



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL**
– MESTRADO –

**TEOR CRÍTICO DE CLORETOS PARA O AÇO GALVANIZADO EM
MATRIZES DE CONCRETO COM DISTINTAS COMPOSIÇÕES E
ALCALINIDADES**

Por

Wesley Vítor Dantas de Carvalho Bezerra

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre*

João Pessoa – Paraíba

Março de 2022



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E
AMBIENTAL**
– MESTRADO –

**TEOR CRÍTICO DE CLORETOS PARA O AÇO GALVANIZADO EM
MATRIZES DE CONCRETO COM DISTINTAS COMPOSIÇÕES E
ALCALINIDADES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre.

Wesley Vítor Dantas de Carvalho Bezerra

Orientador: Prof. Dr. Gibson Rocha Meira

João Pessoa – Paraíba

Março de 2022

Catálogo na publicação Seção de

B574t Bezerra, Wesley Vítor Dantas de Carvalho.

Teor crítico de cloretos para o aço galvanizado em matrizes de concreto com distintas composições e alcalinidades / Wesley Vítor Dantas de Carvalho Bezerra. - João Pessoa, 2022.

71 f. : il.

Orientação: Gibson Rocha Meira. Dissertação
(Mestrado) - UFPB/CT.

1. Estruturas de concreto - Corrosão. 2. Teor crítico. 3. Cloretos. 4. Aço galvanizado. I. Meira, Gibson Rocha. II. Título.

UFPB/BC

CDU 693.5(043)

Catálogo e Classificação

Elaborado por WALQUELINE DA SILVA ARAUJO - CRB-15/514

**“TEOR CRÍTICO DE CLORETOS PARA O AÇO GALVANIZADO EM
MATRIZES DE CONCRETO COM DISTINTAS COMPOSIÇÕES E ALCALINIDADES”**

WESLEY VÍTOR DANTAS DE CARVALHO BEZERRA
Dissertação aprovada em 28 de março de 2022

Período Letivo: 2021.2


Prof. Dr. Gibson Rocha Meira – IFPB
Orientador


Prof. Dr. Roberto Leal Pimentel – UFPB
Examinador Interno


Prof. Dr. Andrés Antonio Torres Acosta – Tecnológico de Monterrey
Examinador Externo

João Pessoa/PB
2022

A todos que tornaram este trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria possível sem a participação e o esforço de várias pessoas, e a elas, agradeço sinceramente. Em específico, à:

Prof. Gibson Rocha Meira	Pelas orientações, ensinamentos e exemplo de liderança durante todo o desenvolvimento desse trabalho;
Prof. Givanildo Alves de Azeredo	Pela orientação e pelos constantes incentivos durante o período de iniciação científica, o que foi fundamental para motivar a continuação na pesquisa de materiais de construção;
Prof. Marcos Alyssandro Soares dos Anjos e Profa. Aline Figueirêdo Nóbrega de Azerêdo	Por todas as discussões científicas que pudemos ter, e por incentivos que foram dados;
Aos colegas de Laboratório Maria S. Freitas, Robson A. dos Santos, Mariane R. de Carvalho, Taíssa G. Cândido e Pablo R. R. Ferreira	Pela vivência no laboratório, e pelo suporte e apoio durante os momentos difíceis da pesquisa;
Ao LABEME e à Sebastião L. Filho e Delby F. M. Filho	Pelo suporte na caracterização física, moldagem e preparação de amostras;
Ao LACOM e à Laís C. de Lima	Pelo suporte e disponibilidade nos ensaios de DRX.

Por fim, agradeço especialmente aos meus pais pelo amparo constante durante toda a minha trajetória como estudante e pesquisador.

RESUMO

Em estruturas de concreto armado localizadas próximas à ambientes com elevadas concentrações de íons cloretos (ambiente marinho, por exemplo), as armaduras estão propensas à ocorrência da corrosão localizada. O teor crítico de cloretos é a quantidade mínima de cloretos necessária para que ocorra a despassivação dessas armaduras. Embora já existam diversas publicações sobre teor crítico de cloretos, a literatura ainda carece de dados sobre esse teor para o aço galvanizado. Amostras de diferentes tipos de concreto (variando o tipo de cimento – de alta resistência inicial, pozolânico e com escória granulada de alto forno) armado com diferentes tipos de aço (galvanizado com diferentes tempos de imersão em banho de zinco e aço carbono CA-50) foram submetidas à ciclos de imersão e secagem em solução aquosa de cloreto de sódio (3,5% Cl⁻ em massa). A partir de potencial de circuito aberto e resistência de polarização linear, o momento da despassivação foi identificado em cada barra. Foi possível notar que o aço galvanizado apresenta maior resistência ao ambiente de cloretos em comparação com o aço carbono, no âmbito de corrosão das armaduras. Entretanto, o uso de matrizes com alta alcalinidade pode comprometer seu desempenho. Nesse estudo, as barras galvanizadas apresentaram desempenho inferior ao aço carbono quando embutidas no concreto de alta resistência inicial (pH = 13,01). A substituição de 15% do cimento referência (VARI RS) por metacaulim mais do que dobrou o tempo necessário para iniciação da corrosão, independentemente do tipo de aço. Tal fato deve-se a alta capacidade de ligação de cloretos do metacaulim. Por fim, para as titulações, foram selecionadas as barras galvanizadas com o maior tempo de imersão no banho de zinco (GS6). Os teores críticos de cloretos livres e totais do GS6 foram 0,76% e 1,37% para o concreto com escória granulada de alto forno (III) e 0,74% e 1,19% para o concreto de alta resistência inicial (V), respectivamente, sendo essas porcentagens em relação à massa de ligantes. As barras GS6 embutidas no concreto pozolânico (IV) ainda se encontram passivas, mesmo após 283 dias de exposição.

PALAVRAS-CHAVE: corrosão; teor crítico; cloretos; aço galvanizado; concreto.

ABSTRACT

In reinforced concrete structures located near environments with high concentrations of chloride ions (e.g., marine environment), the reinforcement is susceptible to the occurrence of localized corrosion. The critical chloride threshold is the minimum amount of chlorides necessary to depassivate these reinforcements. Although there are already several publications on the critical chloride threshold, the literature still lacks data on this threshold for galvanized steel. Samples of different types of concrete (varying the type of cement – high initial strength, pozzolanic and with ground granulated blast furnace slag) reinforced with different types of steel (galvanized with different immersion times in zinc bath and CA-50 carbon steel) were subjected to immersion and drying cycles in aqueous sodium chloride solution (3.5% Cl^- by mass). From the open circuit potential and linear polarization resistance, the depassivation was identified in each bar. It was noticed that the galvanized steel presents greater resistance to the chloride environment in comparison with the carbon steel. However, the use of matrices with high alkalinity can compromise their performance. In this study, galvanized bars performed worse than carbon steel when embedded in high initial strength concrete ($\text{pH} = 13.01$). Replacing 15% of the reference cement (VARI RS) with metakaolin more than doubled the time required for corrosion initiation, regardless of steel type. This fact is due to the high chloride binding capacity of metakaolin. Finally, for the titrations, the galvanized bars with the longest immersion time in the zinc bath (GS6) were selected. The critical threshold of free and total chlorides of GS6 were 0.76% and 1.37% for concrete with granulated blast furnace slag (III) and 0.74% and 1.19% for concrete of high initial strength (V), respectively, being these percentages in relation to the binder mass. GS6 bars embedded in pozzolanic concrete (IV) are still passive, even after 283 days of exposure.

KEYWORDS: corrosion; critical threshold; chlorides; galvanized steel; concrete.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2.3	LIMITAÇÕES DO TRABALHO	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	CORROSÃO POR CLORETOS E TEOR CRÍTICO	18
3.2	AÇO GALVANIZADO POR IMERSÃO A QUENTE E O SEU USO NO CONCRETO	19
3.3	MATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES NO CONCRETO	23
3.4	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS.....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	MATERIAIS	30
4.1.1	<i>Cimentos Portland e adições minerais.....</i>	<i>30</i>
4.1.2	<i>Areia</i>	<i>32</i>
4.1.3	<i>Brita.....</i>	<i>33</i>
4.1.4	<i>Aço.....</i>	<i>34</i>
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
4.2.1	<i>Tratamento das barras de aço.....</i>	<i>35</i>
4.2.2	<i>Moldagem e cura dos corpos de prova</i>	<i>37</i>
4.3	EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AOS ÍONS CLORETO	38
4.4	MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO	38
4.5	TEOR CRÍTICO DE CLORETOS.....	40
4.6	ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	42
4.6.1	<i>Registro de imagens da superfície do aço e do concreto na interface.....</i>	<i>42</i>
4.6.2	<i>pH da solução dos poros do concreto</i>	<i>42</i>
4.6.3	<i>Índice de vazios do concreto</i>	<i>43</i>
4.6.4	<i>Resistência à compressão do concreto.....</i>	<i>43</i>
4.6.5	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	<i>43</i>
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS	44
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS	45
5.2.1	<i>Índice de vazios e resistência à compressão</i>	<i>45</i>
5.2.2	<i>Avaliação da alcalinidade.....</i>	<i>46</i>
5.3	MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO DAS ARMADURAS	47

5.4	CONDIÇÃO SUPERFICIAL DOS AÇOS E CONCRETOS NA INTERFACE.....	54
5.5	TEORES CRÍTICOS DE CLORETOS, CAPACIDADE DE LIGAÇÃO DE CLORETOS E COEFICIENTES DE DIFUSÃO APARENTE	60
5.6	CONTINUIDADE EXPERIMENTAL	66
6	CONCLUSÕES.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da sequência da corrosão do aço no concreto.....	18
Figura 2: Esquemas sequenciais da corrosão do aço galvanizado no concreto armado.....	20
Figura 3: Relação entre pH e corrosão do aço galvanizado.	20
Figura 4: Seção transversal de um revestimento galvanizado típico mostrando as várias camadas de ligas zinco-ferro.	22
Figura 5: Teores críticos de cloretos em estudos com indução acelerada da corrosão para aço galvanizado e carbono embutidos em diversas matrizes cimentícias.	26
Figura 6: Difratograma de raios X do metacaulim.	31
Figura 7: Granulometria a laser dos ligantes.	32
Figura 8: Distribuição granulométrica da areia.	33
Figura 9: Distribuição granulométrica da brita utilizada.	34
Figura 10: Índice de forma dos grãos da brita.	34
Figura 11: Barra de aço carbono com porção superior submetida à limpeza mecânica.....	35
Figura 12: Barras de aço carbono com comprimento de exposição delimitado.	36
Figura 13: Barras de aço galvanizado com comprimento de exposição delimitado.	37
Figura 14: Distribuição, número e geometria de amostras.	38
Figura 15: Configuração utilizada no monitoramento eletroquímico das amostras.	40
Figura 16: Difratogramas das pastas III, IV e V.....	44
Figura 17: Índice de vazios dos concretos.	45
Figura 18: Resistências à compressão dos concretos em 28, 96 e 180 dias.	46
Figura 19: pH e concentração de hidroxilas das diferentes matrizes de concreto.	47
Figura 20: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço carbono.	48
Figura 21: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 1,5 minutos de imersão à quente em banho de zinco.	49
Figura 22: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 3 minutos de imersão à quente em banho de zinco.	50
Figura 23: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 6 minutos de imersão à quente em banho de zinco.	51
Figura 24: Correlação entre as medidas de potencial e corrente de corrosão para o aço carbono e o aço galvanizado.....	52
Figura 25: Tempo médio para despassivação do aço carbono e aço galvanizado nas diferentes matrizes de concreto.	53
Figura 26: Condição superficial do aço carbono pós despassivação (barra III CS 2).	55
Figura 27: Condição superficial do aço carbono pós despassivação (barra III CS 5).	55
Figura 28: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra III GS3 3).....	56
Figura 29: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra IV GS3 3)	56
Figura 30: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra V GS3 5).....	57
Figura 31: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra III GS6 6).....	57
Figura 32: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra IV GS3 4).	57
Figura 33: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra V GS6 5).....	58
Figura 34: Condição superficial do aço galvanizado original (à esquerda) (barra III GS3 3).	58
Figura 35: Produtos de corrosão do aço carbono aderidos ao concreto (amostra III CS 6).	59
Figura 36: Concreto mais escuro quando em contato com a superfície exposta do aço galvanizado (amostra V GS3 2).....	60

Figura 37: Produtos de corrosão brancos do aço galvanizado aderidos à superfície do concreto (amostra V GS1.5 5).	60
Figura 38: Perfis de cloretos livres, totais e capacidade de ligação das matrizes.....	61
Figura 39: Médias e desvios padrões amostrais dos coeficientes de difusão aparentes e teores de cloretos críticos.	64
Figura 40: Teores críticos de cloretos livres e totais para o aço galvanizado.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Requisitos de composição do cimento Portland (percentagem em massa).	30
Tabela 2: Propriedades do CP III 40 RS e do CP V ARI RS.	30
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do metacaulim.	31
Tabela 4: Demais propriedades físicas da areia.	33
Tabela 5: Quantitativo dos concretos.	37
Tabela 6: Coeficientes de difusão aparentes (D_{ns}) e teores críticos de cloretos (C_{crit}) para os livres e totais.	62

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, perdendo apenas para água, o concreto é o segundo material mais utilizado do mundo com estimativa de consumo de três toneladas por cada habitante da Terra (GAGG, 2014). Na indústria da construção, estima-se que a quantidade de concreto utilizada seja o dobro da quantidade de todos os demais materiais combinados (GAGG, 2014). Os principais motivos desse uso intenso são: suas propriedades no estado fresco, que o permite ser moldado em diversas geometrias; suas propriedades no estado endurecido, que lhe confere elevada capacidade portante; e a ampla disponibilidade dos materiais necessários para o compor. Entretanto, o concreto possui algumas limitações como a baixa resistência à tração, que é usualmente superada pelo reforço com armaduras de metal que atendam a essas solicitações.

