

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

LILIANE RODRIGUES CONGRO DA ROCHA

**INFLUÊNCIA DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO CONCRETO
E NA ÁGUA DE PORO. EFEITO DAS MOLÉCULAS 2,3-BIS(1H-
BENZO[D][1,2,3]TRIAZOL-1-IL)NAFTALENO-1,4-DIONA E 2,3-DI(1H-PIRAZOL-1-
IL)NAFTALENO-1,4-DIONA PARA A PROTEÇÃO DO AÇO CA-50 CONTRA
CORROSÃO EM MEIO DE ÁGUAS DE POROS SINTÉTICAS ADITIVAS DE ÍONS
CLORETO.**

DOURADOS / MS

JULHO / 2020

LILIANE RODRIGUES CONGRO DA ROCHA

**INFLUÊNCIA DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO CONCRETO
E NA ÁGUA DE PORO. EFEITO DAS MOLÉCULAS 2,3-BIS(1H-
BENZO[D][1,2,3]TRIAZOL-1-IL)NAFTALENO-1,4-DIONA E 2,3-DI(1H-PIRAZOL-1-
IL)NAFTALENO-1,4-DIONA PARA A PROTEÇÃO DO AÇO CA-50 CONTRA
CORROSÃO EM MEIO DE ÁGUAS DE POROS SINTÉTICAS ADITIVAS DE ÍONS
CLORETO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, da Universidade Federal da Grande Dourados para obtenção de título de doutor em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama.

Coorientador: Dra. Marina Martins Mennucci.

DOURADOS / MS

JULHO / 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

R672i Rocha, Liliane Rodrigues Congro Da
INFLUÊNCIA DAS CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO CONCRETO E
NA ÁGUA DE PORO. EFEITO DAS MOLÉCULAS
2,3-BIS(1H-BENZO[D][1,2,3]TRIAZOL-1-IL)NAFTALENO-1,4-DIONA E
2,3-DI(1H-PIRAZOL-1-IL)NAFTALENO-1,4-DIONA PARA A PROTEÇÃO DO AÇO CA-50
CONTRA CORROSÃO EM MEIO DE ÁGUAS DE POROS SINTÉTICAS ADITIVAS DE
ÍONS CLORETO. [recurso eletrônico] / Liliane Rodrigues Congro Da Rocha. -- 2020.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Patrícia Hatsue Suegama.
Coorientador: Marina Martins Mennucci.
Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande
Dourados, 2020.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Corrosão. 2. CBC. 3. água de poro. 4. inibidor. 5. benzotriazol. I. Suegama, Patrícia
Hatsue. II. Mennucci, Marina Martins. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

*Dedico aos meus filhos e sobrinhos, que este título lhes sirva de
encorajamento
para nunca desistirem dos seus sonhos e sempre lembrarem que com
persistência serão capazes de realizá-los....*

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas me ajudaram a realizar esse trabalho e sem as quais tenho certeza de que não teria conseguido realizá-lo. A todas elas, as quais seria exaustivo aqui enunciar, a minha profunda gratidão. Gostaria de agradecer especialmente:

Ao Rodrigo que em TODOS os momentos não hesitou em me ajudar, por todo o amor e carinho e principalmente por ter conseguido me aturar nos últimos momentos.

Aos meus filhos Gustavo e Rafael, que sempre entenderam o motivo das minhas ausências, muitas vezes só de corpo presente, muito obrigada pela compreensão de vocês.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram a estudar, e tentar ser uma pessoa melhor, e ao apoio incondicional dado aos meus filhos nos períodos de minha ausência.

Aos meus irmãos, minha irmã, cunhadas e cunhado, pelo incentivo e apoio com minhas crianças sempre que solicitado.

Natália, Analia e Nora, sem vocês não teria conseguido, muito obrigada por cuidarem das minhas crianças e da minha casa nesse período.

A Marina, que apesar de nunca ter me conhecido pessoalmente, fez questão de coordenar esse trabalho. As suas sugestões e conselhos foram determinantes para o resultado desse trabalho. Tenho certeza de que iremos nos conhecer pessoalmente.

A Professora Patrícia, pela orientação e acompanhamento da minha formação e dessa tese, além da criação de condições de amizade e de diálogo.

Aos amigos Camila e Riberto que me ajudaram sempre que eu tinha alguma dúvida técnica com equipamentos do laboratório e/ou principalmente dúvidas de química.

Aos técnicos dos laboratórios da UFGD, Everton, Geison, Ismael e Alexandre, sempre prontos a me auxiliar.

Agradeço a equipe do Laboratório Microscopia Eletrônica (LME) do Instituto de Química, campus Araraquara da Universidade Estadual Paulista (UNESP); do Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação (NORIE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Brasil); do Laboratório de Ensino e Pesquisa UEMS/Dourados; do Núcleo Tecnológico da UNIGRAN; USP São Carlos ao amigo Luis Fernando Gorup e EMBRAPA pelos ensaios que foram necessários durante a realização dessa tese.

*“Aos outros dou o direito de serem como são,
a mim dou o dever de ser melhor”*

Francisco Xavier

RESUMO

As cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CBC) geralmente são descartadas, poluindo o solo e/ou lençol freático. Essas vêm sendo utilizadas como material sustentável em substituição do cimento e empregadas na produção de concreto e argamassas. Esse trabalho avaliou por meio de ensaios de resistência mecânica, absorção de água e técnicas eletroquímicas, como polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, a possibilidade de utilizar as CBC *in natura* (secas e peneiradas) na produção de concreto armado. As avaliações de corrosão nas armaduras foram desenvolvidas em meio líquido (água de poro). Apesar do aumento da absorção de água nos corpos de prova de concreto, a resistência à compressão obteve um aumento de 30 % com a substituição de 10 % de cimento por CBC *in natura*. As curvas de polarização e os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com até sete dias de imersão não apresentaram diferenças significativas entre as amostras analisadas, indicando que as CBC *in natura* também não interferiram na corrosão do aço e concluiu-se que as CBC *in natura* atuam no concreto mais como material de preenchimento do que como materiais pozolânicos. Essa pesquisa também verificou a utilização das moléculas orgânicas, 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona e 2,3-di(1H-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona, obtidas a partir do benzotriazol, como inibidor de corrosão no concreto armado por meio de técnicas eletroquímicas em soluções de água de poro com concentrações dessas moléculas e NaCl para efeitos comparativos. Após as análises foi possível verificar que a molécula 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂), nomeada de AT02 na concentração de 10⁻⁵ mmol L⁻¹ apresentou melhores resultados para ser utilizada como inibidor de corrosão que a molécula de benzotriazol.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão, CBC, água de poro, inibidor, benzotriazol

ABSTRACT

Ashes from sugarcane bagasse (SCBA) are generally disposed polluting the soil and/or groundwater. These have been used as a sustainable material to replace cement and used in the production of concrete and mortars. This work evaluated tests of mechanical resistance, water absorption, and electrochemical techniques, such as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy, the possibility of using SCBA *in natura* (dried and sieved) in the production of reinforced concrete. The corrosion assessments in the reinforcements were developed in pore solution. Despite the increase in water absorption in concrete specimens, the compressive strength increased by 30 % with the replacement of 10 % cement by SCBA. The polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy tests with up to seven days of immersion showed no significant differences between the samples analyzed, indicating that the SCBA also did not interfere with the corrosion of the steel and it was concluded that the SCBA *in natura* act on the concrete more like filler than pozzolanic materials. This research also verified the use of organic molecules, 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)naftaleno-1,4-diona and 2,3-di(1H-pirazol-1-yl)naftaleno-1,4-diona, obtained from benzotriazole, as a corrosion inhibitor in reinforced concrete through electrochemical techniques in pore solution with concentrations of these molecules and NaCl for comparative purposes. After the analyzes it was possible to verify that the 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂), named AT02, in the concentration of 10⁻⁵ mmol L⁻¹, presented better results to be used as a corrosion inhibitor than the benzotriazole molecule.

KEYWORDS: Corrosion, SCBA, pore solution, inhibitor, benzotriazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Seção isométrica do aparato utilizado para extração de água de poro por pressão.....	40
Figura 2 - Desenho esquemático simplificado da formação de macro célula na interface aço/concreto, com indicação de possíveis reações químicas.....	46
Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema de Fe – H ₂ O a 25 °C.	48
Figura 4 - Representação esquemática da despassivação do aço devido aos íons de cloreto.....	50
Figura 5 – Estrutura molecular do benzotriazol, C ₆ H ₅ N ₃ (BTA).	55
Figura 6 – Gráfico do potencial (E) em função de log (i), determinação da densidade de corrente de corrosão (I _{corr}) e do potencial de corrosão (E _{corr}) com a utilização do método de extrapolações de Tafel.	59
Figura 7 – Imagens das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar: A) após 24 h em estufa a 100 °C e B) peneiradas manualmente com peneira de malha quadrada 0,15 mm (#200).	64
Figura 8 - Dispositivo acoplado na prensa hidráulica para extração da água de poro dos corpos de prova de pastas cimentícias.....	68
Figura 9 – Célula eletroquímica e os três eletrodos utilizados: eletrodo de trabalho aço CA-50; contra eletrodo de platina; <i>luggin</i> e eletrodo de referência, [Ag/AgCl/KCl _{sat}].	71
Figura 10 - Imagens obtidas por MEV- SE da amostra de CBC, aumentos A) 63x; B) 125x, C) 250x e D) 500x.....	75
Figura 11 – Espectro de EDS ou EDX, de uma amostra de CBC.	76

Figura 12 - Difratoograma de raios X das CBC mostrando uma mistura de fases destacando SiO ₂ (85-796), CaO (48-1467) e Fe ₂ O ₃ (86-2360).....	77
Figura 13 - Imagem da seção transversal do aço CA-50 após ensaio de metalografia ampliada 400x por meio de microscópio óptico.....	78
Figura 14 - Curvas de polarização do aço imerso das soluções A, B e C obtidas com velocidade de varredura igual a 10 mV min ⁻¹ : A) após 2 h de imersão; B) após 168 h de imersão.....	84
Figura 15 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode -Φ e log Z versus log(f) (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução A.	87
Figura 16 - Circuito Elétrico Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de EIE.	89
Figura 17 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode -Φ e log Z versus log(f) (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução B.	91
Figura 18 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode -Φ e log Z versus log(f) (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução C.....	93
Figura 19 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode -Φ e log Z versus log(f) (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP.	103
Figura 20 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode -Φ e log Z versus log(f) (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução de APNaCl.....	104

Figura 21 - Variação do potencial de circuito aberto, E_{CA} , nas primeiras duas horas, do aço CA-50 imerso em diferentes soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.	108
Figura 22 - Curvas de polarização do aço imerso nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 obtidas com velocidade de varredura igual a 10 mV min^{-1} após 72 h de imersão.	110
Figura 23 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução AP.	112
Figura 24 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-BTA/5.	113
Figura 25 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-AT02/5.	114
Figura 26 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-AT03/5.	115
Figura 27 – Evolução dos valores da capacitância da camada de óxidos – C_1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 e da Equação (13).	120

Figura 28	Evolução dos valores da resistência da camada de óxidos R_1 ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.	121
Figura 29	– Evolução dos valores da capacitância da dupla camada elétrica C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 e da Equação (13).	122
Figura 30	- Evolução dos valores da resistência de transferência de cargas - R_{tc} ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.	123
Figura 31	– Evolução dos valores da resistência total - R_T ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.	124
Figura 32	- Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/4.	126
Figura 33	- Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/5.	127
Figura 34	- Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/6.	128

Figura 35 – Evolução dos valores da capacitância da camada de óxidos – C_1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6 e da Equação (13).	129
Figura 36 - Evolução dos valores da resistência da camada de óxidos R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.	130
Figura 37 – Evolução dos valores da capacitância da dupla camada elétrica – C_{dc} ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6 e da Equação (13).	131
Figura 38 - Evolução dos valores da resistência de transferência de cargas R_{tc} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.	132
Figura 39 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log Z $ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50 após 120 h imerso nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.	133
Figura 40 - Esquema síntese das moléculas AT02 e AT03 utilizadas como inibidores de corrosão.	149
Figura 41 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto AT02 (CDCl_3 , 400 MHz).	151
Figura 42 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C – APT do composto AT02 (CDCl_3 , 100 MHz).	152

Figura 43 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto AT03 (CDCl_3 , 400 MHz).....	153
Figura 44 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C – APT do composto AT03 (CDCl_3 , 100 MHz).....	153
Figura 45 - Representação estrutural das moléculas A) AT02 e B) AT03, sendo C (cinza), H (branco), O (vermelho) e N (azul claro). Elipsoides térmicos a 50% de probabilidade.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção anual de cimento (milhões de toneladas).....	35
Tabela 2 - Concentrações de Na ⁺ , K ⁺ , OH ⁻ (mmol L ⁻¹) e valores de pH encontrados em águas de poro e seus respectivos pesquisadores.....	42
Tabela 3 - Principais elementos químicos da água de poro, pH, seus respectivos métodos de análise química e recomendações para melhor análise química segundo Vollpracht et al (2016).	43
Tabela 4 - Classificação da agressividade do ambiente, segundo as características do ambiente e o risco da deterioração da estrutura, conforme NBR 6.118 (ABNT, 2014).	45
Tabela 5 - Classificação quanto à taxa de corrosão (I _{corr}) e a probabilidade de ocorrer corrosão na superfície do metal segundo Clear (1989).....	59
Tabela 6 - Resumo dos ensaios e metodologia utilizada – Primeira Parte.....	62
Tabela 7 - Volume (mL) de água de poro extraída da amostra de pasta cimentícia REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC e nomenclatura das soluções sintéticas de água de poro.	69
Tabela 8 - Quantidade de matéria-prima utilizada para produção dos corpos de prova de concreto.....	70
Tabela 9 – Percentual retido e acumulado (em massa) do agregado miúdo, nas peneiras padronizadas segundo a NBR NM 248 (ABNT, 2003).	73
Tabela 10 – Percentual retido e acumulado (em massa) do agregado graúdo, nas peneiras padronizadas segundo a NBR NM 248 (ABNT, 2003).	74
Tabela 11 - Fases cristalinas encontradas na amostra de CBC por análise de difração de raios X.	77

Tabela 12 -Valores de pH e de concentração (mmol L^{-1}) dos íons encontrados nas soluções A, B e C por meio de fotometria de chama e cromatografia iônica. Os erros estimados são dados em parênteses.	79
Tabela 13 - Valores médios de absorção de água (A), índice de vazios (lv), massa específica real (ρ) e desvio padrão (σ) obtidos das amostras REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC, obtidos conforme a NBR 9.778 (ABNT, 2005a).	79
Tabela 14 - Valores de absorção de água (A), índice de vazios (lv), massa específica seca real (ρ) das amostras de concreto REF-CON, 10CBC-CON e 20CBC-CON, obtidos conforme a NBR 9.778 (ABNT, 2005a).	80
Tabela 15 - Valores da resistência à compressão (RC) e o desvio padrão (σ) dos corpos de provas de concreto - REF-CON, 10CBC-CON,e 20CBC-CON aos 28 dias e das pastas cimentícias- REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC - aos 7, 28 e 63 dias.	82
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos – potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) - obtidos a partir das curvas de polarização para o aço CA-50 nas soluções A, B e C, após 2 e 168 h de imersão.	86
Tabela 17- Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 15 utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução A. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).....	90
Tabela 18 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 17, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução B. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).....	92

Tabela 19 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 18, utilizando o CEE apresentado na Figura 16 para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução C. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	95
Tabela 20 – Composição e nomenclatura das soluções utilizadas como eletrólitos para análises eletroquímicas do aço CA-50.	100
Tabela 21 – Valores de pH das soluções utilizadas como eletrólitos.....	102
Tabela 22 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 19, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).	105
Tabela 23 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 20, utilizando o CEE apresentado na Figura 16 para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão na solução de APNaCl. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).	106
Tabela 24 - Parâmetros eletroquímicos – potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) - obtidos a partir das curvas de polarização para o aço CA-50 nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03 após 72 horas de imersão.....	111
Tabela 25 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 23 utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução de AP. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).	116
Tabela 26 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 24, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-BTA/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).	117

- Tabela 27 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 25, utilizando o CEE da apresentado Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável). 118
- Tabela 28 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 26, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT03/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável). 119
- Tabela 29 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 32, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/4. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável). 126
- Tabela 30 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 33, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).. 127
- Tabela 31 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 34, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, , para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/6. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável). 128

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação anódica	45
Equação 2 - Reação catódica	45
Equação 3 - Carbonatação 1.....	49
Equação 4 - Carbonatação 2.....	49
Equação 5 - Bicarbonato de Cálcio	49
Equação 6 – Potencial, Impedância e tempo	60
Equação 7 – Volume	67
Equação 8 – Volume	67
Equação 9 – Fórmula (1) pOH	68
Equação 10 – Fórmula pH	68
Equação 11 - Fórmula (2) pOH	68
Equação 12 - Impedância do elemento constante de fase.....	88
Equação 13 – Capacitância.....	90
Equação 14 – Eficiência.....	111

LISTA DE SIGLAS

a/c	Relação água cimento
AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Altas Frequências
APT	<i>Attached Proton Test</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Associação Americana de Testes e Materiais)
BF	Baixas Frequências
BIOSUL	Associação dos Produtores de Bioenergia de Mato Grosso do Sul
BTA	Benzotriazol
CA	Concreto Armado
CBC	Cinzas do Bagaço da Cana-de-açúcar
CEB	<i>Comité Euro-International du Béton</i>
CEE	Circuito Elétrico Equivalente
CPE	<i>Constant Phase Elements</i> (Constante de Elemento de Fase)
cps	Corpos de prova
CPV - ARI	Cimento Portland Tipo V – Alta Resistência Inicial
DMC	Dimensão Máxima Característica
DRX	Difração de raios X
E _{CA}	Potencial de Circuito Aberto
E _{corr}	Potencial de corrosão
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i> (espectrometria de raios X por dispersão de energia)
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama)
IBRACON	Instituto Brasileiro de Concreto

IC	<i>Ion Chromatography</i> (Cromatografia Iônica)
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
Icorr	Densidade de corrente de corrosão / Velocidade de corrosão
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado por indução)
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	Módulo de Finura
MIP	<i>Mercury Intrusion Porosimetry</i> - Porosimetria por Injeção de Mercúrio
MO	Microscopia Óptica
MPa	Mega Pascal
NA	Não Aplicável
NACE	<i>National Association of Corrosion Engineers</i>
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
PIB	Produto Interno Bruto
RC	Resistência à Compressão
REF	Referência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
UNEP	<i>United Nations Environment Program</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

#	Mesh
CO ₂	Dióxido de carbono
kg	Quilograma
SiO ₂	Dióxido de silício
°C	Graus <i>Celsius</i>
NaCl	Cloreto de sódio
C-S-H	Representação genérica da hidratação do C ₃ S (Alita) e C ₂ S (Belita)
MPa	Mega Pascal
mL	Mililitro
K	Potássio
Na	Sódio
Ca	Cálcio
SO ₄ ²⁻	Sulfato
OH ⁻	Hidroxila
Fe	Ferro
Al	Alumínio
Si	Silício
Cl ⁻	Cloreto
KOH	Hidróxido de Potássio
Ca (OH) ₂	Hidróxido de Cálcio
C	Carbono
e	Elétron
H ₂ O	Água
O ₂	Gás Oxigênio
Fe ₂ O ₃	Oxido de Ferro 2
mm	Milímetro
nm	Nanometro
FeOOH	Óxido de Ferro

Fe_3O_4	Óxido de Ferro 3
H_2CO_3	Ácido Carbônico
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
HCO_3	Bicarbonato
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Bicarbonato de Cálcio
CaCl_2	Cloreto de Cálcio
N	Nitrogênio
S	Enxofre
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_5$	Benzotriazol
ng	Nanograma
μg	Micrograma
μA	Micro Ampere
cm	Centímetro
g	Gramma
μA	Micro Ampère
ρ	Massa Específica Real
Z	Impedância
f	Frequência
ϕ	Ângulo de Fase
Å°	Angstrom
mA	Mili Ampere
kV	quilovolt
min	minuto
HNO_3	Ácido Nítrico
α	teor de argamassa
KCl	Cloreto de Potássio
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
KCl _{sat}	Cloreto de Potássio saturado
V	Volt
Hz	Hertz
CaO	Óxido de Cálcio

O	Oxigênio
Mg	Magnésio
μm	Micrometro
L	Litro
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Cálcio
NaOH	Hidróxido de Sódio
CaSO_4	Sulfato de cálcio
K_2SO_4	Sulfato de Potássio
NaSO_4	Sulfato de Sódio
σ	Desvio Padrão
Ω	Ohm
$\text{k}\Omega$	Kilo Ohm
μF	Micro Faraday
MHz	Mega Hertz
CDCl_3	Clorofórmio Deuterado
Br_2	Bromo
AcOH	Ácido Acético
δ	Deslocamento químico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	28
2 JUSTIFICATIVA	31
3 OBJETIVO GERAL	33
3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO – PARTE I	33
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO – PARTE II	33
4 REVISÃO DE LITERATURA	34
4.1 PRODUÇÃO DE CIMENTO	34
4.2 CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	35
4.2.1 Utilização das CBC na construção civil	36
4.3 ÁGUA DE PORO	38
4.3.1 Extração de água de poro	40
4.3.2 Composição química da água de poro	41
4.4 AÇOS DE CONSTRUÇÃO CIVIL	43
4.5 CORROSÃO DE ARMADURAS NO CONCRETO	44
4.5.1 Formas de despassivação das armaduras no concreto	47
4.5.2 Carbonatação no interior do concreto	48
4.5.3 Penetração de íons cloreto no interior do concreto	50
4.6 INIBIDORES DE CORROSÃO.....	52
4.6.1 Inibidores anódicos	53
4.6.2 Inibidores catódicos	53
4.6.3 Inibidores orgânicos	53
4.6.4 Formas de atuação dos inibidores	54
4.7 BENZOTRIAZOL	55
4.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO NA ARMADURA DO CONCRETO.....	56
4.8.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})	57
4.8.2 Polarização potenciodinâmica	58
4.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	60
5 MATERIAIS E MÉTODOS – PARTE I	62

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	63
5.1.1 Cimento.....	63
5.1.2 Agregados.....	64
5.1.3 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC)	64
5.1.4 Aço.....	66
5.1.5 Pastas cimentícias	66
5.1.5.1 Traços.....	66
5.1.5.2 Ensaio nos corpos de prova de pastas cimentícias.....	67
5.1.6 Água de poro	67
5.1.6.1 Extração da água de poro	67
5.1.6.2 Análise da água de poro.....	68
5.1.7 Concreto.....	69
5.1.7.2 Ensaio nos corpos de prova em concreto.....	70
5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	70
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE I.....	73
6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	73
6.1.1 Agregado miúdo	73
6.1.2 Agregado graúdo.....	74
6.1.3 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar.....	75
6.1.4 Aço.....	77
6.1.5 Água de poro	78
6.1.6 Absorção de água	79
6.1.3 Resistência à compressão	82
6.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	84
6.2.1 Polarização potenciodinâmica	84
6.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	86
6.2.2.1 Solução A – Solução sintética de água de poro obtida a partir da amostra REF-PC.....	86
6.2.2.2 Solução B – Solução sintética de água de poro obtida a partir da amostra 10CBC-PC.....	91
6.2.2.3 Solução C – Solução sintética de água de poro extraída da pasta cimentícia 20CBC-PC.....	93

7 CONCLUSÕES PARTE I	97
8 MATERIAIS E MÉTODOS – PARTE II	99
8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	99
8.1.1 Aço	99
8.1.2 Moléculas orgânicas utilizadas como Inibidores de corrosão - AT02 e AT03	99
8.1.3 Caracterização eletroquímica	99
8.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CLORETO DE SÓDIO.....	100
8.3 ESTUDO DO EFEITO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS (AT02 E AT03) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO;.....	101
8.4 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MOLÉCULA AT02.....	101
9 RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II	102
9.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	102
9.1.1 Aço	102
9.1.2 Caracterização eletrólitos	102
9.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CLORETO DE SÓDIO.....	102
9.3 ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS (AT02 E AT03) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO.....	107
9.3.1 Potencial de circuito aberto	107
9.3.2 Polarização Potenciodinâmica	109
9.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	112
9.4 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MOLÉCULA AT02.....	125
10 CONCLUSÕES – PARTE II	134
11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	135
12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
ANEXO 1 - SINTETIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS AT02 E AT03	149

1 INTRODUÇÃO

O concreto armado é um material utilizado na construção civil, resultante da união da resistência à compressão proporcionada pelo concreto simples e da alta resistência à tração, das barras de aço. Existe uma perfeita aderência entre os dois materiais e ambos resistem solidariamente aos esforços que são submetidos (NEVILLE, 2015).

O concreto é obtido misturando agregados (miúdos e graúdos), cimento e água. Atualmente a reutilização de resíduos para a produção de concreto é uma tendência mundial, devido à produção de cimento consumir muita energia e matérias-primas, as quais são finitas, resultando em aterros e aquecimento global (ISAIA, 2011). Um dos possíveis materiais candidatos à substituição parcial do cimento na produção do concreto é o resíduo da indústria sucroalcooleira, as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC).

As CBC vêm sendo utilizadas como alternativas de substituição parcial do cimento e/ou da areia, empregadas na produção de concreto, de blocos de concreto tipo *pavers*, estruturais e na produção de argamassas, amenizando os impactos ambientais e criando alternativas para utilização deste resíduo (BAHURUDEEN et al., 2015; PAYÁ et al., 2002; SALES; LIMA, 2010). As CBC são caracterizadas por ser um material inerte com grande quantidade de silicatos, aluminatos e pobre em minerais e contaminada com metais pesados (PAYÁ et al., 2018).

Diante das substituições do cimento a durabilidade do concreto é um aspecto muito importante a ser considerado. O concreto desenvolvido para uma longa duração, deve ter um bom cobrimento, baixa permeabilidade e atender os requisitos de algumas normas, tais como a NBR 6.118 (ABNT, 2014) e a NBR 15.575 (ABNT, 2013).

Pesquisas sobre a vida útil e durabilidade do concreto armado vêm sendo realizadas, devido aos recorrentes problemas de fragilização de estruturas, tanto do concreto quanto da corrosão da armadura (ANGST, 2019; BROOMFIELD, 2007; DAL MOLIN et al., 2016; HELENE, 1993; ZHENG et al., 2018).

A corrosão nas estruturas de concreto armado é uma das principais patologias na indústria da construção civil em todo o mundo. O investimento em prevenção é

fundamental já que existe um volume de casos de patologias registrados, a precocidade com que esses casos ocorrem, o montante de recursos envolvidos e a diminuição da vida útil da estrutura de concreto (MEIRA, 2017).

No interior do concreto, o aço está protegido por uma camada passivadora, formada e mantida devido à alcalinidade da solução entre os poros do concreto (água de poro) (MEHTA; MONTEIRO; CARMONA FILHO, 1994) e também está protegido pela própria barreira física (cobrimento). A corrosão no concreto armado é considerada eletroquímica, já que ocorre em meio aquoso, necessita de um eletrólito, diferença de potencial, oxigênio e agentes agressivos.

A água de poro, que é presente de forma livre nos poros do concreto, influencia na proteção da armadura de aço CA-50, pois mantém o ambiente alcalino, possibilitando a passivação do aço. A pesquisa vem realizando meios de investigar e compreender a corrosão do aço em concreto, utilizando soluções sintéticas que simulam a água de poro no interior do concreto (CANHAM; PAGE; NIXON, 1987; MORENO, 2007; PAGE; VENNESLAND, 1983; VOLLPRACHT et al., 2016; YE et al., 2013).

Além da melhor compreensão da corrosão do aço em concreto através das pesquisas com soluções sintéticas de águas de poro, medidas preventivas podem ser adotadas a fim de retardar o processo corrosivo, como por exemplo: revestimentos protetores (tais como: vergalhões revestidos com fusão de epóxi, membranas a prova d'água, seladores), barras galvanizadas, vergalhões de aços inoxidáveis, proteções catódicas e inibidores de corrosão (BROOMFIELD, 2007).

Aditivos inibidores, como qualquer outro aditivo, não podem alterar as características físicas e químicas do concreto, como resistência, tempo de pega, aderência, retração ou provocar expansões (CALLISTER JR. 2000; *apud* MENNUCCI et al., 2004).

Um inibidor de corrosão é o benzotriazol (BTA), que possui características não oxidantes e não higroscópico (RODRIGUES, 1997; *apud* MENNUCCI, 2006). Além de ser um composto orgânico muito utilizado (ABD EL HALEEM; ABD EL WANEES; BAHGAT, 2014; GOMMA, 1998; MENNUCCI et al., 2009). Entretanto, o benzotriazol pode ser tóxico ao meio ambiente e aos organismos vivos (ROGERO; BANCZEK; COSTA, 2008; SHI et al., 2019).

A toxicidade do inibidor de corrosão pode causar efeitos perigosos nos seres humanos e em outras espécies vivas, esses efeitos tóxicos têm estimulado pesquisas com a utilização de produtos naturais como agentes contra a corrosão que são ecologicamente amigáveis e menos prejudiciais. Desta forma, portanto, é fundamental que as formulações inibidoras estejam focadas no futuro a fim de serem compatíveis com os segmentos industriais, com os seres vivos e com o meio ambiente.

Considerando que o futuro da construção civil consiste em utilizar materiais menos agressivos ao meio ambiente, com menor custo e maior qualidade, esse trabalho foi realizado com o intuito de apresentar as CBC *in natura* como alternativa para substituto parcial do cimento, sem alterar a característica da resistência mecânica e ainda avaliar novas moléculas orgânicas a serem utilizadas como inibidores de corrosão do aço CA-50 no concreto armado.

Como fator facilitador, visando detalhamentos e compreensão assertiva, essa pesquisa foi subdividida em duas partes: i) Parte I – verificar a possibilidade de utilização das CBC *in natura* como substituto do cimento no concreto armado; ii) Parte II - analisar a utilização de duas moléculas orgânicas, 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona e 2,3-di(1H-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona, sintetizadas a partir de processos mais econômicos, como inibidores de corrosão do aço CA-50.

2 JUSTIFICATIVA

A utilização de resíduos na construção civil gera benefícios para o meio ambiente e quando bem planejada também pode ser lucrativa. A substituição parcial do cimento por CBC no concreto e a sua utilização nos canteiros de obras, além de contribuir com o meio ambiente, também carrega impactos tecnológicos, científicos, sociais e econômicos, contribuindo com a sustentabilidade (ALMEIDA et al., 2019; LIMA et al., 2012; MORETTI; NUNES; SALES, 2018; PEREIRA et al., 2015).

Entretanto, a maioria das substituições utilizam algum tratamento nas CBC, como moagem, queima regular, entre outros. Esses processos encarecem o processo produtivo, requerendo uma quantidade significativa de energia, tornando as CBC menos viáveis ambiental e economicamente. Diante disso, esse estudo considerou o uso das CBC *in natura* (secas e peneiradas) praticamente da forma que são retiradas da usina.

Agregar valor ao resíduo bruto do beneficiamento da cana-de-açúcar, transformando-os em subprodutos, pode gerar novos postos de trabalho e a criação de um novo nicho econômico para a indústria sucroalcooleira. Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos – Lei Federal 12.305 (BRASIL, 2010), a destinação adequada destes resíduos é obrigatória e seu descumprimento pode resultar em multas e/ou sanções econômicas.

Estudos das composições de água de poro com CBC são escassos. Considerando que a substituição parcial de cimento por CBC é uma alternativa sustentável (TOMMASELLI et al., 2011) e que traz melhorias técnicas no concreto, como o aumento da resistência à compressão (ARIF; CLARK; LAKE, 2016; ÁVILA; FERNANDES; AKASAKI, 2016; CHI, 2012; PATEL; RAIJIWALA, 2015; RAJASEKAR et al., 2018; SINGH; SINGH; RAI, 2000), tornam-se necessários estudos quanto à caracterização da água de poro de concreto com CBC *in natura* e a simulação de corrosão por meio de técnicas eletroquímicas.

A busca por maior durabilidade do concreto e sustentabilidade é o foco da indústria da construção civil. Justifica-se essa pesquisa na região de Dourados/MS devido à existência de aproximadamente dez usinas de beneficiamento de cana-

de- açúcar, que juntas geram milhares de toneladas por ano de CBC sem destinação sustentável.

Recentemente, a crescente conscientização ecológica em todo o mundo e rigorosos protocolos ambientais não permitem a síntese e utilização de inibidores de corrosão voláteis e tradicionalmente perigosos. Portanto, há uma necessidade vital de aprimoramento na química sintética por materiais de partida ambientalmente amigáveis, que envolvem a concepção de produtos e processos que reduzem o uso e a produção de substâncias tóxicas.

Nos últimos anos, vários inibidores orgânicos que são menos tóxicos ao ambiente e ao homem, em comparação com inibidores convencionais, foram relatados na literatura (CUI et al., 2019; SAXENA et al., 2018; SOUZA et al., 2015; VERMA et al., 2019).

3 OBJETIVO GERAL

- Estudar a possibilidade de utilizar materiais sustentáveis, nesse caso as CBC na produção e durabilidade do concreto armado, por meio de ensaios de compressão e absorção de água e técnicas eletroquímicas e, a utilização de inibidores contra a corrosão do aço CA-50.

3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO – PARTE I

- Estudar as propriedades e a influência das CBC *in natura* no concreto armado e na composição da água de poro.

- Estudar a corrosão do aço CA-50 em meios de água de poro sintéticas de composição similar às águas de poro extraídas das pastas de cimento com 0, 10 e 20% de CBC *in natura* em substituição do cimento.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO – PARTE II

- Estudar as moléculas orgânicas: 2,3-bis(1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂) e 2,3-di(1*H*-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₁₆H₁₀N₄O₂), como inibidores de corrosão do aço CA-50 em meio de água de poro acrescidas de 0,05 mmol. L⁻¹ de íons cloreto.

- Estudar a influência da concentração da molécula 2,3-bis(1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂) na corrosão do aço CA-50 em meio de água de poro acrescidas de 0,05 mmol L⁻¹ de íons cloreto.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 PRODUÇÃO DE CIMENTO

Os materiais à base de cimento Portland são os insumos mais utilizados na indústria da construção civil, desde as mais simples até as mais complexas obras de infraestrutura, demandados desde a fundação até ao acabamento.

O cimento também é a base para produção de concreto, que é um dos materiais de construção mais importantes do mundo, além de ser o segundo produto mais utilizado no planeta depois da água (HÁJEK; FIALA; KYNCĚLOVÁ, 2011; VIEIRA et al., 2018).

A indústria cimentícia além de extrair matérias-primas devastando extensas áreas para a obtenção de calcário e outros insumos, também é responsável pela emissão de gases devido à queima de combustíveis fósseis em seu processo produtivo, causando inúmeros impactos ambientais. A preocupação com a substituição deste material se torna alvo de pesquisas, que buscam investigar novas soluções ecoeficientes, de baixo custo, baixa emissão de CO₂ e com semelhantes características de desempenho e durabilidade (ADESANYA, 1996; BIGNOZZI, 2011; GUPTA; KUA; KOH, 2018; LORENZO et al., 1996; NEVILLE, 2015; PRUSTY; PATRO; BASARKAR, 2016; PUERTAS; VAZQUEZ; BLANCO-VARELA, 1999; SETAYESH GAR; SURESH; BINDIGANAVILE, 2017; UNEP, 2016; XUEQUAN et al., 1999).

A Tabela 1 apresenta a produção anual de cimento dos principais países produtores de cimento em milhões de toneladas nos últimos anos.

Tabela 1 - Produção anual de cimento (milhões de toneladas).

País	2014	2015	2016	2017	2018	2019
China	2.480,0	2.350,0	2.410,0	2.320,0	2.370,0	2.200,0
Índia	260,0	270,0	290,0	290,0	290,0	320,0
Vietnã	60,5	61,0	70,0	78,8	80,0	95,0
EUA	83,2	83,4	85,9	86,6	88,5	89,0
Egito	50,0	55,0	55,0	53,0	55,0	76,0
Indonésia	65,0	65,0	63,0	65,0	67,0	74,0
Irã	65,0	65,0	53,0	54,0	53,0	60,0
Rússia	68,4	69,0	56,0	54,7	55,0	57,0
Brasil	72,0	72,0	60,0	53,0	52,0	55,0
Turquia	75,0	77,0	77,0	80,6	84,0	51,0
Total	3.195,9	3.167,4	3.219,9	3.135,7	3.194,5	3.077,0

Fonte: (STATISTA, 2019, 2020).

De acordo com a Tabela 1, a evolução da produção de cimento no mundo tem apresentado comportamento distinto. Na maioria dos países a produção vem decrescendo com o passar dos anos. Na China, a maior produtora deste insumo no mundo, a produção de cimento caiu aproximadamente 13% entre 2014 e 2019. O Brasil acompanhou a tendência chinesa, a produção de cimento vem decrescendo também, sendo essa queda em maior velocidade, atingindo quase 30% entre os anos de 2014 e 2019. Em alguns países como a Índia, Vietnã, EUA, Egito e Indonésia, pode-se perceber um ligeiro aumento na produção de cimento, nos últimos 5 anos.

4.2 CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é a principal fonte de produção de açúcar, é utilizada na indústria de bioetanol, como também é a base de diversas bebidas alcólicas (cachaça, rum e etc.). Após a extração do suco da cana, o bagaço que sobra é de aproximadamente 30 % a 34 % da massa inicial da cana-de-açúcar (SOLOMON, 2011). Para o beneficiamento da cana-de-açúcar em etanol, açúcar e geração de energia (cogeração), faz-se necessário a queima do bagaço da cana-de-açúcar nas caldeiras, um dos resíduos desse processo são as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CBC).

Manhães (1999) verificou que estes resíduos não possuem nutrientes minerais suficientes para enriquecimento do solo. Segundo Malavolta (2001), para cada tonelada de cana-de-açúcar são geradas 16,5 kg de CBC. Na safra 2019 do Mato Grosso do Sul, processou-se aproximadamente 44,2 milhões toneladas de cana-de-açúcar (BIOSUL, 2020), e a produção nacional de cana-de-açúcar nessa mesma safra foi de 642,7 milhões de toneladas (CONAB, 2019). Conseqüentemente gerou quase 730 mil toneladas de CBC no MS e em todo o Brasil foram gerados aproximadamente 11 milhões de toneladas desse rejeito somente no ano de 2019.

