2010; KOLEVA et al., 2011; YE et al., 2013; CESEN et al., 2014; LIU et al., 2014; ESPOSITO-VIEIRA et al., 2016b; VIEIRA, 2017).

Considerando o exposto, o presente trabalho apresenta uma revisão geral sobre a extração e caracterização da água de poro de compósitos cimentícios para estudos relacionados à corrosão de armaduras, com foco mais orientado ao método de extração por pressão triaxial induzida pela força e aos métodos analíticos para a determinação das espécies químicas presentes no fluido, mas também citando outros métodos de extração (de difusão por diferença de concentração). Posteriormente, são apresentados casos nos quais se empregaram técnicas eletroquímicas, em especial a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), para a análise de sistemas de concreto armado que representaram economia de tempo e recursos para sua aplicação.

2 Água de poro

A água pode estar presente de diversas formas nos compósitos cimentícios endurecidos. Conforme Mehta e Monteiro (1994), no concreto a água pode se apresentar como água adsorvida (próxima à superfície do sólido), água interlamelar (presente na estrutura do silicato de cálcio hidratado, C-S-H), água quimicamente combinada (que integra a estrutura de outros produtos de hidratação do cimento) e água capilar (livre da influência de forças de atração exercidas pela superfície sólida), que é a comumente conhecida como “água de poro”. Esta resulta da estrutura porosa consolidada do cimento após a hidratação (ATAHAN; OKTAR; TASDEMIR, 2009; CHEN; WU, 2013), portanto se apresenta livre nessa estrutura e apta a reagir com grãos anidros do cimento (OLIVEIRA, 2000).

A composição da água de poro permite avaliar o que ocorre dentro dos poros do material, uma vez que determina as espécies solúveis presentes e, com isso, orienta conclusões quanto às condições da solução que é formada. Quarcioni (2008) destaca que essa composição apresenta uma relação direta com a evolução da reação e a liberação de calor na hidratação do material, sendo assim uma boa fonte de avaliação de informações do sistema em idades avançadas, após o atingimento do seu equilíbrio químico. Com isso, dentre suas aplicações na literatura, estão o estudo de mecanismos de hidratação e da presença de adições/aditivos aos cimentos compostos e concretos (OLIVEIRA, 2000) e estudos de passivação e corrosão de armaduras de concreto, uma vez que envolve métodos mais simples que a moldagem de concretos (CHEN et al., 2010; KOLEVA et al., 2011; LIU et al., 2014).

O volume de água livre no material depende diretamente do seu ambiente de exposição, das suas condições de cura (temperatura, umidade relativa) e da relação água/cimento empregada na sua preparação (OLIVEIRA, 2000; CHEN; WU, 2013). A definição adequada desses parâmetros é de fundamental importância para a realização de ensaios em estudos específicos envolvendo a extração e caracterização da água de poro.

3 A extração e caracterização química da água de poro

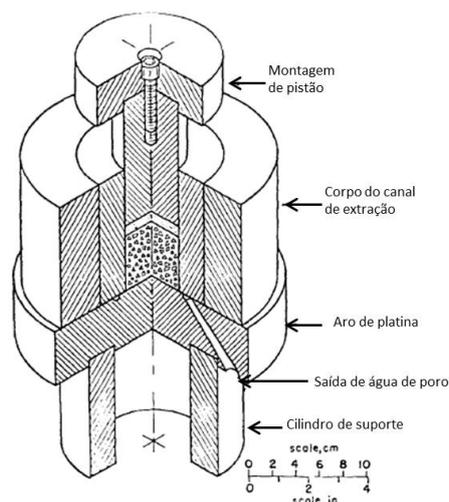
A extração de água de poro não apresenta procedimento normalizado, o que leva à existência de estudos com diferentes métodos e parâmetros na literatura. Por exemplo, Oliveira (2000) cita a existência da extração por método de água de equilíbrio, adaptado e empregado pelo próprio autor, por lixiviação *in situ*, que foi empregado, por exemplo, por Sagüés, Moreno e Andrade (1997), Li, Sagüés e Poor (1999) e Cáseres et al. (2006), e por “aplicação de pressão triaxial induzida pela força no topo de corpos de prova cilíndricos”, que é o mais comum na literatura (BARNEYBACK JUNIOR; DIAMOND, 1981; ANDERSSON et al., 1989; TRITTHART, 1989; OLIVEIRA, 2000;

KULAKOWSKI, 2002; CYR et al., 2008; VAILLANT, 2013; ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014).