Dentre os problemas de degradação que afetam as estruturas de concreto armado, a corrosão ainda é um dos principais. Esse processo causa danos de natureza técnica, econômica e social.

No aspecto técnico, a conversão gradativa dos elementos metálicos em compostos químicos diferentes reduz o desempenho do material em aspectos como resistência mecânica e vida útil, podendo progredir até a situação de colapso. Além da degradação dos próprios materiais que sofrem a corrosão, esse processo ainda pode ser nocivo para materiais que estão adjacentes. No concreto armado, a corrosão das armaduras transforma íons ferro em complexos químicos que, na maioria dos casos, ocupam volumes maiores do que o metal original (ZHAO; JIN, 2016). Esse aumento de volume pela formação de produtos de corrosão gera uma pressão expansiva no concreto que pode levá-lo a condições de fissuração, delaminação e lascamento (ZHAO; JIN, 2016).

Economicamente, estima-se que o custo global da corrosão seja 2,5 trilhões de dólares, que é equivalente a 3,4% do produto mundial bruto (KOCH, 2017). Além disso, mesmo utilizando as práticas de controle de corrosão disponíveis, entre 65% e 85% desse custo ainda permaneceria (KOCH, 2017).

Por fim, dentre os prejuízos para sociedade podem-se destacar o tempo e a produtividade perdidos devido à atrasos e interrupção de atividades por causa da corrosão, como, por exemplo, congestionamentos no tráfego de veículos por estruturas viárias interditadas ou em manutenção (FHWA-RD-01-156, 2002).

Dentre as soluções disponíveis para conferir ao concreto armado maior resistência à corrosão está a galvanização das armaduras. A galvanização é uma medida de proteção contra corrosão que consiste na aplicação de uma camada composta, majoritariamente, por zinco sobre o aço convencional. Essa proteção ocorre basicamente por dois fatores: o funcionamento do zinco como ânodo de sacrifício (BAUTISTA; GONZÁLEZ, 1996), e a conservação da condição passiva da armadura em uma faixa de valores de pH mais ampla (MAAHN; SORENSEN, 1986).

No caso de estruturas de concreto armado localizadas próximas à ambientes com concentrações mais elevadas de íons cloreto (ambiente marinho, por exemplo), as armaduras estão propensas à ocorrência da corrosão localizada. O teor crítico de cloretos é a quantidade mínima de cloretos necessária para que ocorra a despassivação dessas armaduras. Esse teor depende de múltiplas variáveis, tanto relacionadas aos materiais utilizados (como fator água/finos, porosidade, teor de C₃A, pH, tipo do aço etc.), quanto às condições de exposição (como umidade relativa, temperatura e concentração de agentes agressivos). Embora o teor crítico de cloretos tenha sido bastante estudado nas últimas décadas (ANGST et al., 2009; CAO et al., 2019), poucos estudos foram feitos utilizando concreto armado com aço galvanizado por imersão a quente.

Além da carência de publicações sobre teor crítico de cloretos em aço galvanizado a quente, ainda existem informações sem consenso, como, por exemplo, a influência do pH na proteção da galvanização contra corrosão. Maahn e Sorensen (1986) defendem que a zona de estabilidade passiva do zinco existe em condições de pH entre 6 e 10 e apresentam experimentos onde em concreto carbonatado (com pH decrescendo de 12,8 – teste com cimento – até aproximadamente 8 – estimativa dos autores), o aço galvanizado não entrou em corrosão. Já Macías e Andrade (1987a, 1987b) mostram que em situações de pH entre $11 \pm 0,1$ e $12 \pm 0,1$, o zinco sofre corrosão localizada formando uma camada de óxido de zinco [ZnO] porosa e de baixa aderência. Como a alcalinidade do concreto depende, principalmente, da composição química e do teor do cimento utilizado, a investigação de tal influência ainda é pertinente.

Nas pesquisas sobre corrosão por íons cloreto, geralmente define-se se os ensaios vão ser feitos em condições aceleradas ou de exposição natural, e se a exposição do aço às condições adversas será feita por imersão em soluções que simulam as dos poros do concreto ou dentro do próprio concreto. Nesse sentido, o presente trabalho avalia o teor crítico de cloretos necessário para despassivar o aço galvanizado em matrizes de concreto com

diferentes composições minerais e alcalinidades. Além disso, a influência do tempo de imersão no banho de zinco – e por consequência, as espessuras das camadas galvanizadas – na despassivação por íons cloreto também é estudada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de barras galvanizadas por imersão a quente na proteção do concreto armado contra corrosão induzida por altos teores de cloretos, quando em comparação com o aço carbono.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o teor crítico de cloretos de barras de aço galvanizado a quente, com diferentes tempos de imersão em banho de zinco, e embutidas em concretos com diferentes tipos de matrizes cimentícias;
- Verificar a influência do tempo de imersão no banho de zinco para o aço galvanizado no tempo necessário para despassivação por íons cloreto;
- Relacionar os valores de pH das soluções dos poros dos concretos com a resistência do aço galvanizado contra iniciação da corrosão;
- Relacionar a composição mineral da matriz cimentícia com o desempenho do aço galvanizado contra iniciação da corrosão;
- Comparar o desempenho do aço galvanizado em relação a sua despassivação em meios com altas concentrações de cloretos com o aço carbono (referência).

2.3 Limitações do trabalho

Devido ao extenso programa experimental deste projeto, às adversidades impostas pela pandemia do COVID-19 e ao tempo limite para defesa do Mestrado, os seguintes objetivos específicos serão cumpridos nos meses subsequentes:

- Verificar a influência das diferentes espessuras das capas galvanizadas no teor crítico de cloretos;
- Comparar o desempenho do aço galvanizado em relação a sua despassivação em meios com altas concentrações de cloretos com os outros tipos de aço.

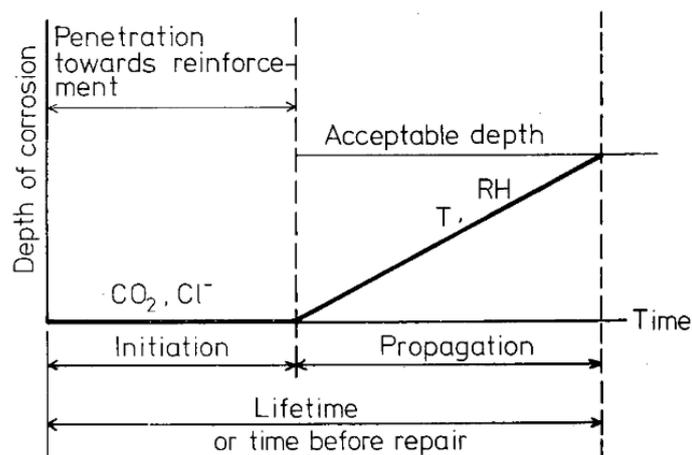
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corrosão por cloretos e teor crítico

A corrosão é um processo de degradação química ou eletroquímica de um material por ação do ambiente externo. No concreto armado, material esse amplamente utilizado nas construções atuais, as duas causas mais frequentes da corrosão são a carbonatação do concreto e a ação de íons cloreto nas armaduras (BERTOLINI et al., 2013). A carbonatação diminui o pH da solução dos poros do concreto (que tem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em saturação, compostos com Na^+ e K^+ em menor quantidade, e produtos de hidratação em equilíbrio com a fase líquida) até valores próximos de 8,0, o que gera as condições necessárias para a perda de estabilidade da película de passivação e início de um processo de corrosão generalizada (BAUTISTA; GONZÁLEZ, 1996; GHODS et al., 2009). Já os íons cloretos no concreto armado, quando acima de um determinado teor e na presença de umidade e O_2 , causam rupturas localizadas da capa passiva, iniciando um processo de corrosão localizada.

De acordo com Tuutti (1982), há um período de ingresso e acúmulo gradual de agentes agressivos (CO_2 e/ou Cl^-) no cobrimento de concreto antes do início da corrosão do aço (Figura 1). Tal período é chamado de iniciação. Após ele, ocorre a quebra do filme passivo do aço e ele entra em corrosão ativa (fase de propagação). Entretanto, vale notar que entre a iniciação e a propagação, o aço pode sofrer ciclos de despassivação e repassivação antes da permanência na corrosão ativa (ANGST et al., 2011).

Figura 1: Esquema da sequência da corrosão do aço no concreto.



Fonte: Tuutti (1982).

No caso da corrosão induzida por íons cloreto, após identificado que tal elemento podia apresentar risco às estruturas de concreto armado, grandes esforços em pesquisa foram dispendidos para determinar a quantidade mínima de cloretos necessária para quebra do filme passivo e propagação da corrosão (ANGST et al., 2009; JERÔNIMO; MEIRA; DA SILVA FILHO, 2018; MEIRA; ANDRADE; ALONSO, 2011). Essa quantidade, denominada teor crítico, depende de múltiplas variáveis, tanto relacionadas ao material quanto ao ambiente de exposição. Em relação ao material, as principais são o pH da solução dos poros, o potencial do metal, a interface aço-concreto, o tipo de aglomerante (influencia diretamente no pH e na capacidade de fixação de cloretos), o fator água/finos (a/f), o grau de hidratação e a condição superficial do metal (ANGST et al., 2009). Em relação ao ambiente de exposição, pode-se destacar a disponibilidade de umidade e oxigênio, a concentração e o tipo de cloreto (que pode ter diferentes cátions associados), e a temperatura (ANGST et al., 2009; GLASS; BUENFELD, 1997; SABZI et al., 2019).

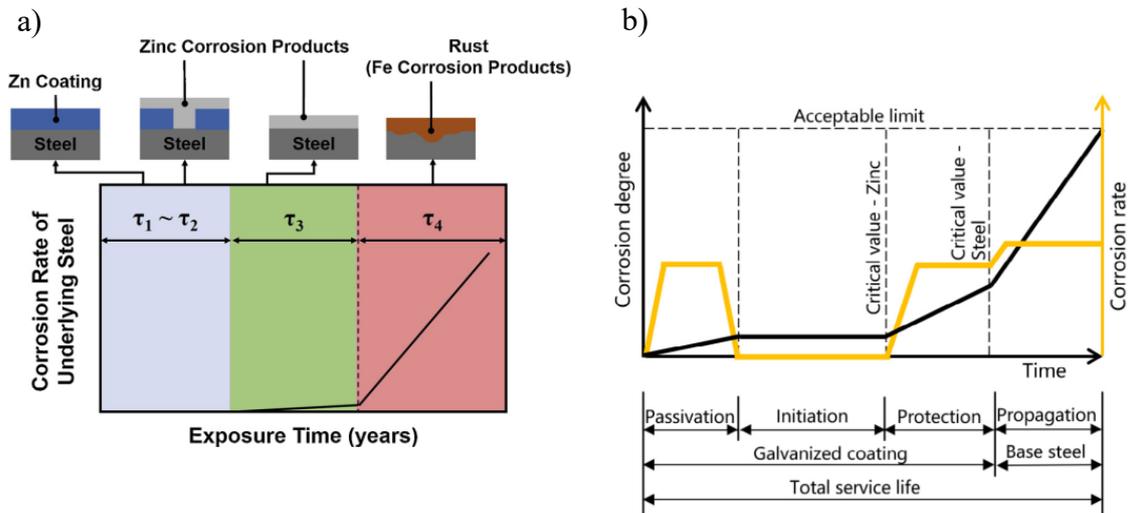
Vários trabalhos foram publicados sobre teor crítico de cloretos utilizando aço convencional, e boa parte dessas informações já foram compiladas em artigos de revisão de literatura (ANGST et al., 2009; ANN; SONG, 2007; CAO et al., 2019; MEIRA et al., 2014). Entretanto, poucos estudos existem sobre teor crítico de cloretos para o aço galvanizado.