A destinação destes resíduos para aterros sanitários encarece o processo produtivo das usinas de cana-de-açúcar (SALES; LIMA, 2010). Geralmente as CBC são descartadas de maneira incorreta (ARIF; CLARK; LAKE, 2016), próximas às rodovias ou junto às lavouras, prejudicando, poluindo o solo, lençol freático e ainda o ar, pois as cinzas são muito finas e de fácil dispersão.

As CBC são compostas em sua maioria (~60 %) de sílica (SiO_2) e apresentam óxidos de alumínio, ferro, cálcio, magnésio em menores quantidades. As características pozolânicas¹ e a quantidade de fase amorfa das CBC dependem principalmente do processo de queima e da temperatura durante a combustão (PAYÁ et al., 2018). Segundo Martirena-Hernandez (1998), a presença de uma fase amorfa nas cinzas obtidas em condições de queima controlada de bagaço aumentam as características pozolânicas das CBC em 15 a 35 %.

Diversos estudos apontam que as CBC, brutas ou beneficiadas, devido à alta concentração de sílica na suas composições químicas, apresentam-se como matérias-primas potenciais na produção de cimentos compostos e/ou de aditivos minerais para pastas, argamassas, concretos e tijolos cerâmicos (CORDEIRO et al., 2008; KAZMI et al., 2016; PAYÁ et al., 2002; SALES; LIMA, 2010).

4.2.1 Utilização das CBC na construção civil

¹ A pozolana é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando finamente moído e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias (VERÍSSIMO, 2019). O nome veio da cidade de Pozzuoli, onde as primeiras pozolanas foram “encontradas”, as cinzas do Vesúvio (YAMAMOTO; MONTANHEIRO; KIHARA, 2000).

Com a pressão exercida pela sociedade em relação a conservação ambiental, o Governo Brasileiro instituiu a responsabilidade compartilhada dos resíduos. A Lei Federal 12.305/2010 (BRASIL, 2010) que promoveu a Política Nacional de Resíduos Sólidos prevê a redução e prevenção da geração dos resíduos, com a utilização de tecnologias, ou então a sua reutilização, reciclagem e/ou a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos, afinal resíduos que são apenas descartados, causam poluição ou sobrecarregam aterros e encarecem ainda mais o processo produtivo.

A utilização de resíduos de outras indústrias, como substituto parcial do cimento e/ou do agregado fino (areia) no concreto, vem sendo estudada (GUPTA; KUA; KOH, 2018; KOLEVA et al., 2011; MORETTI; NUNES; SALES, 2018; PRUSTY; PATRO; BASARKAR, 2016)□

Joshaghani e Moeini (2017) estudaram a influência das CBC (beneficiadas) com diferentes temperaturas de queima nas propriedades mecânicas de pastas cimentícias. Os corpos de prova foram preparados com reposição de 10 a 30 % do peso do cimento por CBC e relação água/cimento (*a/c*) de 0,485 e concluíram que em dosagens mais elevadas (acima de 20 % do peso do cimento) as CBC afetaram negativamente à resistência a compressão, devido à sua lenta reatividade.

O percentual de substituição de CBC foi menor segundo Arif et al. (2016), eles empregaram as CBC brutas de uma caldeira de cogeração de alta eficiência. Substituíram 0, 5, 10, 15 e 20 % de cimento por CBC e o concreto com 5 % de CBC e 95 % de cimento apresentou bons resultados mecânicos, também verificaram que a reatividade das cinzas é muito limitada como pozolana e que atuam principalmente como *filler*² na substituição de cimento

As CBC beneficiadas (queima regular a 650 °C) utilizadas como substitutas parciais do cimento em concreto aumentam a proteção do vergalhão de aço contra a corrosão, segundo Nunez-Jaquez et al. (2012). Os pesquisadores avaliaram a taxa de corrosão do aço no concreto em que 20 % em massa de cimento foi substituído por CBC beneficiadas. Os corpos de prova prismáticos com haste de aço embutida foram

² O *filler* é utilizado como material de enchimento dos vazios entre agregados graúdos e miúdos, contribuindo para fechamento da mistura, modificando a trabalhabilidade, a resistência à água e a resistência ao envelhecimento (BARDINI; KLINSKY; FERNANDES, 2010).

imersos em solução de 3,5 % NaCl e a taxa de corrosão foi avaliada usando resistência à polarização, de acordo com a norma ASTM-C-876 (ASTM, 2009).

4.3 ÁGUA DE PORO

Durante a hidratação e a consolidação dos materiais com base cimentícia, forma-se uma estrutura de poros. A água que é colocada a mais para facilitar a trabalhabilidade do material e que não reage na hidratação do cimento está presente nos poros capilares da pasta de cimento endurecida e é conhecida como água capilar ou água de poro. Esta água é livre e apta para reagir com o ambiente externo, podendo eventualmente ocasionar a remoção e a decomposição do material cimentício. A distribuição e o tamanho dos poros são os melhores critérios para a avaliação da capacidade do material resistir a penetração de agentes agressivos e na influência dos poros na resistência mecânica (MEHTA; MONTEIRO; CARMONA FILHO, 1994; OLIVEIRA; AGOPYAN, 2000).

Analisando a microestrutura do material cimentício, verifica-se que o tamanho e a distribuição dos poros afetam diretamente a capacidade de transporte dos elementos, pois determina a quantidade de água livre presente. A relação água/cimento (a/c), o tipo de cimento utilizado, o modo e o tempo de cura, a utilização de aditivos e/ou resíduos nos materiais cimentícios são as principais variáveis da quantidade e da composição da água de poro (CHEN; WU, 2013; KULAKOWSKI, 2002).

Chen e Wu (2013) alteraram a relação a/c e a forma de cura no concreto e verificaram as alterações na microestrutura dos poros, utilizando a técnica de porosimetria por injeção de mercúrio (MIP – *Mercury Intrusion Porosimetry*). Como era esperado, os autores observaram que quanto maior a relação a/c , maior a porosidade da pasta, além de verificar que o grau de hidratação foi maior conforme se aumentou o tempo de cura.

Segundo Neville (2015), uma divisão interessante da água contida no cimento hidratado, é a seguinte: i) água evaporável; ii) água não evaporável e iii) água do gel (entre as duas anteriores). A água não evaporável, contém aproximadamente toda a água quimicamente combinada aos produtos de hidratação do material, cuja remoção

ocasionaria a decomposição do cimento. A água do gel, que ocupa os poros de gel, formado basicamente de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) é produzida a partir da hidratação do cimento. As pontes de hidrogênio podem reter água nesses pequenos espaços vazios, contribuindo para a retração por secagem e fluência da pasta. Desta forma, a água do gel, apresenta grande influência nas propriedades físicas dos materiais cimentícios. Já a água evaporável, capilar na forma livre é também chamada de água de poro.

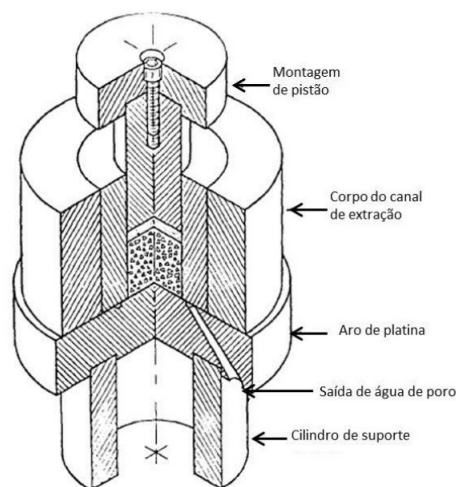
Muitos trabalhos estudaram a influência da água de poro nas propriedades do material cimentício (exemplos, resistência à compressão, flexão e vida útil) (DROLET; DUCHESNE; FOURNIER, 2017; VOLLPRACHT et al., 2016; WANG et al., 2017a) e também avaliaram os resultados da interação química com soluções externas ou com outros materiais de concreto (ROTHSTEIN et al., 2002). As pesquisas sobre água de poro em pastas de cimento endurecidas sob diferentes condições aumentaram nos últimos 30 anos, pois fornecem informações importantes sobre a composição iônica do fluido, as reações e as propriedades do material, fases de hidratação, durabilidade do concreto, além de que os experimentos com água de poro demoram menos tempo que os realizados em corpos de prova de concreto, argamassas ou pastas cimentícias (DROLET; DUCHESNE; FOURNIER, 2017; KULAKOWSKI, 2002; LONGUET; BURGLIN; ZELWER, 1973, VOLLPRACHT et al., 2016; WANG et al., 2017a).

Outra aplicação importante no estudo da água de poro é a análise de corrosão de armadura de concreto armado e protendido (possui cabos de aço tracionados e ancorados no próprio concreto), por meio da exposição à água de poro, variando quantidade de íons agressivos, pH, aditivos na composição pasta de cimento e inibidores (JOLIVET; BONEN; SHAH, 2007; MENNUCCI et al., 2009; MORENO, 2007; VIEIRA, 2017; ZHANG; PAN; LIN, 2009). A quantidade e a composição da água de poro (variação na quantidade de íons agressivos, de pH e presença de aditivos/inibidores) podem afetar a resistência contra a corrosão na armadura do concreto armado e protendido (FENG et al., 2017; VERBRUGGEN; TERRYN; DE GRAEVE, 2016; YE et al., 2013; ZHANG; PAN; LIN, 2009).

4.3.1 Extração de água de poro

A solução de água de poro pode ser obtida tanto de pastas cimentícias quanto de concretos ou argamassas. Nas primeiras horas de hidratação, pode-se extraí-la através de uma filtragem a vácuo ou por meio de centrifugação (GOLDSHMIDT, 1982). Depois do cimento endurecido, a água de poro pode ser obtida por meio do método de extração ou de dissolução.

O método de extração se baseia na aplicação de cargas elevadas em corpos de prova cilíndricos, confinados em câmaras especiais. Longuet, Burglen e Zelwer (1973) foram os primeiros a desenvolver um aparato para a extração da água de poro. Mais tarde Barneyback e Diamond (1981) adaptaram para uma versão mais popular, apresentado na Figura 1. Devido às altas pressões e solicitações cíclicas, o aparato deve ser constituído de materiais altamente resistentes a fim de evitar a fadiga.



Fonte: Barneyback, Diamond (1981); *apud* Vieira (2017).

Figura 1- Seção isométrica do aparato utilizado para extração de água de poro por pressão.

O aparato apresentado na Figura 1, é acoplado na prensa, e é prensado com pressões variando entre 200 MPa a 1000 MPa, para relação a/c entre 0,5 a 0,6 (DUCHESNE; BÉRUBÉ, 1994; KULAKOWSKI, 2002; TRITTHART, 1989; VIEIRA, 2017), mas de acordo com Berubé e Tremblay (2004) existe um limite de no máximo 400 MPa. Entretanto, Vollpracht et al. (2016) afirmam que pressões de até 250 MPa

são suficientes para a extração e que as diferenças de pressões não influenciam significativamente nas concentrações de álcalis, hidróxidos e cloretos.

Quanto menor a relação a/c das pastas cimentícias, menor é o volume de água de poro que pode ser extraído, geralmente 1 ou 2 mL para cada corpo de prova. De acordo com Li, Nam e Hartt (2005), existem duas limitações cruciais no método de extração: a necessidade de saturação anterior das amostras; e a impraticabilidade de realizar este teste com amostras de relação a/c muito baixa e/ou com amostras de concreto muito resistentes, inclusive utilizando prensas eficientes com altas pressões. Outro ponto negativo é que se for necessário medir o pH de um concreto em um canteiro de obras, o uso destes dispositivos de alta pressão é praticamente impossível.

4.3.2 Composição química da água de poro

A análise da composição da água de poro é uma ótima ferramenta, que auxilia na verificação da durabilidade do concreto. A partir da composição da água de poro, é possível simulá-la por meio de soluções sintéticas e realizar ensaios. A composição da água de poro, combinada com o modelo termodinâmico é muito utilizada para entender o impacto de diferentes fatores na hidratação do cimento, como temperatura, aditivos químicos plastificantes, inibidores e até o tipo de cimento.

Entre as técnicas analíticas para caracterização da água de poro, podemos citar a cromatografia iônica (IC – *Ion Chromatography*), espectroscopia de absorção atômica (AAS – *Atomic Absorption Spectroscopy*) e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado por indução (ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*) (VOLLPRACHT et al., 2016).

Segundo Andersson et al. (1989), para caracterizar e analisar a composição química da água de poro, os parâmetros mais importantes são: a condutividade iônica; o pH, o potencial de circuito aberto (E_{CA}) e a composição de cátions.

Os componentes mais comuns encontrados na água de poro são os íons hidroxilas, sódio, potássio, cálcio, sulfatos, cloretos, silício e alumínio (ROTHSTEIN et al., 2002). Para um sistema comum, somente com cimento, água e agregados, a solução saturada de $Ca(OH)_2$ é geralmente aplicada para representar o ambiente

químico da solução de poro do concreto, ou uma certa quantidade de NaOH e KOH (MENNUCCI, 2006; MORENO, 2007; VIEIRA, 2017) e até mesmo um traço de CaSO₄ também podem ser adicionados (LIU et al., 2014) para melhor representar a química da solução porosa do concreto.

Nas primeiras horas a água de poro é composta basicamente de K⁺, Na⁺, Ca⁺, SO₄²⁻ e OH⁻. Entre 6h e 24h, existe uma mudança da composição da água de poro, a concentração de Ca⁺ e SO₄²⁻ caem, enquanto a concentração de OH⁻ aumenta, já as concentrações de Fe, Al e Si são constantemente baixas (CHERIF et al., 2017).

Os dados da Tabela 2 indicam a concentração dos elementos encontrados em água de poro, extraídas com pressões de no máximo 500 MPa, o pH das diferentes soluções e seus respectivos pesquisadores.

Tabela 2 - Concentrações de Na⁺, K⁺, OH⁻ (mmol L⁻¹) e valores de pH encontrados em águas de poro e seus respectivos pesquisadores.

Referência	Material	a/c	cura (dias)	[Na ⁺]	[K ⁺]	[OH ⁻]	pH
(VIEIRA, 2017)	100% CP	0,35	1	99,1	289,5	-	12,8 – 13,4
(ALONSO et al., 2012)	100% CP	0,5	-	51,04	117,74	165,82	12,8
(LOTHENBACH, 2010)	75% CP*	0,5	3	135,5	226,6	338,8	13,5
(PENG et al., 2018)	100% CP	0,4	69	50	480	490	13,6
(LE SAOÛT et al., 2013)	100% CP	0,5	1	88	508	518	13,5
(PLUSQUELLEC et al., 2017)	100% CP	0,5	1	264	381	-	13,87
(DE WEERDT et al., 2011)	100% CP	0,5	1	131	315	653	13,7

25%* Escória de aciaria

A Tabela 3 apresenta os principais elementos químicos, pH da água de poro, métodos de análise química e algumas recomendações para melhor análise química, segundo Vollpracht et al (2016).

Tabela 3 - Principais elementos químicos da água de poro, pH, seus respectivos métodos de análise química e recomendações para melhor análise química segundo Vollpracht et al (2016).

Íons	Método	Recomendação
pH	Eletrodo	De preferência no mesmo dia da extração, antes de diluir a amostra. Deve ser medida em amostra separada, para evitar contaminação do eletrodo de K^+ e Cl^-
OH^-	Titulação	Pode resultar em concentração maior de hidróxido, porque nem só os hidróxidos “livres” são medidos.
Na^+ , K^+ , Ca^+	FAAS AAS /IC ICP-OES*	Todos os métodos são recomendados e medem a concentração do total do elemento. Como o Ca^+ precipita muito rápido, a amostra deve ser acidulada.
SO_4^{2-}	IC (sulfatos) ICP-OES (total enxofre) AAS	IC e ICP-OES são os métodos mais comuns. Geralmente a concentração de sulfatos medidos via IC não difere da concentração total de enxofre do ICP-OES, com exceção para cimentos que contenham escória.
Cl^-	IC	

Fonte: Adaptado de (VOLLPRACHT et al., 2016).

As concentrações de K^+ e Na^+ dependem da relação a/c da pasta, e a concentração de hidroxilas também depende da alcalinidade da solução. O valor das hidroxilas (OH^-) pode ser calculado a partir do pH medido ou vice-versa (KULAKOWSKI, 2002; LOTHENBACH, 2010; VIEIRA, 2017). Os valores de pH calculados a partir das titulações tendem a superestimar os valores de pH medidos, uma vez que os resultados da titulação incluem também hidróxidos presentes como complexos dissolvidos, tais como KOH ou $Ca(OH)_2$ (VOLLPRACHT et al., 2016).

4.4 AÇOS DE CONSTRUÇÃO CIVIL

A resistência à tração do aço aliada à resistência à compressão do concreto nas estruturas convencionais de concreto armado, torna-o, um material de alto desempenho na construção civil. Os aços encontrados comercial e comumente utilizados na construção civil são CA-25, CA-50 e CA-60.

O CA significa concreto armado, devido à sua utilização no concreto. Este tipo de aço é muito utilizado na construção civil, visto que os aços com baixo teor de carbono ($C < 0,3 \%$) são os que possuem grande ductilidade. A composição química dos aços CA-50, geralmente baseia-se em aproximadamente 99 % de ferro, e o restante em carbono, manganês, fósforo e enxofre (JIANG et al., 2017; TANG et al., 2012; YANG et al., 2019).

A norma NBR 7.480 (ABNT, 2008) determina requisitos de massa, geométricos, propriedades mecânicas de dobramento e de tração nas barras lisas (CA-25) e nervuradas (CA-50 e CA-60). Também determina que a massa real das barras deve ser igual à massa linear nominal, a tolerância de $\pm 1\%$ na definição do comprimento; que não deve ocorrer ruptura ou fissuração quando dobrado a um ângulo 180° e que o material deve estar isento de defeitos de corrosão, manchas e fissuras.

4.5 CORROSÃO DE ARMADURAS NO CONCRETO

Em 2015, estima-se que o Brasil gastou 4 % do valor do PIB no combate à corrosão. Esse custo envolve a perda do material original, o custo de reposição, a paralisação do uso e a operação da estrutura. Há uma outra categoria cuja estimativa em termos financeiros é difícil de ser feita, que são os custos sociais da corrosão. Eventos como o desabamento de uma estrutura, devido à corrosão e que podem implicar em mortes, invalidez ou qualquer dano à saúde da pessoa envolvida, são exemplos de casos onde há um custo social de valor incalculável (ABRACO, 2007; GRANDES CONSTRUÇÕES, 2017).

A Tabela 4 abaixo, classifica a agressividade do ambiente, segundo as características do mesmo, e o risco de deterioração da estrutura, conforme a NBR 6.118 (ABNT, 2014). Cumprir os requisitos das normas NBR 6.118 (ABNT, 2014) e NBR 15.575 (ABNT, 2013) auxilia no aumento da vida útil da estrutura e é uma, dentre outras formas, de evitar a corrosão precoce das estruturas de concreto. Em cidades litorâneas e em industriais que utilizam produtos agressivos ao concreto e ao aço, a corrosão de armaduras ocorre com maior frequência. Outros fatores também interferem no processo de corrosão, como: ambiente de exposição, condições da estrutura, cobrimento eficiente ou deficiente, relação a/c, penetração de agentes

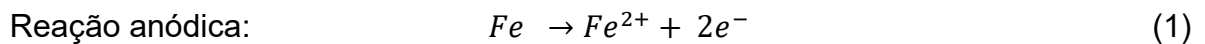
agressivos no interior do concreto e até mesmo os materiais empregados na concretagem (MEDEIROS; ROCHA, 2017).

Tabela 4 - Classificação da agressividade do ambiente, segundo as características do ambiente e o risco da deterioração da estrutura, conforme NBR 6.118 (ABNT, 2014).

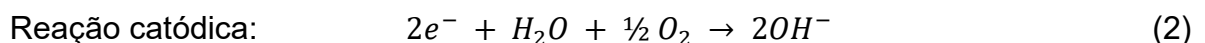
Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural / Submersa	Insignificante
II	Moderada	Urbana	Pequeno
III	Forte	Marinha / Industrial	Grande
IV	Muito forte	Industrial / Respingos de maré	Elevado

Fonte: NBR 6.114 (ABNT, 2014).

A corrosão do aço no interior do concreto é eletroquímica, ocorre em meio aquoso, sendo resultado da formação de células de corrosão e da diferença de potencial entre os trechos da superfície do aço. No ânodo, os íons de ferro carregados positivamente penetram na solução de poro e os elétrons liberados na reação anódica migram até as regiões catódicas da barra metálica (condutor elétrico).

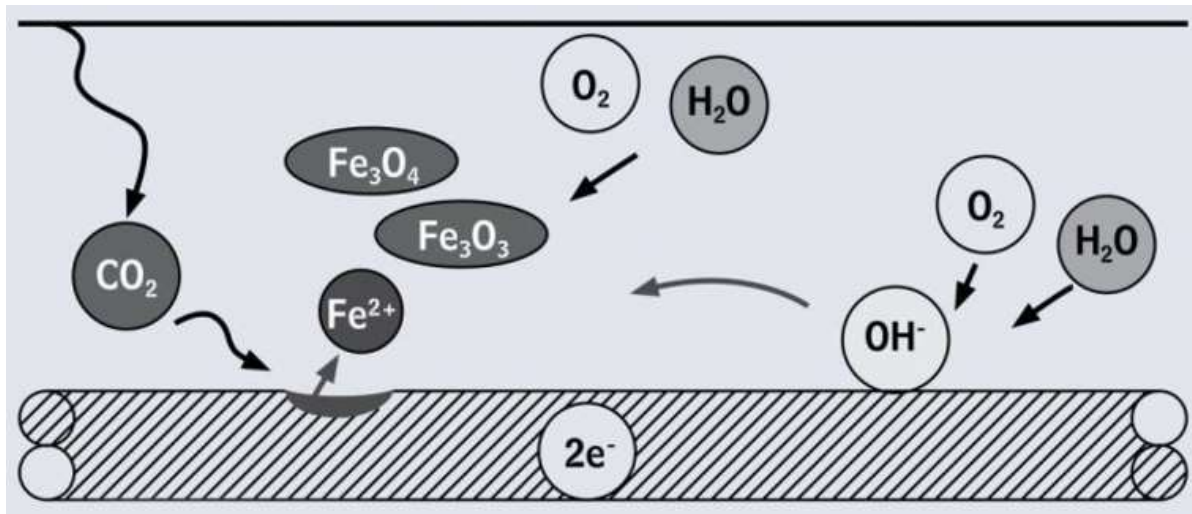


Os dois elétrons que surgem da reação anódica, devem ser consumidos em outro lugar na superfície do aço a fim de preservar a neutralidade elétrica. Logo outra reação química ocorre, a reação de redução do oxigênio dissolvido em solução aquosa (alcalina).



A Figura 2 ilustra o esquema da célula eletroquímica do aço envolto no concreto. Verifica-se que os íons hidroxila são gerados na reação catódica,

aumentando assim a alcalinidade local, portanto fortalecendo ainda mais a camada passiva do aço. Para o surgimento do processo corrosivo é preciso água e oxigênio.



Fonte: Broomfield (2007).

Figura 2 - Desenho esquemático simplificado da formação de macro célula na interface aço/concreto, com indicação de possíveis reações químicas.

A natureza dos produtos de corrosão é variável. Por exemplo, Fe_2O_3 é um produto denso e com volume maior que o aço, porém, quando se hidrata ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), torna-se poroso e assume um volume em torno de seis vezes maior que o do aço. O acúmulo desses e outros produtos expansivos resulta na fissuração do concreto de cobertura e, posteriormente, no seu deslocamento com exposição de trecho corroído da armadura (BROOMFIELD, 2007).

A NBR 6.118 (ABNT, 2014) cita os dois principais mecanismos de corrosão na armadura do concreto:

-Despassivação pela ação de cloretos: que seria a corrosão local (pites). Consiste na ruptura local da camada de passivação, causada por elevado teor de íons cloreto.

-Despassivação por carbonatação: a corrosão é generalizada devido à diminuição da alcalinidade no interior do concreto, advinda das reações de carbonatação por ação do gás carbônico da atmosfera.

A corrosão generalizada leva a rachaduras e a fragmentação do concreto, muitas vezes com uma redução comparativamente pequena da seção transversal das barras de aço de reforço.

A corrosão devido à presença de íons cloreto resulta em pequenos pontos profundos, distribuídos aleatoriamente ao longo das barras de aço (pites). Estes pontos também podem levar a ruptura da barra de aço, porém sem aviso prévio, visto que são imperceptíveis.

Outros ácidos e íons agressivos, como o sulfato, destroem a integridade do concreto antes que o aço seja afetado. A maioria das formas de ataque químico é, portanto, problema no concreto antes da corrosão do aço.

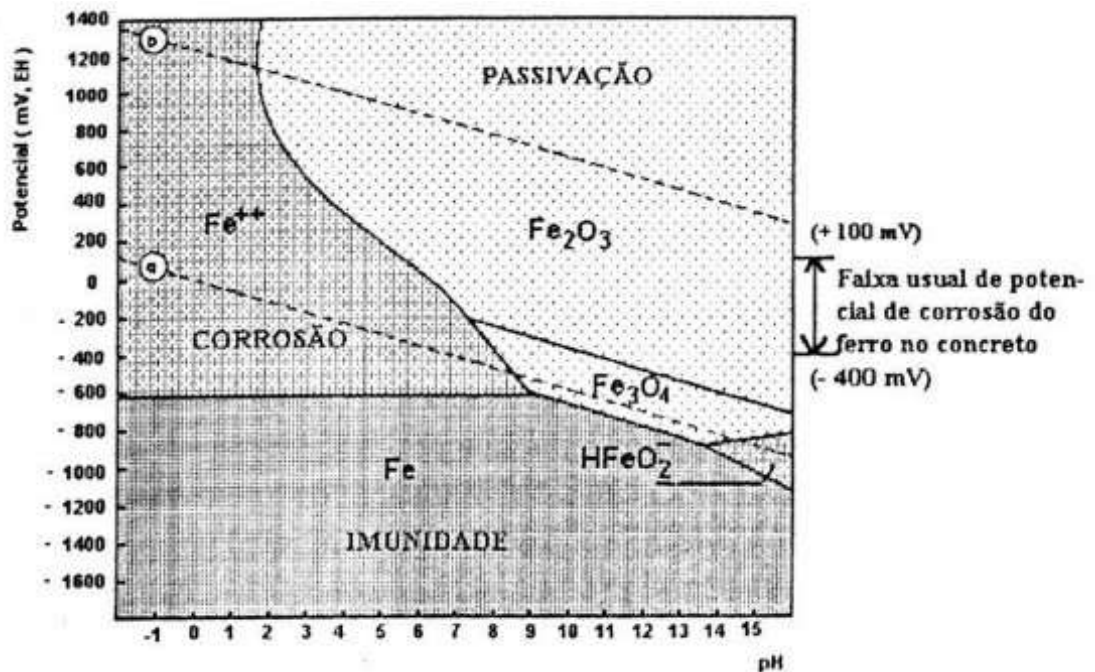
4.5.1 Formas de despassivação das armaduras no concreto

A proteção mecânica (cobrimento) do aço é obrigatória, a fim de prolongar a vida útil da estrutura. A NBR 6.118 (ABNT, 2014) recomenda cobertura entre 20 a 55 mm, conforme a classe de agressividade do ambiente em que a estrutura está exposta. Esta barreira física, varia conforme a espessura do cobrimento e a estrutura dos poros e dificulta a entrada de agentes agressivos (NEVILLE, 2015).

Além da barreira física o aço é protegido devido à alcalinidade da água de poro, uma solução com pH entre 12 e 14, que forma uma película fina de óxidos insolúveis que adere sobre o aço, mantendo-o passivado.

Para melhor visualizar o comportamento da passivação do aço, devido à alta alcalinidade do concreto, convém verificar o clássico Diagrama de Pourbaix (1966) que relaciona potencial e o pH do ferro a 25 °C em água. É uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico.

A Figura 3 apresenta o Diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1966) para o sistema ferro e água a 25 °C, é possível verificar que com os valores de pH normalmente encontrado nas águas de poro que simulam o interior do concreto, ($11 < \text{pH} > 14$) e para potenciais típicos do vergalhão imerso no concreto, o ferro encontra-se no estado passivo.



Fonte: Helene (1993); Pourbaix (1966).

Figura 3 - Diagrama de Pourbaix para o sistema de Fe – H₂O a 25 °C.

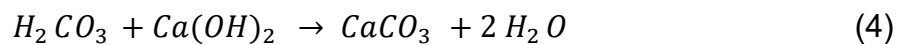
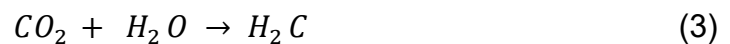
Page e Winterberg (1975) verificaram que a proteção é fornecida também devido a uma camada rica em Ca(OH)₂ que adere ao aço, dificultando a reação catódica. Já Montemor et al (2002) foi além, explicando que o filme passivo do aço é composto de diferentes regiões: uma camada rica em Ca(OH)₂, no lado do concreto, que fornece apenas proteção limitada e uma camada interna de óxido de ferro do lado do aço.

A fim de obter-se uma compreensão abrangente dos mecanismos de crescimento, estrutura e composição da camada passiva (óxidos) do aço embutido no concreto, recentes pesquisas identificaram filmes menores que 15 nm de espessura, formados principalmente de óxidos de megamita, lepidocita e produtos como: FeOOH, Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Estes compostos foram identificados por meio de análises de difração de raios X nas barras de aço (ALHOZAIMY; HUSSAIN; AL-NEGHEIMISH, 2016).

4.5.2 Carbonatação no interior do concreto

Uma das formas de quebrar a camada formada pelos óxidos no aço é a diminuição da alcalinidade do interior do concreto. A carbonatação é o resultado da

interação do gás CO₂ da atmosfera com os componentes alcalinos do concreto. Como muitos outros gases, o dióxido de carbono dissolvido na água forma componentes ácidos. Logo para a carbonatação é necessário um ambiente aquoso ou úmido. Diferentemente da maioria dos outros ácidos, o ácido carbônico não ataca a pasta de cimento, mas “apenas” neutraliza os álcalis na água dos poros, formando principalmente carbonato de cálcio, conforme equações abaixo:



O CaCO₃ permanece depositado na água de poro. Com a carbonatação em curso, os carbonatos reagem com CO₂ e H₂O, para hidrogenocarbonato solúvel (HCO₃) reduzindo ainda mais o pH, acelerando o processo de carbonatação, conforme a Equação (5).



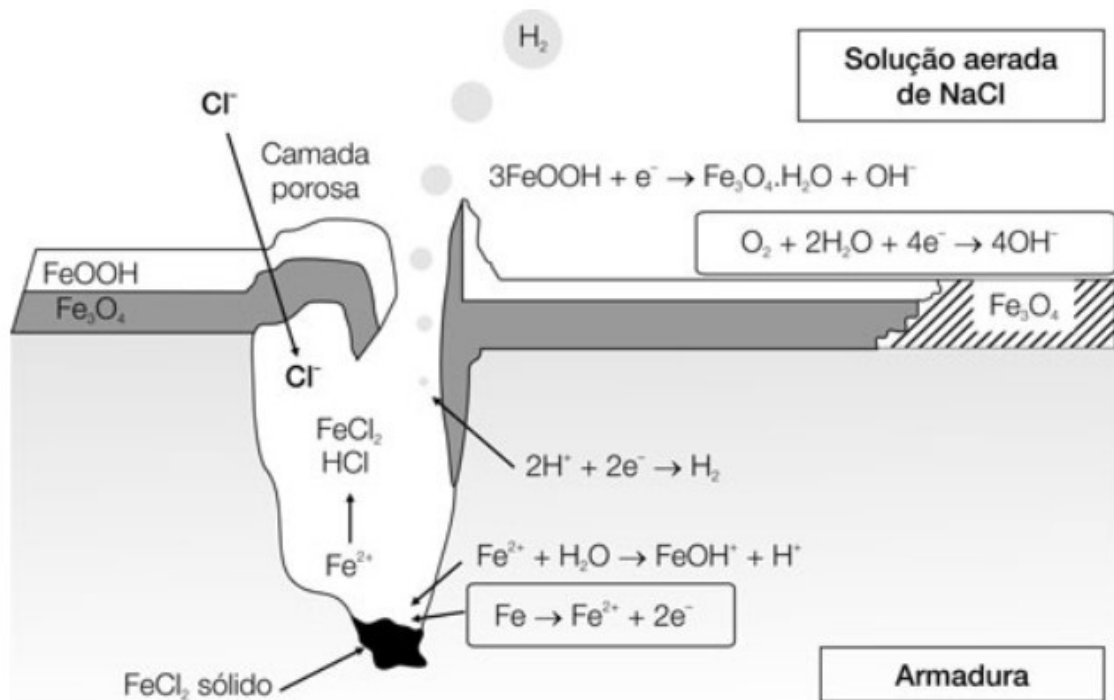
As patologias por carbonatação da água de poro ocorrem mais rapidamente quando o revestimento do aço é reduzido. Entretanto pode ocorrer, mesmo quando a profundidade da camada de concreto sobre o aço for maior, se a estrutura de poros for muito aberta, pois os poros quando bem conectados entre si, permitem a entrada rápida de CO₂. Também pode ocorrer quando há reservas alcalinas, alto teor da relação a/c, má cura do concreto e conforme o tipo de cimento (BROOMFIELD, 2007; CATUSSO et al., 2016).

Segundo Böhni (2005), o pH final na água de poro, que é alcançado após uma carbonatação completa, depende, portanto, principalmente dos seguintes parâmetros: teor alcalino, grau de hidratação, teor de umidade do concreto; pressão parcial de CO₂ e temperatura.

4.5.3 Penetração de íons cloreto no interior do concreto

Outra forma de despassivação no aço é a introdução de íons cloretos no interior do concreto, ocasionando corrosão por pites. Esses íons são advindos da contaminação da água e/ou agregados; uso de aceleradores de pega, como exemplo o CaCl_2 , e o contato com ambientes salinos, marítimos, substâncias químicas e sal de degelo.

O mecanismo de despassivação para ataque de cloreto é um pouco diferente. O íon cloreto ataca a camada de óxidos e atua como catalisador da corrosão quando existe concentração suficiente na superfície do vergalhão para quebrar a camada passiva. Os íons cloreto não são consumidos de forma permanente no processo, subsistindo de forma livre para reagirem novamente e acelerar a corrosão (BROOMFIELD, 2007). A Figura 4 reproduz a despassivação do aço devido à penetração de íons cloreto.



Fonte: Ribeiro et al. (2013).

Figura 4 - Representação esquemática da despassivação do aço devido aos íons de cloreto.

Além da despassivação da armadura, o íon cloreto reduz a solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aumenta o teor de umidade devido às propriedades higroscópicas de sais

presentes no concreto (NaCl e CaCl_2) e aumenta a condutividade elétrica do concreto (BÖHNI, 2005; GONZÁLEZ et al., 1996; RIBEIRO et al., 2013).

As três formas mais comuns de quebra da camada passiva (óxidos) devido ao ataque de íons cloretos são: i) adsorção dos íons cloretos, simultaneamente com o deslocamento de O_2 da camada passiva, iniciando a destruição do filme; ii) químico e mecânico, os íons cloreto diminuem a tensão entre as camadas superficiais que resulta na formação de buracos e falhas, quando as forças entre os íons adsorvidos são maiores, o que acaba enfraquecendo a camada passiva; iii) migração e penetração, que envolve a migração iônica devido a um processo de troca de cátions e ânions na superfície do metal (MONTEMOR et al., 2003).

Obviamente nem todos os cloretos no concreto são móveis e, portanto, disponíveis para iniciar ou acelerar a corrosão. Existe uma quantidade limite de cloreto para início da corrosão que é dado em termos de razão entre cloreto e hidroxila e também o percentual da quantidade de cloretos em relação à massa de cimento, classificando o risco de corrosão na estrutura (BÖHNI, 2005).

Segundo Page, Short e El Tarras (1981), se o percentual de cloretos em relação a massa de cimento for menor que 0,2 % tem-se baixo risco de corrosão, porém se essa relação for maior que 1 % esse risco torna-se elevado. Esses limites são aproximações devido às variáveis que interferem nesse percentual, como: a química e o pH da solução no interior do concreto, a relação a/c, a composição do concreto que varia conforme a composição dos agregados, cimento, aditivos, a capilaridade, a estrutura de poros, o tempo e a forma de cura.

Uma pequena alteração de pH representa uma mudança maciça na concentração dos íons hidroxilas (OH^-); os cloretos tanto podem ser ligados quimicamente por aluminatos existentes no concreto, quanto ligados fisicamente devido à absorção nas paredes dos poros. Isso os remove (temporária ou permanentemente) da reação de corrosão; no concreto seco a corrosão pode não ocorrer mesmo em altas concentrações de cloretos, conforme visto anteriormente a reação de corrosão precisa de água; no concreto selado ou impregnado de polímero, a corrosão não ocorre devido à falta de oxigênio e/ou umidade para continuar a reação de corrosão (BROOMFIELD, 2007).

A medida preventiva tanto para evitar a carbonatação quanto para evitar a penetração de íons cloreto no concreto é a de dificultar o ingresso de agentes agressivos no interior do concreto, enfim executar um concreto de boa qualidade desde a etapa inicial – o projeto.

4.6 INIBIDORES DE CORROSÃO

Segundo a ISO 8.044 (ISO, 1999), a definição de inibidor é “uma substância química que diminui a taxa de corrosão quando presente no sistema de corrosão em concentração adequada, sem alterar significativamente as características do sistema”.

Existem duas formas de utilizar o inibidor no concreto: uma delas é adicioná-lo junto com o concreto fresco durante sua produção; já a outra é aplicá-lo na superfície das estruturas de concreto já existentes (BROOMFIELD, 2007).

A utilização de inibidores de corrosão acrescentado em pequenas quantidades ao concreto fresco, durante a sua execução, é um método de fácil aplicação, mas limitado pela elevada alcalinidade da dissolução aquosa (DOMÍNGUEZ, 2016).

Os inibidores podem incluir elementos que atuam inibindo a corrosão pelos seguintes mecanismos: formação de camadas de barreiras; oxidação por passivação da superfície e/ou alteração do ambiente que está em contato com o metal (RIXON; MAILVAGANAM, 1999).