O método de extração chamado de “água de equilíbrio” por Oliveira (2000) e Oliveira e Agopyan (2000) envolveu a imersão de discos de pasta de cimento em água deionizada e previamente fervida após um primeiro período de cura, estando o ambiente livre de CO_2 e a uma temperatura próxima de 22 °C. Foram realizadas medições do pH do fluido ao longo do tempo e, após atingir a idade de equilíbrio, foram coletadas amostras para análise química. Esse método é uma variante do que foi realizado também por Anstice, Page e Page (2005) e Coleman e Page (1997), apresentando nomenclaturas e algumas características distintas nessas situações. Anstice, Page e Page (2005) não usaram esse procedimento para determinar a composição do fluido externo de equilíbrio tal qual Oliveira (2000), mas sim para a preparação dos corpos de prova para uma posterior extração por pressão, de forma que entenderam que, assim, os corpos de prova apresentavam massas constantes e preenchimento de maior quantidade de poros com fluido. Já Coleman e Page (1997) se aproximaram da proposta de Oliveira (2000), buscando realizar uma avaliação da água de poro obtida por essa técnica para a tomada de conclusões acerca da substituição parcial do cimento (no caso, por metacaulim).

De toda forma, o princípio geral desse tipo de procedimento é que, uma vez composto o corpo de prova cimentício e imerso no fluido, o equilíbrio será atingido após determinado período e as espécies iônicas presentes na água de poro passarão a estar presentes também no fluido de equilíbrio em concentrações semelhantes a partir desse momento. Oliveira e Agopyan (2000) destacaram que se trata de um método adaptado e que, em comparação com a extração por pressão (a ser abordada adiante), esse método apresenta maior praticidade e simplicidade de execução. Os autores explicam que a difusão das espécies do interior da pasta para o fluido do entorno do corpo de prova submerso levam o sistema ao equilíbrio, estado a partir do qual as futuras análises podem ser conduzidas e levam a conclusões muito próximas às possíveis pela extração da água de poro obtida por outros métodos.

Já a extração da água de poro por pressão consiste na aplicação de altas cargas ao corpo de prova cimentício, que é inserido no ambiente confinado de uma câmara especial para tal finalidade. Essa câmara, denominada comumente de “extrator”, é projetada com materiais específicos de alta resistência mecânica e à fadiga, considerando-se que as cargas aplicadas podem ser elevadas (desde 300 MPa até 550 MPa) e o aparato deve oferecer resistência à aplicação (OLIVEIRA, 2000). Uma primeira proposta de extrator por pressão foi apresentada por Longuet et al. (1973) em seu estudo *La phase liquide du ciment hydraté*, sendo posteriormente aplicado por Barneyback Junior e Diamond (1981) e em outros estudos posteriores (OLIVEIRA, 2000; KULAKOWSKI, 2002; CYR et al., 2008; VAILLANT, 2013; ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014). A Figura 1 apresenta o modelo de extrator por pressão em questão.

Figura 1. Esquema de extrator de água de poro por pressão

Fonte: Barneyback Junior e Diamond, 1981.

No caso do estudo de Barneyback Junior e Diamond (1981), o aparato da Figura 1 foi projetado para permitir a aplicação de carga de 550 MPa ao corpo de prova confinado, cilíndrico e com aproximadamente 250 g de massa, a uma taxa de 2,8 MPa s⁻¹. Os autores empregaram o aço SAE 4340 na sua construção, uma vez que se trata de um material de alta resistência nos requisitos desejados. A retirada do fluido de poro deve ser um procedimento rápido ou com atmosfera inerte na sua saída (OLIVEIRA, 2000), uma vez que a água de poro pode estar rapidamente sujeita à carbonatação quando em contato com o CO₂ da atmosfera ambiente, o que pode levar à acentuada queda do pH e inviabilidade de sua aplicação.