3.2 Aço galvanizado por imersão a quente e o seu uso no concreto

A galvanização é uma medida de proteção relativamente barata contra corrosão e consiste em revestir o aço com uma camada de zinco. Essa proteção funciona, principalmente, por dois fatores:

- 1) O zinco trabalha como ânodo de sacrifício, com o tempo de proteção dependente da espessura da camada aplicada, que tem valores geralmente entre 60 e 250 μm (BAUTISTA; GONZÁLEZ, 1996; OGUNSANYA; HANSSON, 2018; PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Essa proteção da capa de galvanização está esquematizada nos diagramas simplificados de Liu et al. (2019) e Zheng et al. (2018), os quais apresentam as etapas da corrosão do aço galvanizado no concreto armado (Figura 2). No momento inicial do contato da capa de zinco com o concreto fresco, ocorre um processo de corrosão generalizada para formação da capa passiva, e com o ingresso dos agentes agressivos, a capa galvanizada entra em corrosão e é consumida gradualmente até o aço base ser exposto;

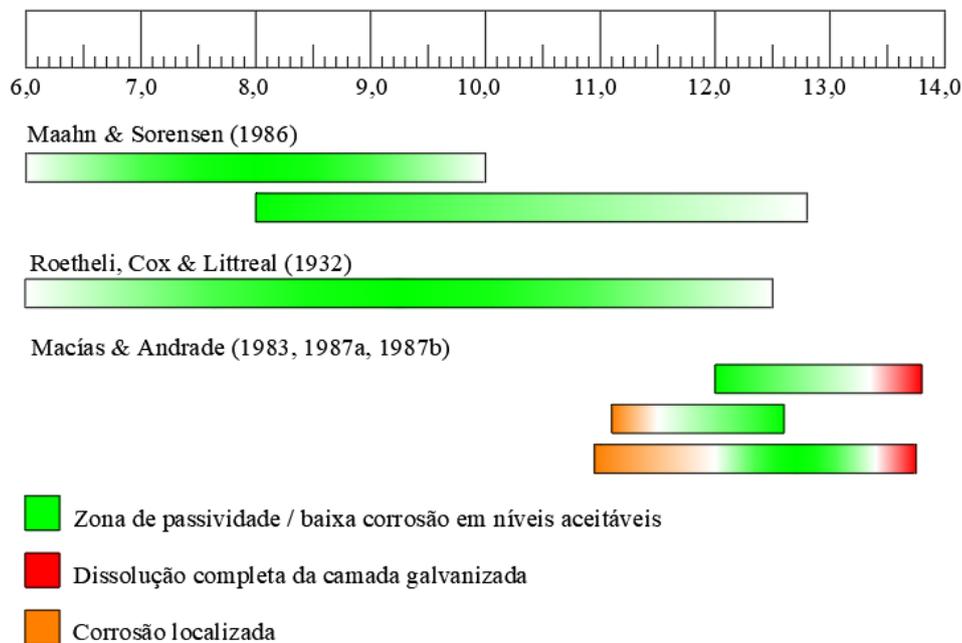
Figura 2: Esquemas sequenciais da corrosão do aço galvanizado no concreto armado.



Fontes: 2-a) Liu et al. (2019); 2-b) Zheng et al. (2018).

- 2) Além de funcionar como ânodo de sacrifício, a condição de passividade do zinco é mantida em uma faixa de valores de pH mais ampla em comparação com o aço convencional. Os valores para essa faixa de pH, entretanto, ainda carecem de consenso (Figura 3).

Figura 3: Relação entre pH e corrosão do aço galvanizado.



Fonte: O autor.

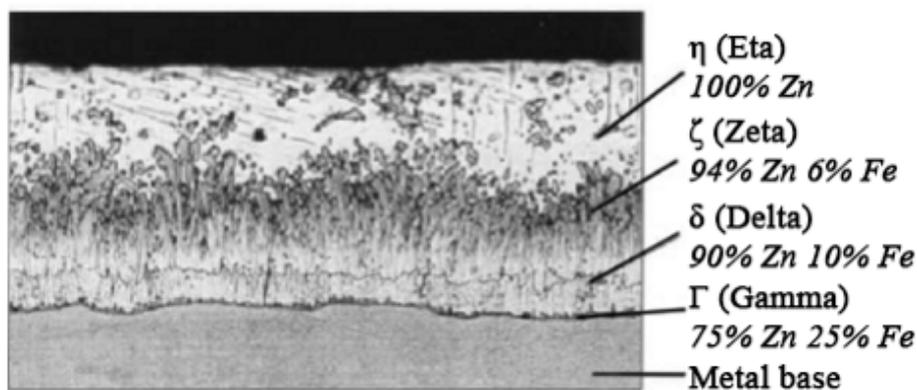
Em alguns estudos feitos utilizando soluções que simulavam a solução presente nos poros do concreto, foi identificada relação entre o comportamento do aço galvanizado e o pH do meio (BAUTISTA; GONZÁLEZ, 1996; MACÍAS; ANDRADE, 1987a). Se o pH estiver entre $12,2 \pm 0,1$ e $13,3 \pm 0,1$, o zinco é coberto com uma fina e compacta camada de hidroxizincato de cálcio $[\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, o que passiva e protege a camada galvanizada de corrosão (MACÍAS; ANDRADE, 1987a). Se o pH do meio for maior que 13,2, o zinco entra em intensa corrosão generalizada e a camada desaparece em poucos meses (BAUTISTA; GONZÁLEZ, 1996; MACÍAS; ANDRADE, 1987a). Entre $11 \pm 0,1$ e $12 \pm 0,1$, o zinco sofre corrosão localizada, formando uma camada de óxido de zinco $[\text{ZnO}]$ porosa e de baixa aderência (MACÍAS; ANDRADE, 1987a). Em contrapartida, outros estudos relatam que o zinco é passivo em concretos carbonatados em faixas de pH bem mais abrangentes (MAAHN; SORENSEN, 1986). Em outro trabalho, é relatado que apesar do aço galvanizado no concreto tanto carbonatado quanto não carbonatado apresentar taxas de corrosão similares, quando ele é exposto aos íons cloreto em concreto carbonatado, o teor crítico necessário para despassivação decresce consideravelmente (ROVENTI et al., 2014). É importante ressaltar que ensaios utilizando barras de aço imersas em soluções sintéticas dos poros do concreto, apesar de almejarem simular as condições reais desse material, ainda apresentam algumas dissimilaridades como a disponibilidade permanente de água, e a ausência da barreira física ao ingresso de agentes agressivos.

Quanto ao processo de galvanização, uma das formas mais comuns é a imersão a quente, que consiste em imergir o aço em zinco líquido a temperaturas de $450 - 470 \text{ }^\circ\text{C}$ (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Nesse processo, a camada galvanizada pode obter diferentes características dependendo da composição do aço, da temperatura, da composição da liga líquida de zinco, da espessura da camada de revestimento, do tempo de imersão, do estado da superfície, e do modo e da velocidade de resfriamento (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Por exemplo, caso o aço não tenha sílica e seja submetido à um rápido resfriamento após a imersão a quente, a camada superficial da galvanização é composta de zinco puro, o que lhe confere um aspecto brilhoso (MAAHN; SORENSEN, 1986). Já caso o aço tenha teor de sílica maior que 0,04% e o resfriamento seja lento, a camada superficial da galvanização tem compostos zinco-ferro que a conferem um aspecto cinza (MAAHN; SORENSEN, 1986). Tanto em relação à evolução de hidrogênio (redução dos íons de hidrogênio após eletrólise da água no processo de corrosão) quanto em relação à dissolução anódica (oxidação do metal), a galvanização com camada superficial de zinco

puro apresenta menor reatividade (melhor desempenho contra corrosão) em comparação com a de superfície zinco-ferro quando testadas à corrosão por íons cloreto (MAAHN; SORENSEN, 1986).

Tipicamente, a camada galvanizada por imersão a quente é composta de várias camadas com diferentes proporções de ferro e zinco. Quanto mais próximo da superfície do aço, maior a proporção de ferro (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Em contrapartida, quanto mais distante do aço, maior é a proporção de zinco (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Essas diferentes camadas são denominadas pelas seguintes letras do alfabeto grego: gama (Γ), gama1 (Γ_1), delta (δ), zeta (ζ), e, eventualmente, eta (η), cada uma com suas peculiaridades de composição, morfologia e propriedades mecânicas (Figura 4).

Figura 4: Seção transversal de um revestimento galvanizado típico mostrando as várias camadas de ligas zinco-ferro.



Fonte: Adaptado de YEOMANS (2004).

A camada mais superficial (η) é composta basicamente por zinco puro, que solidifica em um sistema hexagonal, e apresenta características de baixa dureza e alta ductilidade em temperaturas normais (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). A camada zeta (ζ) possui fórmula FeZn_{13} , teor de ferro entre 5 % e 6,2 % em massa, e cristaliza como sistema monoclinico centrado (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). A camada delta (δ) pode se cristalizar em duas formas: δ_{1k} (FeZn_7) ou δ_{1p} (FeZn_{10} ou $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{126}$) (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Em ambas, a forma cristalizada é hexagonal com teor de ferro entre 7% e 11,5% em massa (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017). Por fim, as camadas gama1 (Γ_1) e gama (Γ) tem teor de ferro entre 23,5% e 28% em massa. A Γ_1 ($\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$) cristaliza em um sistema cúbico de faces centradas enquanto a Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) cristaliza em um sistema cúbico centrado no volume (PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY,

2017). Na [Figura 4](#) é possível visualizar a composição típica e a morfologia de cada uma dessas camadas.

Quando o zinco sem tratamento prévio (cromatização ou uso de silicatos, por exemplo) está em contato com o concreto fresco, ocorre evolução de hidrogênio, o que pode resultar em porosidade na camada de interface entre o concreto e o metal ([MAAHN; SORENSEN, 1986](#)). Algumas das soluções para passivar o zinco são a imersão das barras galvanizadas em solução de crômio e o uso de silicato de sódio ([MAAHN; SORENSEN, 1986](#)).

Entre as informações que são consenso na literatura sobre corrosão em armaduras galvanizadas, estão:

- Durante a galvanização, as propriedades mecânicas das armaduras de aço não são negativamente afetadas ([PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017](#));
- As armaduras galvanizadas sofrem corrosão no estado ativo quando em contato com o concreto fresco, produzindo hidrogênio. A superfície da galvanização é rapidamente coberta com produtos de corrosão baseados em hidroxizincato de cálcio $[Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot 2H_2O]$.

Ainda carecem de consenso os seguintes aspectos: o efeito da corrosão inicial do zinco no concreto fresco com relação ao desempenho da galvanização, o efeito da corrosão e evolução de hidrogênio na resistência à aderência da armadura, e informações mais acuradas sobre os produtos da corrosão do zinco ([PERNICOVA; DOBIAS; POKORNY, 2017](#)).

3.3 Materiais cimentícios suplementares no concreto

Materiais cimentícios suplementares (MCS) como cinza volante, escória granulada de alto forno, sílica ativa, argilas calcinadas (metacaulim, por exemplo) e pozolanas naturais são comumente misturadas ao clínquer na produção do cimento Portland ou utilizadas como substituição de parte do cimento Portland no concreto ([JUENGER; SIDDIQUE, 2015](#)). Dentre os benefícios dessa prática, pode-se destacar: redução no custo do concreto, menor impacto ambiental e, em idades mais avançadas, maior resistência mecânica e durabilidade ([JUENGER; SIDDIQUE, 2015](#)). De forma geral, no aspecto ambiental, a redução dos impactos se dá pela menor emissão de CO₂ na produção dos MCS, e no aspecto de desempenho, a melhora é devido à formação de produtos de hidratação adicionais na rede porosa pré-existente do concreto em idades mais avançadas.