Um inibidor eficaz deve atender aos seguintes requisitos: as moléculas devem possuir fortes propriedades receptoras, doadoras de elétrons ou ambas; a solubilidade deve ser tal, que a saturação da superfície do metal ocorra sem que o material seja lixiviado; induzir a polarização em valores de corrente relativamente baixos; ser compatível com o sistema sem alterar as características físicas ou microestruturais iniciais do concreto e ser eficaz no pH e temperatura do ambiente em que é utilizado (NMAI; KRAUSS, 1994).

Os inibidores de corrosão são classificados de diferentes maneiras, conforme seu mecanismo de atuação: inibidores anódicos, catódicos e/ou mistos; conforme sua composição química: orgânicos ou inorgânicos (GENTIL, 2011; VILORIA; VERA, 1994).

4.6.1 Inibidores anódicos

Estes inibidores alteram o potencial de corrosão para a zona de passivação, criando uma camada insolúvel e aderente de filme protetora no aço, reduzindo a taxa de corrosão, geralmente funcionam reagindo com o produto inicial de corrosão.

Os inibidores anódicos mais comuns são nitritos, cromatos, silicatos, fosfatos e nitratos, só são efetivos com uma concentração mais alta, geralmente a concentração é proporcional a quantidade de cloretos presente no ambiente. Alguns inibidores anódicos, como exemplo o nitrito, caso estejam abaixo da concentração ótima, aceleram a corrosão e causam pites (SONG; SARASWATHY, 2007).

4.6.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos agem na reação de redução do oxigênio na superfície do metal, reduzindo o potencial de corrosão, conseqüentemente reduzindo a taxa de corrosão, atuam aumentando o pH do meio, reduzindo o transporte de oxigênio e conseqüentemente a dissolução do ferro, através da camada de proteção. Os inibidores catódicos mais comuns, são os hidróxidos de sódio e carbonato de sódio, são menos eficazes que os anódicos, pois os produtos das reações não aderem à superfície do metal, porém são mais seguros que os anódicos (MENNUCCI, 2006).

4.6.3 Inibidores orgânicos

Compostos orgânicos que contêm átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre, podem atuar como inibidores de corrosão, a partir do processo de adsorção. As ligações nas moléculas orgânicas adsorvem na superfície do metal, criando uma película protetora que dificulta as reações de oxidação e/ou redução na superfície. A eficiência dos inibidores orgânicos está relacionada diretamente com suas propriedades de adsorção, que dependem da superfície do metal e da estrutura química dos inibidores. A adsorção depende de algumas propriedades físico-químicas das moléculas relacionadas aos seus grupos funcionais, aos possíveis efeitos estéricos e a densidade eletrônica do doador de átomos (ABDULRAHMAN; MOHAMMAD; HUSSAIN, 2011).

Além de suas propriedades de adsorção, a eficiência dos inibidores orgânicos depende do tamanho da cadeia carbônica, de suas ramificações e dos seus tipos de substituintes. Conforme aumenta o grau de cobertura da superfície do metal, devido ao inibidor adsorvido, a interação entre as moléculas do inibidor pode ser alterada, tanto com valores positivos, como negativos, mostrando aumento ou diminuição da camada protetiva respectivamente (AKSÜT; ÖNAL, 1997). Quanto maior a cadeia carbônica, mais eficiente é o inibidor (GUEDES, 2004; *apud* MENNUCCI, 2006).

Os grupos hidrofóbicos, contendo N, S e OH são mais efetivos e comportam-se como inibidores mistos, pois agem tanto nas áreas catódicas e anódicas da superfície, reduzindo a taxa de corrosão. Aminas, aminoálcool, sulfuretos, benzoato de sódio, também são utilizados como inibidores de corrosão, devido à sua alta solubilidade em água e a insignificante influência sobre as propriedades físicas do concreto (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008).

4.6.4 Formas de atuação dos inibidores

Abdulrahman, Mohammad e Hussain (2011) indicam que a ação dos inibidores pode ser influenciada devido aos variados efeitos:

1) O efeito receptor/doador de elétrons: a partir do momento que o doador de elétrons doa os elétrons, o processo de adsorção na superfície do metal acontece devido à carga negativa do grupo carboxílico e do oxigênio;

2) O efeito eletrostático: onde as moléculas adsorvidas de carga negativa, ou um elétron solitário, desenvolvem uma ação repulsiva sobre os íons cloreto, evitando que o cloreto entre em contato com a camada passiva da superfície de metal;

3) O efeito estérico; que impede ou retarda a chegada de cloretos na superfície metálica devido a uma espécie de barreira formada pela cadeia alquílica ou por volumosos grupos substituintes e;

4) O efeito de interação lateral: onde é possível verificar o efeito de repulsão entre as moléculas adsorvidas, devido à presença de um grupo altamente polar.

Nas soluções de água de poro (soluções alcalinas) com inibidor orgânico, a partir de potenciais negativos, o potencial do aço aumenta até atingir uma estabilidade, provavelmente devido a uma reação catódica, que desenvolve o filme de

óxido, alterando o potencial na direção positiva (ABD EL HALEEM; ABD EL WANEES; BAHGAT, 2014).

4.7 BENZOTRIAZOL

O benzotriazol ($C_6H_5N_3$) é um composto heterocíclico, aromático, incolor e polar, amplamente utilizado em atividades industriais e domésticas como inibidor de corrosão em diversos metais (YAO et al., 2003). A molécula do benzotriazol (BTA) contém um anel de 5 membros com três átomos de nitrogênio ligados diretamente a outro átomo como substituintes em um anel de benzeno. A sua eficiência depende da concentração e é atribuída devido à formação de complexos insolúveis que protegem a superfície do metal (ABD EL HALEEM; ABD EL WANEES; BAHGAT, 2014). A Figura 5 apresenta a estrutura molecular do BTA.

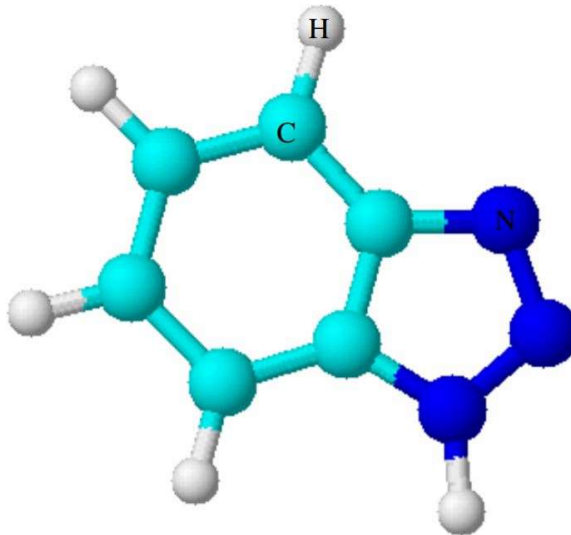


Figura 5 – Estrutura molecular do benzotriazol, $C_6H_5N_3$ (BTA).

O BTA foi detectado em ambientes receptores com concentrações de dezenas de $ng L^{-1}$ a $\mu g L^{-1}$ e como é utilizado em larga escala, pode se tornar um contaminante ambiental. Além de poder apresentar efeitos letais em peixes e apresentar carcinogenicidade em teste in vitro após crônica exposição (SHI et al., 2019).

Segundo Walker (1980) existem três formas para a estrutura do benzotriazol, a forma neutra (BTA) em meios neutros e ligeiramente ácidos, a forma catiônica (BTA^{2+}) presente em meios ácidos e a forma aniônica (BTA^-) em soluções alcalinas.

O benzotriazol funciona como inibidor devido à operação de transferência de massa, na qual as moléculas da fase fluida interagem espontaneamente, perante a ação de forças atrativas na superfície do metal (CHADWICK; HASHEMI, 1978; GERENGI; SLEPSKI; BEREKET, 2013). A formação de um filme com BTA depende do potencial do eletrodo, do pH e de sua concentração na solução.

Mennucci et al. (2009) caracterizaram a camada formada na superfície do aço CA-50 imerso em solução de água de poro (meio básico), benzotriazol e cloretos por meio de espectroscopia de infravermelho e Raman. Os picos identificados sugeriram a presença de um filme complexo (Fe_nBTA_m). Como o pH da solução utilizada é alcalino, e também não se obteve o pico no espectro de Raman, típico da ligação N-H, verificou-se que o benzotriazol encontrado foi o (BTA^-), isto é, deprotonado, concluindo que o filme formado na superfície do aço é derivado de um complexo formado entre os produtos de corrosão, o BTA e os cloretos.

4.8 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS EMPREGADAS NA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO NA ARMADURA DO CONCRETO

Existem diferentes métodos eletroquímicos utilizados para medir a corrosão em vergalhões, Andrade e Alonso (1996) classificaram os métodos da seguinte maneira: i) métodos de medição: curvas de polarização potenciodinâmica, resistência à polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica; ii) métodos não estacionários: galvanostáticos, pulsos e ruídos eletroquímicos, e iii) métodos complementares, como potencial de circuito aberto, medidas de resistividade e correntes galvânicas.

Estes métodos são utilizados para: i) identificar as zonas que já iniciaram o processo de corrosão, assim como as zonas que podem sofrer corrosão; ii) prever a taxa de corrosão; iii) prever a vida residual da estrutura, e mais importante, iv) monitorar a eficiência dos sistemas de prevenção e reparos.

4.8.1 Potencial de circuito aberto (E_{CA})

Um metal em contato com um eletrólito desenvolve um potencial elétrico, que depende do tipo do metal e do eletrólito, além de outras variáveis. É possível monitorar este potencial, alterando a voltagem entre um eletrodo de referência e o metal, este monitoramento dá-se o nome de Potencial de Circuito Aberto (E_{CA}) (WOLYNEC, 2003).

Alguns processos, como o de transferência de carga, adsorção de moléculas, difusão de componentes do metal para solução que podem ocorrer na interface do sistema metal/eletrólito, influenciam o resultado do E_{CA} obtido. Como não há nenhuma perturbação de potencial ou corrente externa, durante o monitoramento de E_{CA} , é possível relacionar a variação de potencial do metal/eletrólito em relação ao tempo, como exemplo, desde sua imersão até certo intervalo de tempo, podendo indicar os processos que ocorrem principalmente na superfície do metal (SILVA, 2013).

No concreto armado, o aço embutido no concreto é o metal do sistema eletrolítico e o concreto (meio básico) seria o eletrólito. A influência do pH do meio, quantidade de íons cloretos e de oxigênio existente no concreto, espessura de revestimento, a superfície do eletrodo, temperatura, teor de umidade e geometria têm uma influência considerável no processo corrosivo (BÖHNI, 2005). Em uma barra de aço pode existir tanto áreas passivas como corroídas, ocasionando diferentes potenciais, conforme localização da medida, mostrando assim uma grande dificuldade da técnica, que mede apenas uma área.

Devido à simplicidade e técnica não destrutiva, a medição do E_{CA} é o método frequentemente utilizado no campo e pode ser uma boa ferramenta de investigação inicial, no entanto fornece apenas dados qualitativos, uma vez que a velocidade ou intensidade da corrosão não pode ser determinada com base nos resultados obtidos.

Acompanhando a variação de E_{CA} em função do tempo é possível identificar algumas fases do processo de corrosão e passivação. Uma queda acentuada no potencial, geralmente descreve a dissolução da película de óxido na superfície. Já o aumento do potencial com o tempo, mostra que uma película de óxido na superfície está em processo de formação por precipitação (WOLYNEC, 2003).

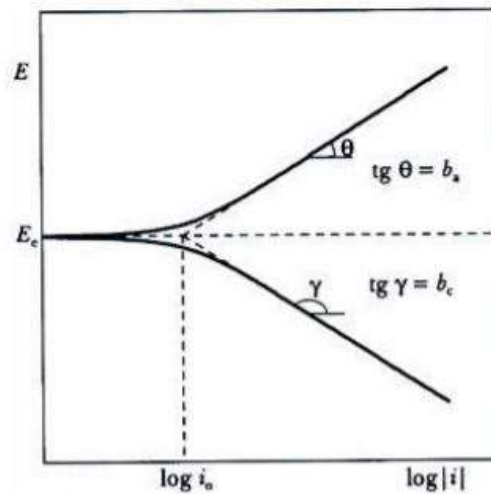
Sun et al. (2017) monitoraram o E_{CA} do aço imerso em soluções de água de poro com diferentes pH e após a análise comparativa, concluíram que uma maior alcalinidade da solução resulta em menor tempo de passivação e maior E_{CA} na superfície do metal, entretanto quando o pH da solução é menor que 11,5, torna-se mais difícil a formação da camada passivadora sobre o aço, como esperado pelo diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1966).

4.8.2 Polarização potenciodinâmica

Quando um metal é imerso num meio corrosivo, as reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente. Normalmente os metais oxidam e os meios reduzem, as espécies funcionam tanto como ânodo e cátodo e tanto correntes catódicas quanto correntes anódicas surgem na superfície do metal.

No método de polarização potenciodinâmica a mudança de potencial do eletrodo de trabalho é alterada continuamente e registra-se a variação da corrente, que também varia de forma contínua (WOLYNEC, 2003). No potencial de equilíbrio a densidade de corrente (I_{corr}) ou também conhecida por velocidade de corrente é zero, pois a taxa de redução é exatamente igual à taxa de oxidação. Aplicando potenciais maiores que o potencial de equilíbrio, as curvas são anódicas com densidades de correntes com valores relativos positivos e aplicando potenciais menores que o potencial de equilíbrio geram curvas catódicas com densidade de corrente com valores negativos.

Esta técnica possui algumas limitações, sendo a principal delas, ser uma técnica destrutiva, restringindo seu uso. Dos ensaios de polarização potenciodinâmica obtém-se as curvas de polarização, representação gráfica de potencial *versus* densidade da corrente. A partir desses dados é possível obter informações importantes como coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, mecanismos e taxas de corrosão, passividade e susceptibilidade à formação de pites dos materiais em diversos ambientes (WOLYNEC, 2003). A Figura 6 mostra um exemplo da curva de polarização potenciodinâmica e extrapolações pelo método de Tafel.



Fonte: Wolyneec (2003).

Figura 6 – Gráfico do potencial (E) em função de $\log (i)$, determinação da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e do potencial de corrosão (E_{corr}) com a utilização do método de extrapolações de Tafel.

A partir dos dados das curvas de polarização, a I_{corr} é o ponto de equilíbrio das reações químicas de oxidação e redução, significa que neste ponto a reação química pode continuar sem interferência externa, sendo assim a densidade de corrosão do metal de teste. Quanto maior o valor de I_{corr} , menor será a resistência à corrosão do material e vice-versa (WOLYNEEC, 2003).

Na Tabela 5 observa-se a classificação, segundo Clear (1989) da probabilidade de ocorrer corrosão na superfície do metal relacionada com valores da densidade de corrosão (I_{corr}).

Tabela 5 - Classificação quanto à taxa de corrosão (I_{corr}) e a probabilidade de ocorrer corrosão na superfície do metal segundo Clear (1989).

Probabilidade de corrosão	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Sem corrosão	< 0,2
Possível corrosão em 10 a 15 anos	0,2 a 1
Possível corrosão em 2 a 10 anos	1 a 10
Possível corrosão em menos de 2 anos	> 10

Fonte: Clear (1989).

Almeida et al. (2019) moldaram amostras de concreto substituindo o agregado miúdo por CBC beneficiadas (moídas e queima regular) em 30 e 50 % e após 182 dias e 22 ciclos de secagem e molhagem para acelerar a penetração de cloretos, realizaram curvas de polarização potenciodinâmicas. Os resultados mostraram as semelhanças entre as referências e as amostras com 30 % de CBC tinham a mesma ordem de densidade da corrente de corrosão, na faixa de $0,5 - 1 \mu\text{A cm}^{-2}$. As taxas de corrosão foram classificadas como possíveis corrosão entre 10 a 15 anos (Tabela 5) e os autores concluíram que a incorporação de CBC beneficiadas levam a uma menor probabilidade de corrosão, devido ao atraso na despassivação do aço, efeito esse, relacionado ao aumento da alcalinidade do concreto e a diminuição da conectividade dos poros promovida pelas CBC.

4.8.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A EIE é uma técnica que consiste na aplicação de perturbação contínua de pequena amplitude, ou em potencial ou em corrente. O mais comum é aplicação da perturbação em potencial (E) medindo-se a resposta do sistema na variação da corrente (i).

A relação temporal entre o potencial e corrente corresponde à impedância do sistema, pois a impedância (Z) pode ser definida como uma relação entre E (potencial) e i (corrente), seguindo a Equação (6).

$$E(t) = Z i(t) \quad (6)$$

No sistema de aço/concreto a EIE possibilita obter informações sobre vários parâmetros, como a presença de filmes de superfície, características do concreto, corrosão interfacial e fenômenos de transferência de massa. As principais vantagens desta técnica são: i) permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo; ii) determinação da resistência de polarização e a capacitância de dupla camada na mesma medida; iii) não é uma técnica destrutiva, nem perturbativa, uma vez que os sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado; iv) técnica precisa, reprodutiva e

apropriada em ambientes de alta resistividade como o concreto; v) fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão e; vi) caracteriza o estado da armadura e a morfologia da corrosão (RIBEIRO; ABRANTES, 2016).

Os resultados são representados por meio do gráfico de Nyquist e Bode. O gráfico de Nyquist é a impedância imaginária em função da parte real da impedância. Os dados de EIE geram configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante em uma larga escala de frequência. No concreto a armadura é geralmente passiva, o que dificulta a verificação dos dados de EIE, visto que no estado passivo, a transferência de cargas é muito pequena e os semicírculos ou arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist, de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos (BROOMFIELD, 2007).

Os diagramas de Bode são a representação de $\log |Z|$ versus $\log (f)$ e $-\Phi$ (ângulo de fase) versus $\log (f)$, sendo possível determinar a resistência à polarização - $R_{(p)}$, a resistência da solução - R_s e a capacitância da dupla camada elétrica - C_{dc} (GENTIL, 2011).

Com os dados experimentais obtidos por EIE podemos ajustar e caracterizar o sistema em estudo como um circuito elétrico, com a utilização dos circuitos elétricos equivalentes (CEE) onde elementos como indutores, resistores, capacitores, representam diferentes fenômenos eletroquímicos e pressupõe que o circuito pode representar o comportamento do aço incorporado no concreto (RIBEIRO; ABRANTES, 2016).

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

5 MATERIAIS E MÉTODOS – PARTE I

De acordo com os objetivos especificados e com a revisão bibliográfica, apresenta-se nesse capítulo o programa experimental da primeira parte dessa pesquisa, que foi subdividido em duas etapas: i) caracterização dos materiais e ii) caracterização eletroquímica.

A Tabela 6 apresenta o resumo das análises experimentais contempladas para a caracterização dos materiais utilizados.

Tabela 6 - Resumo dos ensaios e metodologia utilizada – Primeira Parte

Material	Ensaio	Metodologia/ Equipamentos / Detalhes
Agregado miúdo	Granulometria, Módulo de Finura e Dimensão Máxima Característica	NM 248 (ABNT, 2003) / 2 ensaios consecutivos
Agregado graúdo	Granulometria, Módulo de Finura e Dimensão Máxima Característica	NM 248 (ABNT, 2003) / 2 ensaios consecutivos
Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar	Massa específica Análise química Microscopia Eletrônica de Varredura Teor vítreo	NBR 16.605 (ABNT, 2017) / Média de 2 ensaios consecutivos Caracterização da dispersão dos átomos / EDS / 1 análise Análise da morfologia / MEV / 1 análise Composição mineralógica e estrutura cristalina / Difrátômetro de raios X / 1 análise
Aço CA-50	Ensaio metalográfico	NBR 15.454 (ABNT, 2007) / Microscópio óptico / 1 análise
Pastas cimentícias	Absorção de água Resistência à compressão	NBR 9.778 (ABNT, 2005a) / Média de 4 amostras para cada traço (REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC); idade: 28 dias NBR 5.739 (ABNT, 2018) / Média de 4 amostras para cada traço (REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC); idade: 7, 28 e 63 dias.

	Extração da água de poro	Extração por pressão (BARNEYBACK; DIAMOND, 1981) / 1 amostra para cada traço (REF-PC; 10CBC-PC, 20CBC-PC); idade: 1 dia
Concreto	Absorção de água	NBR 9.778 (ABNT, 2005a) / 1 amostra para cada traço (REF-CON, 10CBC-CON e 20CBC-CON); idade: 28 dias
	Resistência à compressão	NBR 5.739 (ABNT, 2018) / Média de 4 amostras para cada traço (REF-CON, 10CBC-CON e 20CBC-CON); idade: 28 dias
Água de poro	Análise química (soluções extraídas das pastas cimentícias, REF, 10CBC e 20CB).	K ⁺ e Na ⁺ / Espectroscopia de emissão atômica de chama SO ₄ ²⁻ / Cromatografia Iônica pH / Peagâmetro OH ⁻ / pOH = 14 - pH, sendo pH = log [H ⁺] e pOH = log [OH ⁻].

Após as análises de caracterização física e química da CBC, ensaios nos corpos de prova de pastas cimentícias e concretos e análise química da água de poro extraída, iniciou-se a segunda etapa: a caracterização eletroquímica.

A preparação de soluções sintéticas similares as águas de poro extraídas, que simulam o ambiente alcalino do interior das diferentes pastas cimentícias, para serem utilizadas como eletrólitos nas técnicas eletroquímicas a fim de verificar as possíveis diferenças na corrosão do aço CA-50.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Cimento

O cimento CPV ARI (Cimento Portland Tipo V – Alta Resistência Inicial) foi escolhido por conter menor teor de adições ativas entre os produtos disponíveis no mercado nacional. O cimento CPV ARI utilizado atende a NBR 5.733 (ABNT, 1991). Apesar da produção do cimento poder conter algumas variações entre lotes (GIRARDI, 2014), optou-se por utilizar a massa específica fornecida pelo fabricante de 3,12 g cm⁻³.

5.1.2 Agregados

O agregado miúdo utilizado foi a areia fina e o agregado graúdo foi do tipo pedra britada de rocha basalto de tamanho 0, ambos foram comprados em Dourados/MS, portanto advindos da região. Fez-se a caracterização granulométrica seguindo a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

5.1.3 Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar (CBC)

As CBC foram coletadas na usina Monte Verde localizada no município de Ponta Porã/MS, no mês de agosto de 2017, diretamente da esteira da caldeira. As cinzas foram colocadas na estufa a 100 °C durante 24h para secagem (Figura 7A) e após foram peneiradas manualmente com peneira de malha quadrada de 0,15mm (#200) (Figura 7B).

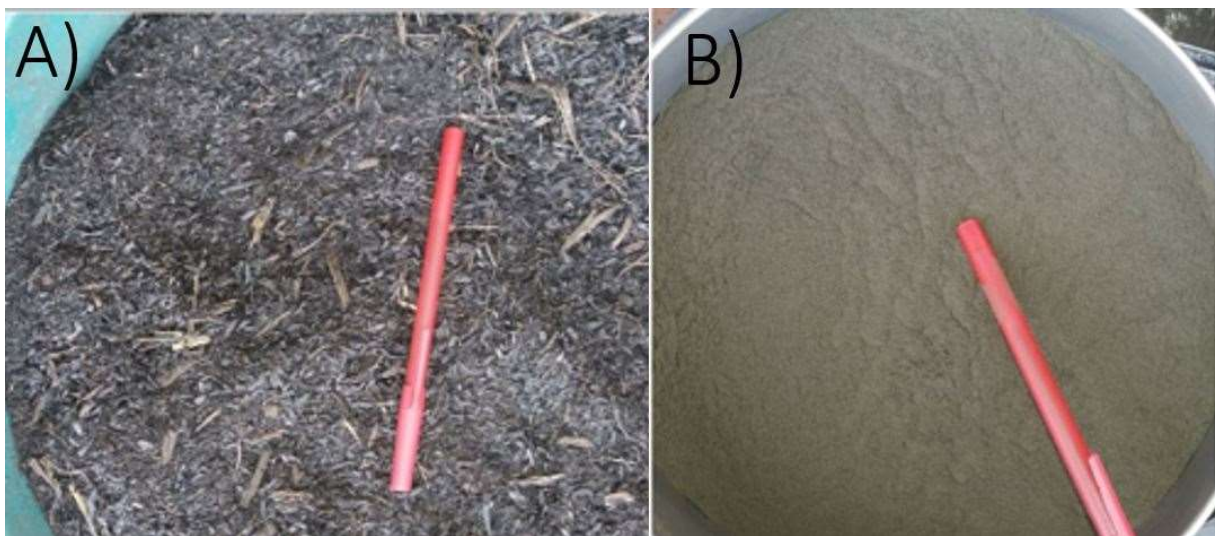


Figura 7 – Imagens das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar: A) após 24 h em estufa a 100 °C e B) peneiradas manualmente com peneira de malha quadrada 0,15 mm (#200).

Mediu-se a massa específica das cinzas peneiradas (Figura 7B) conforme procedimento da NBR 16.605 (ABNT, 2017), utilizando como reagente o querosene livre de água e 30 g de CBC peneiradas e secas (#200). O valor encontrado foi de 2,47 g cm⁻³.

A morfologia das partículas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizou-se um microscópio Zeiss Supra 35VP com canhão de

emissão de elétrons por efeito de campo (FEG-SEM), trabalhando a 3 a 10 keV e spot 3. A amostra sólida foi dispersa em água com auxílio de um banho ultrassônico por 3 min. A dispersão foi gotejada em substrato de alumínio e por último, as amostras foram secadas em estufa a 40 °C por 12 h, este procedimento permitiu que as amostras estivessem livres de umidade. As amostras depois de secas foram afixadas no *stub* (suporte metálico) com fita carbono e em uma das extremidades foi aplicado tinta prata para fazer o contato elétrico entre o substrato e *stub*, esse procedimento auxilia na condução dos elétrons que chegam até a superfície do material, contribuindo para uma imagem sem interferência e de melhor qualidade e resolução.

Foram realizadas análises de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS ou EDX) trabalhando em 25 keV. Este acessório foi essencial no estudo de caracterização da dispersão dos átomos de carbono, ferro, cálcio, magnésio, alumínio, silício na amostra de cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Quando o feixe de elétrons incide sobre o material, os elétrons das camadas internas dos átomos são removidos. Os átomos dos níveis logo acima ocupam a posição do elétron removido, nesse processo o elétron libera a energia quantizada referente as diferenças entre os níveis de energia da camada (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a emissão desse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e identificar a composição química (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A identificação da composição mineralógica e estrutura cristalina das CBC *in natura* foi analisada por meio da técnica de difração de raios X utilizando um difratômetro Rigaku, modelo DMax 2500PC, com radiação de CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de 0,2 ° min⁻¹, em 2 θ e acumulação para leitura a cada 0,02 segundos, operando na faixa de 2 θ de 10 a 100 graus. Os difratogramas obtidos foram analisados a partir dos padrões de difração encontrados nas fichas cristalográficas e as fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com aqueles das fichas padrão JCPDS-ICDD.

5.1.4 Aço

O vergalhão utilizado foi precedente de uma barra de aço nervurada para construção civil CA-50 de 25 mm de diâmetro nominal (\emptyset). A barra de aço foi particionada em pedaços de aproximadamente 1 cm de altura. As peças foram tratadas em politriz com lixas d'água de carbetto de silício (granadas #320, #400, #600 e #1200).

Para o ensaio metalográfico, o vergalhão de \emptyset 25 mm foi cortado com 1 cm de altura e sua superfície foi preparada conforme NBR 13.284 (ABNT, 1995) e logo após a limpeza da peça com álcool etílico 46°, a mesma foi exposta por um período de 10 segundos à solução de Nital 3% (solução de HNO_3 e álcool etílico 46°).

A análise da metalografia, conforme terminologia da NBR 15.454 (ABNT, 2007) foi realizada com auxílio de imagens de Microscopia Óptica (MO), que foram adquiridas após o ataque químico utilizando um microscópio óptico Pantec controlado por um sistema de captura de imagens em um computador.

5.1.5 Pastas cimentícias

5.1.5.1 Traços

Foram preparados 4 corpos de prova (cp) de pastas de cimento de cada amostra, da seguinte forma: (REF-PC) com 100% CPV; (10CBC-PC) com 90% CPV e 10% CBC e (20CBC-PC) com 80% CPV e 20% CBC, com relação água/cimento (a/c) estipulada em 0,5. As amostras foram produzidas em argamassadeiras industriais de 2 kg e moldadas em corpos cilíndricos de 4 cm de diâmetro por 8 cm de altura, para a extração da água de poro.

Calculou-se o volume necessário para a moldagem dos corpos de prova para a realização de todos os ensaios de (REF-PC) e utilizando a equação de volume, calculou-se a massa de cimento (1200 g). Conhecendo a densidade específica do cimento ($3,12 \text{ g cm}^{-3}$) e das CBC ($2,47 \text{ g cm}^{-3}$), foi possível calcular a massa na confecção dos cps de pastas cimentícias com 10 % de CBC conforme equação (7):

$$V_{total} = \frac{0,9 m}{3,12} + \frac{0,1 m}{2,47} \quad (7)$$

O mesmo cálculo foi realizado para os cps com 20% de CBC, conforme a equação (8):

$$V_{total} = \frac{0,8 m}{3,12} + \frac{0,2 m}{2,47} \quad (8)$$

5.1.5.2 Ensaio nos corpos de prova de pastas cimentícias

Após a moldagem das amostras, elas foram deixadas na câmara úmida para cura, acima de 95% de umidade e 23 ± 2 °C, por 24 h, depois foram desmoldadas e devidamente identificadas para a extração da água de poro.

Foram preparados mais 4 cps de cada traço da pasta cimentícia a fim de verificar a absorção de água a partir da NBR 9.778 (ABNT, 2005a). Os ensaios foram realizados após 28 dias de cura em câmara úmida.

A fim de verificar a influência das CBC *in natura* na resistência à compressão, foram preparados 12 cps de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura de cada traço das pastas cimentícias, para ensaio a partir da NBR 5.739 (ABNT, 2018) em Máquina Universal de Ensaio – Série WDW, sendo apresentado a média dos resultados. Os corpos de prova foram desmoldados após 24h e permaneceram em câmara úmida até o dia do ensaio de ruptura à compressão, que foram realizados nos cps com idade de 7, 28 e 63 dias.

5.1.6 Água de poro

5.1.6.1 Extração da água de poro

A Figura 8 mostra a imagem do dispositivo acoplado a prensa hidráulica, utilizado neste experimento. A tensão de ensaio da prensa hidráulica foi limitada a 250 MPa, com velocidade de carga em 3,5 MPa/s.

A extração da água de poro das pastas cimentícias foi realizada pelo método de extração por pressão (BARNEYBACK; DIAMOND, 1981) e imediatamente após a extração das soluções, as águas de poro foram armazenadas e vedadas a fim de evitar a carbonatação das amostras e mantidas em temperatura ambiente



Figura 8 - Dispositivo acoplado na prensa hidráulica para extração da água de poro dos corpos de prova de pastas cimentícias.

5.1.6.2 Análise da água de poro

O pH foi medido por meio de um pHmetro com eletrodo de vidro, Metrohm, modelo 913, com intervalo de 0,01 a 14, e precisão de $\pm 0,03$ pH, calibrado com as soluções padrões indicadas pelo fornecedor. Os íons hidroxila (OH^-) foram calculados a partir do valor de pH medido na amostra, considerando as seguintes equações:

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \quad (9)$$

sendo:

$$\text{pH} = \log [\text{H}^+] \quad (10)$$

$$\text{pOH} = \log [\text{OH}^-] \quad (11)$$

Para a verificação da concentração de K^+ e Na^+ nas soluções utilizou-se a técnica de espectroscopia de emissão atômica de chama, utilizando fotômetro de chama da marca Analyser modelo 910M.

Para a detecção e quantificação dos íons sulfato presentes na água de poro, foi utilizada Cromatografia Iônica (IC - *Ion Chromatography*) em um cromatógrafo de íons modelo PRO 850 da Metrohm, com detector de condutividade, coluna de ânions A Supp 5 com 150 mm.

A partir do quantitativo dos elementos químicos (K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^-) encontrado nas águas de poro extraídas das pastas cimentícias, foram preparadas soluções sintéticas com composições semelhantes às águas de poro extraídas para serem utilizadas como eletrólito nos ensaios de eletroquímicos no aço CA-50, que foram denominadas conforme Tabela 7, além de apresentar o volume extraído em mL.

Tabela 7 - Volume (mL) de água de poro extraída da amostra de pasta cimentícia REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC e nomenclatura das soluções sintéticas de água de poro.

CP (Pasta cimentícia)	Volume extraído (mL)	Solução água de poro sintética
REF-PC	7,5	Solução A
10CBC-PC	9,0	Solução B
20CBC-PC	10,5	Solução C

5.1.7 Concreto

5.1.7.1 Traços

Os traços referentes aos corpos de prova (cps) de concreto foram definidos como 1:2,16:3,03 (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo) e α (teor de argamassa) igual a 0,51 o mesmo traço utilizado por Domiguez (2016) e relação a/c 0,6. Os cps foram desmoldados após 24 h e curados em câmara úmida por 28 dias, o quantitativo de materiais utilizados em cada traço está descrito na Tabela 9.

Tabela 8 - Quantidade de matéria-prima utilizada para produção dos corpos de prova de concreto.

Amostra	Cimento (kg)	CBC (kg)	Areia (kg)	Brita (kg)	Água (L)
REF-CON	11,0	0,0	23,8	33,3	6,6
10CBC-CON	9,9	1,1	23,8	33,3	6,6
20CBC-CON	8,8	2,2	23,8	33,3	6,6

5.1.7.2 Ensaio nos corpos de prova em concreto

O ensaio de absorção foi realizado em um cp para cada traço seguindo a NBR 9.778 (ABNT, 2005a).

Para a verificação da resistência à compressão conforme NBR 5.739 (ABNT, 2018) foram preparados 4 cps de 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura de cada tipo de concreto de cada traço, sendo o resultado apresentado a média. O ensaio de ruptura foi realizado em prensa hidráulica elétrica do tipo Pavitest, modelo I-3025-B, classe 1.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Nesta pesquisa, a célula eletroquímica utilizada foi conforme a Figura 9 contendo três eletrodos: i) o aço CA-50 como eletrodo de trabalho; ii) contra eletrodo de fio de platina e iii) um *luggin* com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado [Ag/AgCl/KCl_{sat}].

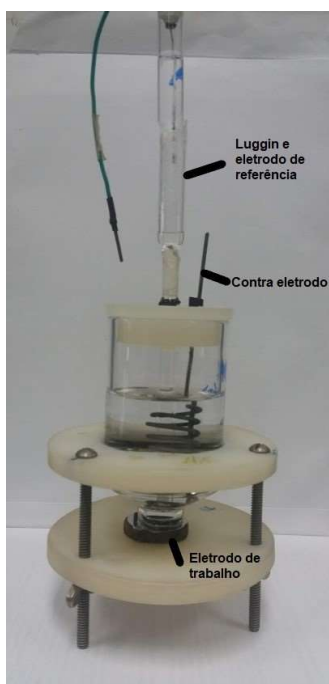


Figura 9 – Célula eletroquímica e os três eletrodos utilizados: eletrodo de trabalho aço CA-50; contra eletrodo de platina; *luggin* e eletrodo de referência, [Ag/AgCl/KCl sat].

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e meios aerados naturalmente. Utilizou-se o potenciostato Methohm Autolab AUT 50331 e software NOVA versão 2.1.4. Os eletrólitos utilizados nas análises, foram as soluções sintéticas de águas de poro (solução A, B e C) e os ensaios foram realizados em duplicata.

Curvas de polarização potenciodinâmica: foram obtidas curvas catódicas e anódicas na faixa de potencial de $-0,2\text{ V}$ à $0,8\text{ V}$, (potenciais a partir do E_{CA}). A velocidade de varredura foi de 10 mV min^{-1} e *step* de $0,002244\text{ V}$. As medidas foram realizadas em amostras diferentes de aço CA-50, imersas nas diferentes soluções sintéticas de água de poro após 2 e 168 h de imersão, permitindo assim descobrir: o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (I_{corr}) utilizando as extrapolações por Tafel.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE): Foram realizados testes na mesma amostra, para verificação da impedância conforme a evolução do tempo, após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão com as diferentes águas de poro. A faixa de frequências foi de $5 \cdot 10^5 - 10^{-2}\text{ Hz}$, realizadas após 300 segundos de potencial de circuito aberto (E_{CA}) e com amplitude de perturbação de 10 mV e 10 pontos por década de frequência. Para a análise quantitativa dos resultados, os diagramas de

impedância foram ajustados com circuitos equivalentes utilizando o software Zview versão 3.2b.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO - PARTE I

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

6.1.1 Agregado miúdo

A areia foi utilizada como agregado miúdo na confecção dos cps de concreto. A composição granulométrica, segundo o método proposto na NBR NM 248 (ABNT, 2003) da areia utilizada está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Percentual retido e acumulado (em massa) do agregado miúdo, nas peneiras padronizadas segundo a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Peneiras (mm)	Percentual Retido		Percentual Retido Acumulado		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
6,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4,75	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,36	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1,18	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
0,6	0,3	0,2	0,6	0,5	0,55
0,3	18,6	21,7	19,2	22,2	20,7
0,15	73,9	72,2	93,1	94,4	93,75
Fundo	6,7	5,4	99,8	99,8	99,8

DMC = 1,2 mm - MF = 2,15

Segundo Weidmann (2008), a composição granulométrica pode ser definida como sendo a distribuição do tamanho de partículas de determinado agregado, sendo usualmente expressa em termos de porcentagens acumuladas das frações retidas ou passantes em uma dada série de aberturas de peneiras, ou ainda, de porcentagens entre certos intervalos de aberturas padronizados.

A NM 248 (ABNT,2003) define:

DMC – dimensão máxima - Grandeza associada à distribuição granulométrica do agregado, correspondente à abertura nominal, em milímetros, da malha da peneira da série normal ou intermediária na

qual o agregado apresenta uma percentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% em massa.

Modulo de finura – MF - Soma das percentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100.

O valor de DMC encontrado da areia foi de 1,2 mm e o MF foi de 2,15, a areia atendeu os requisitos dos limites de distribuição granulométrica da NBR 7.211 (ABNT, 2005b) e é classificada dentro da zona utilizável inferior, onde o MF varia de 1,55 a 2,20, tradicionalmente classificada como areia fina.