Após a extração por qualquer um desses métodos, procede-se à caracterização química do fluido. Conforme Taylor (1997) e Glasser (2003), nas primeiras horas de hidratação, a água de poro apresenta grandes concentrações de íons Ca²⁺, Na⁺, K⁺, OH⁻ e SO₄²⁻, sendo que, após 12 h a 16 h, as concentrações de Ca²⁺ e SO₄²⁻ caem consideravelmente e a solução passa a conter predominantemente os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH). Glasser (2003) apresenta que, com o tempo, a solubilidade do Ca(OH)₂ varia devido à intensa presença dos outros íons alcalinos (Na⁺, K⁺) em solução, que, com o tempo, passam a se concentrar cada vez mais em volumes menores de fluido livre.

Em estudos com águas de poro, a caracterização química do fluido envolve principalmente a determinação de Ca²⁺, Na⁺, K⁺, OH⁻ e SO₄²⁻, íons mais influentes na cinética de hidratação e composição dos fluidos de poro em geral, e cuja presença na água de poro pode representar alguns pontos específicos. Por exemplo, o íon hidroxila (OH⁻) está diretamente relacionado à determinação do pH do fluido, ao passo que os íons Na⁺ e K⁺, ao mesmo tempo que são relevantes no mecanismo de hidratação dos materiais cimentícios (juntamente com o Ca²⁺), também podem representar a presença de teor de álcalis solúveis no material. Os íons sulfato (SO₄²⁻) e cloreto (Cl⁻),

por sua vez, estão intimamente ligados à corrosividade do meio à armadura. Estudos associados à durabilidade de armaduras costumam levar em conta especialmente a presença de cloretos nesses meios, seja por adição de concentração conhecida ao fluido (TRITTHART, 1989; COLEMAN, PAGE, 1997) ou à própria pasta de cimento durante a moldagem antes da extração (ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014), uma vez que esse íon, assim como o sulfato (SO_4^{2-}), exerce grande influência no desenvolvimento de processos corrosivos em aços e outras armaduras.

As principais técnicas analíticas voltadas à determinação dos íons em questão em estudos da literatura estão apresentadas na Tabela 1, conforme sintetizado por Oliveira (2000).

Tabela 1. Técnicas aplicadas na determinação de íons em águas de poro

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

Fonte: Oliveira, 2000.

4 O uso da água de poro em estudos de durabilidade de armaduras usando técnicas eletroquímicas

Na literatura encontram-se diversos estudos que empregam a água de poro como meio para estudos de corrosão de armaduras metálicas através de técnicas eletroquímicas, uma vez que o elevado pH do fluido permite simular adequadamente o ambiente alcalino do interior do concreto endurecido. Alguns autores, como Chen et al. (2010), Koleva et al. (2011) e Liu et al. (2014) defendem a realização de estudos de comportamento eletroquímico de armaduras usando águas de poro, ressaltando que esta metodologia dispensa a necessidade de moldagem de concretos e apresenta respostas muito próximas do comportamento no ambiente cimentício. Deste modo, as técnicas eletroquímicas apresentam grande importância nesse contexto porque seus resultados podem ser obtidos de maneira rápida e confiável para o sistema em questão, podendo ser extrapolado para a vida útil prevista para a armadura.