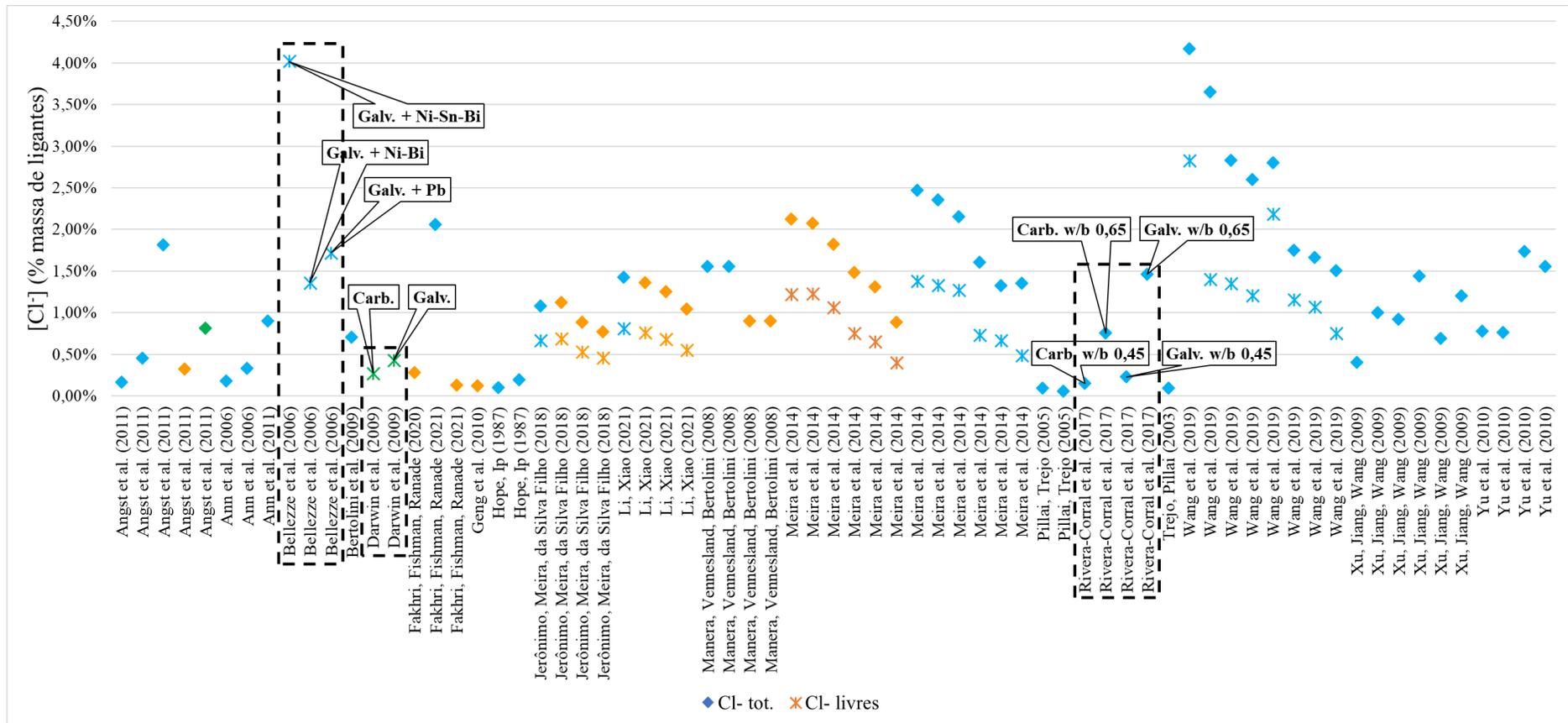
No caso do metacaulim, [LI e XIAO \(2021\)](#) mostram que em concretos com esse material, o aço carbono apresenta menor teor crítico de cloretos devido a redução do pH da solução dos poros. Entretanto, há um aumento no tempo para despassivação devido ao aumento da capacidade de ligação de cloretos, redução no tamanho crítico dos poros e menor porosidade efetiva ([LI; XIAO, 2021](#)). Em concordância, [Thomas et al. \(2012\)](#) concluíram que, dentre pastas cimentícias com diferentes MCS, as que possuíam adições minerais com maior teor de alumina – no caso dos autores, metacaulim (45% Al_2O_3) – foram as que apresentaram melhor capacidade de ligação de cloretos. Tal aspecto foi relacionado a formação do sal de Friedel ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), resultado da ligação química dos cloretos livres que ingressam na rede porosa com cálcio-aluminatos da matriz cimentícia ([THOMAS et al., 2012](#)). Em contrapartida, as pastas com menor capacidade de ligação de cloretos foram as que continham a adição mineral com menor teor de alumina (sílica ativa; < 0,5% Al_2O_3) ([THOMAS et al., 2012](#)). Em [Meira et al. \(2014\)](#), por exemplo, o uso de pozolana natural em 25% de substituição para compor um cimento com 5,72% de Al_2O_3 resultou em uma matriz com menor capacidade de ligação de cloretos, o que somado à redução do pH da solução dos poros reduziu o teor crítico necessário para despassivação das amostras. Para o metacaulim, os teores de substituição do cimento Portland geralmente vão até 15%.

A escória granulada de alto forno, por sua vez, caso apresente as propriedades adequadas de finura e reatividade, pode ser utilizada em teores de substituição do cimento Portland de 40 – 65% ([AMRAN et al., 2021](#)). Estudos reportam benefícios desse material, formando produtos de hidratação em idades avançadas e contribuindo para aumento da resistência à compressão ([BLIKHARSKYY et al., 2021](#)) e da capacidade de ligação de cloretos da matriz ([KAYALI; KHAN; SHARFUDDIN AHMED, 2012](#)). Em especial, alguns autores identificaram que, além do sal de Friedel estar presente em matrizes com escórias granuladas de alto forno e ambientes com cloretos (indicando a presença de fixação de cloretos), a hidrotalcita, que compunha uma porção significativa das fases cristalinas na matriz, foi responsável por um aumento notável da capacidade de fixação de cloretos ([KAYALI; KHAN; SHARFUDDIN AHMED, 2012; KHAN; KAYALI; TROITZSCH, 2016](#)). Com relação ao teor crítico de cloretos, [Li, Song e Jiang \(2021\)](#) concluem que o teor crítico de cloretos do aço é menor em concretos com escória granulada de alto forno devido a redução do pH na matriz. Porém, o tempo para iniciação da corrosão aumenta devido à redução da fração de poros maiores ([LI; SONG; JIANG, 2021](#)).

3.4 Publicações relacionadas

Com foco nas publicações revisadas por pares que utilizaram aço galvanizado ou aço carbono, embutidos em argamassas ou concretos, com diferentes tipos de cimento, expostos à ensaios acelerados de indução de corrosão por íons cloretos, a [Figura 5](#) compila os teores crítico de cloretos encontrados.

Figura 5: Teores críticos de cloretos em estudos com indução acelerada da corrosão para aço galvanizado e carbono embutidos em diversas matrizes cimentícias.



Fonte: O autor.

Na [Figura 5](#), os marcadores em **azul** são referentes a cimentos convencionais e cimentos de alta resistência inicial, ambos com alto teor de clínquer. Os marcadores em **verde** são para cimentos resistentes a sulfatos (baixo teor de aluminatos). Os marcadores em **laranja** são os cimentos com adições minerais pozolânicas (metacaulim, cinza volante etc.). As seleções retangulares pontilhadas demarcam trabalhos que utilizaram aço galvanizado como amostras e os demais pontos referem-se a informações de aço carbono. Finalmente, como não houve padronização na exposição dos dados de teores críticos por parte dos autores, foi dada preferência para representar tais valores como valores médios ou limites superiores e inferiores de uma faixa.

Também vale ressaltar a necessidade de especificar o tipo de aço que está sendo avaliado nos estudos, pois em boa parte das publicações avaliadas essa informação não estava disponível e, embora em algumas delas esteja subentendido que o aço em questão é o convencional (aço carbono), foi optado por não incluir esses trabalhos na [Figura 5](#).

Como é possível notar, há uma grande dispersão de valores de teores críticos nos trabalhos apresentados, com mínimos de 0,05% e 0,27% para cloretos livres e totais, respectivamente, e máximos de 4,17% e 4,02% para cloretos livres e totais, respectivamente ([ANGST et al., 2011](#); [ANN et al., 2006, 2011](#); [BELLEZZE et al., 2006](#); [BERTOLINI et al., 2009](#); [DARWIN et al., 2009](#); [FAKHRI](#); [FISHMAN](#); [RANADE, 2020, 2021](#); [GENG et al., 2010](#); [HOPE](#); [IP, 1987](#); [JERÔNIMO](#); [MEIRA](#); [DA SILVA FILHO, 2018](#); [LI](#); [XIAO, 2021](#); [MANERA](#); [VENNESLAND](#); [BERTOLINI, 2008](#); [PILLAI](#); [TREJO, 2005](#); [RIVERA-CORRAL et al., 2017](#); [TREJO](#); [PILLAI, 2003](#); [WANG et al., 2019](#); [XU](#); [JIANG](#); [WANG, 2009](#); [YU et al., 2010](#)). Como mencionado anteriormente, o teor crítico de cloretos depende de diversas variáveis, tanto inerentes ao material quanto ao ambiente a que ele está exposto.

Além disso, as técnicas utilizadas para detectar o início da corrosão influenciam nesse resultado. Por exemplo, o trabalho de [Wang et al. \(2019\)](#) apresentou os maiores valores de teores críticos da [Figura 5](#), mas tais resultados podem não ser precisos pois o critério de despassivação foi baseado apenas no potencial de corrosão do metal, que fornece a probabilidade de ocorrência da corrosão. O recomendado é combinar tal técnica com as medidas de densidade de corrente de corrosão, que fornece a velocidade de corrosão. Ainda nesse tópico, [Xu, Jiang e Wang \(2009\)](#) estudaram a influência do método de detecção da despassivação em amostras de aço carbono embutidas em concreto contaminado com cloretos. Como pode-se observar, os diferentes métodos de detecção de despassivação

também contribuem para a dispersão dos teores críticos de cloretos, mesmo mantendo as outras variáveis constantes.

Adicionalmente, o método de ingresso de cloretos nas matrizes também influencia o teor crítico. No trabalho de [Meira et al. \(2014\)](#), por exemplo, é possível notar que para a mesma matriz e o mesmo tipo de aço, as amostras sujeitas à influência do aerossol marinho (3 últimos pontos) apresentaram menor teor crítico de cloretos quando em comparação com as amostras sujeitas à ciclos de imersão em 1,0 M NaCl e secagem (3 primeiros pontos).

Com relação a adições de pozolanas, é evidente a redução do teor crítico causada pela redução do teor de OH^- nos trabalhos de [Fakhri, Fishman e Ranade \(2021\)](#), [Jerônimo, Meira e Da Silva Filho \(2018\)](#), [Li e Xiao \(2021\)](#), [Manera, Vennesland e Bertolini \(2008\)](#) e [Meira et al. \(2014\)](#). Entretanto, também há efeitos positivos das adições como aumento do tempo para despassivação das armaduras, seja por maior capacidade de fixação de cloretos da matriz, pela redução da porosidade pela formação de produtos de hidratação em idades avançadas em uma rede porosa pré-existente, ou por aumento da tortuosidade da rede porosa devido à geometria e dimensão dos grãos das pozolanas ([JERÔNIMO; MEIRA; DA SILVA FILHO, 2018](#); [LI; XIAO, 2021](#); [MANERA; VENNESLAND; BERTOLINI, 2008](#)). Como o trabalho de [Manera, Vennesland e Bertolini \(2008\)](#) utilizou amostras com cloretos adicionados à mistura, o tempo para despassivação das armaduras não pode ser avaliado (os íons cloreto já estão em contato com a armadura, sendo o tempo para despassivação quase nulo). No caso do trabalho de [Angst et al. \(2011\)](#), apenas 1/3 das barras despassivaram e apenas essas foram consideradas na Figura 5, ou seja, os valores médios dos teores críticos seriam maiores do que os apresentados, caso todas as barras estivessem em condição ativa. Portanto, para esse estudo, há de se considerar o efeito dessa variabilidade e o seu impacto na probabilidade de corrosão.

Com relação ao aço galvanizado em comparação com o aço carbono, é possível notar que há um aumento no teor crítico de cloretos para esse tipo de aço nos trabalhos de [Darwin et al. \(2009\)](#) e [Rivera-Corral et al. \(2017\)](#). Em [Rivera-Corral et al. \(2017\)](#), o aumento do fator água/ligantes (0,45 para 0,65) diminuiu o tempo para despassivação das amostras de 385 e 791 dias para 154 e 182 dias, considerando o aço carbono e aço galvanizado, respectivamente. Todavia, esse aumento do fator água/ligantes também aumentou os valores de teor crítico. Os autores atribuíram tal fato à maior permeabilidade dos concretos com água/ligantes 0,65, o que facilitou a entrada de mais oxigênio para formação de uma capa passiva mais eficiente no momento da cura. Tal trabalho utilizou ciclos de imersão (4 dias)

e secagem (3 dias) para o ingresso acelerado de cloretos. Foi discutido que a menor porosidade dos concretos com água/ligantes 0,45 reduzia a capacidade de perda de umidade dentro do concreto durante as etapas de secagem, o que dificultava o ingresso de oxigênio. Já em [Bellezze et al. \(2006\)](#), é apresentado que caso diferentes elementos de liga sejam adicionados ao banho de zinco, a tolerância à cloretos do aço pode aumentar.

Por fim, além da evidente carência de publicações que avaliam esse teor para o aço galvanizado, não foi encontrado publicações revisadas por pares que utilizem adições minerais em concretos ou argamassas e que induzam de forma acelerada a corrosão por cloretos no aço galvanizado para avaliar o teor crítico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo para confeccionar corpos de prova de concreto armado foram: três tipos de cimento Portland (de alta resistência inicial resistente à sulfatos – CP V ARI RS, pozolânico – CP IV, e com escória granulada de alto forno – CP III 40 RS), areia média de rio, brita granítica com diâmetro máximo de 12,5 mm, aço galvanizado por imersão a quente e aço carbono CA-50.

4.1.1 Cimentos Portland e adições minerais

Dos três cimentos Portland utilizados, dois são de origem comercial (CP V ARI RS e CP III 40 RS) e um foi produzido em laboratório (CP IV). Tais tipos de cimento foram escolhidos por terem distintas composições dentre os disponíveis comercialmente no Brasil. Os requisitos de composição para esses cimentos estão presentes na [Tabela 1](#). A [Tabela 2](#) apresenta as demais propriedades do CP V ARI RS e do CP III 40 RS.

Tabela 1: Requisitos de composição do cimento Portland (percentagem em massa).

	Clínquer + Sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI RS)	90 – 100	-	-	0 – 10
Cimento Portland pozolânico (CP IV)	45 – 85	-	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland com escória de alto forno (CP III)	25 – 65	35 – 75	-	0 – 10

Fonte: [ABNT NBR 16697 \(2018\)](#).

Tabela 2: Propriedades do CP III 40 RS e do CP V ARI RS.