6.1.2 Agregado graúdo

A Tabela 10 apresenta a composição granulométrica da brita utilizada, segundo o método proposto na NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Tabela 10 – Percentual retido e acumulado (em massa) do agregado graúdo, nas peneiras padronizadas segundo a NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Peneiras (mm)	Percentual Retido		Percentual Retido Acumulado		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
19	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9,5	6,3	11,5	6,3	11,5	8,9
4,75	86,6	86,7	92,9	98,2	95,55
2,36	6,4	1,5	99,3	99,7	99,5
Fundo	0,7	0,2	100	99,9	99,95

DMC = 12,5 mm - MF = 3,03

A brita basáltica foi utilizada como agregado graúdo na confecção dos cps de concreto, e após a composição granulométrica verificou-se que a brita utilizada se enquadra tradicionalmente como brita 0 e segundo a classificação da NBR 7.211 (ABNT, 2005b), a brita se enquadra na zona granulométrica inferior e ainda verificou-se que o valor de DMC encontrado foi de 12,5 mm e o MF foi de 3,03.

6.1.3 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar

As imagens de MEV de uma amostra de CBC são apresentadas nas Figura 10.

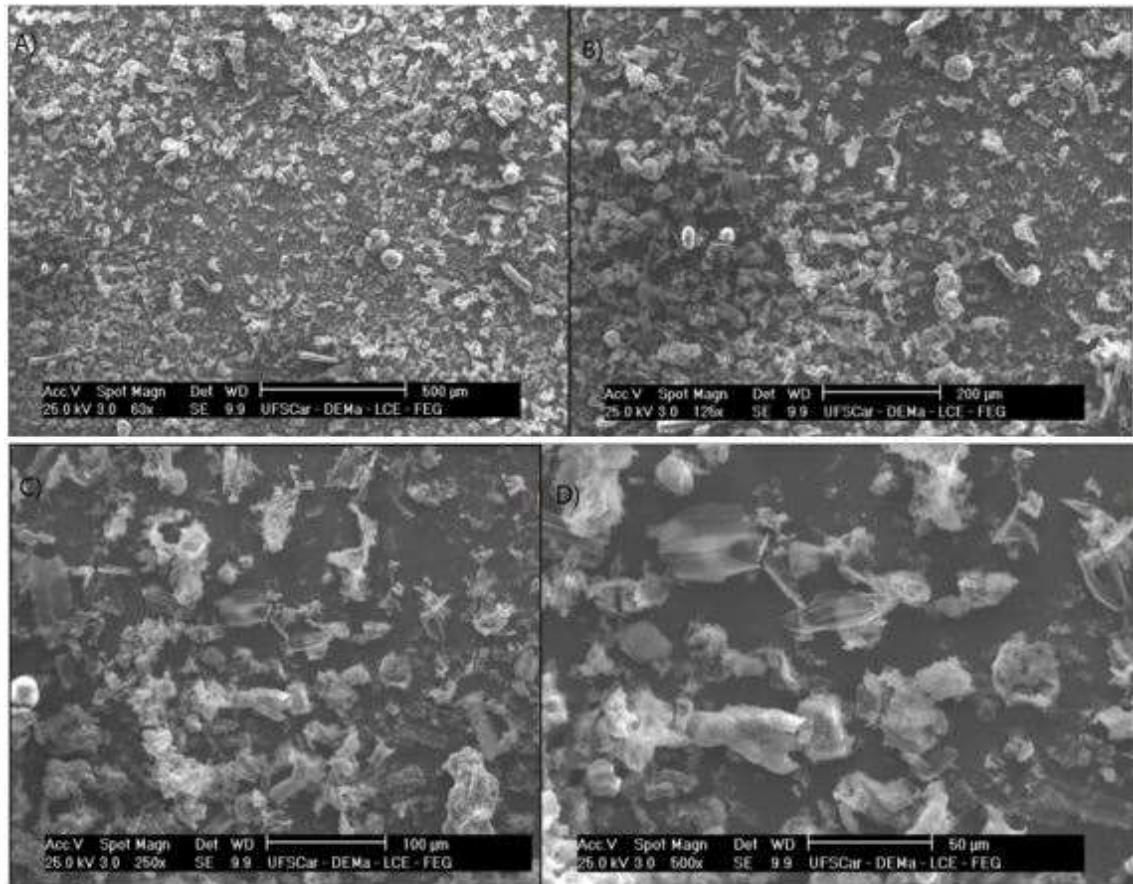


Figura 10 - Imagens obtidas por MEV- SE da amostra de CBC, aumentos A) 63x; B) 125x, C) 250x e D) 500x.

As imagens da amostra de CBC apresentaram morfologia das partículas de formas irregulares e de variados tamanhos. Essas características heterogêneas da superfície da amostra de CBC *in natura* analisada são compatíveis às CBC analisadas por outros autores (ARENAS-PIEDRAHITA et al., 2016; CASTALDELLI et al., 2014; PAYÁ et al., 2002; RÍOS-PARADA et al., 2017).

A Figura 11 apresenta o espectro de (EDS ou EDX) de uma amostra de CBC e o seu relativo percentual em peso de cada elemento encontrado.

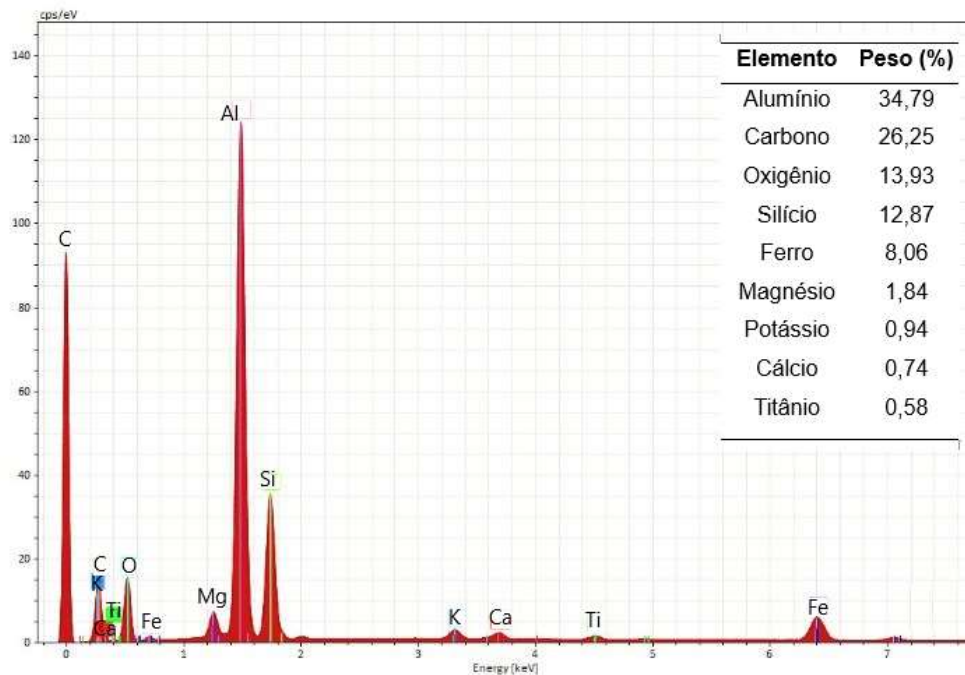


Figura 11 – Espectro de EDS ou EDX, de uma amostra de CBC.

Verifica-se no espectro da Figura 11 que a amostra contém alumínio, silício, ferro, magnésio, potássio. O percentual de alumínio (34,79%) encontrado nessa amostra de CBC sugere contaminação da amostra, provavelmente devido à presença de partículas de alumínio no carvão utilizado para a queima do bagaço (PAYÁ et al., 2002).

A fim de melhor caracterização morfológica e estrutural, foi realizado a análise de difração de raio-X da amostra de CBC, o difratograma está apresentado na Figura 12 e é possível observar que a amostra possui como seu maior componente o quartzo - SiO_2 (85-796). Na mesma amostra de CBC também é presente a cal – CaO (48-1467) e hematita - Fe_2O_3 (86-2360) em menores quantidades. Mesmo após a higienização da cana-de-açúcar para o processamento, ainda pode restar areia, pode-se dizer que uma provável fonte de sílica é a própria areia do campo que não é totalmente removida da cana-de-açúcar, e/ou também devido à própria absorção da sílica do solo pelas raízes da cana-de-açúcar (BARBOSA FILHO; PRABHU, 2002).

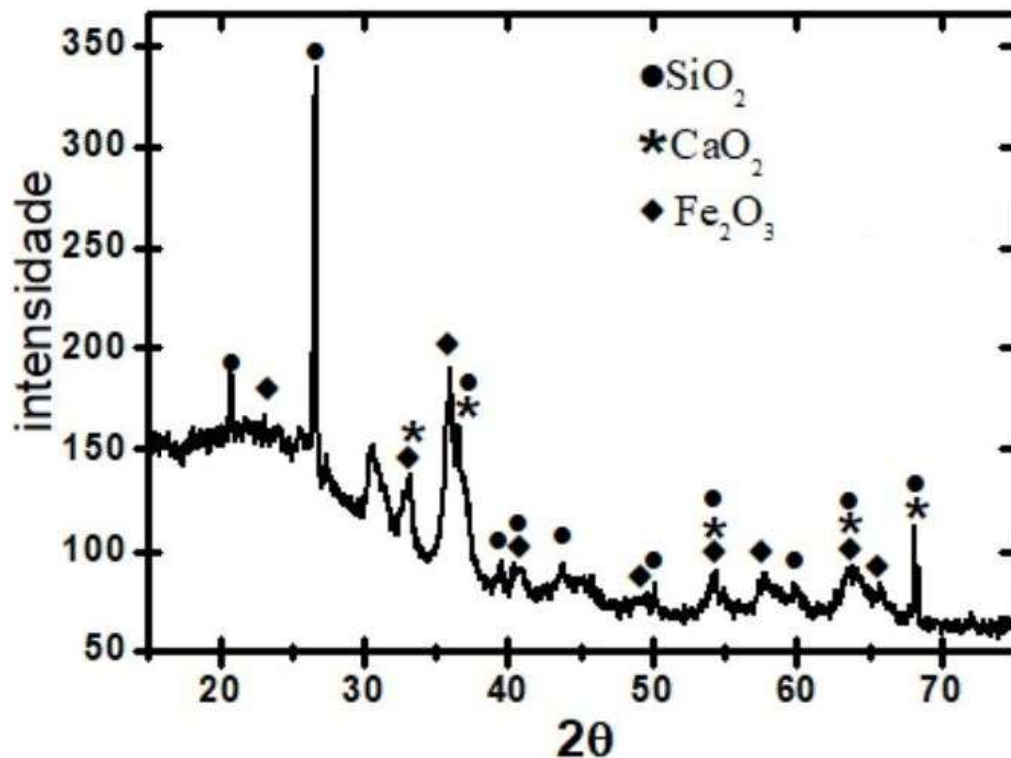


Figura 12 - Difratoograma de raios X das CBC mostrando uma mistura de fases destacando SiO_2 (85-796), CaO (48-1467) e Fe_2O_3 (86-2360).

Na Tabela 11, observa-se as fases cristalinas encontradas na amostra de CBC por meio de difração de raios X e é possível verificar que além do quartzo, cal, e hematita, a CBC também apresenta outros compostos como caulim, magnésia, alumina.

Tabela 11 - Fases cristalinas encontradas na amostra de CBC por análise de difração de raios X.

Código de Referência	Mineral	Nome do Composto	Fórmula química
85-796	Quartzo	Óxido de Silício	SiO_2
48-1467	Cal	Óxido de Cálcio	CaO
76-1363	Magnésia	Óxido de Magnésio	MgO_2
15-890	Caulim	Hidróxido de Potássio	KOH
86-230	Hematita	Óxido de Ferro II	Fe_2O_3
23-1009	Alumina	Óxido de Alumínio	Al_2O_3

6.1.4 Aço

A Figura 13 mostra imagem de microscopia ótica da estrutura do aço CA-50 de diâmetro (\emptyset) 25 mm revelada da seção transversal do aço após ataque químico com a solução Nital. Observa-se a presença de duas fases, sendo uma: a matriz ferrítica, como pode ser observado, contínua e de cor clara, e a outra: composta por grãos de perlita, refere-se as regiões mais escuras espalhadas.

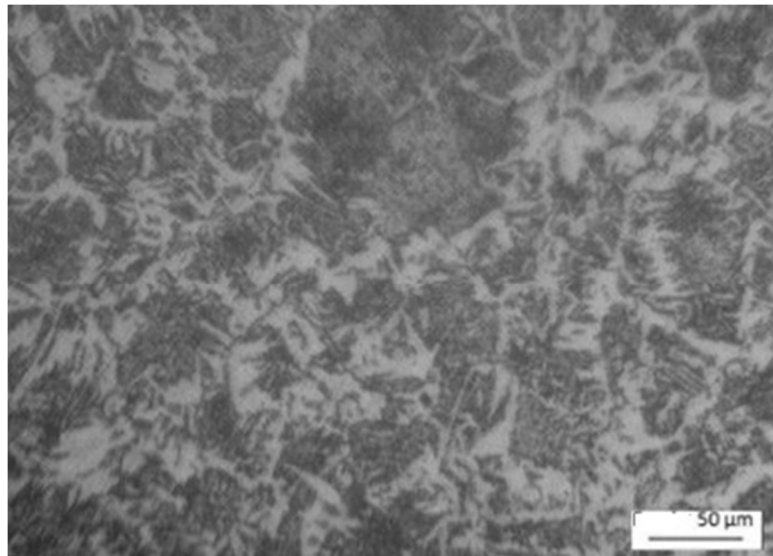


Figura 13 - Imagem da seção transversal do aço CA-50 após ensaio de metalografia ampliada 400x por meio de microscópio óptico.

6.1.5 Água de poro

A fim de representar o ambiente real da solução de poros, as soluções (A, B e C) foram preparadas baseadas na análise química das águas de poro extraídas das pastas cimentícias (item 5.1.6.2). A Tabela 12 apresenta os resultados de pH e a concentração (mmol L^{-1}) dos íons determinados nas águas de poro extraídas por pressão das pastas cimentícias.

Tabela 12 -Valores de pH e de concentração (mmol L^{-1}) dos íons encontrados nas soluções A, B e C por meio de fotometria de chama e cromatografia iônica. Os erros estimados são dados em parênteses.

Solução	pH	[OH⁻] (±0,01)	[K⁺] (±0,1)	[Na⁺] (±0,1)	[SO₄²⁻] (±0,1)
A	13,2	151,36	333,3	152,2	53,1
B	13,3	194,98	352,5	135,9	34,1
C	13,3	186,21	320,5	135,9	50,0

As concentrações dos íons da solução A, extraída da pasta cimentícia pura (cimento e água) e relação a/c 0,5, conforme a Tabela 12 foram consistentes com a literatura com um dia de cura (LE SAOÛT et al., 2013; PLUSQUELLEC et al., 2017; ROTHSTEIN et al., 2002. Wang et al. (2017b) encontraram praticamente a mesma concentração de íons (K^+ e Na^+) na extração das amostras de pastas cimentícias puras (somente cimento e água), com cimento e relação a/c 0,5 e areia fina, após 7 dias de cura, indicando que em relação às concentrações dos íons K^+ e Na^+ , não existem diferenças entre 1 e 7 dias de cura da pasta cimentícia.

6.1.6 Absorção de água

Foram analisados e comparados os resultados dos ensaios de absorção de água, realizados conforme norma NBR 9.778 (ABNT, 2005a), dos corpos de prova de pasta cimentícia (Tabela 7 - item 5.1.5.1). A Tabela 13 apresenta os valores médios de absorção de água (A), do índice de vazios (lv) e massa específica real (ρ) de 4 cps de cada traço das pastas cimentícias.

Tabela 13 - Valores médios de absorção de água (A), índice de vazios (lv), massa específica real (ρ) e desvio padrão (σ) obtidos das amostras REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC, obtidos conforme a NBR 9.778 (ABNT, 2005a).

Amostra	A (%) - σ (%)	lv (%) - σ (%)	ρ (g cm^{-3}) - σ (%)
REF - PC	36,04 - (0,26)	48,31 - (0,26)	2,59 - (0,01)
10CBC - PC	37,15 - (0,38)	49,26 - (0,20)	2,61 - (0,01)
20CBC - PC	39,63 - (0,09)	50,68 - (0,23)	2,59 - (0,02)

Comparando os valores da absorção de água das amostras REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC é possível observar a partir dos valores da Tabela 13 que conforme aumenta a quantidade de CBC, há um aumento na absorção de água dos cps de pastas cimentícias. A absorção de água por imersão é inversamente proporcional à resistência à compressão e a resistividade elétrica do concreto (MEHTA; MONTEIRO; CARMONA FILHO, 1994). O índice de vazios das amostras aumentou proporcionalmente a absorção de água e a densidade específica não alterou significativamente.

A absorção de água da amostra 20CBC-PC aumentou aproximadamente 10 % em relação a amostra REF-PC e 6,6 % em relação à amostra 10CBC-PC. O índice de vazios da amostra 20CBC-PC obteve aumento de aproximadamente 5% em relação a amostra REF-PC, entretanto a densidade específica se manteve constante com a substituição de CBC *in natura*, representando que a trabalhabilidade da argamassa não se alterou, pois é sabido que quanto menor a massa específica, mais leve será a argamassa, conseqüentemente, será mais trabalhável a longo prazo (CARASEK, 2010).

Na Tabela 14 observa-se os valores de absorção de água (A), índice de vazios (lv) e massa específica real (ρ) dos cps concreto (Tabela 9 - item 5.1.7.1).

Tabela 14 - Valores de absorção de água (A), índice de vazios (lv), massa específica seca real (ρ) das amostras de concreto REF-CON, 10CBC-CON e 20CBC-CON, obtidos conforme a NBR 9.778 (ABNT, 2005a).

Amostra	A (%)	lv (%)	ρ (g cm⁻³)
REF-CON	5,26	10,08	2,13
10CBC-CON	7,21	14,21	2,30
20CBC-CON	8,75	16,75	2,30

De acordo com a Tabela 14, verifica-se que a absorção de água da amostra 20CBC-CON aumentou aproximadamente 65 % em relação à amostra REF-CON e o índice de vazios (lv) obteve praticamente o mesmo aumento (66 %) nas mesmas amostras. O índice de vazios está associado à permeabilidade do material, portanto, quanto maior o lv maior será a permeabilidade da massa. Já a amostra 10CBC-CON apresentou maior absorção de água em 27 % em relação à amostra REF-CON e quanto ao índice de vazios, esse aumentou 29 % em relação a amostra sem CBC, o

que demonstra que o concreto com CBC se torna mais permeável. A densidade específica das amostras com CBC aumentou em 7,3 % em relação a amostra sem CBC, indicando que o concreto com CBC se tornou um pouco mais “pesado” (trabalhabilidade da massa).

Assim como nas pastas cimentícias verifica-se nos cps de concreto que conforme aumenta a substituição do cimento por CBC *in natura*, aumenta a absorção de água. O mesmo ocorreu na pesquisa de Le, Sheen e Lam (2018), que substituíram cimento por CBC beneficiadas (previamente moídas e queima regular entre 800° C e 1000°C), quando substituíram 10 % de CBC obtiveram um aumento de 5 % na absorção de água.

Diante de uma metodologia padronizada do ensaio de absorção de água, verificou-se que o aumento da absorção de água da amostra 20CBC-PC foi somente 9 % e a partir do momento que foram acrescentados agregados na amostra (concreto) a absorção de água aumentou em quase 65 %. A partir desses resultados é possível concluir que o aumento da absorção de água do concreto é devido à própria absorção de água dos agregados e não das CBC *in natura*.

Sabendo que quanto maior a absorção de água por imersão, menor é a resistividade do concreto, pois esta é relacionada diretamente com a composição química da solução presente dentro dos poros do concreto (RAMEZANIANPOUR et al., 2011). Apesar do aumento da absorção de água nos cps sabe-se que o efeito empacotamento³ é benéfico nos materiais cimentícios, visto que reduz a permeabilidade ácida, dificultando o acesso de cloretos na matriz, aumentando assim a vida útil do concreto (MEHTA; MONTEIRO; CARMONA FILHO, 1994).

Segundo Neville (2015), o ensaio de absorção de água, não deve ser utilizado como uma medida de qualidade do concreto, mas conforme orienta o mesmo autor, a maioria dos bons concretos tem absorção menor do que 10 % em massa. Conforme observado na Tabela 14, os valores obtidos de absorção dos corpos de prova de concreto com CBC *in natura* ficaram abaixo de 10 %, logo conclui-se que, de acordo

³ O efeito de empacotamento de partículas pode ser definido como a seleção correta da proporção e do tamanho adequado dos materiais particulados, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e, assim, sucessivamente (OLIVEIRA et al, 2000; *apud* OLIVEIRA et al. 2018).

com Neville (2015), tanto o concreto com 10 % quanto com 20 % de CBC *in natura* são considerados de boa qualidade. Pode-se concluir que as CBC *in natura* atuam mais como *filler* do que como material pozolânico (ARIF; CLARK; LAKE, 2016; PAYÁ et al., 2018; PEREIRA et al., 2015).

6.1.7 Resistência à compressão

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão são a média dos resultados da ruptura de 4 corpos de provas de cada traço do concreto e os valores estão na Tabela 15, assim como o resultado da média dos ensaios nas amostras de cada traço das pastas cimentícias.

Tabela 15 - Valores da resistência à compressão (RC) e o desvio padrão (σ) dos corpos de provas de concreto - REF-CON, 10CBC-CON, e 20CBC-CON aos 28 dias e das pastas cimentícias- REF-PC, 10CBC-PC e 20CBC-PC - aos 7, 28 e 63 dias.

Amostra	RC (7 dias) (MPa) - σ (%)	RC (28 dias) (MPa) - σ (%)	RC (63 dias) (MPa) - σ (%)
REF-PC	9 (1,9)	20 (0,7)	25 (0,0)
10CBC-PC	12 (0,8)	13 (3,0)	16 (5,0)
20CBC-PC	12 (0,7)	12 (3,1)	15 (1,4)
REF-CON	----	26 (3,2)	----
10CBC-CON	----	34 (1,0)	----
20CBC-CON	----	26 (0,7)	----

A partir da Tabela 15 é possível verificar que nas pastas cimentícias a resistência a compressão dos cps REF-PC aumentou em relação à idade do cp, sendo 9, 20 e 25 MPa aos 7, 28 e 63 dias respectivamente), os cps REF-PC foram se tornando mais resistentes e aos 63 dias encontrou-se a maior resistência. Ao acrescentar as CBC *in natura*, a resistência também foi aumentando com o passar do tempo. A resistência à compressão das amostras 10CBC-PC, com 21 e 63 dias de idade respectivamente (13 e 16 MPa) e das amostras 20CBC-PC (12 MPa / 21 dias e 15 MPa / 63 dias) é menor se comparada à amostra REF-PC (20 e 25 MPa), supostamente às CBC *in natura* não provocarem reações de hidratação no cimento, elas atuam como *filler* e quanto maior a absorção de água menor a resistência e

resistividade (MEHTA; MONTEIRO; CARMONA FILHO, 1994), em concordância com os resultados dos ensaios de absorção de água que mostram as CBC melhoram o efeito empacotamento nos cps e não atuam como material pozolânico.

Nos corpos de prova de concreto, a partir dos resultados da Tabela 15, é possível verificar que apesar do aumento da absorção de água, a resistência mecânica dos cps de concreto não diminuiu, a amostra REF-CON atingiu 26 MPa, enquanto a amostra 20CBC-CON também atingiu os mesmos 26 MPa. O melhor resultado foi o da amostra 10CBC-CON que atingiu 34MPa, um aumento de 30% em relação a amostra sem CBC, provando também que o efeito empacotamento beneficiou o desempenho mecânico desses cps.

Patel e Raijiwala (2015) estudaram a substituição de CBC por cimento em corpos de prova de concreto, por meio de ensaios de resistência a compressão e, verificaram que 6 % é o percentual ideal de substituição de cimento por CBC. A substituição de 6 % de cimento por CBC aumentou em 9,67% a resistência a compressão do concreto curado após 28 dias. Arif, Clark e Lake (2016) estudaram a resistência mecânica do concreto com substituição de cimento por CBC bruta por meio de ensaios de resistência à compressão e, concluíram que a substituição de até 5% de cimento por CBC bruta fornece a maior resistência mecânica, após a substituição de maiores quantidades de CBC, a resistência à compressão dos cps diminui. Já (RAJASEKAR et al., 2018), utilizando ensaios de resistência a compressão, observaram que o limite máximo de substituição de cimento por CBC bruta, sem alteração da resistência à compressão no concreto foi de 15 %.

A amostra 10CBC-CON obteve resultado de 34 MPa, aproximadamente 31 % melhor que a referência, que foi de 26 MPa, entretanto é possível verificar que a amostra 20CBC-CON, obteve os mesmos 26 MPa da referência, indicando uma possível curva descendente da resistência à compressão após a substituição de 20% de CBC. É possível concluir que nas condições analisadas, substituindo o cimento em 10 %, as CBC *in natura* melhoraram a resistência à compressão do concreto, e com 20 % de CBC, a resistência à compressão decresce.

6.2 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

6.2.1 Polarização potenciodinâmica

Foram realizadas as curvas de polarização potenciodinâmicas em amostras diferentes de aço CA-50 nas soluções sintéticas de água de poro. As curvas de polarização do aço CA-50 nos diferentes meios após 2 e 168h de imersão são apresentadas na Figura 14.

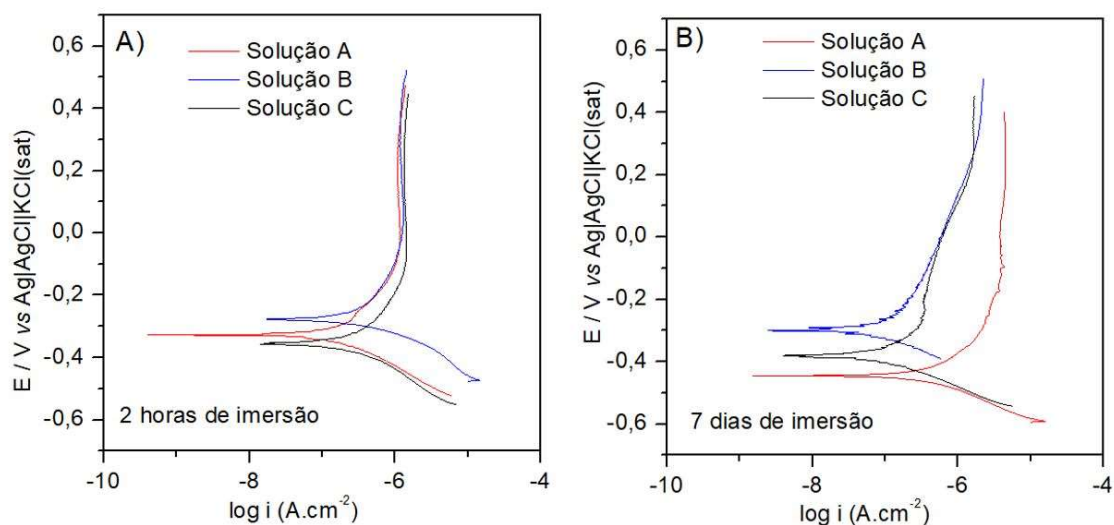


Figura 14 - Curvas de polarização do aço imerso das soluções A, B e C obtidas com velocidade de varredura igual a 10 mV min^{-1} : A) após 2 h de imersão; B) após 168 h de imersão.

A partir da Figura 14, é interessante notar que as curvas de polarização nos meios analisados, apresentaram o mesmo formato, assim como o que foi verificado na literatura após a polarização potenciodinâmica em soluções alcalinas com pH acima de 12, sem cloretos. Mennucci (2006) obteve a curva de polarização no aço CA-50, com taxa de varredura igual a 5 mV/s e na faixa de potencial entre $-0,5$ a $1 \text{ V vs Ag|AgCl/KCl(sat)}$, em relação ao E_{CA} , após 4 dias de imersão em solução alcalina ($0,05 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaOH}$ e $0,01 \text{ mmol L}^{-1} \text{ KOH}$), o E_{corr} encontrado foi de aproximadamente $-0,35 \text{ V}$, mesmo faixa de potencial encontrado na solução B e a autora obteve a quebra da camada passiva em aproximadamente $0,6 \text{ V}$, diferente das curvas apresentadas na Figura 14, onde não foi possível verificar a quebra da camada de óxidos formada na superfície do aço nas curvas de polarização no intervalo de potencial aplicado. Apesar do aparente estado de passivação (conforme diagrama de

Pourbaix) do aço nas curvas apresentadas na Figura 14 e na curva da autora, é possível verificar o aumento de I_{corr} , o que indica que o filme passivo apresenta permeabilidade permitindo a passagem de corrente através dos defeitos da película passiva. Sabe-se que no estado passivo, a corrosão não é exatamente nula, mas limitada pela resistência ôhmica da camada de óxidos. A passivação é um comportamento típico para o aço em meios fortemente alcalinos.

Para o aço imerso em solução A (Figura 14) o potencial de corrosão altera para um valor mais negativo com o aumento do tempo de imersão, de $-0,36\text{ V}$ (2 h de imersão) para $-0,45\text{ V}$ (168 h de imersão). Porém em ambas as polarizações (2 e 168 h), é possível verificar que o aço permaneceu no estado passivo e nessa condição de alcalinidade da solução e, a densidade de corrente praticamente dobrou com o aumento do tempo de imersão ($0,16\ \mu\text{A cm}^{-2}$ - 2 h / $0,31\ \mu\text{A cm}^{-2}$ - 168 h) na região passiva por uma ampla faixa de potenciais ($-0,1$ à $0,5\text{ V}$ – 2 e 168 h).

A curva de polarização do aço imerso em solução B, na Figura 14, não apresentou significativas diferenças com o passar do tempo, tanto em relação a corrente de corrosão (I_{corr}), quanto em relação ao E_{corr} .

Na solução C, após 2 h de imersão (Figura 14A) verifica-se que o potencial de corrosão encontrado é de $-0,36\text{ V}$, e após esse potencial, nota-se uma ampla faixa de potencial ($-0,3\text{ V}$ a $0,5\text{ V}$) onde o aço permaneceu no estado passivo. Após 168 h (Figura 14B) a polarização do aço na solução C, verificou-se que a curva anódica logo após atingir o potencial de corrosão, apresenta uma ligeira passivação e logo após há um acréscimo progressivo da densidade de corrente (entre a faixa de potencial de $-0,3\text{ V}$ a $0,2\text{ V}$), e após atingir o potencial de $0,2\text{ V}$ a corrente de corrosão estabiliza novamente, demonstrando o início de processo transpassivação.

Vieira (2017) após analisar as curvas de polarização do aço CA-50 imerso 5 dias em águas de poro extraídas de concreto com adição de escória de aciaria, também verificou uma clara definição de comportamento passivo, confirmando a baixa agressividade da solução ao aço.

Por meio da análise das curvas de polarização potenciodinâmicas foi possível encontrar os resultados do potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente de corrosão (I_{corr}) conforme dados apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos – potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}) - obtidos a partir das curvas de polarização para o aço CA-50 nas soluções A, B e C, após 2 e 168 h de imersão.

Solução	Tempo (h)	E_{corr} (V)*	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)*
A	2	-0,33	0,16
B	2	-0,27	0,31
C	2	-0,36	0,31
A	168	-0,45	0,10
B	168	-0,30	0,25
C	168	-0,39	0,10

*Parâmetros determinados por meio da análise das curvas de polarização potenciodinâmica pelo método de extrapolação de Tafel.

Em todos os sistemas, seja o aço imerso na solução A, B ou C, após 168 h de imersão, verificou-se que os valores de I_{corr} ficaram entre 0,1 a 0,31 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e segundo a Tabela 5 (item 4.8.2) de Clear (1989), que classifica a probabilidade de ocorrer corrosão, com a corrente de corrosão (I_{corr}), verifica-se que para o aço imerso nessas soluções (A, B e C) existe a possibilidade de corrosão em 10 a 15 anos.

6.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

6.2.2.1 Solução A – Solução sintética de água de poro obtida a partir da amostra REF-PC.

A Figura 15 apresenta a impedância do aço CA-50 após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução A. Os diagramas foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} . Os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas sólidas correspondem ao ajuste dos dados de impedância por meio de circuito elétrico equivalente (CEE).

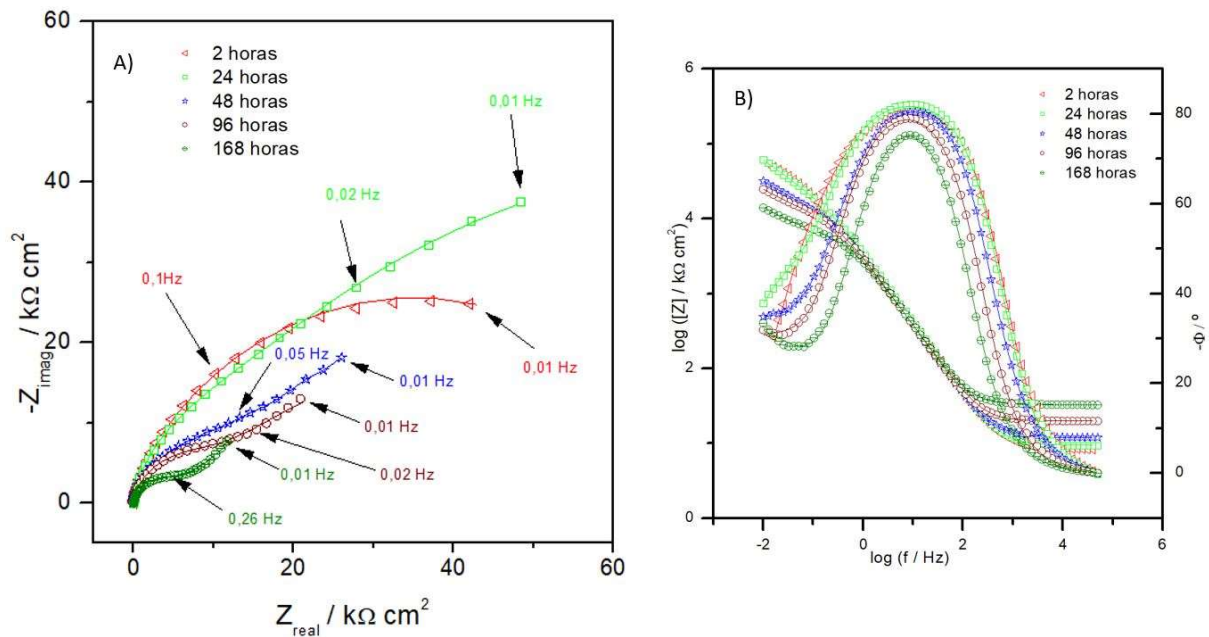


Figura 15 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução A.

Na Figura 15A para os tempos de 2 e 24 h de imersão observa-se um semicírculo, entretanto após análise do gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 15B), é possível notar após 24 h de imersão, a presença de duas constantes de tempo. Já nos tempos 48, 96 e 168 h de imersão, por meio do gráfico de Nyquist (Figura 15A) é possível verificar a presença de dois arcos capacitivos, o primeiro arco capacitivo pode ser atribuído a camada passiva de óxido de ferro e o segundo arco capacitivo a reação de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica. O diâmetro do primeiro arco vai diminuindo com o aumento do tempo de imersão, indicando que a camada de óxidos está diminuindo com o aumento do tempo de imersão, entretanto o diâmetro do segundo arco aumenta, provavelmente devido ao aumento do processo corrosivo (transferência de cargas). Além disso é possível verificar em todos os tempos de imersão, que os valores de Z_{real} em baixas frequências (0,01 Hz) são da ordem de $10^4 \Omega cm^2$, valores encontrados por outros autores em meios alcalinos (KOLEVA et al., 2011; ZHANG; PAN; LIN, 2009).

Após análise do diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (Figura 15B) verifica-se que os valores de $|Z|$ decrescem com o aumento do tempo, varia de $100 k\Omega cm^2$ (2 h de imersão) para $10 k\Omega cm^2$ (168 h de imersão) na frequência de 0,01 Hz, o que indica processo corrosivo no aço.

No diagrama de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 15B) nota-se na curva de 2 e 24 h de imersão, apresentam duas constantes de tempo, máximo valor do ângulo de fase ao redor de 100 Hz e 0,30 Hz, revelando a presença de um filme de óxidos. O pico do ângulo de fase inicialmente era de 80 ° (2 e 24 h de imersão) e foi diminuindo com o passar do tempo de imersão. Após 48 h de imersão é possível verificar a sobreposição das constantes de tempo, pois verifica-se a diminuição do ângulo de fase e da faixa de frequência (entre 30 e 3 Hz). Após 168h de imersão, verifica-se que o pico do ângulo de fase está em aproximadamente 70 °, indicando que o processo corrosivo já se iniciou.

Para uma avaliação qualitativa mais aprofundada os diagramas foram ajustados (linhas contínuas) com um circuito elétrico equivalente (CEE) atendendo as duas condições descritas por Bonora, Deflorian e Fedrizzi (1996), que são: i) os elementos devem ter um significado físico claro, serem associados às propriedades físicas do sistema que geram o tipo de resposta elétrica e a ordem deve ser contínua e não aleatória; ii) os elementos devem gerar espectros com menores erros na simulação, se o erro não for o menor, esse deve ser o menos frequente, além de que o CEE escolhido deve ser o mais simplificado possível.

Devido à heterogeneidade da superfície do aço, no CEE utilizado, foram utilizados elementos de fase constante (Q) no lugar de capacitores ideais. A impedância do Q (Z_Q) é definida conforme a Equação 10 (HIRSCHORN et al., 2010; MACDONALD, 1987a, 1987b).

$$Z_Q = \left(\frac{1}{Q (j\omega)^n} \right) \quad (12)$$

Onde: Q é o elemento de fase constante; j é operador de número complexo e ω é a frequência angular (rad. s^{-1}) e n (fator de dispersão) é definido como o coeficiente que indica o grau de desvio da capacitância da condição ideal, entre -1 e 1. Quando (n) é igual a -1; 0; 0,5 e 1, o CPE é equivalente a um indutor; resistor; elemento de Warburg (difusão) e capacitor ideal respectivamente. Valores intermediários de (n), entre 0,5 e 1, estão relacionados com a heterogeneidade e a rugosidade do eletrodo (MACDONALD, 1987b; MORENO, 2007).