Técnicas como potencial de circuito aberto, polarizações potenciodinâmicas e lineares e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permitem obter uma grande quantidade de informações sobre o material de maneira simples e eficiente. No caso específico da EIE, Ribeiro, Souza e Abrantes (2005) citam que se trata de uma das técnicas eletroquímicas mais poderosas, uma vez que permite a caracterização de grande variedade de sistemas eletroquímicos e interações entre eletrólitos e eletrodos. Além do mais, o uso criterioso da EIE permite a proposição de mecanismos, que são importantes para a compreensão tanto da deterioração como da proteção do concreto em meios cimentícios. Essa técnica, segundo os autores, consiste basicamente na aplicação de uma tensão na faixa entre 5 mV e 20 mV em um eletrodo inserido em um eletrólito específico e, segundo Aoki e Melo (2009), suas medidas envolvem a aplicação de perturbações com frequência de alternância de potencial ($\Delta E(\omega)$) ou corrente ($\Delta I(\omega)$), superposta respectivamente ao potencial existente entre os eletrodos de referência e de trabalho, ou à corrente existente entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Ainda, Aoki e Melo (2009) destacam que a resposta do eletrodo será com sinal de potencial ou de corrente também alternados e na mesma frequência da perturbação, considerando-se porém alguma possível defasagem e diferença de amplitude, e é analisada uma ampla faixa de frequências nas medidas.

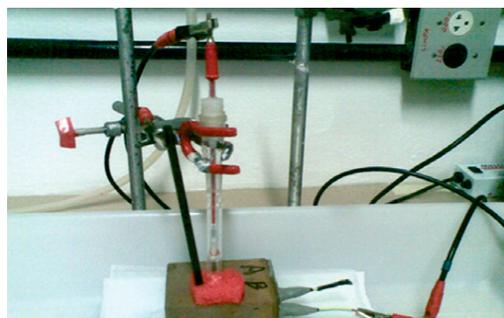
Ribeiro, Sousa e Abrantes (2015) complementam que a técnica assume que a interface do eletrodo de trabalho consiste em um conjunto de elementos de circuitos elétricos, quais sejam resistências, indutâncias e capacitâncias, e é capaz de elucidar informações relacionadas à cinética de corrosão, analisar ambientes altamente resistivos como o concreto de maneira eficiente e também é uma técnica não-destrutiva, o que é uma vantagem especialmente reconhecida na literatura. A Figura 1 (a seguir) ilustra um modelo de aparato de impedância montado para a realização do ensaio, envolvendo o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo, o eletrodo de referência, o eletrólito e o potenciostato em questão. Posteriormente, alguns trabalhos envolvendo a aplicação da técnica serão brevemente abordados.

Figura 2. Esquema ilustrativo real de aplicação de EIE em um sistema eletroquímico.

(a) Equipamento geral. (b) Exemplo de célula



(a)



(b)

Fonte: Ribeiro, Sousa e Abrantes (2015).

Um primeiro trabalho a ser pontuado aqui que não emprega a EIE, porém traz contribuições ao entendimento dos comportamentos gerais verificados para os íons carbonato, bicarbonato e cloreto em meio alcalino é o de Moreno et al. (2004). Os autores avaliaram a corrosão de armaduras de aço em águas de poro com agressividade resultante de queda de pH por carbonatação e por aumento da concentração de cloretos no meio. Nos meios com altas concentrações de carbonatos e bicarbonatos, o início dos pites provocou grande aumento da densidade de corrente de corrosão determinada pela polarização, o que não foi observado nas amostras imersas nas soluções com menores teores desses ânions. Os autores também verificaram diferenças nos mecanismos de desenvolvimento da corrosão localizada entre as soluções mais alcalinas (faixa de pH entre 12 e 14) com teores de cloreto entre 0% e 10% em massa e as soluções contendo carbonato e bicarbonato de sódio respectivamente às concentrações de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,005 \text{ mol L}^{-1}$. No caso das soluções mais alcalinas que continham íons cloreto em sua composição, originaram-se pites (ataques localizados) no filme passivo, que os autores entenderam ser composto majoritariamente por magnetita (Fe_3O_4) ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por outro lado, no segundo caso o ataque corrosivo não ocorreu na camada passiva, mas na própria superfície metálica, resultando no desenvolvimento generalizado do processo corrosivo devido à não estabilização da camada passiva em um meio de baixa alcalinidade imposto pelo carbonato e pelo bicarbonato.