	Propriedades químicas				Propriedades físicas			Propriedades mecânicas			
	Perda ao Fogo (%)	Resíduos Insolúveis (%)	SO ₃ (%)	CaO Livre (%)	MgO (%)	Massa específica (g/cm ³)	Finura (cm ² /g-Blaine)	Resist. Compressão em 1 dia (MPa)	Resist. Compressão aos 3 dias (MPa)	Resist. Compressão aos 7 dias (MPa)	Resist. Compressão aos 28 dias (MPa)
ABNT NBR 16697 (2018) (CP III)	< 6,5	< 5,0	< 4,5	-	-	-	-	-	> 12,0	> 23,0	> 40,0
CP III 40 RS	0,18 ± 0,09	0,57 ± 0,20	1,07 ± 0,08	1,01 ± 0,17	-	2,93 ± 0,00	4657 ± 89	-	15,56 ± 0,92	27,91 ± 1,41	43,91 ± 1,02
ABNT NBR 16697 (2018) (CP V ARI RS)	< 6,5	-	< 4,5	-	-	-	-	> 14,0	> 24,0	> 34,0	-
CP V ARI RS	4,79 ± 1,13	1,10 ± 0,24	3,06 ± 0,24	1,66 ± 0,53	3,78 ± 0,69	3,10 ± 0,01	4270,41 ± 148,83	18,43 ± 0,87	28,65 ± 1,04	36,27 ± 0,53	46,33 ± 0,79

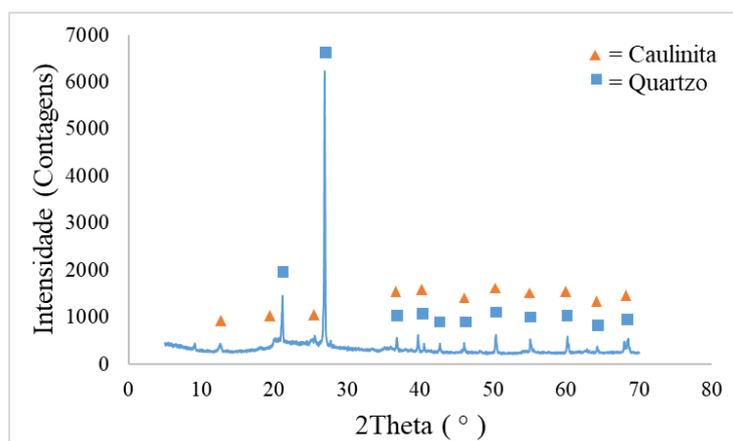
Fonte: Fabricantes dos materiais.

O teor de escória granulada de alto forno presente no CP III 40 RS é de 40%. A composição do CP V ARI RS é de 86% de clínquer, 10% de calcário e 4% de gesso. Nos

cimentos resistentes à sulfatos, a [ABNT NBR 16697 \(2018\)](#) permite o uso de materiais adicionais como pozolanas ou escórias. Apesar do calcário e gesso serem considerados materiais inertes, ainda assim suas adições reduzem o teor de C_3A (que reage com sulfatos) no cimento pela substituição parcial do clínquer.

No caso do CP IV, sua composição é de 15% de metacaulim comercial (percentagem de substituição máxima do cimento por metacaulim recomendada pelo fabricante) e 85% de CP V ARI RS. Seguindo os procedimentos da [ABNT NBR 5751 \(2015\)](#), esse metacaulim apresentou índice de atividade pozolânica de $10,9 \pm 0,6$ MPa, e segundo essa norma, esse valor é acima do mínimo recomendado (6 MPa) para que um material seja classificado como pozolana. A composição mineralógica do metacaulim é apresentada na [Figura 6](#), onde nota-se um discreto halo amorfo entre $\approx 15^\circ$ e 35° . Suas demais propriedades estão na Tabela 3.

Figura 6: Difratoograma de raios X do metacaulim.



Fonte: O autor.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do metacaulim.

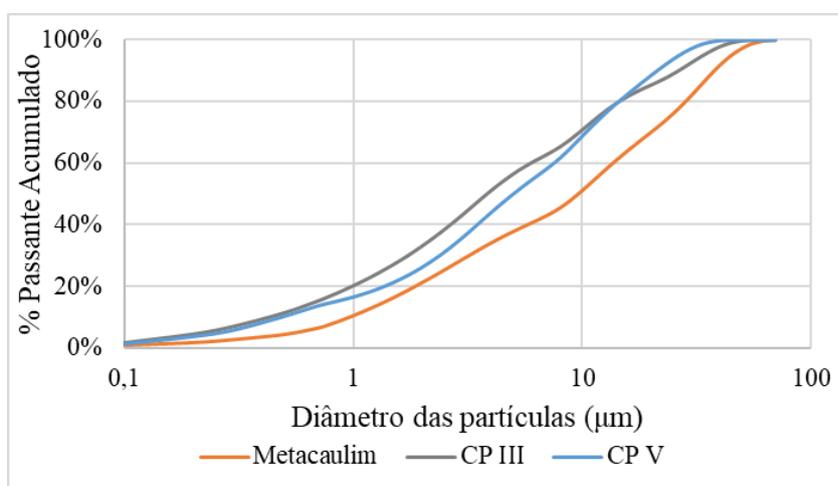
Propriedades físico-químicas	Metacaulim	Limites ABNT NBR 15894 (2010)
Coloração	Creme claro	-
SiO ₂	57%	44% - 65%
Al ₂ O ₃	34%	32% - 46%
CaO + MgO	< 0,1%	< 1,5%
SO ₃	< 0,1%	< 1%
Na ₂ O	< 0,1%	< 0,5%
Eq. Alcalino Na ₂ O	< 1,5%	< 1,5%
Fe ₂ O ₃	2%	-
TiO ₂	1,50%	-
Perda ao Fogo	3%	< 4%
Resíduo #325	6%	< 10%
Desempenho com Cimento (7 dias)	115%	> 105%
Atividade Pozolânica Chapelle	880 mg Ca(OH) ₂ /g	> 750 mg Ca(OH) ₂ /g
Área Específica BET	230.000 cm ² /g	150.000 cm ² /g
Massa Específica	2,56 g/cm ³	-

Fonte: Fabricante do material.

Para fins de dosagem, os ensaios de massa específica foram repetidos em laboratório utilizando o procedimento da [ABNT NBR 16605 \(2017\)](#). Os resultados obtidos foram: 3,2 g/cm³, 3,1 g/cm³ e 2,6 g/cm³ para o CP III 40 RS, CP V ARI RS e metacaulim, respectivamente.

A granulometria à laser dos ligantes é apresentada na [Figura 7](#). Como o metacaulim possui área superficial significativamente maior que o CP III e o CP V (230.000 cm²/g em comparação com \approx 4650 e 4250 cm²/g, respectivamente), acredita-se que ele estava aglomerado no momento do ensaio de granulometria à laser, e por isso, apresentou granulometria mais grossa que os cimentos.

Figura 7: Granulometria a laser dos ligantes.

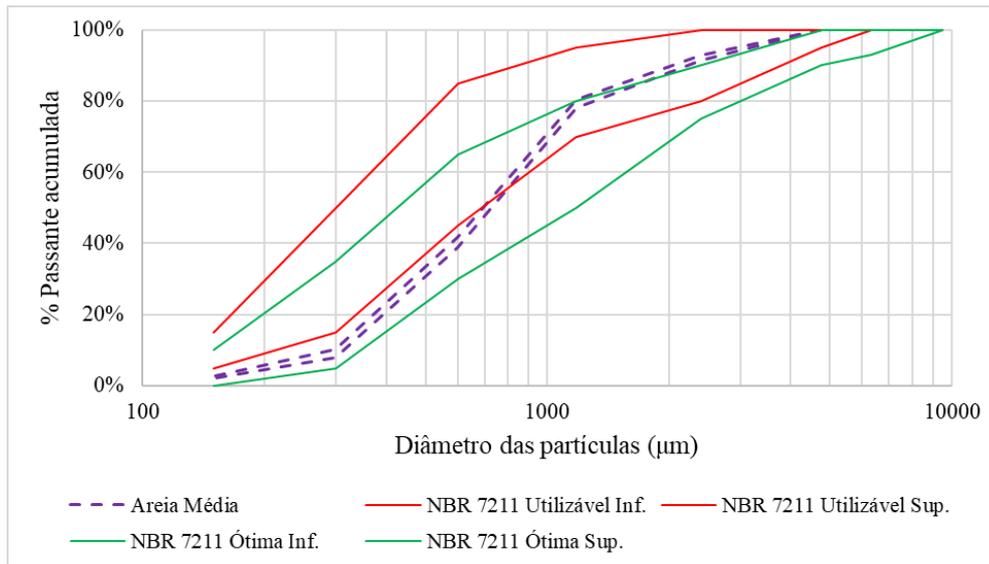


Fonte: O autor.

4.1.2 Areia

A areia utilizada é uma areia média de rio. Sua distribuição granulométrica está apresentada na [Figura 8](#), onde pode-se notar que ela atende às recomendações para uso em concreto segundo a [ABNT NBR 7211 \(2019\)](#). Para o ensaio de granulometria da areia, duas repetições foram feitas. A [Tabela 4](#) resume as demais propriedades físicas dessa areia.

Figura 8: Distribuição granulométrica da areia.



Fonte: O autor.

Tabela 4: Demais propriedades físicas da areia.

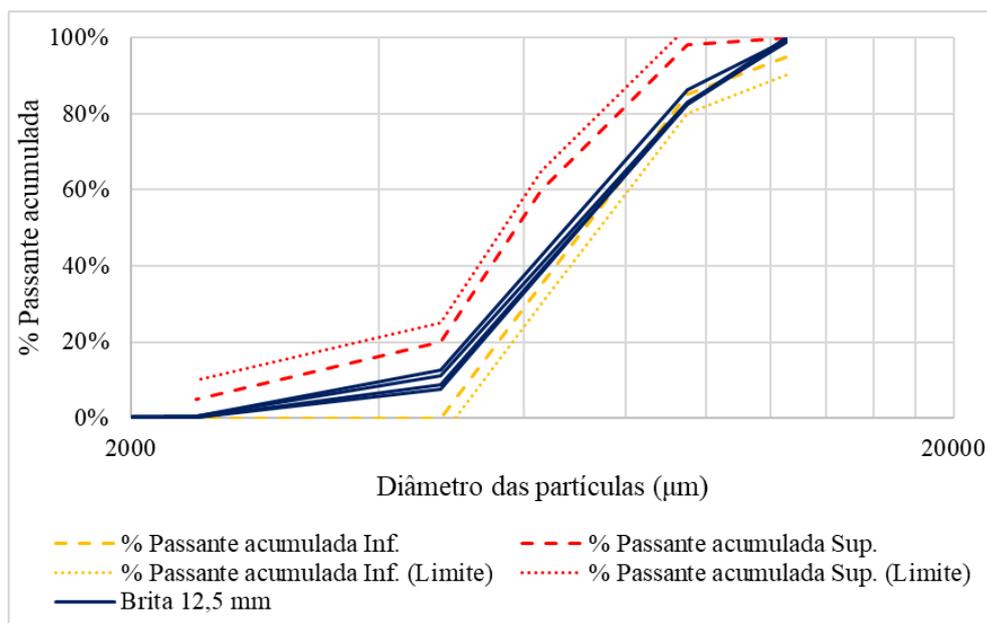
Propriedades	Areia	Limites
Massa específica (g/cm ³)	2,3 ± 0,0	-
Massa unitária (g/cm ³)	1,6 ± 0,0	-
Módulo de finura (ABNT NBR 7211, 2019)	2,54	1,55 - 3,50
Fração < 75 μm (ABNT NBR NM 46, 2003)	2,4%	-

Fonte: O autor.

4.1.3 Brita

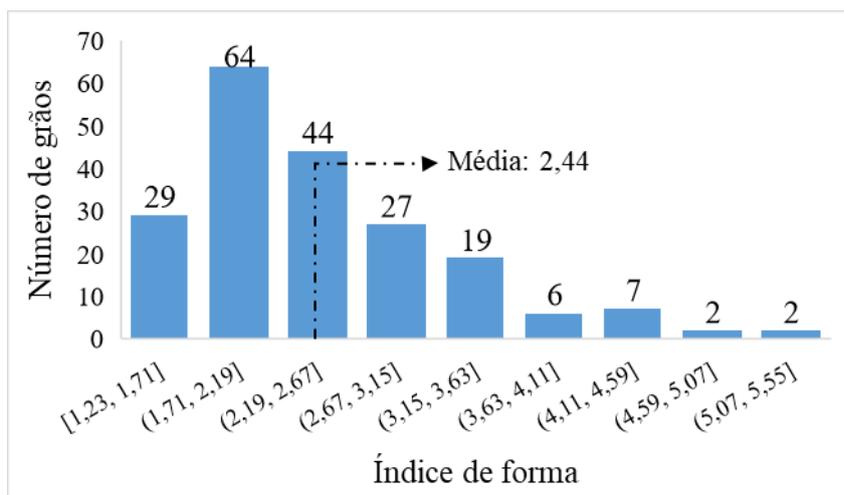
A brita empregada é uma brita granítica com diâmetro máximo característico de 12,5 mm. Esse material foi lavado em peneira de abertura de 2,4 mm para retirar os finos e possíveis contaminações adjacentes. Sua distribuição granulométrica (Figura 9) atende aos requisitos da ABNT NBR 7211 (2019) para uso em concreto. Para o ensaio de granulometria da brita, quatro repetições foram feitas. Sua massa específica é 2,5 g/cm³. A Figura 10 apresenta o resultado do ensaio de índice de forma, realizado seguindo o procedimento da ABNT NBR 7809 (2019), onde verificou-se que a que a brita tem geometria satisfatória para uso em concreto com índice de forma médio igual a 2,44, sendo o máximo aceitável igual a 3 (ABNT NBR 7211, 2019).

Figura 9: Distribuição granulométrica da brita utilizada.



Fonte: O autor.

Figura 10: Índice de forma dos grãos da brita.