O CEE escolhido para ajustar os dados de EIE do aço CA-50 é composto por duas constantes de tempo, cujos subcircuitos ($Q_1//R_1$) e ($Q_{dc}//R_{tc}$) estão dispostos em paralelo. O CEE também foi utilizado para ajustar os dados de EIE do aço CA-50 em soluções alcalinas em outras pesquisas (DUARTE et al., 2014; KOLEVA et al., 2011; LIU et al., 2017; YE et al., 2013), conforme Figura 16.

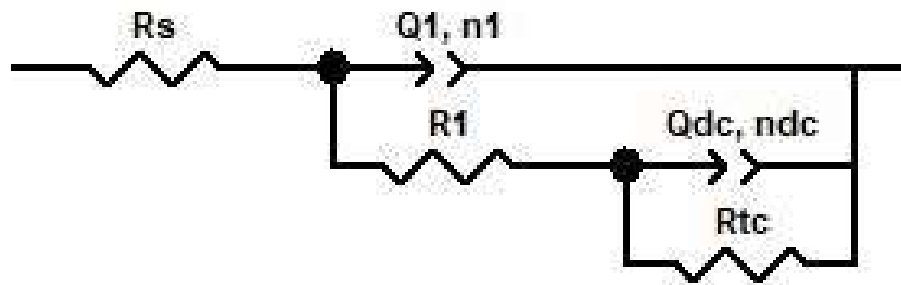


Figura 16 - Circuito Elétrico Equivalente utilizado para ajustar os diagramas de EIE.

No CEE da Figura 16, R_s representa a resistência da solução. O subcircuito $Q_1//R_1$ representa a camada de óxidos presente na superfície do eletrodo de trabalho, sendo R_1 a resistência elétrica dessa camada e Q_1 o elemento de fase constante, relacionado a capacitância dessa camada e n_1 o expoente do elemento de fase constante. O subcircuito ($Q_{dc}//R_{tc}$) correspondente a segunda constante de tempo, foi associado ao processo de corrosão, sendo R_{tc} a resistência de transferência de cargas, Q_{dc} o elemento de fase constante relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e n_{dc} o expoente desse elemento.

A Tabela 17 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas da Figura 15 com o CEE da Figura 16.

Tabela 17- Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 15 utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução A. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

Solução A	2 h	24 h	48 h	96 h	168 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	8,5 (0,3)	9,5 (0,3)	12,1 (0,2)	19,9 (0,2)	32,8 (0,2)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	55,6 (0,7)	50,8 (0,5)	56,2 (0,5)	56,8 (0,4)	57,9 (0,5)
n_1	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	24,9 (7,4)	24,3 (3,5)	12,2 (1,4)	10,9 (0,8)	6,1 (0,6)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	55,8 (12,6)	91,5 (5,8)	163,6 (1,6)	236,1 (1,3)	474,2 (1,1)
n_{dc}	0,71 (5,9)	0,67 (3,8)	0,54 (NA)	0,55 (NA)	0,6 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	44,9 (7,5)	119 (9,4)	141,5 (8,6)	99,4 (7,0)	58,6 (6,9)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,81	0,66	0,48	0,29	0,41

A partir dos valores da Tabela 17, verifica-se que a resistência da solução, R_s , ficou entre 8,5 a 32,8 $\Omega \text{ cm}^2$. O valor de Q_1 permaneceu praticamente constante durante todo o período de ensaio e o valor do fator de dispersão (n_1) foi igual a 0,92 em todos os períodos de ensaio. O valor da R_1 diminuiu ao longo do tempo, o que indica uma provável dissolução da camada de óxidos. No sub conjunto Q_{dc}/R_{tc} é possível notar o aumento em uma ordem de grandeza do Q_{dc} e diminuição do n_{dc} com o aumento do tempo de imersão, entretanto após aplicação da equação de Brug et al (1984), foi possível calcular a capacitância, conforme a Equação (12) a seguir:

$$C = \frac{(Q \cdot R)^{1/n}}{R} \quad (13)$$

Onde: C é a capacitância, R a resistência e n o fator de dispersão.

Os valores da capacitância da dupla camada elétrica foram 0,1; 0,3; 2,4; 3,1 e 4,4 mF cm^{-2} após 2, 24, 48, 96 e 168 h respectivamente, portanto verifica-se que o valor da capacitância aumentou ligeiramente devido ao início do processo corrosivo.

Na Tabela 17 observa-se que o valor da variável da resistência de transferência de cargas, R_{tc} aumentou nas primeiras 24 horas, passando de 44,9 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ em 2 h de imersão para 119 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ (24 h de imersão) e após ter atingindo seu valor máximo

em 48 h ($141 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) o valor da R_{tc} diminui gradativamente, indicando um aumento na corrosão da superfície metálica.

6.2.2.2 Solução B – Solução sintética de água de poro obtida a partir da amostra 10CBC-PC.

A Figura 17 apresenta a impedância do aço CA-50 após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução B. Os ensaios foram realizados na mesma amostra de aço e os diagramas foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

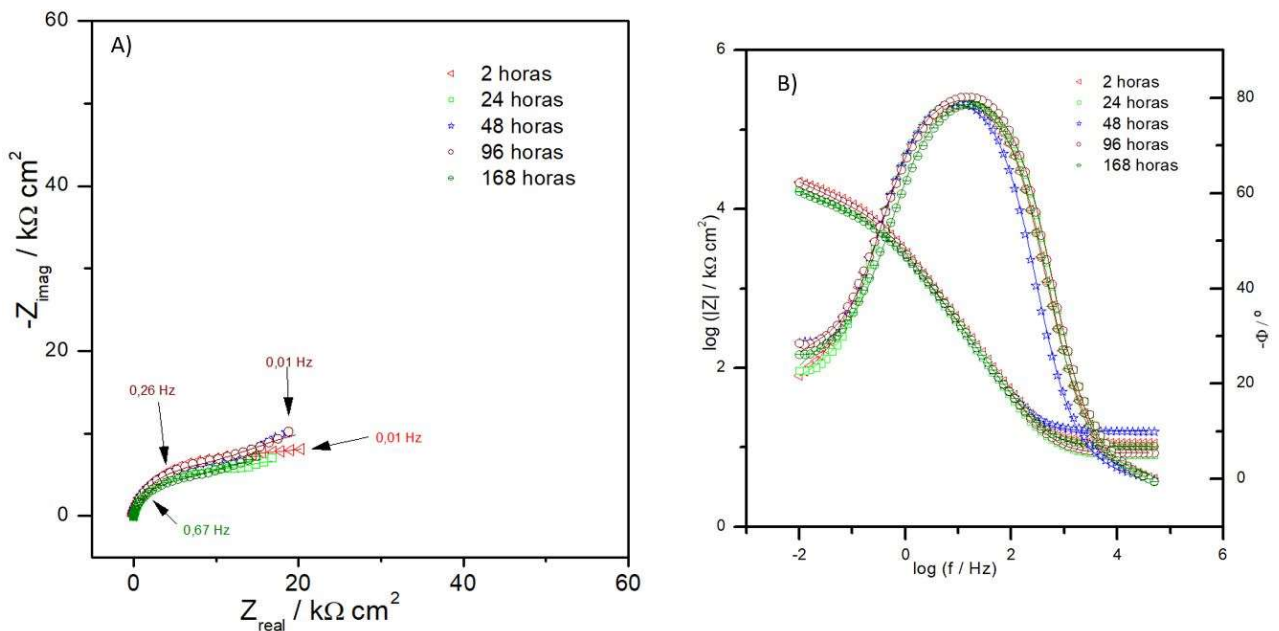


Figura 17 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução B.

Na Figura 17 verifica-se que a evolução da impedância com o tempo de imersão nesta solução não apresentou grandes diferenças, tanto nos gráficos de Nyquist quanto nos gráficos de Bode. No gráfico de Nyquist (Figura 17A) é possível verificar que após 96 h de imersão, os dois arcos capacitivos se tornam mais evidentes e após 168 h verifica-se uma diminuição de ambos os arcos. O valor de Z_{real} na frequência de 0,01 Hz, após 2 h de imersão é de $8,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e após 168 h de imersão o valor de Z_{real} na mesma frequência é de $7,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, diferentemente do aço imerso na solução A, onde os valores diminuiriam em uma ordem de grandeza para o mesmo período de imersão, indicando o processo corrosivo na superfície metálica.

No gráfico de Bode $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (Figura 17B) observa-se duas inclinações, indicando 2 constantes de tempo, a segunda inclinação aparece na frequência de aproximadamente 0,1 Hz. Assim como não se verifica grandes diferenças no gráfico de Nyquist (Figura 17A) e de Bode $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (Figura 17B) com o aumento do tempo de imersão, é possível verificar a estabilidade da amostra do aço CA-50 obtida na solução B por meio do gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ da Figura 17B.

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas da Figura 17 com o CEE da Figura 16.

Tabela 18 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 17, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução B. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

Solução B	2 h	24 h	48 h	96 h	168 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	11,2 (0,2)	8,1 (0,3)	15,9 (0,2)	8,5 (0,3)	10,4 (0,3)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	57,8 (0,4)	64,5 (0,5)	60,0 (0,5)	58,7 (0,6)	59,9 (0,7)
n_1	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)	0,92 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	9,8 (1,2)	9,4 (1,5)	9,1 (1,2)	8,9 (1,8)	6,0 (1,7)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	189,7 (2,2)	299,0 (3,5)	232,9 (2,0)	211,0 (2,7)	235,7 (2,4)
n_{dc}	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,5 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	32,3 (2,5)	34,3 (7,7)	74,7 (8,0)	59,9 (7,8)	33,7 (4,3)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,23	0,63	0,42	0,71	0,61

É possível observar por meio dos valores da Tabela 18 que em todos os períodos de imersão analisados a resistência da solução B (R_s) não se alterou, o mesmo ocorreu nos ensaios com a solução A. Verifica-se por meio dos valores de (Q_1), que o aço imerso na solução B, assim como no aço imerso em solução A, não sofreu variações durante todo o período de ensaio, e o valor do fator de dispersão n_1 foi constante e igual a 0,92. O valor da R_1 do aço permaneceu estável, indicando que a camada de óxidos também permaneceu estável durante o ensaio.

Na Tabela 18, observa-se que os valores do fator de dispersão (n_{dc}) da dupla camada elétrica foram fixados em 0,50, pois os espectros do CEE foram mais próximos dos dados experimentais e conseqüentemente os erros foram menores.

Esse valor é associado à impedância de Warburg ($n=0,5$) que significa a difusão dentro da dupla camada elétrica, ou defeitos dos poros.

Interessante notar (Tabela 18) que os valores das R_{tc} ficaram muito próximos no início do ensaio, às 2 h de imersão ($32,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) e ao final do ensaio, após 168 h ($33,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Os valores de R_{tc} aumentaram gradativamente até 48 h de ensaio, aumentando à resistência a corrosão. Após 48 h de imersão os valores de R_{tc} foram decrescendo e após 168 h de imersão, alcançou o valor inicial do ensaio, indicando provavelmente formação/dissolução da camada de óxidos ao final do ensaio.

6.2.2.3 Solução C – Solução sintética de água de poro extraída da pasta cimentícia 20CBC-PC.

A Figura 18 apresenta a impedância do aço CA-50 após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução C. Os ensaios foram realizados na mesma amostra de aço e os diagramas foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

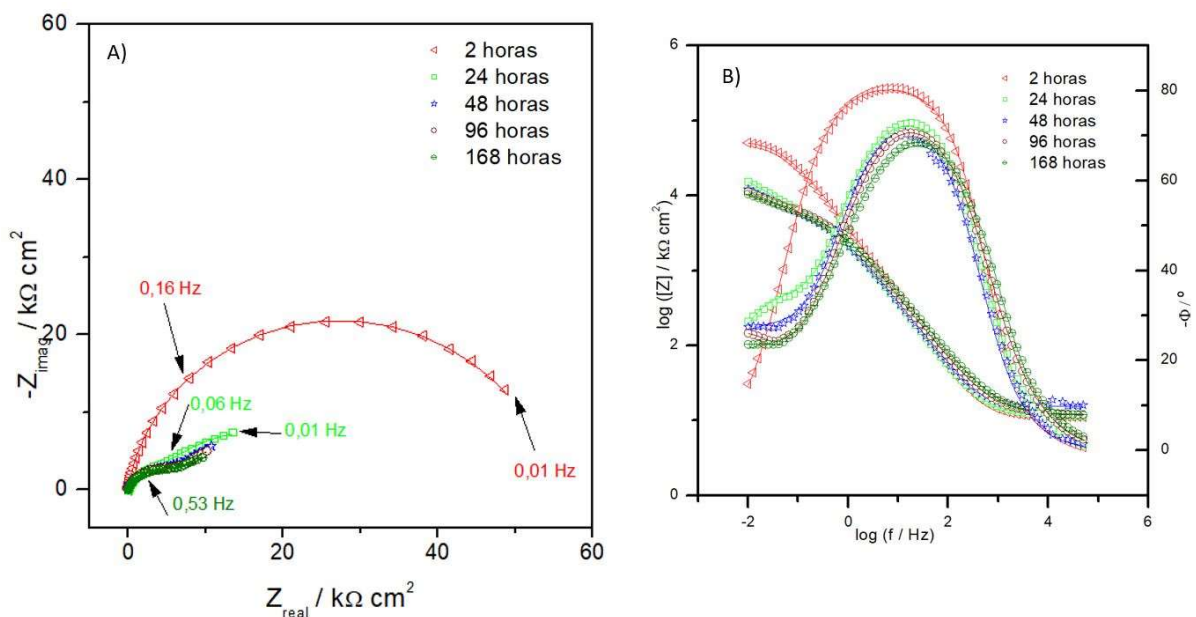


Figura 18 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão em solução C.

Após 2 h de imersão, verifica-se no gráfico de Nyquist da Figura 18A somente um arco capacitivo, porém no diagrama de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 18B) após 2 h de imersão é possível verificar duas constantes de tempo. Após 24 h de imersão,

por meio do gráfico de Nyquist da Figura 18A , observa-se que o comportamento do aço obtido nesse meio é muito semelhante àquele verificado na solução B, onde é possível verificar dois semicírculos, sendo o segundo arco, o de maior diâmetro. Após 48 h de imersão, verifica-se que o diâmetro do primeiro arco praticamente não altera, entretanto o diâmetro do segundo arco diminui com o aumento do tempo de imersão. O valor de Z_{real} após 48h de imersão em 0,01 Hz de frequência é de 5,5 k Ω cm² e após 168 h de imersão é de 4,2 k Ω cm², indicando o início do processo de corrosão na superfície do aço.

No diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log(f)$ da Figura 18B é possível verificar que após 24 h de imersão as duas constantes de tempo se tornam evidentes, devido à diferentes inclinações na frequência de 1 Hz, provavelmente devido à estabilização da camada de óxidos. Assim como a estabilização da camada de óxidos que ocorreu no aço na solução A após as primeiras 48 h, ligeiramente mais tarde, indicando que o aço imerso em solução C pode apresentar uma cinética de corrosão um pouco mais rápida.

Observa-se no gráfico de fase de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 18B) que após 24 h de imersão, ocorreu um deslocamento do arco para a direita e também a diminuição do ângulo de fase, indicando a sobreposição das duas constantes de tempo e verifica-se em 168 h de imersão um pico único de aproximadamente 70 ° na frequência de 30 Hz. A sobreposição das duas constantes de tempo, provavelmente pode ter ocorrido devido à diminuição da formação de óxidos na superfície do metal, sendo esta resposta coerente com a diminuição dos valores de Z_{real} com o aumento do tempo de imersão, evidente nos diagramas de Nyquist (Figura 18A).

Os valores dos elementos utilizados no CEE encontrados após ajuste dos gráficos da Figura 18 podem ser verificados na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 18, utilizando o CEE apresentado na Figura 16 para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão na solução C. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Solução C -	2 h	24 h	48 h	96 h	168 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	11,3 (0,2)	11,7 (0,3)	14,4 (0,5)	12,1 (0,4)	12,0 (0,4)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	50,5 (0,3)	76,7 (0,8)	77,9 (0,7)	71,2 (0,8)	68,5 (0,7)
n_1	0,91 (0,1)	0,85 (0,2)	0,84 (0,1)	0,83 (0,2)	0,81 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	40,4 (2,7)	5,4 (2,4)	4,9 (1,2)	5,9 (1,2)	4,9 (1,3)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	308,2 (12,8)	343,4 (3,9)	425,2 (2,0)	603,5 (2,8)	467,7 (2,6)
n_{dc}	0,95 (NA)	0,65 (3,0)	0,53 (NA)	0,57 (NA)	0,50 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	9,7 (5,7)	23,5 (6,7)	30,1 (5,9)	29,4 (10,8)	23,1 (6,7)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,38	0,62	0,36	0,76	0,48

A partir dos valores da Tabela 19, verifica-se que a resistência da solução C também foi na ordem de grandeza de $10 \Omega \text{ cm}^2$ e é praticamente estável. Os valores de Q_1 da camada de óxidos se mantiveram na mesma ordem de grandeza e próximos aos valores de Q_1 do aço imerso nas soluções A e B, entretanto os valores de fator de dispersão n_1 dessa constante no sistema contendo a solução C, após as duas primeiras horas foram menores que 0,92 (valores de n_1 das soluções A e B e diminuíram ao longo do tempo, variando de 0,91 (2 h) a 0,81 (168 h), indicando a heterogeneidade da superfície do metal. Após o cálculo da capacitância por meio da Equação (13) verificou-se que os valores foram constantes com o aumento do tempo de imersão. Os valores de R_1 diminuíram em uma ordem de grandeza com o aumento do tempo de imersão (de $40,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ após 2h de imersão para $4,9 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ após 168 h de imersão) indicando uma possível deterioração da camada de óxidos, provavelmente devido à entrada de água.

Os valores de Q_{dc} apresentaram certa instabilidade, porém após calcular os valores da capacitância da dupla camada a partir da Equação (13), verifica-se um ligeiro aumento dos valores da capacitância com o aumento do tempo de imersão, sendo 0,3; 1,1; 4,1; 5,3 e 5,1 mF cm^{-2} após 2, 24, 48, 96 e 168 h de imersão, que provavelmente sugerem a diminuição da espessura da dupla camada elétrica (NUNES, 2019).

A resistência de transferência de cargas R_{tc} apresentou aumento de valores até 48h de imersão (9,7 $k\Omega\text{ cm}^2$ após 2 h e 30,1 $k\Omega\text{ cm}^2$ após 48 h) e diminuição dos valores no ensaio realizado após 168 h de imersão (23,1 $k\Omega\text{ cm}^2$). A diminuição dos valores da R_{tc} ao final do experimento pode ser um indicativo do início da degradação da camada de óxidos. Os valores do fator de dispersão na dupla camada elétrica n_{dc} iniciaram em 0,69 e ao final do ensaio, após 168h de imersão estava em 0,50, indicando o início de difusão que ocorreu mais tardiamente que no sistema contendo a solução B.

É possível notar que as resistências de transferência de carga do aço nos três sistemas (Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19) possuem a mesma ordem de grandeza e apresentam após 48h de imersão diminuição dos valores ao longo do tempo. Com 168 h de imersão os valores de R_{tc} foram 58,6; 33,7 e 23,1 $k\Omega\text{ cm}^2$ para as soluções A, B e C respectivamente. Após a avaliação dos dados de EIE do aço CA-50 imerso em soluções extraídas de pastas cimentícias com ou sem CBC *in natura* e um dia de cura, verifica-se que o aço não apresenta diferenças significativas quanto à corrosão.

7 CONCLUSÕES PARTE I

Neste trabalho, as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar secas e peneiradas #200 (CBC *in natura*) foram analisadas como possíveis substitutas parcial do cimento no concreto, a fim de diminuir o impacto ambiental causado na produção de cimento como também dar uma destinação ambientalmente amigável para as CBC. O concreto com CBC *in natura* foi avaliado tanto física como quimicamente. Para análise física foram realizados ensaios de absorção de água e resistência à compressão em corpos de prova com 0, 10% e 20% de CBC *in natura* no lugar do cimento. Na análise eletroquímica, foi verificado a corrosão nas armaduras de aço CA-50, por meio de técnicas eletroquímicas empregadas nas soluções que simulam o ambiente dentro do concreto, as águas de poro extraídas das pastas cimentícias que continham 0, 10 e 20 % de CBC *in natura*. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

1) Apesar do aumento da absorção de água nos corpos de prova de concreto, conforme aumentou a proporção de CBC *in natura* no concreto, o índice de vazios (Iv) praticamente continuou constante no ensaio nas pastas cimentícias, comprovando que as CBC *in natura* atuam no concreto mais como *filler*⁴ do que material pozolânico⁵.

2) Após a realização de ensaio de resistência a compressão, verificou-se que com a substituição de 10 % de cimento por CBC *in natura* o concreto obteve um aumento na resistência de 31 % em relação ao corpo de prova sem CBC *in natura*, e com 20 % de substituição a resistência diminuiu, mas atingiu o mesmo valor da resistência do cp sem CBC *in natura*.

3) As águas de poro obtidas por meio de extração das pastas cimentícias com um dia de cura foram similares entre si, mesmo com a substituição do cimento por CBC *in natura*, enfatizando que as CBC *in natura* não provocam reações de hidratação no meio e sim atuam somente preenchendo os vazios.

⁴ O *filler* é utilizado como material de enchimento dos vazios entre agregados graúdos e miúdos, contribuindo para fechamento da mistura, modificando a trabalhabilidade, a resistência à água e a resistência ao envelhecimento (BARDINI; KLINSKY; FERNANDES, 2010).

⁵ Material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando finamente moído e na presença de água, reage com hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias (VERÍSSIMO, 2019). O nome veio da cidade de Pozzuoli, onde as primeiras pozolanas foram “encontradas”, as cinzas do Vesúvio (YAMAMOTO; MONTANHEIRO; KIHARA, 2000).

4) Nos ensaios de polarização potenciodinâmica não se obteve diferença significativa no aço CA-50 nas soluções com e sem CBC *in natura*.

5) Devido à similaridade das três soluções extraídas a impedância do aço se apresentou praticamente igual nas amostras analisadas.

6) Os resultados de testes nos concretos revelaram que as CBC *in natura*, podem ser utilizadas com sucesso como *fillers* para substituir o cimento com 10 % de substituição, em várias aplicações na construção civil, mas ensaios de durabilidade devem ser realizados.

8 MATERIAIS E MÉTODOS – PARTE II

Para contemplar os objetivos propostos, a metodologia da segunda parte dessa pesquisa, foi dividida em 4 etapas:

- 1º Etapa – Caracterização dos materiais;
- 2º Etapa – Estudo da influência de NaCl;
- 3º Etapa – Estudo do efeito das moléculas orgânicas (AT02 e AT03) como inibidores de corrosão;
- 4º Etapa – Estudo de diferentes concentrações da molécula AT02;

8.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

8.1.1 Aço

Foi utilizado o aço CA-50 de Ø25 mm de bitola com o mesmo procedimento de limpeza e polimento descrito no item 5.1.4.

8.1.2 Moléculas orgânicas utilizadas como inibidores de corrosão - AT02 e AT03

As moléculas propostas como inibidores de corrosão 2,3-bis(1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂), nomeada de AT02 e a 2,3-di(1*H*-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₁₆H₁₀N₄O₂), nomeada de AT03, utilizadas nessa pesquisa foram sintetizadas no laboratório de química orgânica da Universidade Federal da Grande Dourados e cedidas pela pesquisadora Dra. Cristiane Storck Schwalm. A metodologia da sintetização, assim como a caracterização dessas moléculas constam no Anexo 1.

8.1.3 Caracterização eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi a mesma utilizada na Parte I, descrita no item 5.2 desta pesquisa. As soluções utilizadas como eletrólitos foram desenvolvidas a partir da solução referência (AP) composta de 0,01 mmol L⁻¹ NaOH e 0,05 mmol L⁻¹

KOH (DOMÍNGUEZ, 2016; MENNUCCI et al., 2009). A Tabela 20 apresenta as soluções utilizadas como eletrólitos, suas composições e nomenclaturas.

Tabela 20 – Composição e nomenclatura das soluções utilizadas como eletrólitos para análises eletroquímicas do aço CA-50.

Solução	Composição
AP	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH
APNaCl	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl
APNaCl-BTA/5	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl + 10 ⁻⁵ mmol L ⁻¹ BTA
APNaCl-AT02/4	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl + 10 ⁻⁴ mmol L ⁻¹ AT02
APNaCl-AT02/5	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl + 10 ⁻⁵ mmol L ⁻¹ AT02
APNaCl-AT02/6	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl + 10 ⁻⁶ mmol L ⁻¹ AT02
APNaCl-AT03/5	0,05 mmol L ⁻¹ NaOH + 0,01 mmol L ⁻¹ KOH + 0,05 mmol L ⁻¹ NaCl + 10 ⁻⁵ mmol L ⁻¹ AT03

Após o preparo das soluções sintéticas o pH foi medido por meio de um pHmetro com eletrodo de vidro, Metrohm, modelo 913, com intervalo de 0,01 a 14, e precisão de $\pm 0,03$ pH, calibrados com as soluções padrões indicadas pelo fornecedor.

Curvas de polarização potenciodinâmica – Foram obtidas curvas catódicas e anódicas na faixa de potencial de -0,15 V à 1,6 V, (potenciais a partir do E_{CA}). A velocidade de varredura foi de 10 mV min⁻¹ e *step* de 0,002244 V. Para cada curva de polarização utilizou-se amostras diferentes de aço CA-50.

Os testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados conforme item 5.2.

8.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CLORETO DE SÓDIO

Inicialmente, verificou-se se a concentração de 0,05 mmol L⁻¹ NaCl, seria suficiente para acelerar a corrosão do aço na solução alcalina de AP realizando a EIE

em duas amostras de aço CA-50, uma imersa em solução AP e outra imersa em solução APNaCl, por um período de 5 dias, a cada 24 horas.

8.3 ESTUDO DO EFEITO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS (AT02 E AT03) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO;

Após a verificação da concentração de NaCl na solução de AP, foram realizados o monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{CA}) nas primeiras duas horas de contato do aço (diferentes amostras) com as soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 e após 72h de imersão, realizou-se a polarização potenciodinâmica.

Adquiriu-se os dados de EIE das amostras de aço nas soluções APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão.

8.4 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MOLÉCULA AT02

Após observar que a molécula AT02, obteve resultados melhores que as moléculas de BTA e de AT03 para utilização como inibidor de corrosão no aço CA-50, fez-se a EIE do aço em soluções com diferentes concentrações de AT02, após 2, 24, 48 e 120 h de imersão.

9 RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE II

9.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

9.1.1 Aço

A avaliação microestrutural do aço CA-50 de Ø25 mm, após a análise metalográfica está descrita no item 6.1.4.

9.1.2 Caracterização eletrólitos

A Tabela 21 apresenta os valores de pH das soluções que foram utilizadas como eletrólitos nos ensaios eletroquímicos.

Tabela 21 – Valores de pH das soluções utilizadas como eletrólitos.

Solução	pH
AP	Acima do limite do equipamento
APNaCl	13,67
APNaCl-BTA/5	Acima do limite do equipamento
APNaCl-AT02/5	Acima do limite do equipamento
APNaCl-AT03/5	12,21

9.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CLORETO DE SÓDIO

A Figura 19 apresenta a impedância do aço CA-50 após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

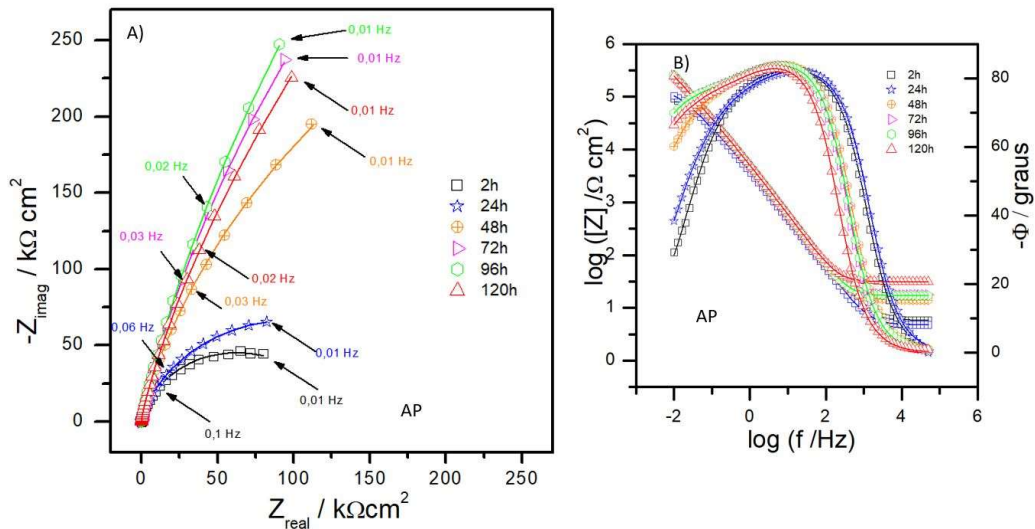


Figura 19 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP.

Verifica-se por meio do gráfico de Nyquist, da Figura 19A, um aumento da impedância real com o passar do tempo, porém após 48h de imersão, é possível observar que este aumento foi maior em relação as primeiras 24 h de imersão. Devido ao aumento do arco possivelmente a camada formada por espécies a base de ferro (óxidos e hidróxidos) está se tornando mais espessa com o passar do tempo. Observa-se também a presença de apenas um arco capacitivo, entretanto no diagrama de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$, Figura 19B verifica-se após 2 e 24 h de imersão duas constantes de tempo, com os seus picos máximos em 0,1 e 316 Hz. Após 48 h de imersão, as duas constantes de tempo se sobrepõem com os picos máximos por volta de 0,03 e 10 Hz.

A Figura 20, apresenta a EIE do aço CA-50 após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução APNaCl. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

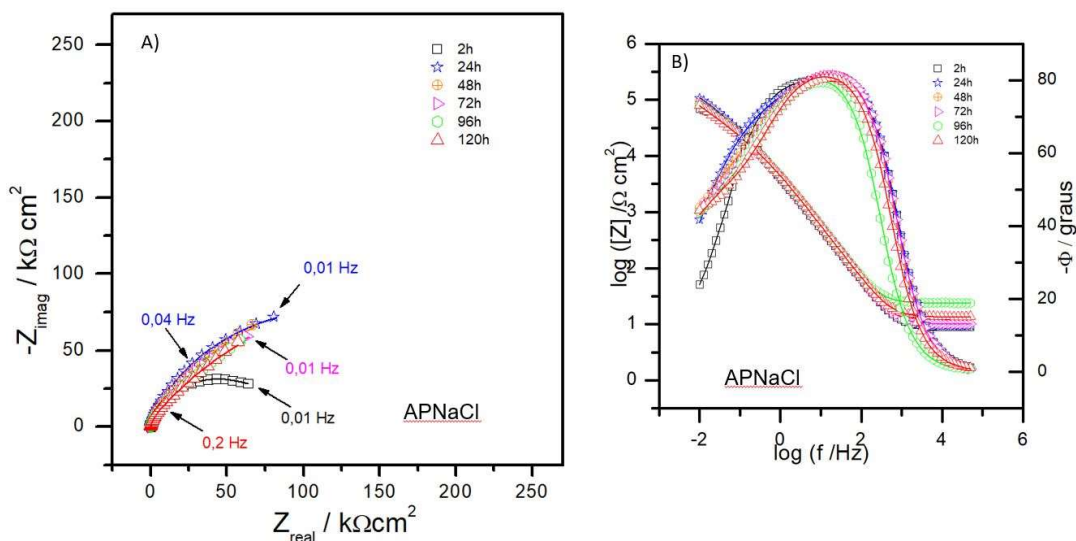


Figura 20 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução de APNaCl.

Por meio do gráfico de Nyquist (Figura 20A) é possível notar a presença de apenas um arco capacitivo em todos dos tempos de imersão. Porém no gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 20B) nota-se uma segunda constante de tempo não tão evidente e que os ângulos de fase, atingem o seu pico máximo (em torno de 60° e 80°) nas frequências de 0,1 e 100 Hz respectivamente. O valor de Z_{real} para o aço após 120 h de imersão em solução APNaCl (Figura 20A), na menor frequência (0,01 Hz) foi igual a $55,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, na amostra de aço imersa após 120 h em solução AP (Figura 19A), sem cloretos, na mesma frequência, esse valor foi 4 vezes maior, igual a $225,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Isso indica que o Z_{real} diminui com o adição de cloretos, situação já verificada na literatura, o efeito de despassivação devido aos íons cloretos presentes no eletrólito (ANDERS; BERGSMA; HANSSON, 2014; MENNUCCI, 2006; MONTEMOR et al., 2003).

Considerando o filme passivo formado entre a superfície do metal e as reações eletroquímicas existentes entre a superfície do metal e o filme passivo, os diagramas foram ajustados (linhas contínuas) com o circuito elétrico equivalente (CEE) apresentado na Figura 16, o mesmo utilizado na parte I dessa pesquisa.

A Tabela 22 apresenta os valores dos elementos do CEE (Figura 16) utilizado para ajustar os dados da EIE (Figura 19) do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP.

Tabela 22 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 19, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução AP. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

AP	2 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	5,8	4,7	14,1	17,7	17,0	31,2
	(0,2)	(0,2)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	42,7	43,6	34,7	33,8	33,3	32,3
	(0,5)	(0,7)	(0,4)	(0,3)	(0,4)	(0,3)
n_1	0,93	0,93	0,95	0,95	0,95	0,95
	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	26,2	13,8	43,1	36,5	41,0	27,4
	(13,5)	(15,4)	(9,3)	(5,9)	(7,0)	(6,1)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	20,5	19,1	10,9	10,2	9,7	10,2
	(9,7)	(3,5)	(2,6)	(1,2)	(1,5)	(0,8)
n_{dc}	0,53	0,54	0,61	0,67	0,67	0,65
	(5,1)	(2,9)	(2,3)	(1,1)	(1,4)	(0,9)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	111,6	204,1	995,7	1967	2693	2690
	(6,2)	(4,5)	(6,9)	(6,1)	(0,9)	(7,2)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,28	0,3	0,24	0,13	0,19	0,07

A Tabela 23 apresenta os valores dos elementos do CEE (Figura 16) utilizado para ajustar os dados da EIE (Figura 20) do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução APNaCl.

Tabela 23 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 20, utilizando o CEE apresentado na Figura 16 para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão na solução de APNaCl. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl	2 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	8,8 (0,3)	9,2 (0,2)	10,4 (0,2)	10,0 (0,2)	23,8 (0,2)	13,5 (0,2)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	43,5 (0,6)	34,0 (0,9)	34,9 (0,5)	35,4 (0,5)	36,6 (0,7)	36,2 (0,6)
n_1	0,92 (0,1)	0,95 (0,1)	0,94 (0,1)	0,94 (0,1)	0,93 (0,1)	0,94 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	38,6 (4,0)	3,3 (12,2)	10,6 (3,3)	12,7 (3,2)	14,1 (3,4)	13,8 (2,6)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	54,7 (8,1)	22,7 (0,7)	33,3 (0,7)	38,2 (1,0)	42,3 (1,2)	46,8 (1,0)
n_{dc}	0,7 (NA)	0,56 (0,6)	0,55 (NA)	0,55 (N/A)	0,55 (N/A)	0,55 (N/A)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	49,2 (3,0)	264,5 (1,7)	342,2 (2,1)	302,7 (2,9)	304,7(3, 8)	339,6 (4,1)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,91	0,12	0,22	0,34	0,53	0,40

A partir da Tabela 22 e Tabela 23, verifica-se que os elementos da primeira constante de tempo, associados à altas e médias frequências, que são relacionados à capacitância e resistência da camada de óxidos nos dois sistemas são estáveis com o passar do tempo de imersão e o coeficiente de dispersão está sempre acima de 0,92.

Na segunda constante de tempo (associada a baixas frequências), a partir dos valores apresentados nas Tabela 22 e Tabela 23, verifica-se que os valores de Q_{dc} no sistema isento de cloretos é ligeiramente menor que os valores de Q_{dc} do sistema contendo cloretos, já os valores de n_{dc} entre 0,7 a 0,53 (ambos os sistemas) indicam uma heterogeneidade da superfície do metal.

Entretanto, os valores da R_{tc} da segunda constante de tempo do aço imerso nas duas soluções (AP e APNaCl), apresentaram grandes diferenças, sendo possível verificar que R_{tc} no sistema contendo cloretos, obviamente diminui com o tempo de

imersão, além de ser 8 vezes menor após 120 h de imersão, que no sistema sem cloretos, indicativo evidente que os cloretos atacam a superfície do metal e aceleram sua corrosão (BROOMFIELD, 2007; HE et al., 2016; MENNUCCI, 2006; YE et al., 2013; ZHANG; PAN; LIN, 2009).

9.3 ESTUDO DA VIABILIDADE DE UTILIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS (AT02 E AT03) COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Após verificar que a adição de 0,05 mmol L⁻¹ de cloretos em solução de AP afeta a corrosão do aço, essa pesquisa comparou os resultados de E_{CA} , polarização potenciodinâmica e EIE do aço CA-50 imerso em soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

9.3.1 Potencial de circuito aberto

O monitoramento de potencial de circuito aberto (E_{CA}) foi realizado nas primeiras duas horas de contato do aço CA-50 com as diferentes soluções, AP, APNaCl, APNaCl -BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5, conforme a Figura 21.