Sánchez et al. (2007) empregaram a técnica de EIE no monitoramento da formação dos produtos superficiais de um aço de baixo carbono imerso em meio de água de poro simulada com $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH e saturada com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sendo que os autores analisaram o crescimento espontâneo da camada passiva e o crescimento induzido por aplicação de potencial. O desenvolvimento espontâneo foi avaliado até o quinto dia de ensaio, enquanto que o outro caso foi avaliado por aplicação de diferentes potenciais ao aço e análise do mecanismo por EIE e voltametria cíclica. No crescimento espontâneo do filme passivo, verificou-se expressivo aumento do potencial de circuito aberto até três dias de imersão e subsequente estabilização. O processo se desenvolveu com duas constantes de tempo até três dias, associadas às características do filme passivo e aos processos de transferência de cargas da superfície. A partir de três dias, os diagramas de Nyquist indicaram uma região linear nas baixas frequências, o que indica a ocorrência de processos controlados por difusão no interior do filme passivo conforme o modelo do defeito pontual de Macdonald. Com os resultados, Sánchez et al. (2007) propuseram um mecanismo de passivação do material que consiste principalmente da formação de magnetita (Fe_3O_4) a partir da oxidação do hidróxido de ferro II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), mas que, em potenciais mais anódicos que o de formação da magnetita, passa a ser composto por reações de equilíbrio entre a mesma e os óxidos e hidróxidos de ferro ($\alpha\text{-FeOOH}$ e Fe_2O_3). Não se pretende aqui propor uma discussão exaustiva acerca dos mecanismos, mas ilustrar que tais informações puderam ser

obtidas a partir da aplicação e análise conjunta dos resultados de EIE com outras técnicas, clarificando assim algumas aplicações.

No caso do crescimento do filme passivo induzido por potencial, Sánchez et al. (2007) verificaram um aumento do limite de impedância nas baixas frequências conforme a aplicação de maiores potenciais, o que pode indicar um caráter mais protetor em condições de potenciais mais nobres. Para esses sistemas, o circuito elétrico equivalente proposto pelos autores contou com um elemento de Warburg associado à segunda constante de tempo, o que indica a ocorrência de processos difusivos no interior do filme. A aplicação de potenciais mais positivos que o de circuito aberto do sistema levou à formação mais acentuada de óxidos de Fe^{3+} na superfície, o que garantiu desempenho mais nobre do aço. De maneira geral, os autores destacaram que as diferenças entre as condições de crescimento da camada passiva (com ou sem aplicação de potencial) se deram pela influência ou não da reação catódica na superfície em cada condição, o que resultou em diferentes composições nas camadas e, conseqüentemente, nos diferentes comportamentos verificados pelos ensaios eletroquímicos.

Jolivet, Bonen e Shah (2007) empregaram a EIE para avaliar a passivação de um metal revestido com uma bicamada, composta de 180 μm de Níquel-Cromo-Boro (NiCrB) coberta por 20 μm de camada inorgânica (feita de silício em pó, sílica ativa, escória de alto forno e suas combinações), em águas de poro sem e com adição de 3,5% de NaCl. Os autores realizaram a extração de água de poro por pressão de pastas de cimento após idades específicas e a caracterização das amostras por espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-OES), através da qual determinaram as concentrações dos íons Ca, Na, K, Si e Al, determinação de pH e determinação de SO_4^{2-} por cálculos a partir dos resultados obtidos para os outros íons, calculando assim a composição final do fluido de estudo. Em seu contexto, os autores consideraram que as medições de impedância entre as frequências de 10 mHz e 10 kHz foram adequadas na detecção de qualquer mudança na resistência dos revestimentos. Descobriu-se que a subcamada NiCrB fornece uma boa resistência à corrosão que supera a do revestimento inorgânico. Das cinco composições inorgânicas testadas, a combinação de escória e sílica ativa teve o melhor desempenho.