Fonte: O autor.

4.1.4 Aço

As barras de aço são de aço galvanizado por imersão a quente ou de aço carbono CA-50, todas com dimensões de 6,3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento. As barras galvanizadas tiveram como aço base barras de aço carbono CA-50. Elas foram separadas em 3 conjuntos e cada conjunto foi sujeito a um diferente tempo de imersão no banho de zinco: 1,5 min, 3 min ou 6 min.

O processo de galvanização das barras de aço carbono, segundo a empresa responsável, foi de acordo com as etapas a seguir:

- a) Limpeza química para remoção de gorduras e óxidos da superfície das barras. Elas foram imersas em solução aquosa de ácido clorídrico (14%) e desengraxante (14%) por 10 minutos. Após isso, as barras foram lavadas com água potável;
- b) Fluxagem: Imersão das barras em solução com sais de cloreto de zinco e cloreto de amônia para remoção de impurezas remanescentes, melhorar a molhabilidade (da superfície do aço no banho de zinco) e evitar oxidação;
- c) Secagem à 110 – 140 °C;
- d) Imersão das barras em banho de zinco (99,995% de pureza) à 450 ± 5 °C;
- e) Resfriamento das barras por imersão em solução aquosa com 28% de cromatizantes à temperatura ambiente.

4.2 Preparação das amostras

4.2.1 Tratamento das barras de aço

Antes da moldagem das amostras, as barras passaram por limpeza mecânica e química a fim de padronizar a condição superficial delas. As recomendações da [ASTM G1-03 \(2011\)](#) são utilizadas como base nesses procedimentos.

Para as barras de aço carbono, o procedimento de limpeza e delimitação da área de exposição seguiu os seguintes passos:

- a) Limpeza mecânica com escova giratória de palha de aço para remoção de óxidos ([Figura 11](#)). Duração: até que visualmente não fosse mais detectado produtos de oxidação superficiais;

Figura 11: Barra de aço carbono com porção superior submetida à limpeza mecânica.



Fonte: O autor.

- b) Imersão em álcool metílico P.A. para remoção de eventuais óleos, gorduras e resíduos de umidade. Duração: 2 minutos;
 - c) Secagem por ar seco e quente (secador de cabelo). Duração: 2 minutos;
 - d) Delimitação da área de exposição do metal com uso de resina epóxi. Os 3 últimos centímetros de comprimento da barra são protegidos com tubos de PVC maleáveis (mangueira) e a resina epóxi é aplicada nos outros 7 centímetros. Após endurecimento da resina epóxi (24 horas), os tubos são removidos (Figura 12);
- Figura 12: Barras de aço carbono com comprimento de exposição delimitado.



Fonte: O autor.

- e) Os passos b) e c) são repetidos para remover eventuais contaminações e secar as barras;
- f) Armazenamento utilizando múltiplas camadas (4+) sobrepostas de plástico filme em cada barra até moldagem das amostras.

Para as barras de aço galvanizado, o procedimento de limpeza e delimitação da área de exposição seguiu os seguintes passos:

- a) Imersão em álcool metílico P.A. para remoção de eventuais óleos, gorduras e resíduos de umidade. Duração: 2 minutos;
- b) Secagem por ar seco e quente (secador de cabelo). Duração: 2 minutos;
- c) Delimitação da área de exposição do metal com uso de resina epóxi. Para o aço galvanizado, o comprimento de exposição foi localizado entre as extremidades da barra (a fim de evitar os defeitos de ponta da galvanização – ex.: diferentes espessuras da capa galvanizada). Em cada barra, aproximadamente 3,15 cm de comprimento é protegido com tubo de PVC maleável (mangueira) e a resina epóxi é aplicada no comprimento restante. Após endurecimento da resina epóxi (24 horas), os tubos são removidos (Figura 13);

Figura 13: Barras de aço galvanizado com comprimento de exposição delimitado.



Fonte: O autor.

- d) Os passos a) e b) são repetidos para remover eventuais contaminações e secar as barras;
- e) Armazenamento utilizando múltiplas camadas (4+) sobrepostas de plástico filme em cada barra até moldagem das amostras.

4.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

Foram produzidos 3 diferentes tipos de concreto variando o tipo de cimento (CP III 40 RS, CP IV e CP V ARI RS). Para todos, a proporção em massa entre os materiais foi a mesma: 1:2,2:2,8:0,55 de cimento, areia, brita e água, respectivamente. Em cada traço, também foi utilizado aditivo superplastificante (ADVA Cast 525) para melhorar a fluidez e facilitar a moldagem das misturas. Testes Slump (ABNT NBR 16889, 2020) foram feitos antes das moldagens. A [Tabela 5](#) apresenta o quantitativo dos materiais utilizados e os *slumps* das misturas.

Tabela 5: Quantitativo dos concretos.

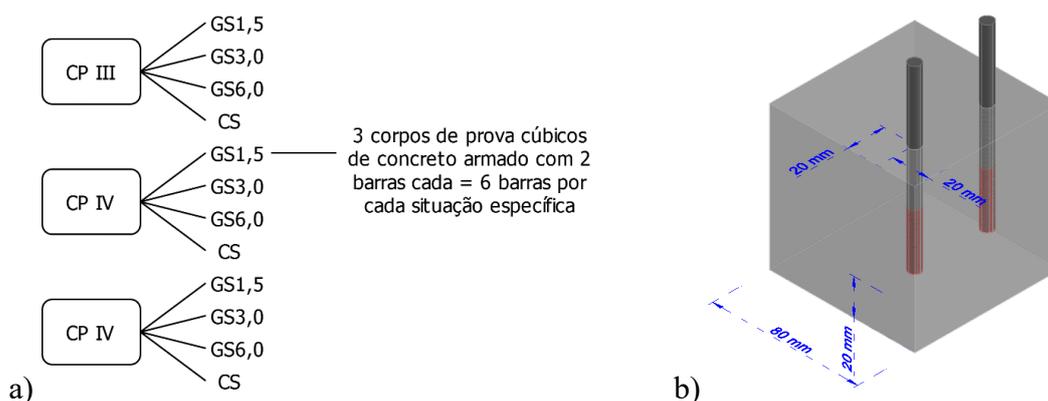
Concretos	Cimento (kg/m ³)	Areia (kg/m ³)	Brita (kg/m ³)	Água (kg/m ³)	Superplastificante (% massa de cimento)	Slump (cm)
CP III	340,1	748,1	952,2	187,0	0,4	6,5
CP IV	337,8	743,2	945,9	185,8	0,8	8,5
CP V	338,9	745,6	948,9	186,4	0,4	7,0

Fonte: O autor.

As amostras foram moldadas em formas cúbicas com 8,0 cm de aresta e para cada cubo de concreto, duas barras de aço do mesmo tipo (galvanizado ou carbono) foram colocadas. O cobrimento de cada barra foi de 2,0 cm. A [Figura 14](#) especifica as diferentes

situações por tipo de amostra, bem como a geometria e o número de amostras utilizado nesse estudo. Em a), CS = *Carbon Steel* (aço carbono CA-50), GS = *Galvanized Steel* (aço galvanizado); e 1,5, 3,0 e 6,0 são os tempos (em minutos) de imersão a quente no banho de zinco. Em b), as áreas vermelhas nas barras são as áreas de exposição do aço carbono. No caso do aço galvanizado, essa área está localizada entre as extremidades das barras.

Figura 14: Distribuição, número e geometria de amostras.



Fonte: O autor.

Para todas as amostras, a cura foi feita durante 96 dias para oferecer tempo suficiente para estabilização da microestrutura dos diferentes tipos de cimento. 24 horas após a moldagem, as amostras foram colocadas em uma câmara úmida (caixa d'água) com água até metade de sua altura. Elas foram elevadas por tijolos cerâmicos com furos, de modo que apenas a umidade do ar (> 95% de umidade relativa) estivesse em contato com elas.

Ao fim da cura, os cubos de concreto foram cobertos por resina epóxi em todas as suas faces, exceto a face do cobrimento de 2,0 cm e a face oposta à essa.

4.3 Exposição das amostras aos íons cloreto

As amostras foram expostas à ciclos de imersão em solução aquosa de cloreto de sódio à 1,0 M (ou seja, aproximadamente 3,5% de concentração em massa de íons Cl⁻) por 2 dias e secagem em estufa à 40 °C por 5 dias. A solução de cloretos foi feita utilizando água deionizada. Esses ciclos foram repetidos até a despassivação das barras de aço.

4.4 Monitoramento eletroquímico

Durante a exposição das amostras aos ciclos de molhagem e secagem, as amostras foram monitoradas pelos seguintes ensaios eletroquímicos:

- Potencial de circuito aberto (E_{corr}): Fornece a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (barras de metal em estudo) e um eletrodo de referência. Esse ensaio indica a probabilidade de ocorrência da corrosão;
- Resistência de polarização linear: Fornece a corrente de corrosão através do uso da equação de Stern-Geary (Eq. 1). Os parâmetros de ensaio foram polarização de ± 10 mV a partir do potencial de circuito aberto e taxa de varredura de 0,167 mV/s. Para obter a densidade de corrente, foi utilizado a Eq. 2 considerando $B = 52$ mV (aço carbono passivo) / 26 mV (aço carbono ativo) / 45 mV (aço galvanizado passivo) / 14 mV (aço galvanizado ativo) e $A =$ área exposta das barras. Para o aço carbono, as constantes B consideram o erro inerente de 2 da equação de Stern-Geary e estão de acordo com o recomendado por ANDRADE et al. (2004), e para o aço galvanizado, as constantes B foram adotadas de acordo com ROVENTI et al. (2014), que traz valores médios em relação às constantes apresentadas em outros trabalhos (GONZÁLEZ; ANDRADE, 1982; MACÍAS; ANDRADE, 1987b; TAN; HANSSON, 2008). Esse ensaio indica a taxa de ocorrência das reações de corrosão na superfície das amostras. No caso do galvanizado, essas reações podem ocorrer nos sistemas Zn, Fe-Zn ou Fe.

$$i_{\text{corr}} = \left(\frac{B}{R_p} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde B é uma constante de corrosão (mV); e R_p é a resistência de polarização linear ($\Omega \cdot \text{cm}^2$);

$$i_{\text{corr}} = \left(\frac{i_{\text{corr}}}{A} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde i_{corr} é a corrente de corrosão (μA); e A é a área de exposição da armadura (cm^2).

Esse monitoramento foi feito após o final de cada etapa de imersão a fim de padronizar as condições de umidade relativa nas amostras.

Os equipamentos utilizados para obtenção de tais dados são: um potenciostato de bancada ACM - GillAC com compensação de queda ôhmica, uma Gaiola de Faraday e software específico para aquisição e tratamento dos dados. A configuração utilizada para ambos os ensaios é apresentada na (Figura 15). Nessa configuração, o eletrodo de referência é o Eletrodo Calomelano Saturado, o contra eletrodo é uma chapa de aço inox e o eletrodo de trabalho é a barra de aço em estudo. Além disso, esponjas úmidas são colocadas acima e abaixo da amostra para facilitar as medições. Na representação dos gráficos, os valores de potencial foram convertidos para o Eletrodo de Cobre / Sulfato de Cobre.

Figura 15: Configuração utilizada no monitoramento eletroquímico das amostras.



Fonte: O autor.

As armaduras foram consideradas em corrosão ativa após 3 medidas consecutivas de densidade de corrente de corrosão com valores $> (0,1 - 0,2) \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Por fim, em cada cubo de concreto, caso apenas uma das duas barras apresentasse despassivação, o cubo era seccionado ao meio e a seção do corte era coberta com resina epóxi para preservar a direção do ingresso de cloretos. A porção da amostra com a barra passiva era então novamente submetida aos ciclos de imersão e secagem e a outra porção era retirada de ensaio para dar sequência às análises de teor de cloretos.

4.5 Teor crítico de cloretos

O teor crítico de cloretos é representado pela concentração de cloretos livres e totais na interface aço-concreto no momento da despassivação. Para obter tais dados, titulações potenciométricas foram feitas em amostras em pó do concreto. Para cada amostra, 5 camadas foram seccionadas com profundidades de 1 mm, 6 mm, 11 mm, 16 mm e 21 mm a partir da superfície do revestimento. Os passos para obter o pó do concreto são os descritos a seguir:

- a) Corte gradual do revestimento em máquina com disco diamantado até cada profundidade determinada;
- b) Uso de peneira de abertura $420 \mu\text{m}$ no pó resultante do corte;
- c) Pulverização com almofariz de metal do pó retido na peneira;
- d) Uso de ímã para retirar resíduos metálicos das amostras;

- e) Armazenamento do pó em sacos plásticos ziplock, com o mínimo possível de ar dentro dos sacos. Após isso, eles foram embalados com múltiplas camadas sobrepostas de papel filme.

Uma vez obtidas as amostras em pó do concreto, soluções foram preparadas para, por titulação potenciométrica, identificar a concentração dos cloretos livres e totais. Os procedimentos para preparar as soluções são baseados nas recomendações da [RILEM TC 178-TMC \(2002a, 2002b\)](#) e a titulação potenciométrica é feita seguindo as recomendações da [ASTM C114 \(2015\)](#). A seguir é descrito o procedimento para preparar as soluções. As massas são aferidas com 3 unidades de precisão e os volumes são medidos com pipetas adequadas.