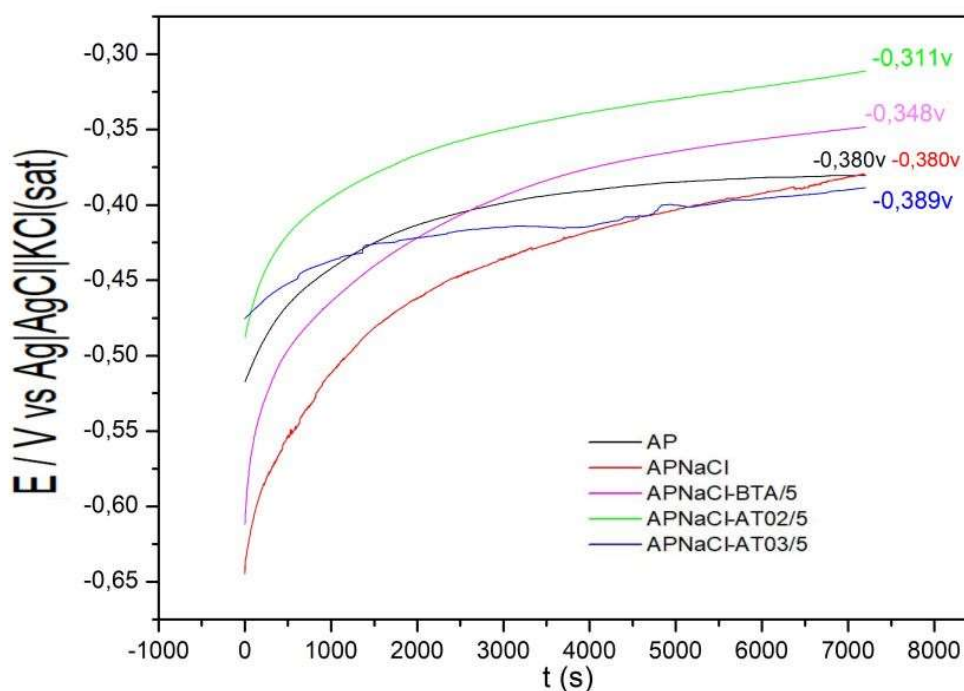


Figura 21 - Variação do potencial de circuito aberto, E_{CA} , nas primeiras duas horas, do aço CA-50 imerso em diferentes soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

Analisando os resultados da Figura 21, do E_{CA} , verifica-se que o aço em todas as soluções analisadas tivera a mesma tendência, sendo essa, o aumento de potencial com o passar do tempo, valores mais positivos de E_{CA} sugerem a tendência a uma maior resistência à corrosão do metal, obviamente se confirmado por outras técnicas. Observa-se que até aproximadamente 1200 s, existe um primeiro estágio, que seria a formação da camada de óxidos devido o contato entre a solução e o metal, onde verifica-se que o E_{CA} sobe rapidamente e após 1200 s, verifica-se um segundo estágio, onde o E_{CA} continua aumentando mas em menor velocidade, que seria um espessamento da camada de óxidos, até atingir um terceiro estágio, onde o potencial se estabiliza com o passar do tempo e a camada de óxidos não altera sua espessura. Após 7200 s verifica-se que o E_{CA} ainda aumentava com o tempo. Peng et. al (2018) encontraram E_{CA} do aço estável após 16 h de imersão.

Verifica-se que o aço na solução APNaCl-AT03/5 obteve potenciais mais baixos, enquanto o aço na solução APNaCl-AT02/5, atingiu os maiores potenciais, maiores ainda que os potenciais encontrados no aço na solução APNaCl-BTA/5, provavelmente devido à adsorção do inibidor na superfície do metal, formando uma camada passivadora ao longo do tempo.

Como não foi possível medir o pH em algumas soluções, pois o pHmetro acusava pH maior que 14 (limite máximo), portanto, verifica-se que são soluções altamente alcalinas e condutivas. Os potenciais após 2 h estabilizaram na faixa entre $-0,38 \text{ V vs Ag|AgCl/KCl}_{\text{sat}} = -0,167 \text{ V vs EPH}$ (eletrodo padrão de hidrogênio) imerso na solução APNaCl-AT03/5 a $-0,31 \text{ V vs Ag|AgCl/KCl}_{\text{sat}} = -0,89 \text{ vs EPH}$ na solução APNaCl-AT02/5 e conforme o Diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1966), que relaciona pH da solução com o potencial de corrosão, o aço imerso em todas as soluções analisadas, durante as duas primeiras horas, encontra-se em estado de passivação.

Abd El Haleem, Wanees e Bahgat (2014) realizaram o monitoramento do E_{CA} do aço, imerso em água de poro saturada de Ca(OH)_2 , com BTA e contaminada com NaCl, durante 5 horas, o resultado apresentou a mesma curva ascendente encontrada na Figura 21, atingindo estabilidade no potencial do estado de passivação segundo o Diagrama de Pourbaix ($-0,37 \text{ V vs SCE} = -0,13 \text{ V vs EPH}$) após as primeiras duas horas, assim como nessa pesquisa.

9.3.2 Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica do aço imerso nas soluções com e sem inibidores são apresentadas na Figura 22.

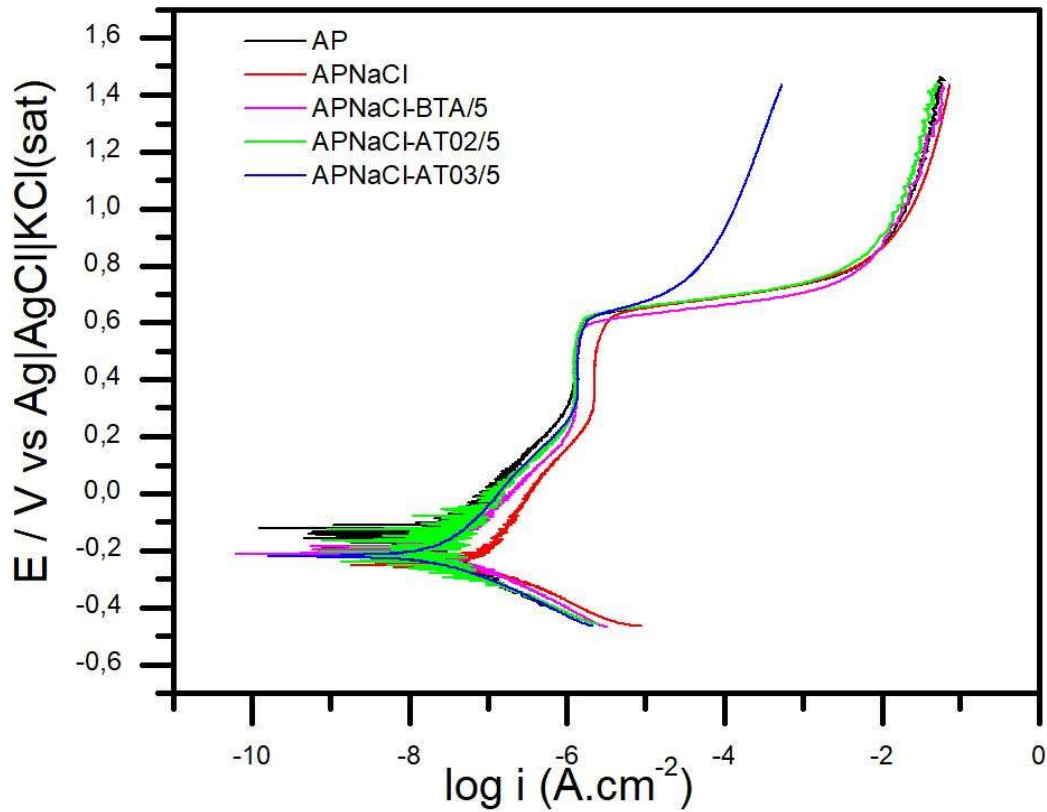


Figura 22 - Curvas de polarização do aço imerso nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 obtidas com velocidade de varredura igual a 10 mV min^{-1} após 72 h de imersão.

A partir da na Figura 22 é possível verificar que em todas as soluções, as curvas são muito parecidas, exceto a curva do aço imerso na solução AT03. A faixa de potencial das curvas catódicas do aço imerso nas soluções fica entre $-0,5 \text{ V}$ e E_{corr} , conforme o Diagrama de Pourbaix, o ferro nessa faixa de potencial encontra-se em estado de imunidade.

Observa-se que o aço imerso nessas soluções apresenta em suas curvas anódicas, comportamento ativo (entre E_{corr} e $0,2 \text{ V}$), que conforme o diagrama de Pourbaix, pode-se verificar a oxidação do Fe em Fe_3O_4 . Logo após $0,2 \text{ V}$ até aproximadamente $0,6 \text{ V}$, o aço apresenta-se no estado passivo, a corrente de corrosão, se mantém estável em aproximadamente $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ (soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5) e $3,1 \mu\text{A cm}^{-2}$ na solução APNaCl (sem inibidor), nota-se maior corrente de corrosão na solução sem inibidor, indicando que o aço nessa solução é mais suscetível à corrosão.

Quando o aço atinge o potencial de 0,6 V, verifica-se a quebra da camada de óxidos, mesma faixa de potencial de quebra na camada de óxidos encontrado na pesquisa de Peng et.al (2018) e Mennucci (2006).

Após a quebra da camada de óxidos (0,6 V) a densidade de corrente aumenta rapidamente nas curvas de todas as soluções, com exceção da curva da solução APNaCl-AT03/5. Na curva após a quebra da camada de óxidos no aço imerso na solução contendo o inibidor AT03 é possível verificar que os valores da densidade de corrente são menores em comparação com as outras curvas, indicando uma resistência à corrosão da superfície do metal mais elevada que nos outros ensaios, provavelmente devido a ação da molécula AT03.

Na Tabela 24, é possível verificar os resultados de potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}), e eficiência que foram encontrados com a utilização das curvas de polarização potenciodinâmicas. O valor da eficiência foi calculado a partir da equação abaixo.

$$E (\%) = \frac{(I_{corr} \text{ solução APNaCl} - I_{corr})}{I_{corr} \text{ solução APNaCl}} \cdot 100 \quad (14)$$

Tabela 24 - Parâmetros eletroquímicos – potencial de corrosão (E_{corr}), corrente de corrosão (I_{corr}), - obtidos a partir das curvas de polarização para o aço CA-50 nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03 após 72 horas de imersão.

Solução	E_{corr} (mV)*	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)*	Eficiência
AP	-0,20	0,017	---
APNaCl	-0,24	0,077	---
APNaCl-BTA/5	-0,21	0,046	40,2%
APNaCl-AT02/5	-0,20	0,027	64,9%
APNaCl-AT03/5	-0,22	0,031	59,7%

*Parâmetros determinados por meio da análise das curvas de polarização potenciodinâmica pelo método de extrapolação de Tafel.

A partir dos valores da Tabela 24, o aço CA-50 imerso na solução contendo o inibidor AT02 apresenta a menor densidade de corrente encontrada. A eficiência do inibidor foi estimada com base nos valores de I_{corr} , sendo a referência considerada a solução APNaCl e o inibidor com maior eficiência é a molécula de AT02, esse fato

corroborar com a análise da variação do potencial de circuito aberto apresentado, onde percebe-se melhor eficiência da molécula inibidor AT02.

9.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 23 apresenta a impedância do aço CA-50 após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução AP. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA}.

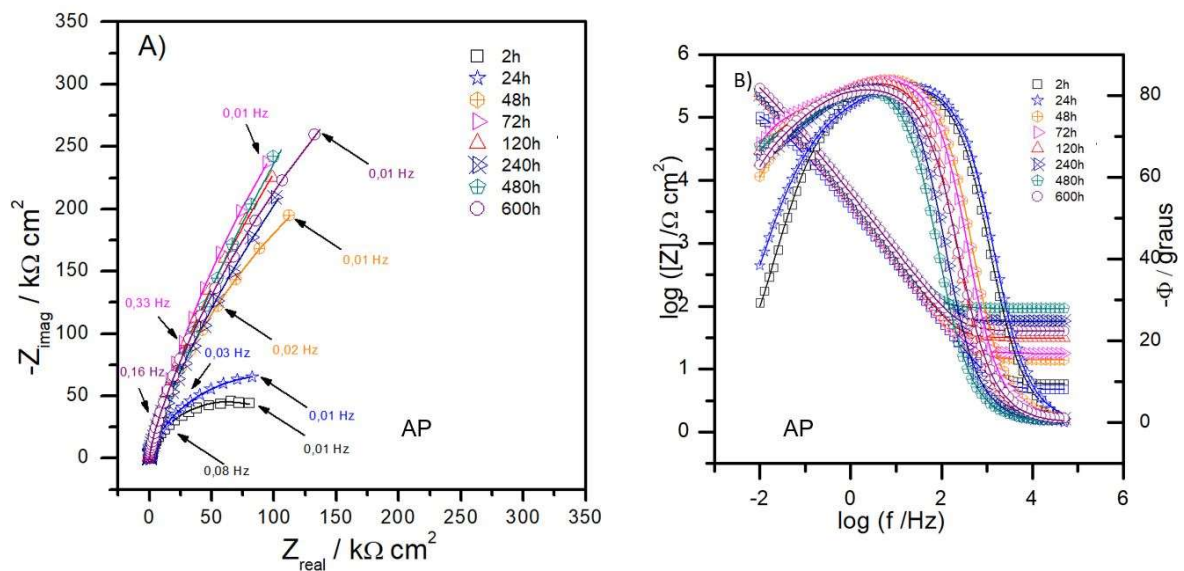


Figura 23 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução AP.

Verifica-se que após as 240 h (Figura 23 A) de imersão a tendência do aço foi a de continuar aumentando o Z_{real} , o que já havia sido apresentado na Figura 19A, além da presença de apenas um arco capacitivo, que aumentou cada vez mais com o aumento do tempo de imersão. No diagrama de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ (Figura 23B) após 240 h de imersão, as duas constantes de tempo continuam sobrepostas, com seus picos máximos ainda em 316 e 0,1 Hz. No diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log(f)$ da Figura 23B observa-se que na frequência de 0,01 Hz o valor de Z_{real} mantém a tendência de aumentar com o tempo de imersão, e após 600 h de imersão, o mesmo atinge 316 kΩ cm².

A Figura 24 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-BTA/5. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

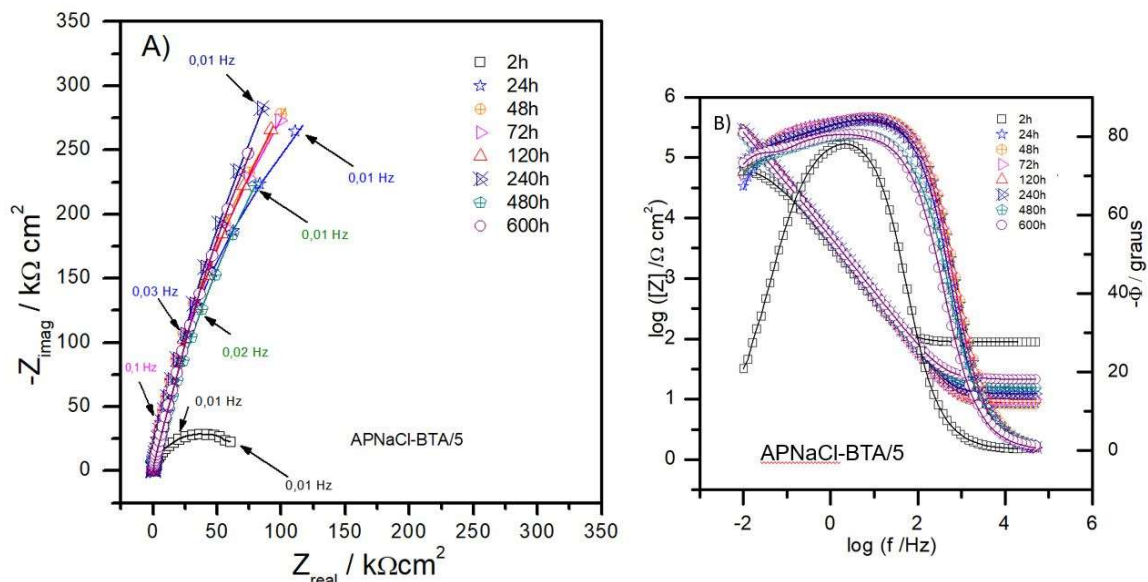


Figura 24 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-BTA/5.

A partir da análise do gráfico de Nyquist da Figura 24A é possível verificar que a impedância real aumentou significativamente entre 2 e 24h de imersão e ainda foi possível verificar essa tendência (aumento do Z_{real}) com o passar do tempo de imersão. Verifica-se apenas um arco capacitivo, assim como na solução AP. Entretanto, a partir do gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ da Figura 24B é possível verificar após 2 h de imersão a presença de 2 constantes de tempo, bem definidas, com os picos máximos dos ângulos de fase nas frequências entre 10 e 1 Hz, após 24h de imersão é visível o alargamento do ângulo de fase devido à sobreposição das duas constantes de tempo, onde os picos dos ângulos de fase nas frequências de 0,01 a 10 Hz atingem ângulos maiores que 80° , indicando que o aço imerso nessa solução está aumentando sua resistência à corrosão, mais cedo que na solução AP (pois essa sobreposição das constantes de tempo e consequente alargamento e aumento dos ângulos de fase foi notada após 48h de imersão, na mesma faixa de frequência) provavelmente devido às moléculas do BTA estarem adsorvendo na superfície do metal (MENNUCCI, 2006).

A Figura 25 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. A. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

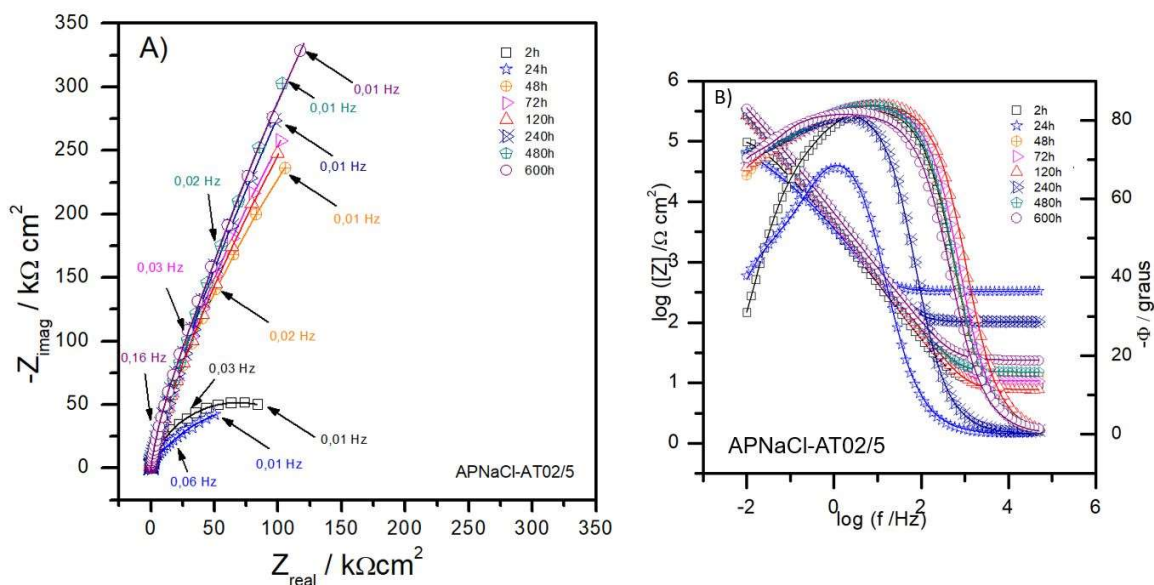


Figura 25 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-AT02/5.

No diagrama de Nyquist (Figura 25A), verifica-se que os valores de impedância aumentam continuamente após as primeiras 48 h de imersão, provavelmente devido à formação de uma camada de óxidos ou à adsorção do inibidor na superfície do vergalhão de aço e, conseqüentemente, a diminuição da dissolução do ferro (LEE et al., 2018). Também é possível verificar a presença de apenas um arco capacitivo que conforme o aumento do tempo de imersão, aumenta o diâmetro, porém no diagrama de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ da Figura 25B verifica-se após 2 h de imersão duas constantes de tempo bem definidas, sendo os picos máximos dos ângulos de fase em aproximadamente 100 e 1 Hz, após 24 h de imersão os picos dos ângulos de fase decrescem para aproximadamente 60° e 50° aproximadamente nas frequências de 3,16 e 0,03 Hz respectivamente. Assim como nas soluções anteriores (AP e APNaCl-BTA/5) é possível notar por meio do gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ da Figura 25B, duas constantes de tempo que se sobrepõem nas frequências entre 10 e 0,01 Hz, após 48 h de imersão.

A Figura 26 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT03/5. A. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

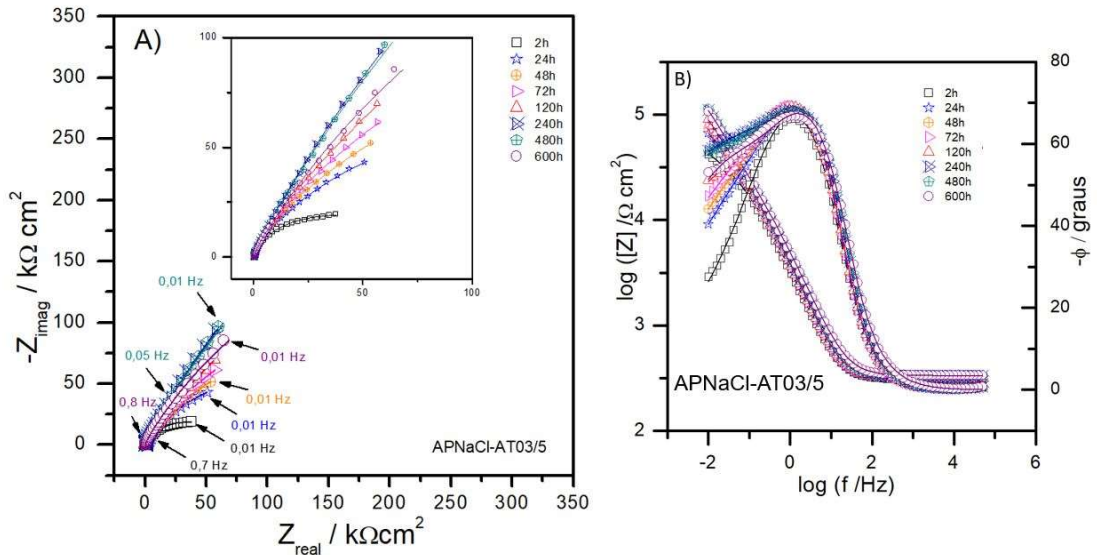


Figura 26 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão em solução APNaCl-AT03/5.

Os diagramas de Nyquist (Figura 26A) mostram que a adição da molécula AT03, diminuiu o valor de Z_{real} , em comparação com o aço imerso nas soluções anteriores. Após 600 h de imersão o valor de Z_{real} era de $85,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ na frequência de 0,01 Hz, enquanto o sistema contendo a molécula de BTA, na mesma frequência o valor foi de $247,2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Já no sistema contendo a molécula AT02 o valor foi de $328,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (Figura 25A). A diminuição do valor de Z_{real} no sistema contendo AT03, comparando com os outros sistemas, indica provavelmente, que o aço está mais suscetível à corrosão. Porém, também é possível notar que com o passar do tempo o Z_{real} aumenta, o valor de Z_{real} após 2 h de imersão na frequência de 0,01 Hz é de $19,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e após 600h de $85,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, um aumento de aproximadamente 350% do valor inicial, significando que a camada de óxidos está sendo formada, com menor velocidade que nos sistemas anteriores com inibidores (solução APNaCl-BTA/5 e APNaCl-AT02/5).

Os diagramas de Nyquist (Figura 26A) também apresentam apenas um arco capacitivo, que aumenta o diâmetro com o passar do tempo de imersão. Porém,

diferentemente da tendência dos outros sistemas onde nos diagramas de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ da Figura 26B foi possível verificar a sobreposição das constantes de tempo e os picos dos ângulos de fase entre menores frequências que as frequências encontradas nos outros sistemas. Na Figura 26B, no gráfico de Bode $-\Phi$ versus $\log(f)$ nota-se que a segunda constante de tempo se torna aparente a partir de frequência menor (0,01 Hz) sugerindo que a molécula AT03 tenha atrasado o processo de corrosão, pois quanto mais fácil se verifica o ângulo de fase, mais rápido é a cinética de corrosão, o que corrobora com a curva de polarização potenciodinâmica apresentada na Figura 22.

Os diagramas de EIE foram ajustados utilizando o mesmo CEE da Figura 16. A

Tabela 25 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução AP (Figura 23) por meio de CEE.

Tabela 25 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 23 utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução de AP. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

AP	2 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	480 h	600 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	5,8 (0,2)	4,7 (0,2)	14,1 (0,1)	17,7 (0,1)	31,2 (0,1)	25,0 (0,1)	91,8 (0,1)	40,3 (0,2)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	42,7 (0,5)	43,6 (0,7)	34,7 (0,4)	33,8 (0,3)	32,3 (0,3)	30,9 (0,3)	29,7 (0,4)	29,2 (0,3)
n_1	0,93 (0,1)	0,93 (0,1)	0,95 (0,1)	0,95 (0,1)	0,95 (0,1)	0,95 (0,1)	0,94 (0,1)	0,92 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	26,2 (13,5)	13,8 (15,4)	43,1 (9,3)	36,5 (5,9)	27,4 (6,1)	41,6 (4,0)	87,5 (4,1)	187,8 (5,5)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	20,5 (9,7)	19,1 (3,5)	10,9 (2,6)	10,2 (1,2)	10,2 (0,8)	12,3 (0,7)	12,2 (1,2)	8,6 (3,1)
n_{dc}	0,53 (5,1)	0,54 (2,9)	0,61 (2,3)	0,67 (1,1)	0,61 (0,9)	0,6 (NA)	0,7 (NA)	0,65 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	111,6 (6,2)	204,1 (4,5)	995,7 (6,9)	1967 (6,1)	2690 (7,2)	2731 (5,4)	2266 (6,4)	1427 (5,5)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,28	0,3	0,24	0,13	0,07	0,18	0,51	0,37

A Tabela 26 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-BTA/5 (Figura 24) por meio de CEE.

Tabela 26 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 24, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-BTA/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl-BTA/5	2 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	480 h	600 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	88,3 (0,1)	8,4 (0,2)	8,2 (0,2)	9,8 (0,1)	9,9 (0,2)	12,4 (0,2)	15,7 (0,3)	32,6 (0,2)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	48,3 (0,3)	36,3 (0,4)	35,4 (0,4)	35,2 (0,4)	34,3 (0,5)	33,3 (0,4)	42,5 (0,4)	39,3 (0,3)
n_1	0,93 (0,1)	0,95 (0,1)	0,95 (0,1)	0,96 (0,1)	0,95 (0,1)	0,95 (0,1)	0,90 (0,1)	0,90 (0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	25,3 (9,5)	79,3 (11,5)	71,6 (11,6)	45,6 (11,9)	44,2 (11,3)	55,5 (9,6)	283,0 (11,7)	333,6 (0,1)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	25,5 (5,0)	5,1 (2,3)	5,4 (2,3)	5,7 (1,7)	6,6 (1,6)	6,7 (1,7)	8,6 (7,0)	9,5 (4,1)
n_{dc}	0,52 (3,6)	0,70 (NA)	0,70 (NA)	0,65 (NA)	0,63 (NA)	0,66 (NA)	0,79 (NA)	0,95 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	56,2 (5,5)	1088 (2,2)	1555 (3,1)	1819 (2,9)	2698 (5,2)	4036 (7,8)	1411 (9,4)	1618 (6,3)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,07	0,3	0,37	0,23	0,29	0,33	0,85	0,56

A Tabela 27 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução AT02/5 (Figura 25) por meio de CEE.

Tabela 27 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 25, utilizando o CEE da apresentado Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl-AT02/5	2 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	480 h	600 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	9,7	326,8	12,8	10,7	7,7	102,9	15,1	23,8
	(0,2)	(0,2)	(0,1)	(0,2)	(0,2)	(0,1)	(0,2)	(0,3)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	46,3	53,2	32,0	31,0	30,9	28,5	27,2	28,4
	(0,4)	(0,6)	(0,3)	(0,4)	(0,4)	(0,3)	(0,4)	(0,4)
n_1	0,94	0,89	0,95	0,94	0,94	0,95	0,94	0,91
	(0,1)	(0,2)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)	(0,1)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	32,6	25,5	46,8	59,0	54,3	59,4	143	648
	(5,8)	(2,6)	(8,3)	(6,6)	(6,5)	(4,1)	(4,9)	(6,4)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	26,1	7,0	8,9	8,3	9,3	9,1	9,6	13,5
	(5,5)	(1,8)	(1,9)	(1,2)	(1,2)	(0,8)	(1,8)	(6,9)
n_{dc}	0,67	0,67	0,6	0,61	0,62	0,65	0,75	0,95
	(2,7)	(NA)	(1,9)	(NA)	(NA)	(NA)	(NA)	(NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	106,2	128,2	2416	4076	3936	5925	3037	1684
	(3,4)	(2,4)	(11,0)	(9,1)	(10,51)	(7,7)	(9,3)	(13,5)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,24	0,94	0,14	0,25	0,33	0,17	0,65	1,08

A Tabela 28 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120, 240, 480 e 600 h de imersão na solução AT03 (Figura 26) por meio de CEE.

Tabela 28 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 26, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 72, 120, 480 e 600 h de imersão na solução APNaCl-AT03/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl- AT03/5	2 h	24 h	48 h	72 h	120 h	240 h	480 h	600 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	309,2 (0,1)	313 (0,1)	321 (0,1)	331,5 (0,1)	326,7 (0,1)	331 (0,1)	335 (0,1)	334,9 (0,2)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	59,1 (0,6)	48,7 (0,6)	47,4 (0,7)	45,5 (0,7)	45,4 (0,7)	39,1 (0,9)	36,1 (1,1)	37,4 (1,0)
n_1	0,88 (0,2)	0,91 (0,2)	0,91 (0,2)	0,92 (0,2)	0,91 (0,2)	0,92 (0,2)	0,91 (0,3)	0,88 (0,3)
$R_1 / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	20,4 (3,0)	13,2 (3,7)	11,9 (3,5)	12,8 (4,8)	16,3 (3,7)	11,6 (4,6)	12,7 (5,2)	20,6 (4,9)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	87,6 (4,0)	45,2 (1,0)	40,8 (0,7)	36 (0,7)	38,1 (0,7)	32,9 (0,7)	31,7 (0,8)	31,8 (1,0)
n_{dc}	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,5 (NA)	0,55 (NA)	0,6 (NA)	0,6 (NA)	0,6 (NA)
$R_{tc} / \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	62,6 (2,7)	249,9 (2,3)	389 (2,9)	596,3 (3,9)	703,1 (4,8)	1580 (6,8)	1451 (7,5)	589,3 (4,7)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,5	0,27	0,25	0,26	0,36	0,38	0,56	0,77

Os valores para a constante Q_1 (das Tabelas 25, 26, 27 e 28) da camada de óxidos, foram diminuindo levemente durante todo o período de imersão em todos os sistemas, com exceção do sistema contendo o inibidor BTA, que após 240 h de imersão aumentou. No sistema contendo a molécula AT02/5, os valores para a constante Q_1 , após 72 h de imersão diminuíram em uma velocidade menor do que os valores encontrados no sistema imerso com a solução AP. É importante enfatizar que os valores do coeficiente de dispersão n_1 em AF (das Tabelas 25, 26, 27 e 28) em todos os sistemas, são próximos de 0,9 o que confirma a natureza capacitiva da primeira constante de tempo (VOLPI et al., 2015).

A partir dos valores de Q_1 e n_1 encontrados nos ajustes dos CEE (das Tabelas 25, 26, 27 e 28) e da Equação (13), observa-se na Figura 27, os valores das

capacitâncias da camada de óxidos da primeira constante de tempo do aço CA-50 imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/2.

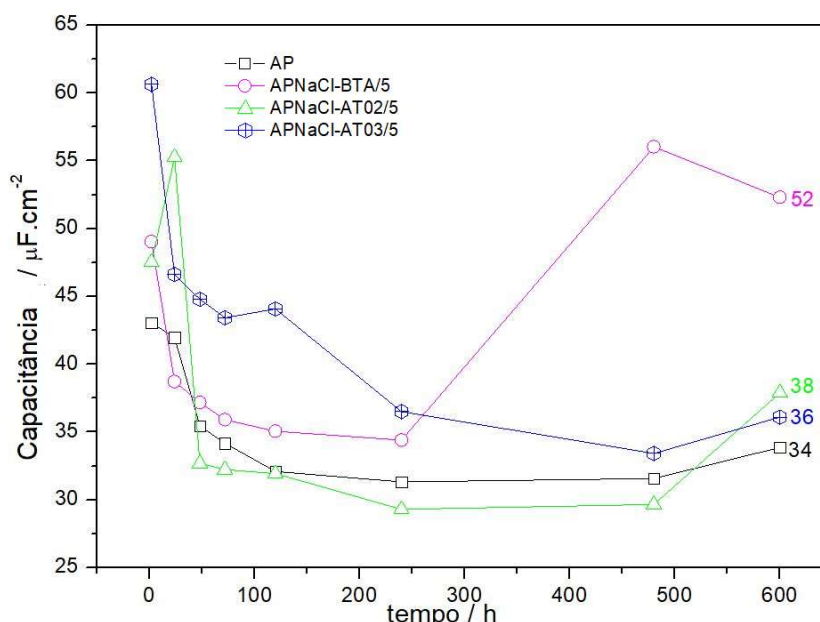


Figura 27 – Evolução dos valores da capacitância da camada de óxidos – C_1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 e da Equação (13).

Na primeira constante de tempo, verifica-se na Figura 27 que na solução APNaCl-BTA/5 os valores da capacitância na primeira constante de tempo - $C_{(1)}$ têm um ligeiro aumento após as 240h de imersão, entretanto em todos os sistemas (AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5) é possível observar que as diferenças de valores da capacitância são desprezíveis durante o período analisado, os valores permaneceram praticamente constantes. Valores menores de capacitância na camada interfacial, como os encontrados ($32 \mu\text{F cm}^{-2}$ a $52 \mu\text{F cm}^{-2}$), possivelmente indicam compactação melhor do filme de óxidos (HAN et al, 2018; *apud* YANG et al., 2019).

No CEE proposto a R_1 lida com a resistência da camada de óxidos, na primeira constante de tempo. Na Figura 28 é possível verificar e comparar a evolução durante o período de imersão, dos valores das resistências R_1 encontrados após ajuste dos diagramas por meio de CEE, nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

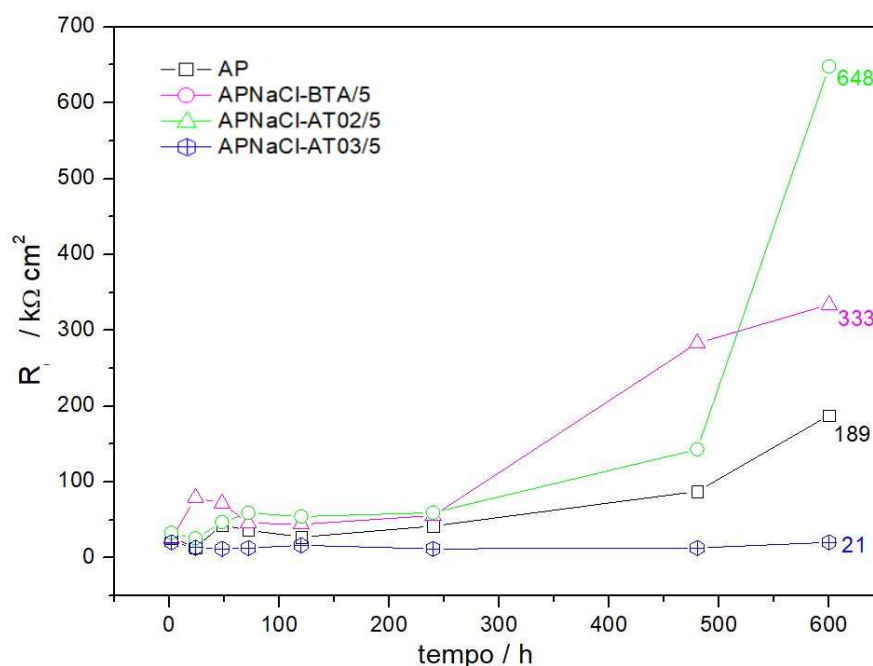


Figura 28 Evolução dos valores da resistência da camada de óxidos R_1 ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

Observa-se a partir da Figura 28 que a resistência R_1 aumentou significativamente após 600 h de imersão ($648\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$), quase 20 vezes o valor inicial ($32,6\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ - 2 h de imersão) no sistema contendo a molécula AT02. No sistema contendo a molécula de BTA o valor de R_1 aumentou aproximadamente 13 vezes do valor inicial durante o período do ensaio, de $25,3\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ (2 h de imersão) para $333,6\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ (600 h de imersão). Já no sistema contendo somente AP, isento de cloretos, esse valor alcançou $187,8\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ em 600 h de imersão e iniciou com $26,2\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$ (2 h), um aumento de 7 vezes o inicial. Essa crescente nos valores de R_1 indicam provavelmente que a camada de óxidos está se formando. Em relação ao sistema contendo AT02, o crescimento da camada de óxidos, possivelmente é devido as moléculas de AT02 ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$), que com suas estruturas planas e maiores que as outras (BTA e AT03) podem ser adsorvidas mais facilmente na superfície do metal, além de que os orbitais hibridizados sp^2 provavelmente doam elétrons para esvaziar o orbital d do metal (OBOT; UMOREN; ANKAH, 2019), também vale lembrar que a molécula de AT02 tem três átomos a mais de N que o BTA ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$), que facilita a adsorção. No sistema contendo a molécula AT03, os valores de R_1 permaneceram constantes durante o período analisado, o que significa estabilidade na camada de óxidos durante o período de imersão.

A partir dos valores de Q_{dc} e n_{dc} encontrados nos ajustes dos CEE (Tabelas 25, 26, 27 e 28) e da Equação (13), observa-se na Figura 29 os valores das capacitâncias na dupla camada elétrica dos sistemas imersos nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

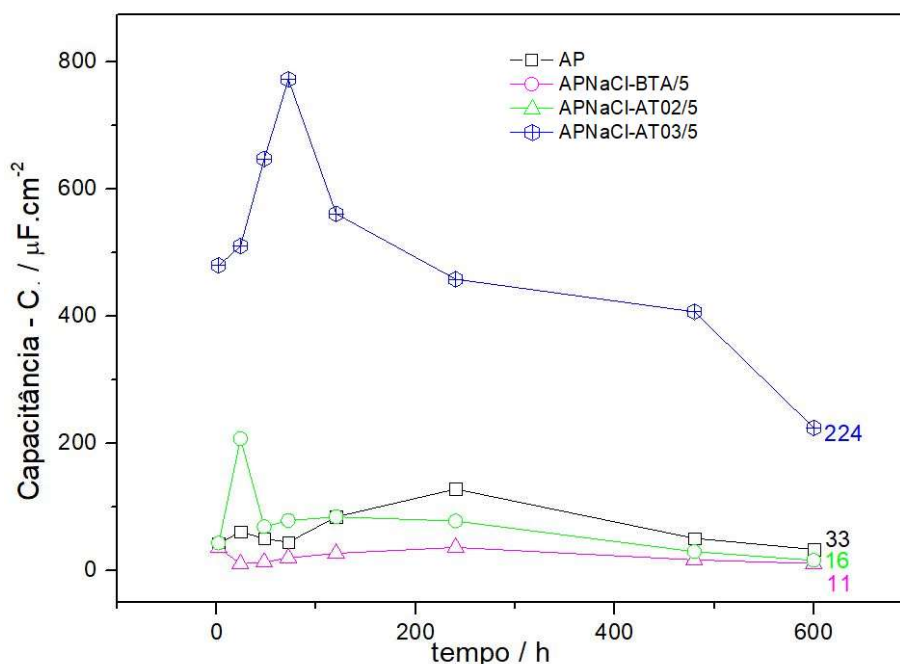


Figura 29 – Evolução dos valores da capacitância da dupla camada elétrica C_{dc} - ($\mu\text{F cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5 e da Equação (13).