Zhang, Pan e Lin (2009) realizaram ensaios de polarização potenciodinâmica e EIE para estudo da corrosão localizada em um aço de baixo carbono aplicado em armaduras. Essas técnicas eletroquímicas ressaltaram as influências dos diferentes pH e teores de cloreto ao comportamento de corrosão do aço. Nos diagramas de EIE, as diferenças são evidentes na comparação entre diferentes teores de cloreto, porém não tanto na comparação entre diferentes pHs. A queda na impedância do aço é muito forte nos meios com maior teor de cloreto, com respostas mais resistivas em baixas frequências nos diagramas de Nyquist (semicírculos mais definidos), o que também foi confirmado pelos diagramas de Bode, que indicaram maior resistência à corrosão do aço nos meios com menor quantidade de cloreto. A principal observação através dos

resultados da técnica é que a variação no pH não promoveu diferenças tão grandes em termos de impedância quanto a variação na concentração de cloretos, o que demonstra a alta sensibilidade da técnica para tais aplicações.

Vieira (2017) utilizou águas de poro na avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50, de forma que os fluidos representassem diretamente as influências de diferentes materiais cimentícios ao comportamento do aço. O autor adotou duas composições de águas de poro propostas por Oliveira (2000), extraídas de pastas de cimento Portland comum e escória de alto forno por metodologia muito semelhante à sua como “referenciais”, e realizou a extração por pressão e caracterização de águas de poro de pastas de cimento com 25% de escórias de aciaria (in natura, inapropriada para aplicação, ou modificada por processo pirometalúrgico, apropriada para aplicação cimentícia), de forma a avaliar a influência dessa adição sobre o comportamento passivo do aço CA-50 em meio cimentício. A essas águas de poro, o autor também adicionou 1,0% de NaCl para avaliação da corrosão do aço através das técnicas de polarização potenciodinâmica e EIE. As polarizações indicaram claramente a definição de uma densidade de corrente passiva nos meios sem 1,0% de NaCl, o que comprova a passivação do aço nos meios alcalinos. Nos casos com adição de 1,0% de NaCl, as curvas indicaram a definição de um potencial de pite nos meios referenciais, enquanto que os meios relacionados às escórias de aciaria mantiveram o aço passivo durante toda a faixa de potenciais aplicados. Os ensaios de EIE realizados até 120 h indicaram que os meios relacionados aos cimentos com escórias de aciaria representaram proteção mais efetiva ao aço, o que está principalmente associado à maior alcalinidade dessas águas de poro em comparação às comumente encontradas na literatura. A adição de 1,0% de NaCl não foi suficiente para iniciar o processo corrosivo no aço até 120 h nesses meios, enquanto que ocorreu corrosão ao aço nos meios referenciais de Oliveira (2000). Os ajustes de circuitos elétricos indicaram a ocorrência de um processo difusivo no interior do filme passivo que governa as respostas de baixas frequências dos diagramas de Nyquist em todas as idades para todos os meios (enquanto o aço permaneceu passivo), o que é semelhante ao proposto por Díaz et al. (2004) e Sánchez et al. (2007). De maneira geral, o meio relacionado ao cimento com escória de aciaria modificada resultou em maior resistência à corrosão do aço, o que é favorável à sua aplicação cimentícia.

Além desses estudos, a literatura apresenta outros envolvendo a aplicação de técnicas eletroquímicas em estudos de corrosão de metais em meios de águas de poro, conforme citados anteriormente (DÍAZ et al., 2004; MENNUCCI, 2006; MORENO, 2007; CHEN et al., 2010; KOLEVA et al., 2011; YE et al., 2013; CESEN et al., 2014; LIU et al., 2014; ESPOSITO-VIEIRA et al., 2016b). Esse fato confirma a observação de que as águas de poro simulam adequadamente os sistemas de interesse (interior do compósito cimentício endurecido), permitindo a aplicação de metodologias de maior simplicidade e resultados adequados.