Solução para determinar o teor de cloretos livres:

- a) Solubilizar 1 g do pó de concreto com 10 mL de água deionizada em bécker;
- b) Agitar a solução com barra magnética por 3 minutos;
- c) Filtrar a solução em papel filtro qualitativo;
- d) Para remoção dos resíduos do bécker, adicionar água deionizada e passar no filtro;
- e) Adicionar 2 mL de HNO₃ (32,5%) e 1 mL de NaCl (0,05 N) na amostra líquida e armazenar em recipiente apropriado.

Solução para determinar o teor de cloretos totais:

- a) Fazer ataque ácido de 1 g do pó de concreto com 2 mL de HNO₃ (32,5%) em bécker, agitando-o com movimentos circulares;
- b) Acrescentar 75 mL de água deionizada e aquecer até o ponto de fervura, permanecendo em ebulição por 1 minuto e mantendo o bécker fechado por vidro relógio;
- c) Deixar a solução esfriar até próximo da temperatura ambiente;
- d) Filtrar a solução em papel filtro quantitativo;
- e) Para remoção dos resíduos do bécker, adicionar água deionizada e passar no filtro;
- f) Adicionar 1 mL de NaCl (0,05 N) na amostra líquida e armazenar em recipiente apropriado.

* Nesse segundo procedimento, em cada amostra de concreto, o teor de ligantes é aferido pela subtração da massa do concreto (1 g) pela massa seca do resíduo insolúvel (agregados) retido no filtro quantitativo.

* As titulações são feitas completando o volume de cada solução até 150 ml.

Por fim, os perfis de cloretos são montados com as concentrações médias de cada camada. O teor crítico é obtido através do uso da segunda Lei de Fick simplificada (Eq. 3) e ajustes de curva na parte difusiva de cada perfil, sendo o x = profundidade da face da armadura mais próxima ao cobrimento.

$$C(x, t) = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4D_{ns}t}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde,

$C(x,t)$ = concentração de cloretos na profundidade x , no tempo t ;

C_s = concentração de cloretos na superfície do concreto, com $x = 0$;

C_0 = concentração inicial de cloretos no concreto;

erf = função erro de Gauss;

D_{ns} = coeficiente de difusão em estado não estacionário/non-steady state (taxa de difusão muda com o tempo).

O ajuste de curva é feito considerando x como variável independente, C como variável dependente e as demais variáveis como parâmetros conhecidos. O valor de D_{ns} é estimado durante o ajuste.

4.6 Ensaios complementares

4.6.1 Registro de imagens da superfície do aço e do concreto na interface

Foi realizado o registro de imagens com lupa estereoscópica da condição superficial do aço e o registro fotográfico do concreto nas proximidades do aço. Os objetivos são identificar a cor e distribuição dos produtos de corrosão no aço e identificar a possível ocorrência de evolução de hidrogênio no concreto.

4.6.2 pH da solução dos poros do concreto

O procedimento para obter o pH da solução dos poros foi um procedimento de lixiviação *ex situ*, detalhado no trabalho de LI, NAM e HARTT (2005). Primeiramente, uma

solução com água deionizada e pó de concreto (< 300 µm) na proporção em massa de 1:1 foi preparada. O tempo de solubilização foi 3 dias. A concentração de hidroxila (OH⁻) da solução foi obtida tanto por aferição com pHmetro de bancada quanto por titulação com ácido clorídrico (HCl) 0,1 N até que o pH atingisse 7,0. Após isso, foi adicionado hidróxido de sódio (NaOH) 1 M para que a solução obtivesse pH > 13,0. Por fim, essa solução foi titulada com ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico di-hidratado (EDTA) 0,01 N e azul de hidroxinaftol até que a cor da solução mudasse de roxo para azul. Essa última etapa foi a responsável por determinar o teor de cálcio na solução, dado esse necessário para o cálculo do pH na solução dos poros do concreto.

Tal procedimento foi escolhido pois além de ser simples, rápido e de baixo custo, também apresenta boa correlação com a aferição do pH pelo método da extração da água dos poros do concreto (LI; NAM; HARTT, 2005), procedimento esse utilizado e confiável para tais fins (BEHNOOD; VAN TITTELBOOM; DE BELIE, 2016).

4.6.3 Índice de vazios do concreto

Ensaio realizado de acordo com o procedimento de absorção de água da ABNT NBR 9778 (2009). Foram utilizados 2 cilindros de Ø 10 cm x 10 cm como amostras para cada tipo de concreto aos 96 dias. Esse índice representa a relação entre o volume de poros permeáveis e o volume total do concreto.

4.6.4 Resistência à compressão do concreto

Ensaio realizado de acordo com o procedimento da ABNT NBR 5739 (2018). Foram utilizados 3 cilindros de Ø 10 cm x 20 cm como amostras para cada tipo de concreto e idade distinta. As idades de ensaio foram 28, 96 e 180 dias.

4.6.5 Difração de raios X (DRX)

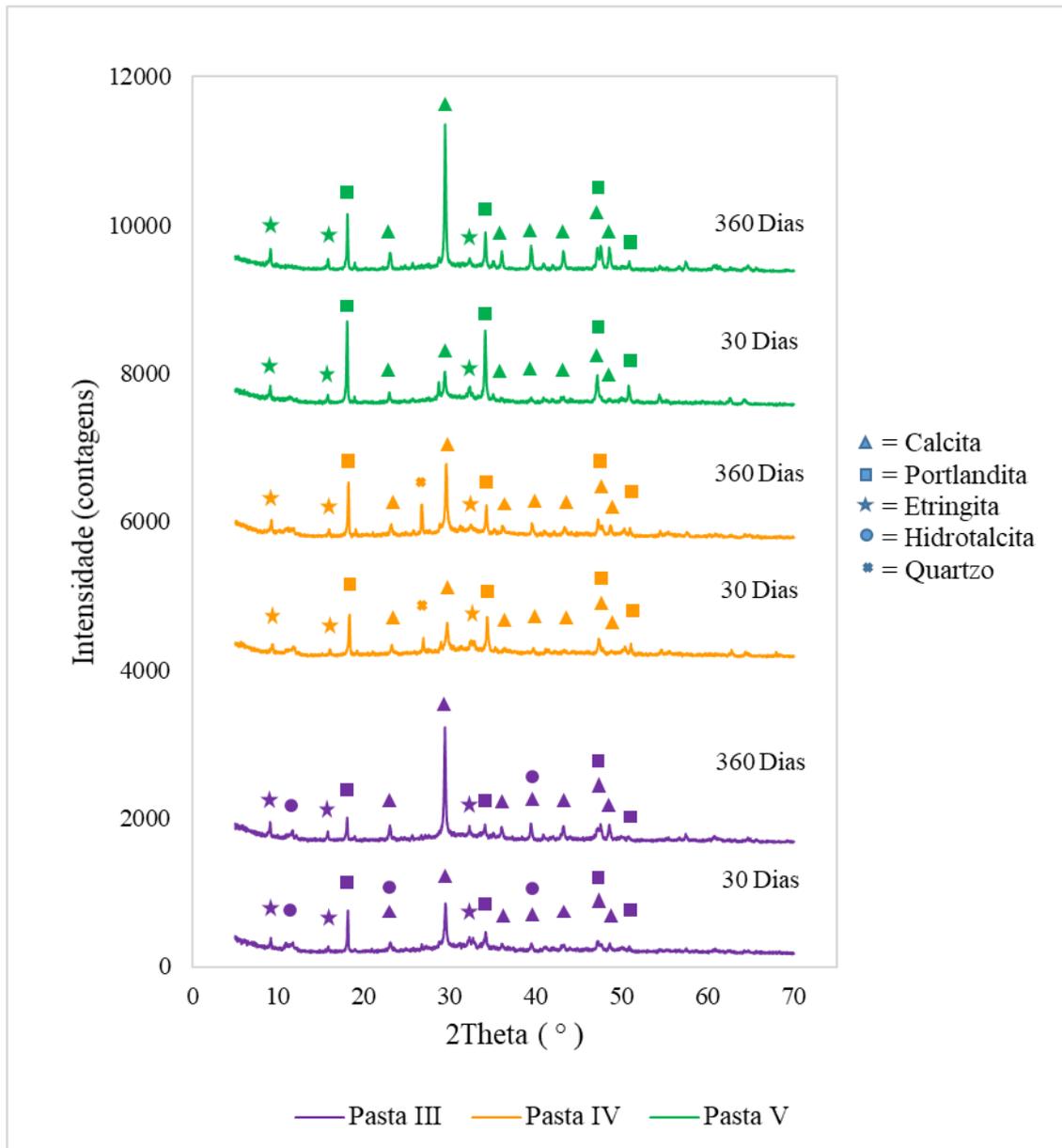
Foi realizado a difração de raios X nas pastas dos ligantes com 30 e 360 dias de idade para caracterização mineralógica das matrizes no início e fim de cura. O procedimento de cura foi o mesmo utilizado nos corpos de prova de concreto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das pastas

Para caracterização mineralógica dos ligantes, pastas foram feitas com fator água/ligantes 0,55 e sujeitas ao ensaio de difração de raios X após 30 e 360 dias de cura. Os difratogramas desses ligantes estão apresentados na Figura 16.

Figura 16: Difratogramas das pastas III, IV e V.



Fonte: O autor.

Como esperado, as composições mineralógicas das pastas são diferentes. Entre as pastas V e IV, é possível notar uma redução no teor de portlandita devido, em partes, à substituição parcial do cimento pelo metacaulim e à ocorrência de reações pozolânicas. Nas

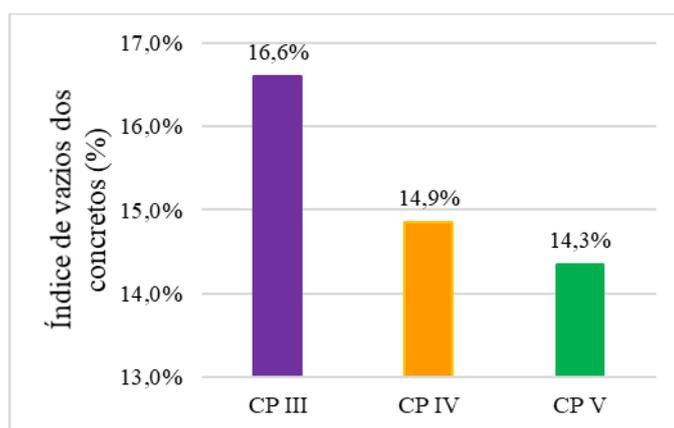
pastas III, a disponibilidade de portlandita é a menor entre as 3 pastas, pois tal matriz teve substituição de 40% do cimento base por escória granulada de alto forno. Além disso, nota-se uma crescente carbonatação em todas as amostras à medida que a cura progride, contribuindo também para redução da portlandita nas matrizes. Além disso, foi encontrado hidrotalcita nas pastas III, responsável por aumento na capacidade de ligação de cloretos da matriz (KAYALI; KHAN; SHARFUDDIN AHMED, 2012; KHAN; KAYALI; TROITZSCH, 2016). Nas pastas IV, foi encontrado picos de quartzo proveniente do metacaulim. Por fim, em todas as amostras também foi possível identificar a presença de etringita.

5.2 Caracterização dos concretos

5.2.1 Índice de vazios e resistência à compressão

Foram estudados concretos com cimentos contendo escória granulada de alto forno (CP III), com metacaulim – pozolânico (CP IV) e com cimento de alta resistência inicial (CP V). Como a proporção entre os materiais foi mantida constante, o consumo de ligantes foi aproximadamente o mesmo (340 kg/m³). A porosidade dos concretos foi avaliada pelo ensaio de absorção de água da ABNT NBR 9778 (2009). O concreto que apresentou maior índice de vazios foi o CP III e o que apresentou menor foi o CP V (Figura 17). Era esperado que a permeabilidade do concreto IV fosse menor que a do concreto V devido à menor finura dos grãos e da satisfatória atividade pozolânica do metacaulim, entretanto, os valores ficaram em ordens de grandeza similares.

Figura 17: Índice de vazios dos concretos.

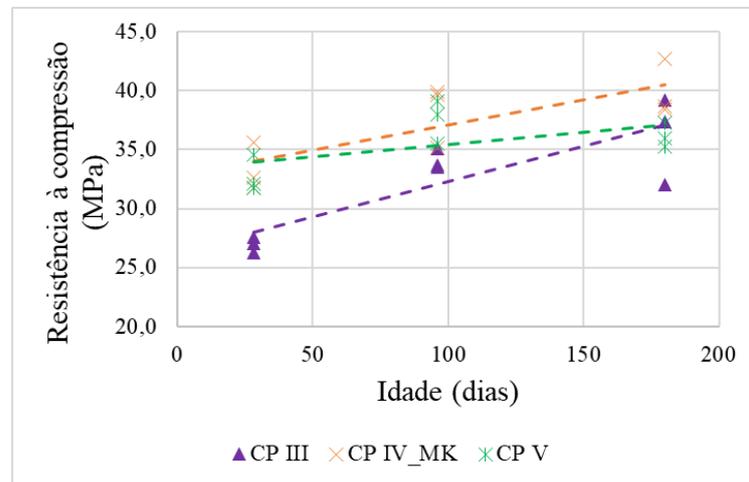


Fonte: O autor.