É possível verificar na Figura 29, que os valores da capacitância da dupla camada elétrica no sistema imerso na solução AT03 são uma ordem de grandeza maior que os valores encontrados nos demais sistemas, valores maiores de capacitância na segunda constante de tempo pode ser atribuído à superfície áspera do metal como resultado do desenvolvimento de corrosão por pites (YE et al., 2013). Os valores encontrados de capacitância (entre $11 \mu\text{F cm}^{-2}$ - BTA e $33 \mu\text{F cm}^{-2}$ - AP) estão dentro da faixa do valor típico de $C_{(dc)}$, que geralmente é entre 10 a $50 \mu\text{F cm}^{-2}$ (SAREMI, MAHALLATI, 2002; BARD, FAULKNER, 2001; *apud* YE et al., 2013).

A partir dos valores das Tabelas 25, 26, 27 e 28 verifica-se que o coeficiente de dispersão (n_{dc}) nos sistemas imersos nas soluções APNaCl-AT02/5 e APNaCl-BTA/5 ao longo do tempo aumentaram, atingindo após 600 h de imersão o valor de 0,95, indicando que na segunda constante de tempo há um comportamento mais capacitivo

com uma camada de óxidos mais homogênea e compacta. No sistema contendo a molécula AT03, verifica-se uma tendência ao comportamento difusional com n_{dc} igual a 0,5, até 120 h de imersão. Após esse período o valor de n_{dc} foi se afastando gradativamente do comportamento associado à difusão (0,5), o que aponta provavelmente, para o início da deterioração do filme (superfície mais heterogênea).

A Figura 30 apresenta os valores da resistência de transferência de cargas, representada pela R_{tc} dos sistemas imersos nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

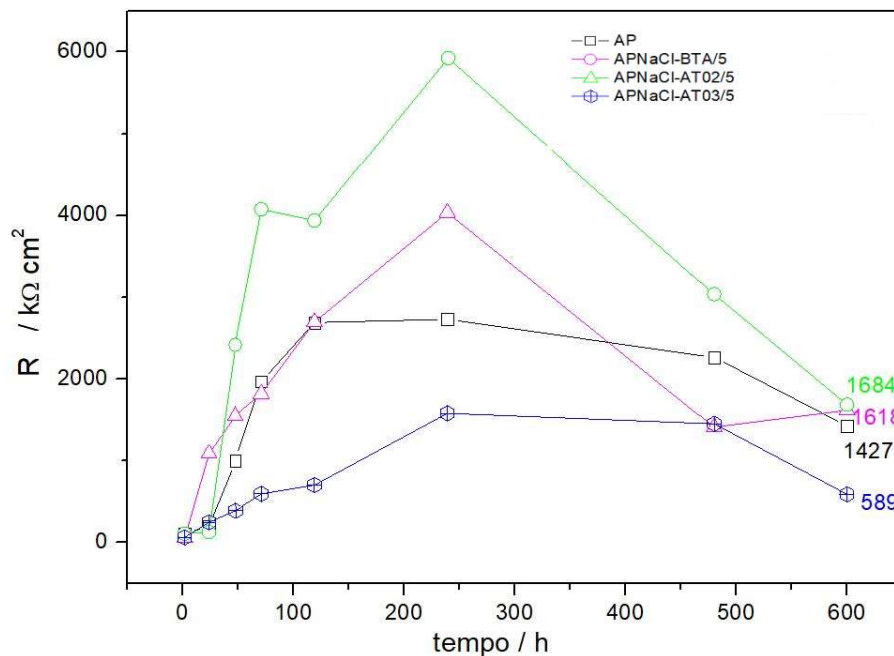


Figura 30 - Evolução dos valores da resistência de transferência de cargas - R_{tc} ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

A partir das curvas da Figura 30, é possível verificar que os valores da R_{tc} associados às resistências de transferência de cargas, apresentam uma evolução similar a R_1 com o tempo, entretanto o crescimento dos valores de R_{tc} são mais rápidos e atingem seu máximo valor após 240 h de imersão e logo depois diminui, indicando melhorias nas propriedades da camada protetora e após 240 h a uma provável deterioração dessa camada, em todos os sistemas é verificado essa similitude. Mesmo com a queda dos valores de R_{tc} , após 600 h de imersão, na Figura 30 observa-se que a R_{tc} no sistema que contém a solução APNaCl-AT02/5 ($1684\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$) é

aproximadamente 4x maior que a R_{tc} do sistema contendo a solução APNaCl-AT03/5 ($589 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$), o que indica aumento da resistência à corrosão com o tempo e confirma o aumento de impedância real verificado nos diagramas de Nyquist (Figura 25A), provavelmente o filme passivo formado sobre o metal imerso na solução APNaCl-AT02/5, obteve uma composição mais estável e ainda, com o aprimoramento de seu caráter protetor.

A resistência total do sistema R_T é a soma da a resistência de transferência de cargas R_{tc} com a resistência da camada de óxidos R_1 , a Figura 31 apresenta a evolução da resistência total de cada sistema em função do tempo de imersão.

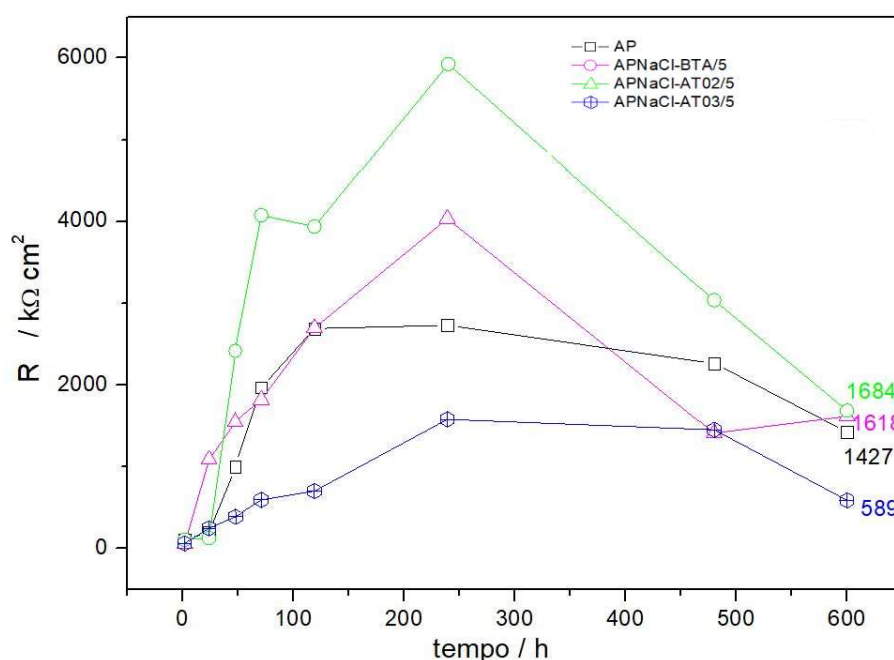


Figura 31 – Evolução dos valores da resistência total - R_T ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções AP, APNaCl-BTA/5, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT03/5.

É possível observar (Figura 31) que apesar da queda dos valores de R_T após 240 h de imersão, os valores da R_T do aço imerso em solução APNaCl-AT02/5 permanecem maior que os valores da R_T do aço imerso nas outras soluções o que permite concluir que, nessas condições, a molécula AT02 pode ser utilizada como inibidor de corrosão para o aço CA-50. No geral (em todas as soluções) verifica-se que a tendência das curvas de R_T é o aumento progressivo até 240 h de imersão e depois a diminuição gradual da R_T até que em 600 h de imersão, a R_T continua maior

do que o início do processo (após 2 h de imersão), indicando que a camada de óxidos possibilita a proteção da superfície metálica.

Considerando os valores de impedância real em baixa frequência (0,01 Hz) o desempenho do aço CA-50 imerso após 600 h, nas soluções pode ser classificado da seguinte forma: APNaCl-AT02/5 (283,8 kΩ cm²) > APNaCl-BTA/5 (247,2 kΩ cm²) > APNaCl-AT03/5 (85,6 kΩ cm²).

A partir dos resultados anteriores, observa-se que a molécula AT02 pode ser indicada como um potencial candidato a inibidor de corrosão no vergalhão no concreto armado. Provavelmente, devido ao tamanho da molécula AT02 ser maior que a molécula de BTA, deduz-se que a molécula AT02 é mais eficiente, pois a mesma atua devido à adsorção na superfície do metal, portanto, quanto maior a área adsorvida, maior a camada de filme inibidor e menor a probabilidade de ocorrer corrosão.

9.4 ESTUDO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MOLÉCULA AT02

Após 600 h de imersão, a molécula AT02/5 obteve melhores resultados que a molécula AT03 como inibidor de corrosão no aço CA-50. Foram realizados ensaios de EIE no aço em soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6 a fim de verificar qual concentração teria melhor resultado. As medidas foram realizadas após 2, 24, 48 e 120 h de imersão e comparadas entre si.

A Figura 32 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/4. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

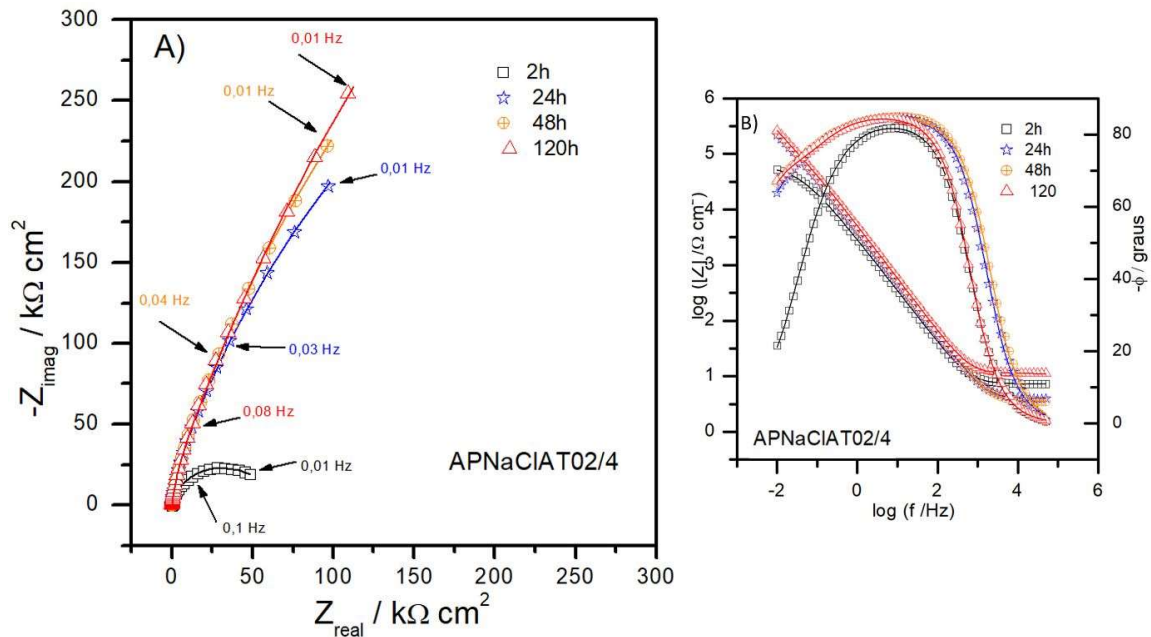


Figura 32 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/4.

A Tabela 29 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/4 (Figura 32) por meio do CEE da Figura 16.

Tabela 29 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 32, utilizando o CEE da apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48, 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/4. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl-AT02/4	2 h	24 h	48 h	120 h
$R_s / \Omega cm^2$	7,3 (0,2)	3,9 (0,4)	3,5 (0,3)	11,2 (0,2)
$Q_1 / \mu F cm^{-2}s^{(n-1)}$	62,0 (0,3)	41,6 (0,5)	37,7 (0,4)	34,3 (0,3)
n_1	0,93 (0,1)	0,94 (0,1)	0,94 (0,1)	0,95 (0,1)
$R_1 / k\Omega cm^2$	26,7 (4,0)	141,7 (8,5)	157,1 (7,3)	141,2 (4,3)
$Q_{dc} / \mu F cm^{-2}s^{(n-1)}$	50,6 (7,1)	11,8 (5,3)	11,8 (3,9)	11,1 (2,0)
n_{dc}	0,59 (NA)	0,65 (NA)	0,70 (NA)	0,70 (NA)
$R_{tc} / k\Omega cm^2$	37,9 (2,4)	1089 (9,8)	1445 (10,2)	1644 (6,0)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,26	0,95	0,91	0,39

A Figura 33 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

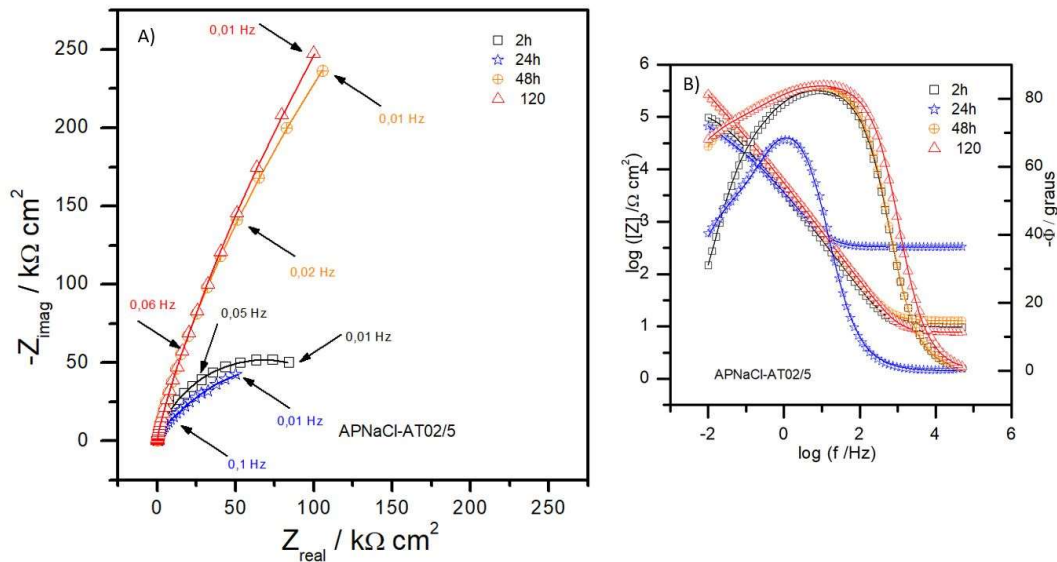


Figura 33 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/5.

A Tabela 29 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5 (Figura 33) por meio do CEE da Figura 16.

Tabela 30 - Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 33, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/5. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável)..

APNaCl-AT02/5	2 h	24 h	48 h	120 h
$R_s / \Omega cm^2$	9,7 (0,2)	326,8 (0,2)	12,8 (0,1)	7,7 (0,2)
$Q_1 / \mu F cm^{-2}s^{(n-1)}$	46,3 (0,4)	53,2 (0,6)	32,0 (0,3)	30,9 (0,4)
n_1	0,94 (0,1)	0,89 (0,2)	0,95 (0,1)	0,94 (0,1)
$R_1 / k\Omega cm^2$	32,6 (5,8)	25,5 (2,6)	46,8 (8,3)	54,3 (6,5)
$Q_{dc} / \mu F cm^{-2}s^{(n-1)}$	26,1 (5,5)	70,3 (1,8)	8,9 (1,9)	9,3 (1,2)
n_{dc}	0,67 (2,7)	0,67 (NA)	0,6 (1,9)	0,62 (NA)
$R_{tc} / k\Omega cm^2$	106,2 (3,4)	128,2 (2,4)	2416 (11,0)	3936 (10,51)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,24	0,94	0,14	0,33

A Figura 34 apresenta os dados da EIE do aço CA-50 obtidos após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/6. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA}

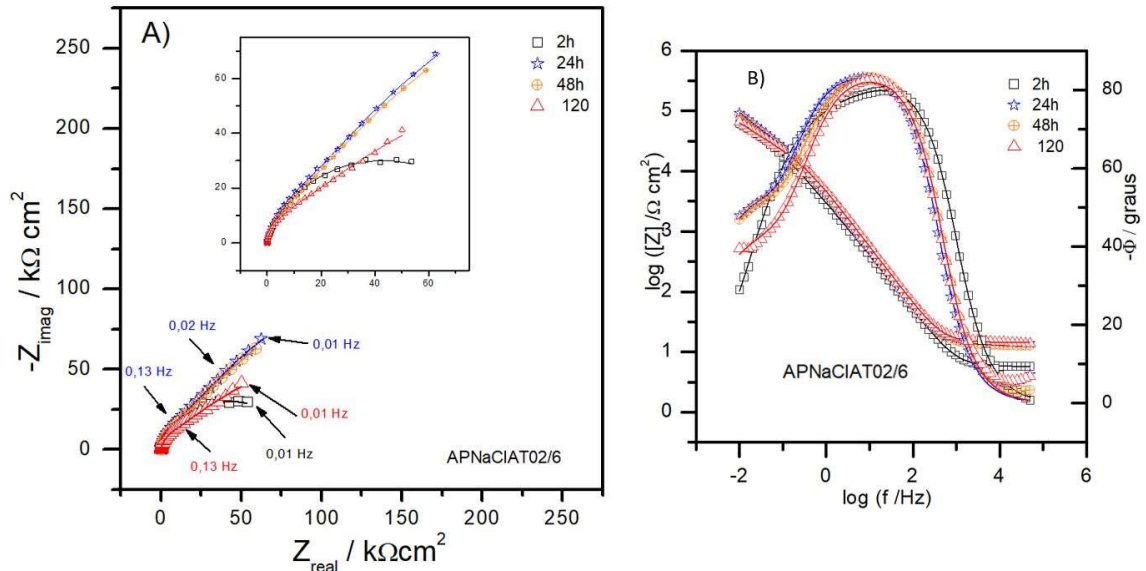


Figura 34 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50, obtidos após 2, 24, 48, 72, 96 e 120 h de imersão em solução APNaCl-AT02/6.

A Tabela 31 apresenta os resultados dos ajustes dos diagramas de EIE obtidos após 2, 24, 48, 72, 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/6 (Figura 34) por meio do CEE da Figura 16.

Tabela 31 – Valores do ajuste dos diagramas de EIE da Figura 34, utilizando o CEE apresentado na Figura 16, para o aço CA-50, obtido após 2, 24, 48 e 120 h de imersão na solução APNaCl-AT02/6. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses (NA – Não aplicável).

APNaCl-AT02/6	2 h	24 h	48 h	120 h
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	5,7 (0,1)	14,7 (0,5)	13,0 (0,3)	14,4 (0,6)
$Q_1 / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	53,0 (0,7)	41,0 (0,9)	38,2 (0,6)	35,8 (1,1)
n_1	0,92 (0,1)	0,94 (0,2)	0,94 (0,1)	0,9 (0,1)
$R_1 / k\Omega \text{ cm}^2$	4,0 (11,8)	33,4 (3,6)	24,2 (2,2)	20,0 (3,7)
$Q_{dc} / \mu\text{F cm}^{-2}\text{s}^{(n-1)}$	26,6 (1,0)	62,3 (3,0)	58,6 (1,4)	77,0 (3,3)
n_{dc}	0,57 (0,98)	0,70 (NA)	0,65 (NA)	0,6 (NA)
$R_{tc} / k\Omega \text{ cm}^2$	88,3 (1,4)	300,5 (9,7)	339,6 (5,7)	192,5 (10,2)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,11	0,29	0,86	3,0

Os diagramas de Nyquist nos sistemas imersos na solução APNaCl-AT02/4 (Figura 32A) e APNaCl-AT02/5 (Figura 33A) são muito similares, porém os diagramas do aço imerso em solução APNaCl-AT02/6 (Figura 34A) apresentam algumas diferenças. A principal diferença é o valor de Z_{real} na frequência de 0,01 Hz, na solução AT02/4 o valor é $239,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, na solução AT02/5 o valor é de $99,7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e por último na solução com a menor concentração, AT02-6, o valor é de $50,0 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, duas vezes menor que o valor encontrado na solução AT02/5, indicando que a concentração de $10^{-6} \text{ mmol L}^{-1}$ não é suficiente para a molécula de AT02 atuar como um eficiente inibidor.

A partir dos valores apresentados nas Tabela 29, 30 e 31, verifica-se que a resistência das três soluções foi praticamente igual, todas apresentaram baixa resistência e estabilidade. Os valores de n_1 em todos os sistemas foram maiores que 0,9 o que significa que na região de altas e médias frequências, a constante de fase da camada de óxidos, atua quase como um capacitor puro.

A partir dos valores de Q_1 e n_1 apresentados nas Tabela 29, 30 e 31 e da Equação (13), observa-se na Figura 35 os valores das capacitâncias na camada passiva formada pelos óxidos dos sistemas imersos nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.

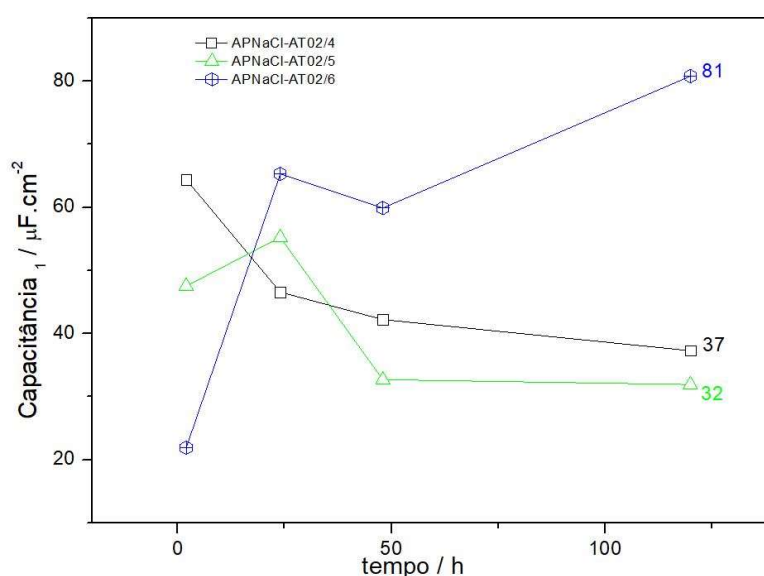


Figura 35 – Evolução dos valores da capacitância da camada de óxidos – C_1 ($\mu\text{F} \text{ cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6 e da Equação (13).

Verifica-se na Figura 35, que no sistema imerso em solução APNaCl-AT02/6 o valor da capacitância da camada de óxidos foi aumentando com o passar do tempo, e após 120 h a capacitância alcançou o valor de $81 \mu\text{F cm}^{-2}$, sendo o maior valor encontrado entre as C_1 , o que possivelmente indica uma camada de óxidos um pouco menos espessa do que a camada de óxidos do aço formada nas outras soluções APNaCl-AT02/4 e APNaCl-AT02/5 (HAN et al, 2018; *apud* YANG et al., 2019).

A Figura 36 apresenta a evolução dos valores da resistência de transferência de cargas R_1 ao longo do tempo nos sistemas imersos nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.

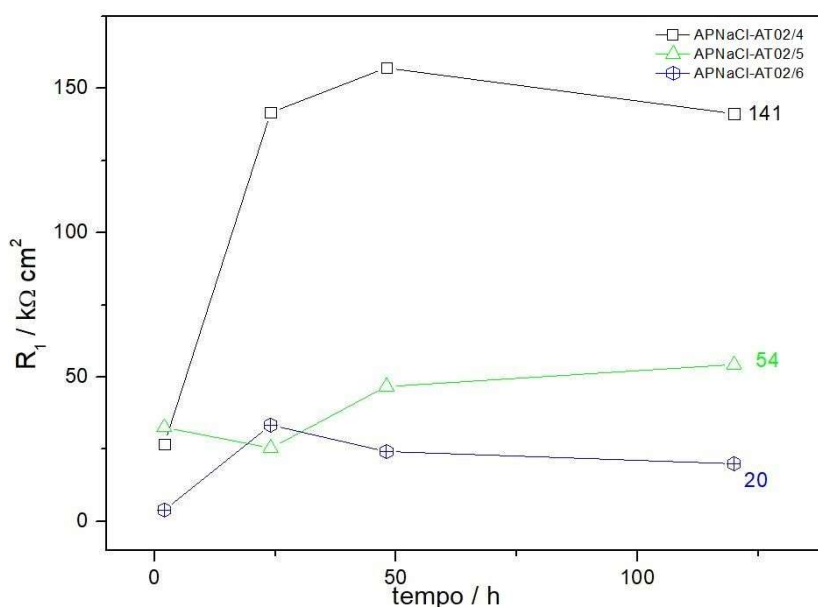


Figura 36 - Evolução dos valores da resistência da camada de óxidos R_1 ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.

Por meio da Figura 36, observa-se que o aço imerso em solução AT02/4 obteve os maiores valores da R_1 indicando que nessas condições, quanto maior a concentração da molécula AT02, provavelmente mais espessa e resistente é a camada de óxidos formada.

A Figura 37 apresenta a evolução dos valores da capacitância da dupla camada elétrica C_{dc} ao longo do tempo nos sistemas contendo diferentes concentrações da molécula AT02.

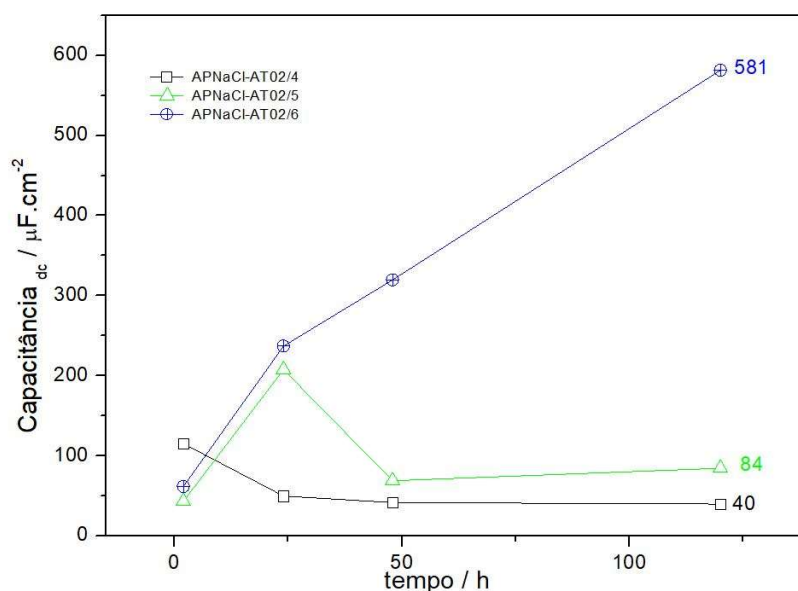


Figura 37 – Evolução dos valores da capacitância da dupla camada elétrica – C_{dc} ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6 e da Equação (13).

Na Figura 37, verifica-se que nos sistemas com maior concentração da molécula AT02 ($10^{-5}\text{ mmol L}^{-1}$ e $10^{-4}\text{ mmol L}^{-1}$) os valores de capacitância da dupla camada são menores, e os valores (entre 40 e 84 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) coincidem com os valores de capacitância da dupla camada elétrica. Já os valores com uma ordem de grandeza maior, encontrados no sistema com a menor concentração da molécula AT02 (solução APNaCl-AT02/6), pode indicar infiltrações na camada de óxidos, ou uma camada menos homogênea e compacta (YE et al., 2013).

A Figura 38 apresenta a evolução dos valores da resistência de transferência de cargas - R_{tc} ao longo do tempo nos sistemas contendo diferentes concentrações da molécula AT02.

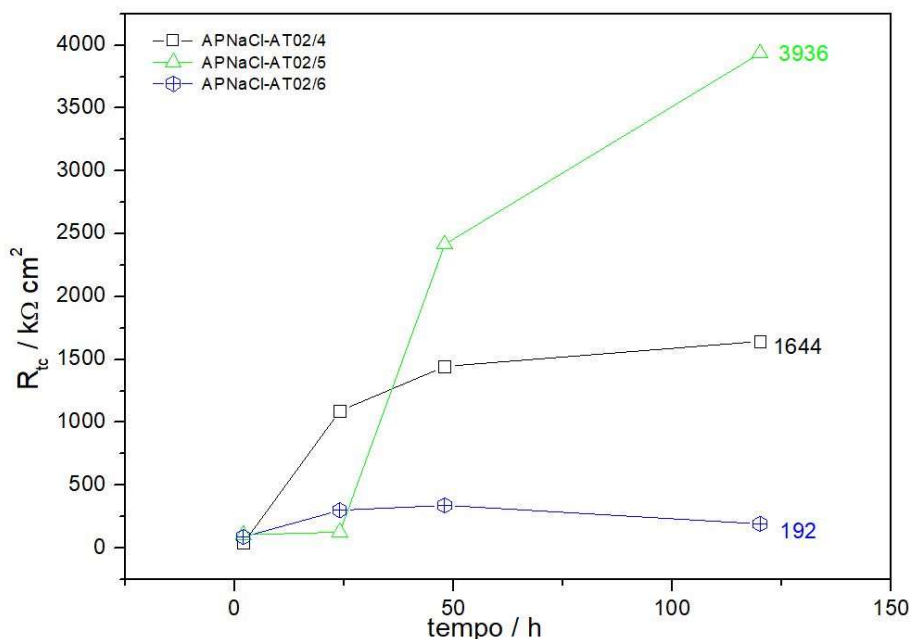


Figura 38 - Evolução dos valores da resistência de transferência de cargas R_{tc} ($k\Omega\text{ cm}^2$), em função do tempo de imersão, de acordo com o ajuste por meio de CEE dos diagramas de EIE do aço imerso nas soluções APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.

Observa-se na Figura 38 que os valores da R_{tc} , no sistema com concentração $10^{-5}\text{ mmol L}^{-1}$ de AT02, após 120 h obteve um resultado ($3936\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$) maior que o dobro do sistema com concentração $10^{-4}\text{ mmol L}^{-1}$ de AT02 ($1644\text{ k}\Omega\text{ cm}^2$) o que indica a concentração $10^{-5}\text{ mmol L}^{-1}$, nessas condições é a ideal para utilização dessa molécula (AT02) como inibidor de corrosão. Quanto maior o valor de R_{tc} , mais protetora é a camada passiva formada pelos óxidos.

Para melhor visualização e comparação dos resultados de EIE do aço imerso em soluções com diferentes concentrações de AT02, a partir da Figura 39 pode-se comparar os resultados da EIE do aço após 120 h de imersão nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6. Os ensaios foram obtidos a partir do potencial de circuito aberto E_{CA} .

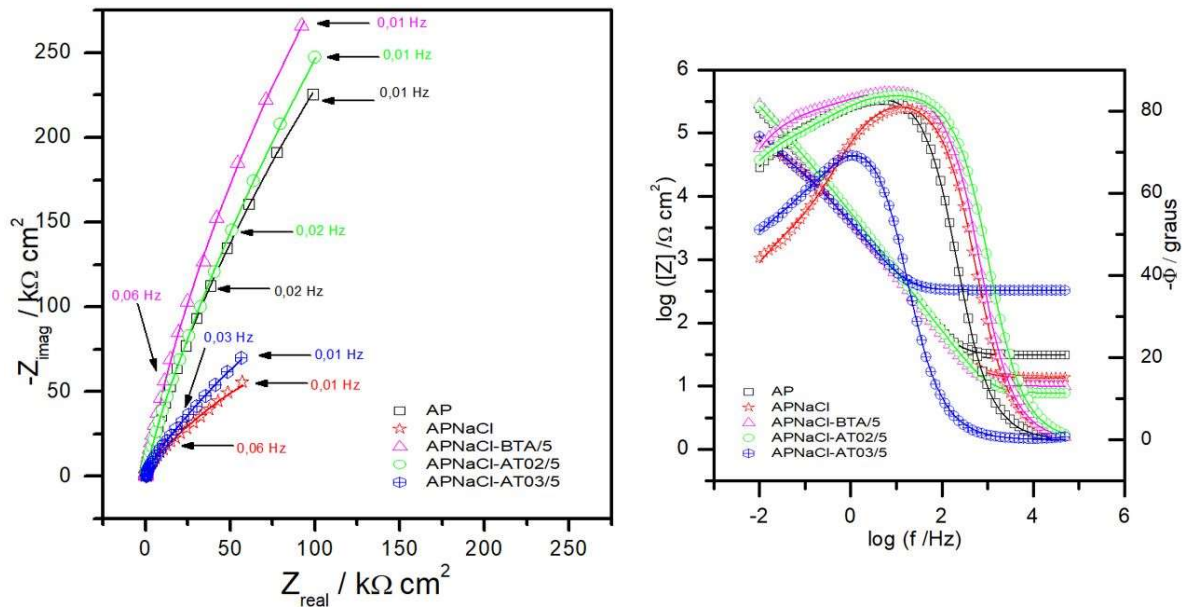


Figura 39 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\Phi$ e $\log |Z|$ versus $\log(f)$ (símbolos) e circuito elétrico equivalente ajustado (linhas sólidas) para o aço CA-50 após 120 h imerso nas soluções AP, APNaCl, APNaCl-AT02/4, APNaCl-AT02/5 e APNaCl-AT02/6.

Percebe-se que a diferença entre os sistemas é bem evidente, tanto no gráfico de Nyquist (Figura 39A) quanto nos gráficos de Bode (Figura 39B). No gráfico de Nyquist (Figura 39A) verifica-se que o arco da impedância real, da solução AT02/6, ficou aquém do arco de Z_{real} do sistema imerso na solução APNaCl. Considerando os valores de Z_{real} na frequência de 0,01 Hz, o desempenho do aço CA-50 pode ser classificado da seguinte forma (soluções): APNaCl-AT02/5 > APNaCl-AT02/4 > AP > APNaCl-AT02/6 > APNaCl.

10 CONCLUSÕES – PARTE II

Nesta etapa do trabalho verificou-se a possibilidade de utilização de duas moléculas orgânicas, 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona e 2,3-di(1H-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona, obtidas a partir do benzotriazol e pirazol, como inibidor de corrosão para o aço CA-50 no concreto armado. Para tal, foram realizados ensaios eletroquímicos como E_{CA} , Polarização e EIE em soluções alcalinas que simulam o ambiente do concreto, acrescentadas de cloretos. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

1) A molécula orgânica 2,3-di(1H-pirazol-1-il)naftaleno-1,4-diona ($C_{16}H_{10}N_4O_2$), AT03, com 4 átomos de N, não deve ser utilizada para esse fim (inibidor de corrosão em meio básico para aço) pois os resultados ficaram aquém dos resultados obtidos com a molécula de benzotriazol.

2) A molécula orgânica 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona ($C_{22}H_{12}N_6O_2$), AT02, com 6 átomos de N, pode ser utilizada como inibidor de corrosão, visto que os resultados de análises eletroquímicas com esta molécula foram mais satisfatórios que os resultados encontrados com o inibidor benzotriazol.

3) Verificou-se que a melhor concentração da molécula orgânica 2,3-bis(1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona ($C_{22}H_{12}N_6O_2$), AT02, para AP e 0,05 mmol L⁻¹ de NaCl é de 10⁻⁵ mmol L⁻¹, após comparação com concentrações 10⁻⁴ mol L⁻¹ e 10⁻⁶ mmol L⁻¹.

11 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, apresentam-se as seguintes, sobre a Parte I dessa pesquisa:

1) Investigar as diferenças das soluções de AP extraídas a partir de corpos de prova com idade de 7 e 28 dias para comparações, a fim de verificar se a CBC interfere na hidratação do cimento com o tempo.

2) Após verificar que a resistência à compressão começa a decrescer com 20% de CBC substituindo o cimento, sugere-se realizar ensaios com 15, 25 e 30% de substituição.

3) Visto que as CBC *in natura* atuam como *filler* no concreto, sugere-se estudos utilizando-as substituindo o agregado miúdo (areia) ao invés do cimento a fim de verificar a influência na corrosão do aço CA-50 no concreto armado a partir de técnicas eletroquímicas, utilizando água de poro extraída dos cps.

4) Verificar por meio de EIE o comportamento de corrosão do aço CA-50 nas soluções A, B e C por um período maior, a fim de analisar possível diferenças, visto que o processo de corrosão é lento.

5) Estudar por EIE o comportamento de corrosão do aço CA-50 embutido em concreto com CBC, o qual ofereceu resultados promissores no presente estudo.

Sobre a Parte II dessa pesquisa, apresentam-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1) Sugere-se pesquisas com a molécula orgânica 2,3-bis(1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂), AT02 utilizando diferentes concentrações de cloretos.

2) A fim de verificar a espessura e quais os elementos que formam a camada de óxidos com a adição da molécula orgânica 2,3-bis(1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazol-1-il)naftaleno-1,4-diona (C₂₂H₁₂N₆O₂), AT02, sugere-se a realização de uma técnica para análise da superfície de metal imersa em soluções com AT02.

3) Analisar o comportamento do aço CA-50 imerso na solução APNaCl-AT03/5 por um período maior, para verificar se a corrosão se inicia mais tardiamente que na solução APNaCl-AT02/5.

12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL HALEEM, S. M.; ABD EL WANEES, S.; BAHGAT, A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel. **Corrosion Science**, v. 87, p. 321–333, 2014.

ABDULRAHMAN, A. S.; MOHAMMAD, I.; HUSSAIN, M. S. Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 20, p. 4152–4162, 2011.

ABNT. NBR 5.733 - Cimento Portland de alta resistência inicial. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 1991.

ABNT. NBR 13.284 - Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 1995.

ABNT. NBR NM 248. Agregados - Determinação da composição granulométrica. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2003.