5 Conclusões

A água de poro está presente na estrutura dos compósitos cimentícios hidratados e exerce influência direta na durabilidade do material cimentício e da armadura metálica. Seu volume na estrutura está diretamente relacionado às condições de preparação, cura e exposição do material, e sua composição se baseia principalmente na presença dos íons Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- e SO_4^{2-} , sendo um fluido de elevada alcalinidade. As metodologias de análise de passivação e corrosão das armaduras em meios de águas de poro permitem obter resultados adequados e muito próximos da realidade do meio cimentício, uma vez que as condições de elevado pH são simuladas adequadamente. Nesse contexto, as técnicas eletroquímicas, como polarizações potenciodinâmicas, lineares e espectroscopia de impedância eletroquímica, exercem grande importância e esses estudos apresentam resultados adequados sem a necessidade de complexas moldagens de concretos armados e outros aspectos. A armadura (especialmente de aço) permanece passiva nesses meios alcalinos e, quando sujeita a agressividade por queda do pH (carbonatação) ou presença de cloretos no meio, os resultados eletroquímicos indicam claramente as mudanças de comportamento do metal através das modificações dos diagramas. Isto resulta em maior agilidade na obtenção e análise de resultados, com possibilidades de proposição do mecanismo responsável pela deterioração do comportamento observado.

Referências

- ANDERS, K.A.; BERGSMA, B.P.; HANSSON, C.M.. Chloride concentration in the pore solution of Portland cement paste and Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 63, p. 35-37, 2014.
- ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTTSSON, M.; MAGNUSSON, B.. Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, v. 19, p. 327-323, 1989.
- ANSTICE, D.J.; PAGE, C.L.; PAGE, M.M.. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 377-383, 2005.
- AOKI, I.V.; MELO, H.G.. Fundamentals of the spectroscopic technique of electrochemical impedance (EIE); technique allows evaluation of the efficiency of anti-corrosion methods. [Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE): Técnica permite avaliar a eficiência de métodos anticorrosivos]. *Revista Metalurgia e Materiais*, v. 66, p. 201-206, 2009.
- ARAÚJO, J.M.. *Curso de concreto armado*, 4ª ed., Rio Grande do Norte, Ed. Dunas, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 12655: Concreto de cimento Portland – Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento*. Rio de Janeiro, 23p., 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 15575-1: Edificações habitacionais – Desempenho – Parte 1: Requisitos Gerais*. Rio de Janeiro, 71 p. 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto – Procedimento*. Rio de Janeiro, 238 p. 2014.
- ATAHAN, H.N.; OKTAR, O.N.; TASDEMIR, M.A.. Effects of water-cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 1196-1200, 2009.
- BARNEYBACK JUNIOR, R. S.; DIAMOND, S.. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, v. 11, p. 279-285, 1981.
- CÁSERES, L.; SAGÜÉS, A.A.; KRANC, S.C.; WEYERS, R.E.. In situ leaching method for determination of chloride in concrete pore water. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 492-503, 2006.
- CESEN, A.; KOSEC, T.; LEGAT, A.; BOSILJKOV, V.B.. Corrosion properties of different forms of carbon steel in simulated concrete pore water. *Materials and Technology*, v. 48, n. 1, p. 51-57, 2014.
- CHEN, W.; DU, R.G.; YE, C.Q.; ZHU, Y.F.; LIN, C.J.. Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 5677-5682, 2010.
- CHEN, X.; WU, S.. Influence of water-to-cement ratio and curing period on pore structure of cement mortar. *Construction and Building Materials*, v. 38, p. 804-821, 2013.
- COLEMAN, N.J.; PAGE, C.L.. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement paste containing metakaolin. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n° 1, p. 147-154, 1997.