ABNT. NBR 9.778 - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2005a.

ABNT. NBR 7.211: Agregados para concreto-Especificação Aggregates for concrete-Specification. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2005b.

ABNT. NBR 15.454 - Metalografia das ligas de ferro-carbono - Terminologia. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2007.

ABNT. NBR 7.480 - Aço destinado a armaduras para estruturas de concreto armado - Especificação. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2008.

ABNT. NBR 15.575 - Desempenho de edificações habitacionais. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2013.

ABNT. NBR 6.118 - Projeto de estruturas de concreto. Procedimento. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 238, 2014.

ABNT. NBR 16.605 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2017.

ABNT. NBR 5.739 Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2018.

ABRACO. Concreto e arte contra a corrosão. **Corrosão e Proteção**, n. 18, p. 9–15, 2007.

ADESANYA, D. A. Evaluation of blended cement mortar, concrete and stabilized earth made from ordinary Portland cement and corn cob ash. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 6, p. 451–456, 1996.

AKSÜT, A. A.; ÖNAL, A. N. The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr and Fe Cr alloys in acidic solutions. **Corrosion science**, v. 39, n. 4, p. 761–774, 1997.

ALHOZAIMY, A.; HUSSAIN, U. R.; AL-NEGHEIMISH, A. Significance of oxygen concentration on the quality of passive film formation for steel reinforced concrete structures during the initial curing of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 65, p. 171–176, 2016.

ALMEIDA, F. C. R. et al. Use of sugarcane bagasse ash sand (SBAS) as corrosion retardant for reinforced Portland slag cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 226, p. 72–82, 2019.

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. et al. Chemical composition of cement pore solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 3, p. 327–332, 1989.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**, v. 19, n. 5, p. 315–328, 1996.

ANGST, U. M. Predicting the time to corrosion initiation in reinforced concrete structures exposed to chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 559–567, 2019.

ARENAS-PIEDRAHITA, J. C. et al. Mechanical and durability properties of mortars prepared with untreated sugarcane bagasse ash and untreated fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 69–81, 2016.

ARIF, E.; CLARK, M. W.; LAKE, N. Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: Applications in cement and mortar production. **Construction and Building Materials**, v. 128, p. 287–297, 2016.

ASTM. ASTM C 876 - Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in concrete. **American Society for Testing and Materials.**, p. 1–6, 2009.

ÁVILA, T. C.; FERNANDES, S. E.; AKASAKI, J. L. A influência da substituição de cimento por cinza do bagaço de cana-de- açúcar (CBC) em concretos. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 9, n. 17, p. 35–46, 2016.

BAHURUDEEN, A. et al. Performance evaluation of sugarcane bagasse ash blended cement in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 59, p. 77–88, 2015.

BARBOSA FILHO, M. P.; PRABHU, A. S. Aplicação de Silicato de Cálcio na Cultura do Arroz Introdução. **Embrapa Acre-Circular Técnica**, 2002.

BARDINI, V. S. S.; KLINSKY, L. M. G.; FERNANDES, J. L. A importância do fíler para o bom desempenho de misturas asfálticas. **Minerva**, v. 7, n. 1, p. 71–78, 2010.

BARNEYBACK, 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.

BERUBE, M.-A.; TREMBLAY, C. Chemistry of pore solution expressed under high pressure: Influence of various parameters and comparison with the hot-water extraction method. **Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete**, v. 1, p. 15–19, 2004.

BIGNOZZI, M. C. Sustainable Cements for Green Buildings Construction. **Procedia Engineering**, v. 21, p. 915–921, 2011.

BIOSUL. **Acompanhamento da Safra 2019/2020. Dados produção - MS**, 2020. Disponível em: <<http://biosulms.com.br/cana-de-acucar-moagem-atinge-44-milhoes-de-toneladas-em-ms>> Acesso em 17/02/2020.>

BÖHNI, H. **Corrosion in reinforced concrete structures**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2005.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7–8, p. 1073–1082, 1996.

BRASIL. **Lei Federal nº 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília: Edições Câmara, 2010.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete-Understanding, investigation and repair**. 2nd. ed. Abingdon.: Taylor & Francis, 2007.

BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 176, n. 1–2, p. 275–295, 1984.

CANHAM, I.; PAGE, C. L.; NIXON, P. J. Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, 1987.

CARASEK, H. Argamassas. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. In: 2. ed. São Paulo: IBRACON, p. 893–941, 2010.

CASTALDELLI, V. N. et al. Preliminary studies on the use of sugar cane bagasse ash (SCBA) in the manufacture of alkali activated binders. **Key Engineering Materials. Trans Tech Publications Ltda**, p. 689- 698., 2014.

CATUSO, A. et al. Interferência da exsudação na carbonatação de concretos. 2016.

CHADWICK, D.; HASHEMI, T. Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys. **Corrosion Science**, v. 18, p. 39–51, 1978.

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

CHERIF, R. et al. Study of the pore solution and the microstructure of mineral additions blended cement pastes. **Energy Procedia**, v. 139, p. 584–589, 2017.

CHI, M.-C. Effects of sugar cane bagasse ash as a cement replacement on properties of mortars. **Science and Engineering of Composite Materials**, v. 19, n. 3, 2012.

CLEAR, K. C. Measuring the Rate of Corrosion of Steel in Field Concrete Structures. **Transportation Research Board Preprint 324. 68th Annual Meeting.**, 1989.

CONAB. ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA Cana-de- açúcar. **Companhia Nacional de Abastecimento.**, v. 6, n. n3, p. 58, 2019.

CORDEIRO, G. C. et al. Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement and Concrete composites**, v. 30, n. 5, p. 410–418, 2008.

CUI, G. et al. Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon-dioxide-saturated chloride solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 386–395, 2019.

DAL MOLIN, D. et al. Contribuição à Previsão da Vida Útil de Estruturas de Concreto. In: **Avaliação de Desempenho de Tecnologias Construtivas Inovadoras: Materiais e Sustentabilidade**. p. 223–270. Editora Scienza, 2016.

DOMÍNGUEZ, A. O. Análise comparativa de inibidores de corrosão na água de poro e no concreto armado para aço carbono CA- 50. 2016.

DROLET, C.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Validation of the alkali contribution by aggregates to the concrete pore solution. **Cement and Concrete Research**, v. 98, p. 10–23, 2017.

DUARTE, R. G. et al. Corrosion behavior of stainless steel rebars embedded in concrete: An electrochemical impedance spectroscopy study. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 218–224, 2014.

DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M. A. Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 3, p. 456–462, 1994.

FENG, X. et al. The corrosion inhibition efficiency of aluminum tripolyphosphate on carbon steel in carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v. 124, n. May, p. 150–159, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

GERENGI, H.; SLEPSKI, P.; BERKET, G. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and polarization studies to evaluate the inhibition effect of benzotriazole on copper-manganese-aluminium alloy in artificial seawater. **Materials and Corrosion**, v. 64, n. 11, p. 1024–1031, 2013.

GIRARDI, R. Estudo da variabilidade do cimento Portland que abasteceu o mercado do Rio Grande do Sul no período de 1992 a 2012. 2014.

GOLDSHMIDT, A. About the hydration theory and the composition of the liquid phase of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 6, p. 743–746, 1982.

GOMMA, G. K. Corrosion inhibition of steel by benzotriazole in sulphuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, 1998.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Some questions on the corrosion of steel in concrete—Part I: when, how and how much steel corrodes. **Materials and Structures**, v. 29, n. 1, p. 40, 1996.

GRANDES CONSTRUÇÕES. **Aço na Construção. Brasil perde 4% do PIB com corrosão**, 2017. Disponível em:

<<http://www.grandesconstrucoes.com.br/Materias/Exibir/brasil-perde-4-do-pib-com-corrosao>. Acesso em 13/04/2020.>

GUPTA, S.; KUA, H. W.; KOH, H. J. Application of biochar from food and wood waste as green admixture for cement mortar. **Science of The Total Environment**, v. 619–620, p. 419–435, 2018.

HÁJEK, P.; FIALA, C.; KYNCĚLOVÁ, M. Life cycle assessments of concrete structures – a step towards environmental savings. **Structural Concrete**, v. 12, n. 1, 2011.

HE, F. et al. Calculation of chloride ion concentration in expressed pore solution of cement-based materials exposed to a chloride salt solution. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 168–176, 2016.

HELENE, P. Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado. São Paulo, v. 231, p. 14, 1993.

HIRSCHORN, B. et al. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 12, 2010.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios De Análise Instrumental**. 6. ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2009.

ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1 edicao ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

ISO. ISO 8.044 - Corrosion of metals and alloys — Basic terms and definitions. **International Organization of Standardization**, 1999.

JIANG, S. et al. Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 238–247, 2017.

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, n. 7, p. 1134–1143, 2007.

JOSHAGHANI, A.; MOEINI, M. A. Evaluating the effects of sugar cane bagasse ash (SCBA) and nanosilica on the mechanical and durability properties of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 818–831, 2017.

KAZMI, S. M. S. et al. Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 29–41, 2016.

KOLEVA, D. A. et al. 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. p. 199, 2002.

LE, D. H.; SHEEN, Y. N.; LAM, M. N. T. Fresh and hardened properties of self-compacting concrete with sugarcane bagasse ash–slag blended cement. **Construction and Building Materials**, v. 185, p. 138–147, 2018.

LE SAOÛT, G. et al. Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 81–94, 2013.

LEE, H. S. et al. Corrosion mitigation of steel rebars in chloride contaminated concrete pore solution using inhibitor: An electrochemical investigation. **Construction and Building Materials**, v. 173, p. 443–451, 2018.

LI, L.; NAM, J.; HARTT, W. H. Ex situ leaching measurement of concrete alkalinity. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 277–283, 2005.

LIMA, S. A. et al. Analysis of the mechanical properties of compressed earth block masonry using the sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 829–837, 2012.

LIU, G. et al. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits. **Construction and Building Materials**, v. 157, 2017.

LIU, R. et al. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. **Construction and Building Materials**, v. 56, p. 16–20, 2014.

LONGUET, P.; BURGLEN, L.; ZELWER, A. The liquid phase of hydrated cement. **Revue des matériaux**, v. 1, p. 35–41, 1973.

LORENZO, P. et al. Effect of Fly Ashes with High Total Alkali Content on the Alkalinity of the Pore Solution of Hydrated Portland Cement Paste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 2, p. 470–474, 1996.

LOTTHENBACH, B. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 43, n. 10, p. 1413–1433, 2010.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy and its use in analyzing the steady-state AC response of solid and liquid electrolytes. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 223, p. 25–50, 1987a.

MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy--Emphasizing Solid Materials and Systems. **Wiley-Interscience**, 1987b.

MALAVOLTA, E. Sobre a utilização agrícola do resíduo de cinza de caldeira. **CNA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura**, 2001.

MANHÃES, M. S. Adubação, correção do solo e uso de resíduos da agroindústria. **Tecnologia canavieira nas Regiões Norte Fluminense e Sul do Espírito Santo**, v. 12, p. 24–31, 1999.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. . F. et al. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 11, p. 1525–1536, 1998.

MEDEIROS, M. H. F.; ROCHA, F. C. Potencial de corrosão : influência da umidade, relação água/cimento, teor de cloretos e cobrimento. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 10, n. 4, 2017.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.; CARMONA FILHO, A. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. São Paulo: PINI, 1994.

MEIRA, G. R. **Corrosão de Armaduras em estruturas de concreto: fundamentos, diagnóstico e prevenção**. 1. ed. João Pessoa: Editora IFPB, 2017.

MENNUCCI, M. M. et al. Avaliação do efeito de inibidores na resistência à corrosão de aço de construção civil. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2004.

MENNUCCI, M. M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. 2006.

MENNUCCI, M. M. et al. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 6, p. 418–424, 2009.

MONTEMOR, M. . et al. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 1, p. 45–53, 2002.

MONTEMOR, M. . M. et al. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4–5, p. 491–502, 2003.

MORENO, M. S. Películas pasivas modificadas por el empleo de inhibidores de corrosión para la protección de armaduras: sistemas de prevención de la corrosión. Universidad Autónoma de Madrid., 2007.

MORETTI, J. P.; NUNES, S.; SALES, A. Self-compacting concrete incorporating sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 635–649, 2018.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2015.

NMAI, C. K.; KRAUSS, P. D. Comparative Evaluation of Corrosion-Inhibiting Chemical Admixtures for Reinforced concrete. **American Concrete Institute**, v. 145, p. 245–262, 1994.

NUNES, W. G. Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia. p. 110, 2019.

NÚÑEZ-JAQUEZ, R. E. et al. Corrosion of modified concrete with sugar cane bagasse Ash. **International Journal of Corrosion**, 2012.

OBOT, I. B.; UMOREN, S. A.; ANKAH, N. K. Pyrazine derivatives as green oil field corrosion inhibitors for steel. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 749–761, 2019.

OLIVEIRA, C. O. E et al. Impacto do conceito de empacotamento de partículas na dosagem de concretos de alto desempenho. **Matéria**, v. 23, n. 1, 2018.

OLIVEIRA, C. T. A.; AGOPYAN, V. Estudo Da Água Do Poro De Pastas De Cimento De Escória Pelo Método Da Água De Equilíbrio. **Water**, p. 18, 2000.

PAGE, C. L.; VENNESLAND, O. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. **Matériaux et Constructions**, v. 16, n. 1, p. 19–25, 1983.

PAGE, C. L.; WINTERBERG, F. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. **Nature**, v. 258, p. 514–515, 1975.

PAGE, C.; SHORT, N. R.; EL TARRAS, A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 11, n. 3, p. 395–406, 1981.

PATEL, J. A.; RAIJIWALA, D. B. Experimental study on use of sugar cane bagasse ash in concrete by partially replacement with cement. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 4, n. 4, p. 2228–2232, 2015.

PAYÁ, J. et al. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): Studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 321–325, 2002.

PAYÁ, J. et al. Bagasse ash. **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**, p. 559–598, 2018.

PENG, Y. et al. Effect of simulated pore solution on passivation characteristic of P110 steel. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 949–956, 2018.

PEREIRA, A. et al. Mechanical and durability properties of alkali-activated mortar based on sugarcane bagasse ash and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13012–13024, 2015.

PLUSQUELLEC, G. et al. Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison. **Cement and Concrete Research**, v. 96, p. 13–26, 2017.

POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution. **Pergamon Press**, 1966.

PRUSTY, J. K.; PATRO, S. K.; BASARKAR, S. S. Concrete using agro-waste as fine aggregate for sustainable built environment – A review. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v. 5, n. 2, p. 312–333, 2016.

PUERTAS, F.; VAZQUEZ, T.; BLANCO-VARELA, M. T. Behaviour of cement mortars containing an industrial waste from aluminium refining Stability in Ca(OH)₂ solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1673–1680, 1999.

RAJASEKAR, A. et al. Durability characteristics of Ultra High Strength Concrete with treated sugarcane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 350–356, 2018.

RAMEZANIANPOUR, A. A. et al. Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid chloride penetration and compressive strength. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2472–2479, 2011.

RIBEIRO, D. V. et al. **Corrosão em estruturas de concreto armado: teoria, controle e métodos de análise**. 1. ed. São Paulo: Elsevier, 2013.

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.

RÍOS-PARADA, V. et al. Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 83–95, 30 dez. 2017.

RIXON, R.; MAILVAGANAM, N. **Chemical Admixtures for Concrete**. 3. ed. London: E & FN Spon, 1999.

ROGERO, S.; BANCZEK, E.; COSTA, I. Avaliação Da Toxicidade Do Benzotriazol Como Inibidor De Corrosão. **Intercorr**, n. 14, p. 9060–9067, 2008.

ROTHSTEIN, D. et al. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1663–1671, 1 out. 2002.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114–1122, 2010.

SAXENA, A. et al. Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 89–97, 15 maio 2018.

SETAYESH GAR, P.; SURESH, N.; BINDIGANAVILE, V. Sugar cane bagasse ash as a pozzolanic admixture in concrete for resistance to sustained elevated temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 929–936, 2017.

SHI, Z. Q. et al. Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 661, p. 407–421, 2019.

SILVA, F. S. DA. **Filmes híbridos de TEOS-MPTS / TEOS-GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono**. UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS, 2013.

SINGH, N. B. .; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1485–1488, 2000.

SOLOMON, S. Sugarcane By-Products Based Industries in India. **Sugar Tech.**, v. 13, n. 4, p. 408–416, 2011.

SONG, H.-W.; SARASWATHY, V. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures-A Review. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 2, p. 1–28, 2007.

SOUZA, F. C. DE et al. Inhibitory Effect of Piper Nigrum L. Extract on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1830–1840, 2015.

SÖYLEV, T. A.; RICHARDSON, M. G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 4, p. 609–622, 2008.

STATISTA. **Major countries in worldwide cement production 2014-2018**, 2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>. Acesso em 28/10/2019>

STATISTA. **Major countries in worldwide cement production from 2015 to 2019, 2020**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>. Acesso em 11/04/2020.>

SUN, X. H. et al. Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 703–713, 2017.

TANG, Y. M. et al. Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 252–256, 1 maio 2012.

TOMMASELLI, M. A. G. et al. Alternativa de utilização sustentável do resíduo da cinza, oriunda da queima do bagaço da cana-de-açúcar, incorporando-a ao concreto como agregado. 2011.

TRITTHART, J. Chloride binding in cement I. Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement. **Cement and Concrete Research**, v. 19, n. 4, p. 586–594, 1989.

UNEP. Eco-efficient cements: Potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cementbased materials industry. **United Nations Environment Program**, p. 42, 2016.

VERBRUGGEN, H.; TERRY, H.; DE GRAEVE, I. Inhibitor evaluation in different simulated concrete pore solution for the protection of steel rebars. **Construction and Building Materials**, v. 124, p. 887–896, 15 out. 2016.

VERÍSSIMO, C. **Infraestrutura Fundações**. São Caetano do Sul: Clube de autor Ebook, 2019.

VERMA, C. et al. Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 275, p. 18–40, 2019.

VIEIRA, D. R. et al. Consideration of strength and service life in cradle-to-gate life cycle assessment of self-compacting concrete in a maritime area: a study in the Brazilian context. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, n. 4, p. 1849–1871, 2018.

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**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

VILORIA, A.; VERA, J. R. Inibidores de Corrosão – Guia Prático da Corrosão. **RICCORR–Red Ibero-Americana de Informações Tecnológicas sobre Corrosão**, p. 40, 1994.

VOLLPRACHT, A. et al. The pore solution of blended cements: a review. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 49, n. 8, p. 3341–3367, 2016.

VOLPI, E. et al. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 736, p. 38–46, 2015.

WALKER, R. Benzotriazole a Corrosion Inhibitor for Antiques. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 11, p. 789–791, 1980.

WANG, W. et al. Effects of pore water saturation on the mechanical properties of fly ash concrete. **Construction and Building Materials**, v. 130, p. 54–63, 2017a.

WANG, W. et al. Corrosion behavior of steel bars immersed in simulated pore solutions of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 289–297, 15 jul. 2017b.

WEIDMANN, D. F. Contribuição Ao Estudo Da Influência Da Forma E Da Composição Granulométrica De Agregados Miúdos De Britagem Nas Propriedades Do Concreto De Cimento Portland. Repositório UFSC, p. 295, 2008.

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

XUEQUAN, W. et al. Study on steel slag and fly ash composite Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 7, p. 1103–1106, 1999.

YAMAMOTO, J. K.; MONTANHEIRO, T. J.; KIHARA, Y. Pozolanas: o mapa da mina. **Pesquisa FAPESP**, n. 60, p. 65–67, 2000.

YANG, H. et al. Preparation of corrosion inhibitor loaded zeolites and corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 90–98, 20 nov. 2019.

YAO, J. L. et al. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9 SPEC., p. 1263–1271, 20 abr. 2003.

YE, C. Q. et al. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 688, p. 275–281, 2013.

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.

ZHENG, H. et al. Influence of calcium ion in concrete pore solution on the passivation of galvanized steel bars. **Cement and Concrete Research**, v. 108, n. March, p. 46–58, 1 jun. 2018.

ANEXO 1 - SINTETIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MOLÉCULAS AT02 E AT03

As moléculas propostas como inibidores de corrosão, AT02 (C₂₂H₁₂N₆O₂) e AT03 (C₁₆H₁₀N₄O₂), foram preparadas por meio da reação de substituição na 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona utilizando benzotriazol e pirazol como nucleófilos, respectivamente, conforme esquema mostrado na Figura 40.

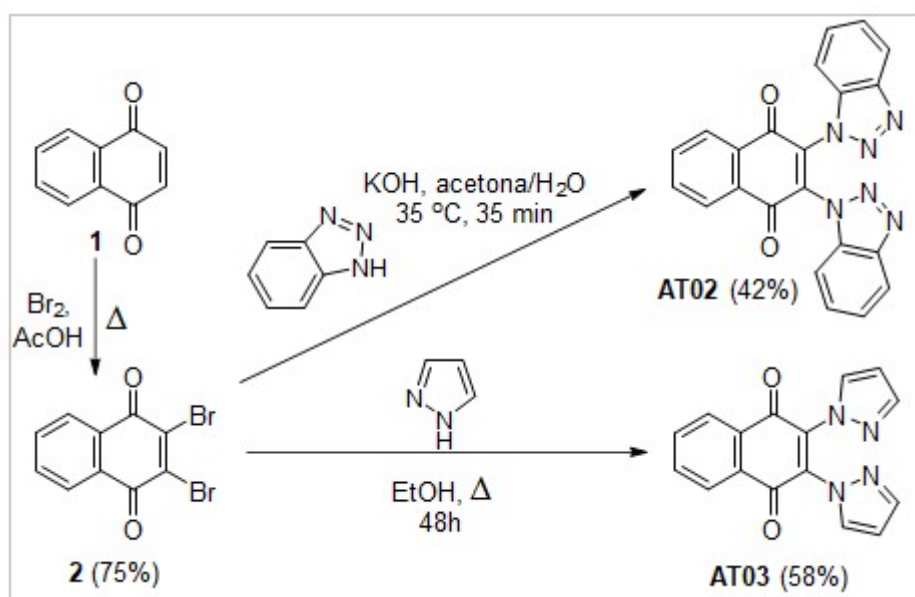


Figura 40 - Esquema síntese das moléculas AT02 e AT03 utilizadas como inibidores de corrosão.

A rota sintética teve início com a bromação da 1,4-naftoquinona (1) utilizando Br₂ em AcOH sob aquecimento, o que levou ao produto dibromado 2 com rendimento de 75% (ANURATHA et al., 2013). Este foi submetido a reações com excesso de benzotriazol e pirazol em condições adaptadas da literatura (GANUSHCHAK et al., 2001; KATRITZKY et al., 1989), fornecendo AT02 e AT03 com rendimentos de 42% e 58%, respectivamente, após purificação utilizando cromatografia em coluna de sílica gel.

Embora tenha sido utilizado a 2,3-dibromo-1,4-naftoquinona 2 como intermediário-chave, devido à disponibilidade de reagentes no laboratório, cabe mencionar que os mesmos produtos poderiam ser obtidos a partir da 2,3-dicloro-1,4-

naftoquinona, que é um reagente comercial e de custo relativamente baixo, uma vez que é utilizado como fungicida e algicida.

Os compostos AT02 e AT03 foram caracterizados por meio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e foram realizadas utilizando CDCl_3 como solvente e um espectrômetro modelo Bruker Avance III HD-400 MHz, operando a 400 MHz para o núcleo de ^1H e 100 MHz para ^{13}C . Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e foram determinados utilizando-se o sinal residual do solvente como referência interna. As análises de RMN de ^{13}C foram realizadas utilizando-se o experimento APT (do inglês *Attached Proton Test*).

Cristais apropriados para a análise via difração de raios X em monocristal puderam ser obtidos, para as duas moléculas, a partir da evaporação lenta de uma solução de diclorometano. As medidas de difratometria de raios X em monocristal foram realizadas em equipamento Bruker D8 Venture Photon 100 *diffractometer*, utilizando tubo de molibdênio ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

As estruturas dos compostos foram resolvidas empregando-se métodos diretos, com o programa SHELXS-97 (SHELDRICK, 1997a). Os refinamentos foram efetuados com pacote de programas SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997b), envolvendo o método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseada na geometria completa fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos respectivos átomos não hidrogenóides.

Os compostos AT02 e AT03 foram caracterizados por meio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C , cujos espectros corroboram as estruturas propostas e indicam um bom grau de pureza para os produtos, uma vez que não são observados sinais adicionais, além daqueles esperados para eles.

No espectro de RMN de ^1H de AT02 (expansão apresentada na Figura 41, observam-se, apenas, 4 multipletos na região de hidrogênios aromáticos, com valores de integral, compatíveis aos 12 hidrogênios presentes nos anéis benzênicos das porções naftoquinona e benzotriazol da molécula.

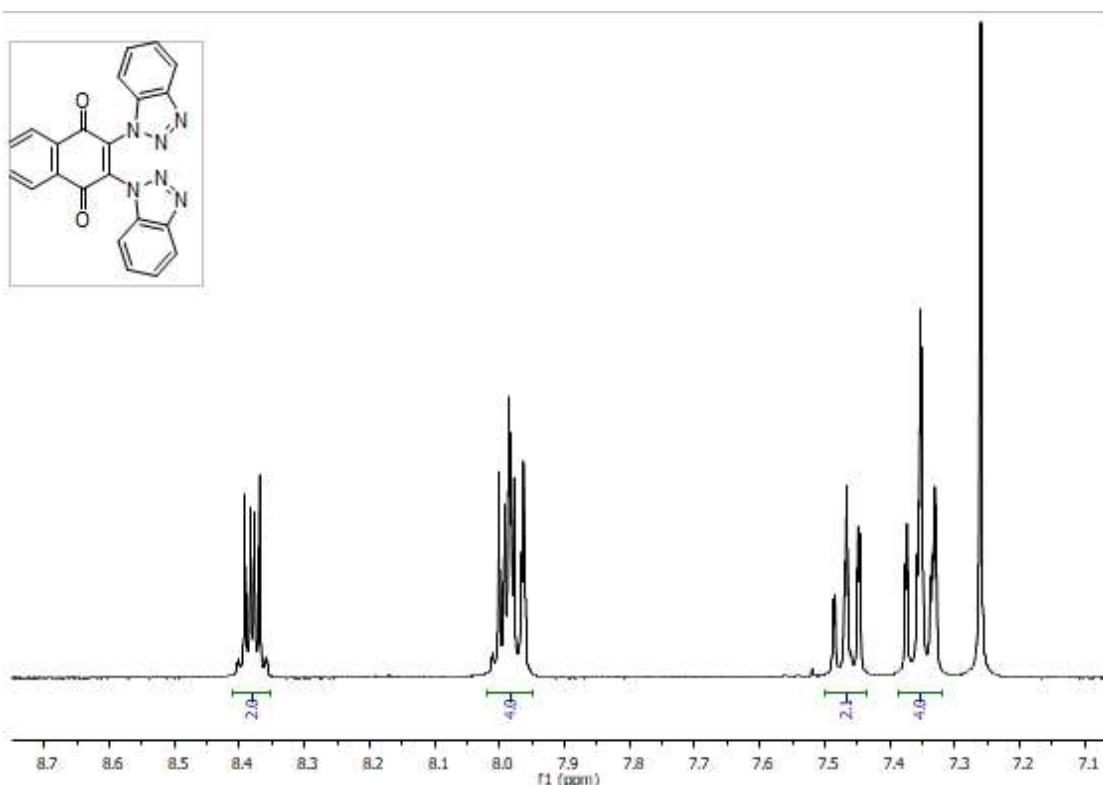


Figura 41 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto AT02 (CDCl_3 , 400 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C para o mesmo composto (AT02) - adquirido utilizando a sequência de pulso APT (*Attached Proton Test*) e cuja expansão é apresentada na Figura 42 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C – APT do composto AT02 (CDCl_3 , 100 MHz). – observam-se, na região de carbonos aromáticos, 6 sinais positivos referentes aos 6 CH's não equivalentes presentes nos anéis benzênicos da molécula. Além disso, observam-se 4 sinais negativos referentes aos 4 carbonos quaternários não equivalentes presentes nas junções entre os anéis, além de um sinal negativo mais desblindado referente às carbonilas da função naftoquinona, localizado em 178,9 ppm.

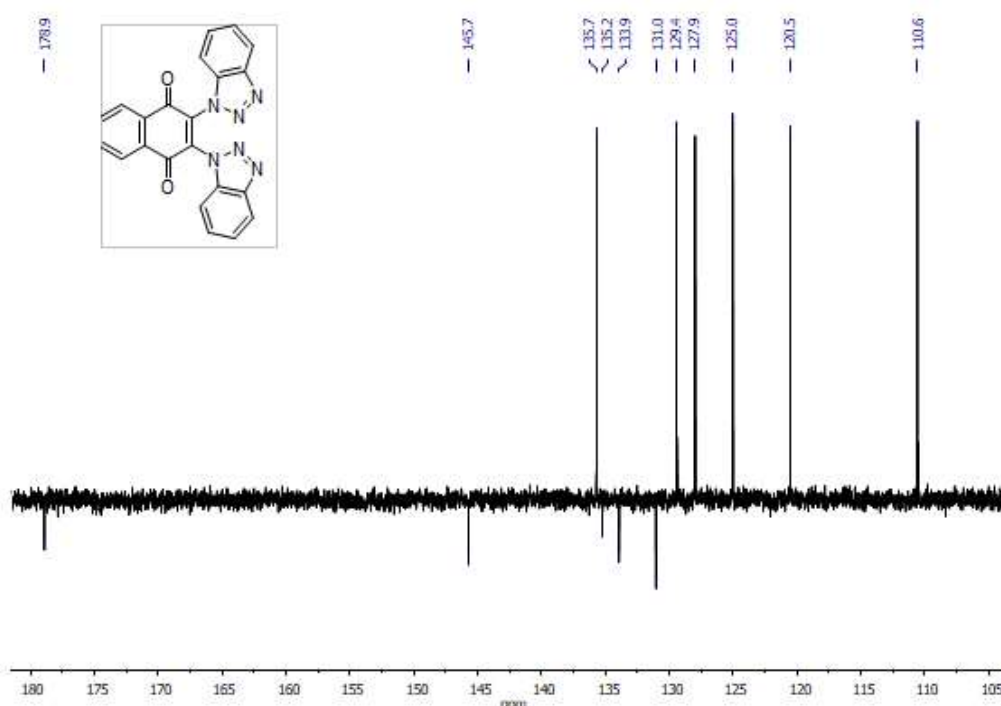


Figura 42 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C – APT do composto AT02 (CDCl_3 , 100 MHz).

No espectro de RMN de ^1H de AT03 (expansão apresentada na Figura 43), observam-se, em aproximadamente 8,25 e 7,87 ppm, dois multipletos referentes a dois hidrogênios cada, que podem ser atribuídos aos 4 hidrogênios aromáticos da porção naftoquinona. Em aproximadamente 7,82 e 7,67 ppm observam-se dois dupletos correspondentes a dois hidrogênios cada atribuídos aos hidrogênios nas posições C-3 e C-5 dos anéis pirazólicos e, ainda, em aproximadamente 6,45 ppm observa-se um duplete de dupletos atribuídos aos 2 hidrogênios na posição C-4 de cada anel pirazol.

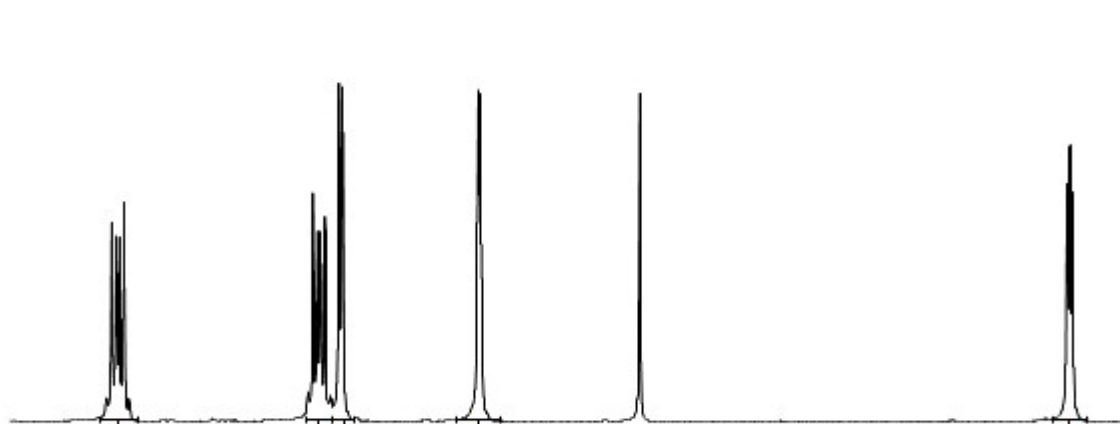


Figura 43 - Expansão do espectro de RMN de ^1H do composto AT03 (CDCl_3 , 400 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C – APT para o mesmo composto (expansão Figura 44) observam-se, na região de carbonos aromáticos, 6 sinais positivos referentes aos 4 CH's não equivalentes presentes nas porções quinona e pirazólicas da molécula. Além disso, observam-se 2 sinais negativos referentes aos 2 carbonos quaternários não equivalentes presentes na porção quinona, além de um sinal negativo mais desblindado referente às suas carbonilas localizado em 180,2 ppm.

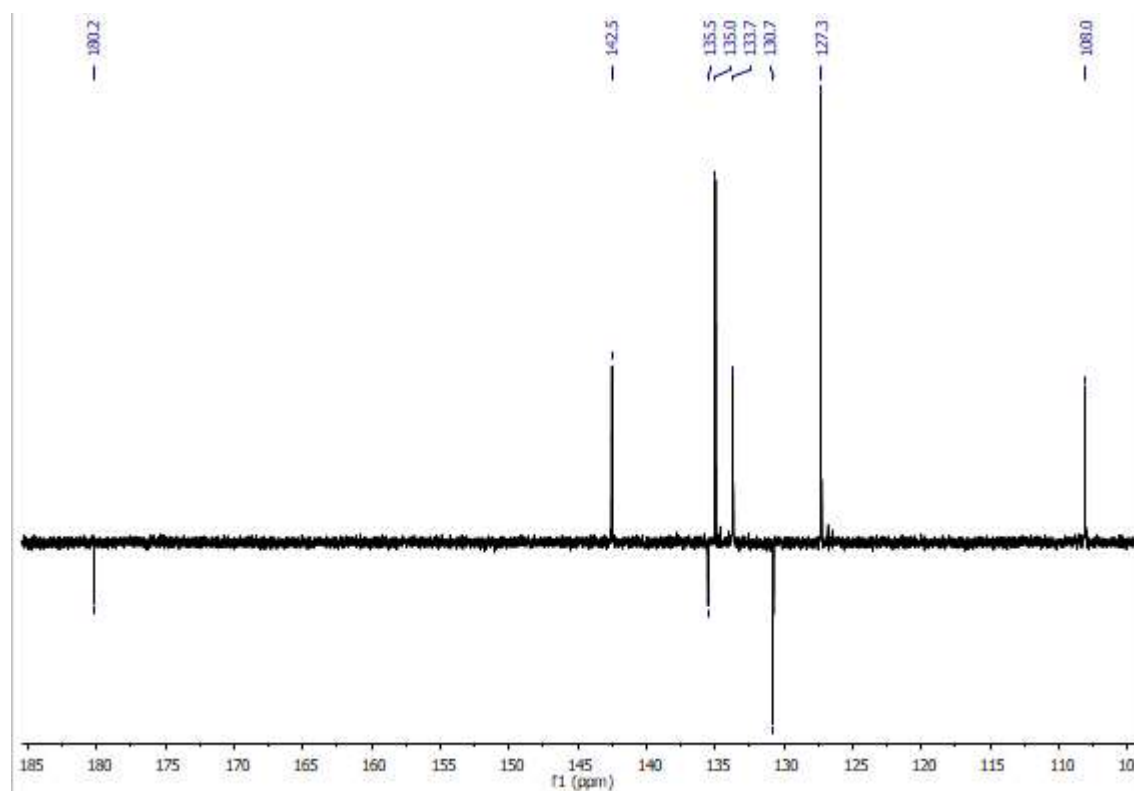


Figura 44 - Expansão do espectro de RMN de ^{13}C – APT do composto AT03 (CDCl_3 , 100 MHz).

A estrutura dos cristais obtidos das moléculas AT02 e AT03, puderam ser inequivocamente confirmadas na difração de raios X, com os seguintes diagramas de estrutura molecular apresentados na Figura 45 .

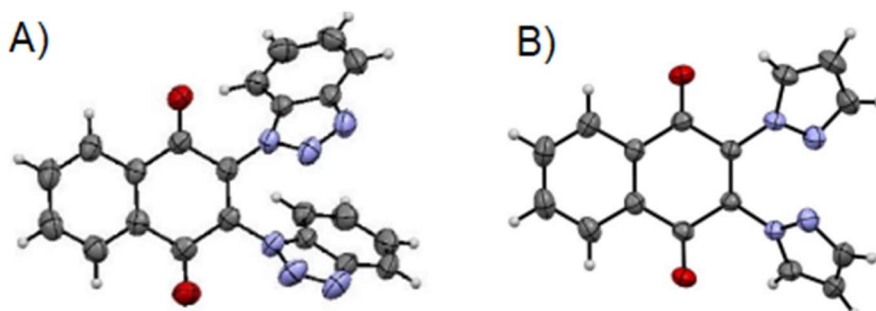


Figura 45 - Representação estrutural das moléculas A) AT02 e B) AT03, sendo C (cinza), H (branco), O (vermelho) e N (azul claro). Elipsoides térmicos a 50% de probabilidade.

Referências Bibliográficas

ANURATHA, M. et al. SERS investigations of 2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone on silver nanoparticles. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 105, p. 218–222, 2013.

GANUSHCHAK, N. I. et al. Synthesis of 3-(Benzotriazol-1-yl)naphthoquinone Derivatives. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 71, n. 2, p. 286–289, 2001.

KATRITZKY, A. R. et al. Novel Chromophoric Heterocycles Based on Maleimide and Naphthoquinone. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 26, p. 885–892, 1989.

SHELDRICK, G. M. SHELXS-97 - Program For Crystal Structure Solution. **Universidade de Gottingen Alemanha**, 1997a.

SHELDRICK, G. M. SHELXL-97 - Program For Crystal Structure Refinement. **Universidade de Gottingen Alemanha**, 1997b.