- CYR, M.; RIVARD, P.; LABRECQUE, F.; DAIDIÉ, A.. High pressure device for fluid extraction from porous materials: application to cement-based materials. *Journal of American Ceramic Society*, v. 91, n. 8, p. 2653-2658, 2008.
- DÍAZ, B.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, M.C.; TAKENOUTI, H.. Passivity of iron in red mud's water solutions. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3039-3048, 2004.
- ESPOSITO-VIEIRA, R.; MENNUCCI, M.M.; MELO, H.G.; QUARCIONI, V.A.. Aspectos sobre a extração e composição da água de poro de pasta de cimento hidratado com vista à durabilidade do concreto armado, *7º Congresso Brasileiro de Cimento*. São Paulo, 2016a.
- ESPOSITO-VIEIRA, R.; MENNUCCI, M.M.; MELO, H.G.; QUARCIONI, V.A.. Estudo da influência da composição da água de poro sobre a corrosão do aço CA-50, *36º Congresso Brasileiro de Corrosão*. Armação dos Búzios, 2016b.
- GLASSER, F. P.. The pore fluid in Portland cement: its composition and role, *11th International Congress on the Chemistry of Cement*. Durban, 2003.
- JOLIVET, D.; BONEN, D.M.; SHAH, S.P.. The corrosion resistance of coated steel dowels determined by impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1134-1143, 2007.
- KOLEVA, D.A.; BOSHKOV, N.; VAN BREUGEL, K.; WIT, J.H.W.. Steel corrosion resistance in model solutions containing waste materials. *Electrochimica Acta*, v. 58, p. 628-646, 2011.
- KULAKOWSKI, M. P.. *Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa*. 2002. 199 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- LI, L.; SAGÜÉS, A.A.; POOR, N.. In situ leaching investigation of pH and nitrite concentration in concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 315-321, 1999
- LIU, R.; JIANG, L.; XU, J.; XIONG, C.; SONG, Z.. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. *Construction and Building Materials*, v. 56, p. 16-20, 2014.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*, São Paulo, PINI, 1994.
- MENNUCCI, M.M. *Influência de inibidores no comportamento de corrosão de aço CA-50 para armadura de estruturas de concreto*. 2006. 118 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- MORENO, M.; MORRIS, W.; ALVAREZ, M.G.; DUFFÓ, G.S.. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions – effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science*, v. 46, n. 11, p. 2681-2699, 2004.
- MORENO, M. S.. *Películas passivas modificadas por el empleo de inhibidores de corrosión para la protección de armaduras. Sistemas de prevención de la corrosión*. 2007. 283 p. Tese (Doutorado) – Facultad de Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, 2007.
- OLIVEIRA, C.T.A.; AGOPYAN, V.. *Estudo da água de poro de pastas de cimento de escória pelo método de água de equilíbrio*. São Paulo: Boletim Técnico da Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, 2000. 12 p.

- OLIVEIRA, C. T. A.. Água de poro de pastas de cimento de escória. 2000. 178 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- QUARCIONI, V.A.. *Influência da cal hidratada nas idades iniciais de hidratação do cimento Portland – estudo em pasta*. 2008. 188 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- SAGÜÉS, A.A.; MORENO, E.I.; ANDRADE, C.. Evolution of pH during in situ leaching in small concrete cavities. *Cement and Concrete Research*, v. 27, n° 11, p. 1747-1759, 1997.
- SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, C.; GARCÍA-JAREÑO, J.J.; TAKENOUTI, H.; VICENTE, F.. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 27, p. 7634-7641, 2007.
- TAYLOR, H.F.W.. *Cement chemistry*, Nova Iorque, Thomas Telford, 1997.
- TRITTHART, J.. Chloride binding in cement – I – Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement. *Cement and Concrete Research*, v. 19, p. 586-594, 1989.
- VAILLANT, J.M.M. *Avaliação dos parâmetros de lixiviação de metais pesados em matriz de cimento Portland por meio da condutividade elétrica*. 2013. 246 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- VIEIRA, R.E.. *Avaliação da passivação e corrosão do aço CA-50 usando técnicas eletroquímicas em meio de água de poro extraída de pasta de cimento Portland com adição de escória de aciaria modificada*. 2017. 246 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- YE, C.Q.; HU, R.G.; DONG, S.G.; ZHANG, X.J.; HOU, R.Q.; DU, R.G.; LIN, C.J.; PAN, J.S.. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions. *Journal of Electrochemical Chemistry*, v. 688, p. 275-281, 2013.
- ZHANG, F.; PAN, J.; LIN, C.. Localized corrosion behavior of reinforcement steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2130-2138, 2009.