Com relação às resistências à compressão, os resultados para cada concreto estão apresentados na Figura 18, onde é possível notar que os concretos com escória (CP III) e

metacaulim (CP IV) apresentaram maior aumento de resistência ao longo do tempo em comparação com o concreto referência (CP V). Tal comportamento é explicado pelo fato do cimento do concreto V ser produzido com clínquer de alta reatividade para idades iniciais, apresentando considerável aumento de resistência nos primeiros 7 dias.

Figura 18: Resistências à compressão dos concretos em 28, 96 e 180 dias.



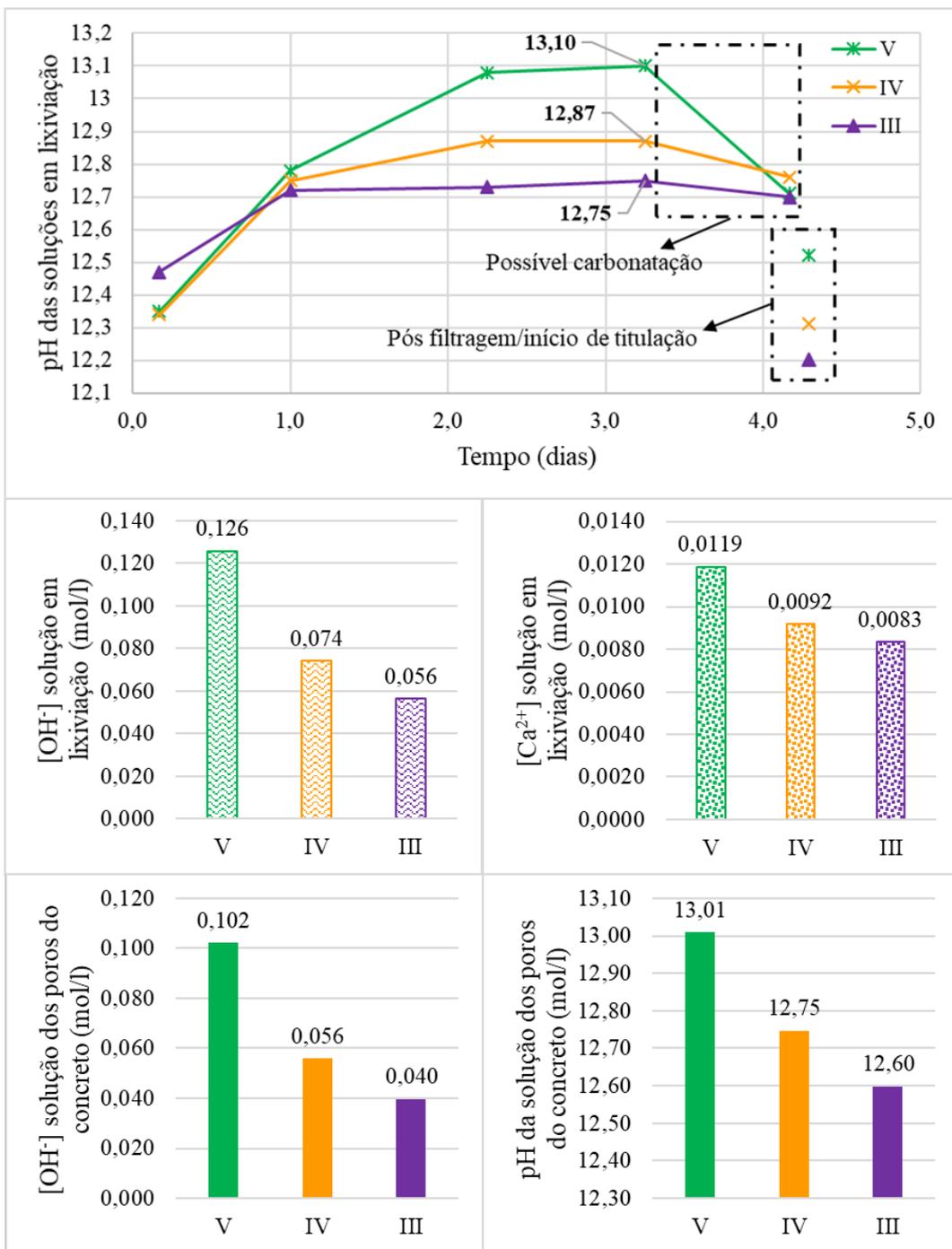
Fonte: O autor.

5.2.2 Avaliação da alcalinidade

Com relação ao pH e à concentração de hidroxilas das soluções dos poros nas diferentes matrizes dos concretos, os resultados do procedimento de lixiviação *ex situ* descrito na seção 4.6.2 e detalhado em [Li, Nam e Hartt \(2005\)](#) estão apresentados na [Figura 19](#). Nesses resultados, é possível notar que após o terceiro dia de medidas houve uma possível carbonatação das soluções em lixiviação. Além disso, tal processo foi intensificado na etapa de filtragem, onde os valores de pH decresceram ainda mais. Dito isso, os valores de pH adotados para o procedimento foram os aferidos no terceiro dia de medidas, antes do início da carbonatação. Para os cálculos, foi considerado o grau de saturação dos poros nos concretos como 100% e o coeficiente de atividade iônica da hidroxila igual a 1,0. Segue a equação utilizada na obtenção do pH das soluções dos poros nos concretos:

$$\text{pH}_{\text{solução dos poros no concreto}} = 14 + \log ([\text{OH}^-]_{\text{lixiviado}} - 2[\text{Ca}^{2+}]_{\text{lixiviado}}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Figura 19: pH e concentração de hidroxilas das diferentes matrizes de concreto.



Fonte: O autor.

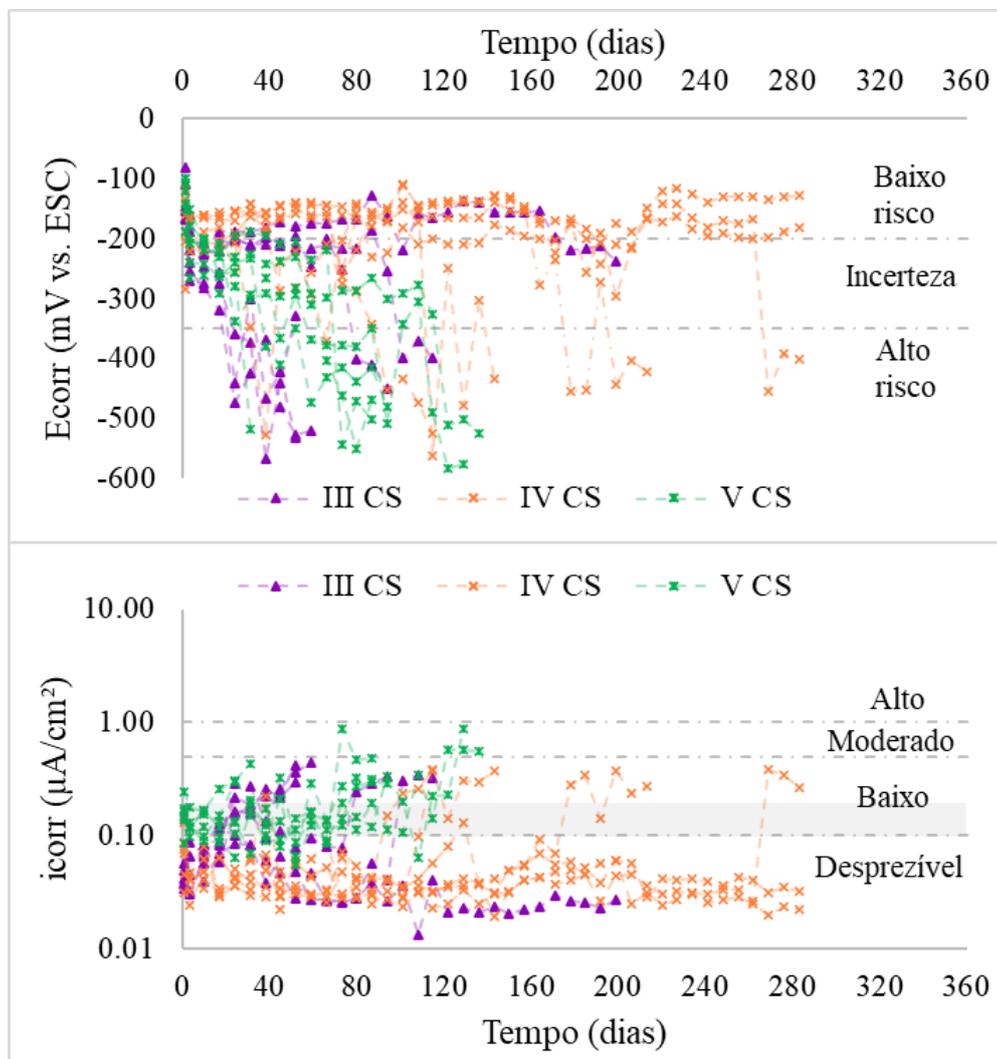
5.3 Monitoramento eletroquímico das armaduras

O monitoramento eletroquímico das amostras foi feito pelo uso das técnicas de potencial de circuito aberto e resistência de polarização linear. As Figuras 20 - 23 apresentam os resultados de cada medida após as etapas de imersão em solução aquosa de NaCl 1,0 M.

Os limites de potencial de corrosão (E_{corr}) são os da [ASTM C876 \(2015\)](#) e representam a probabilidade de ocorrência de corrosão. Os limites de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) são os recomendados por [ANDRADE et al. \(2004\)](#) e representam a taxa de ocorrência das reações de corrosão. Quando as amostras apresentavam 3 medidas consecutivas de $i_{corr} > (0,1, 0,2) \mu A/cm^2$, elas eram consideradas em corrosão ativa e retiradas de ensaio.

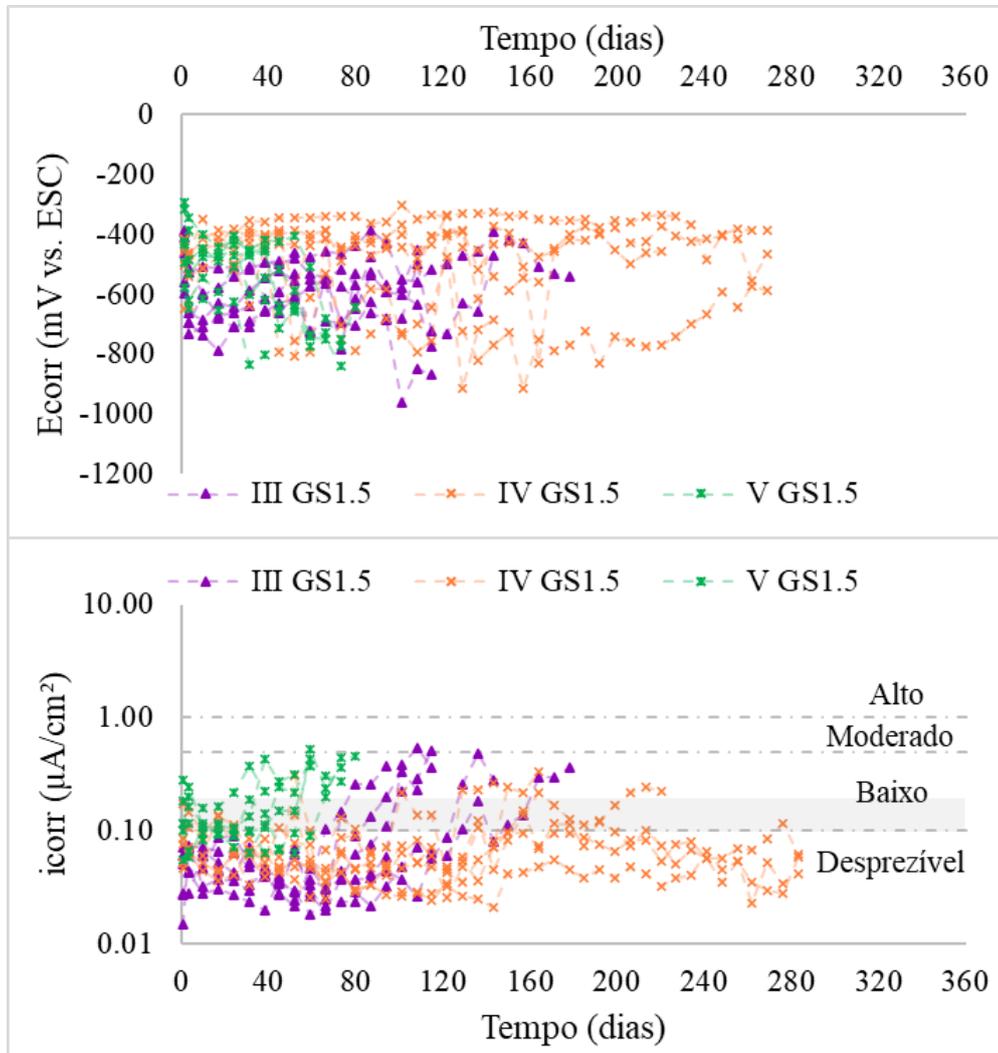
Com relação às legendas, CS = *Carbon Steel* (aço carbono CA-50), GS = *Galvanized Steel* (aço galvanizado); e 1,5, 3,0 e 6,0 são os tempos (em minutos) de imersão a quente no banho de zinco.

Figura 20: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço carbono.



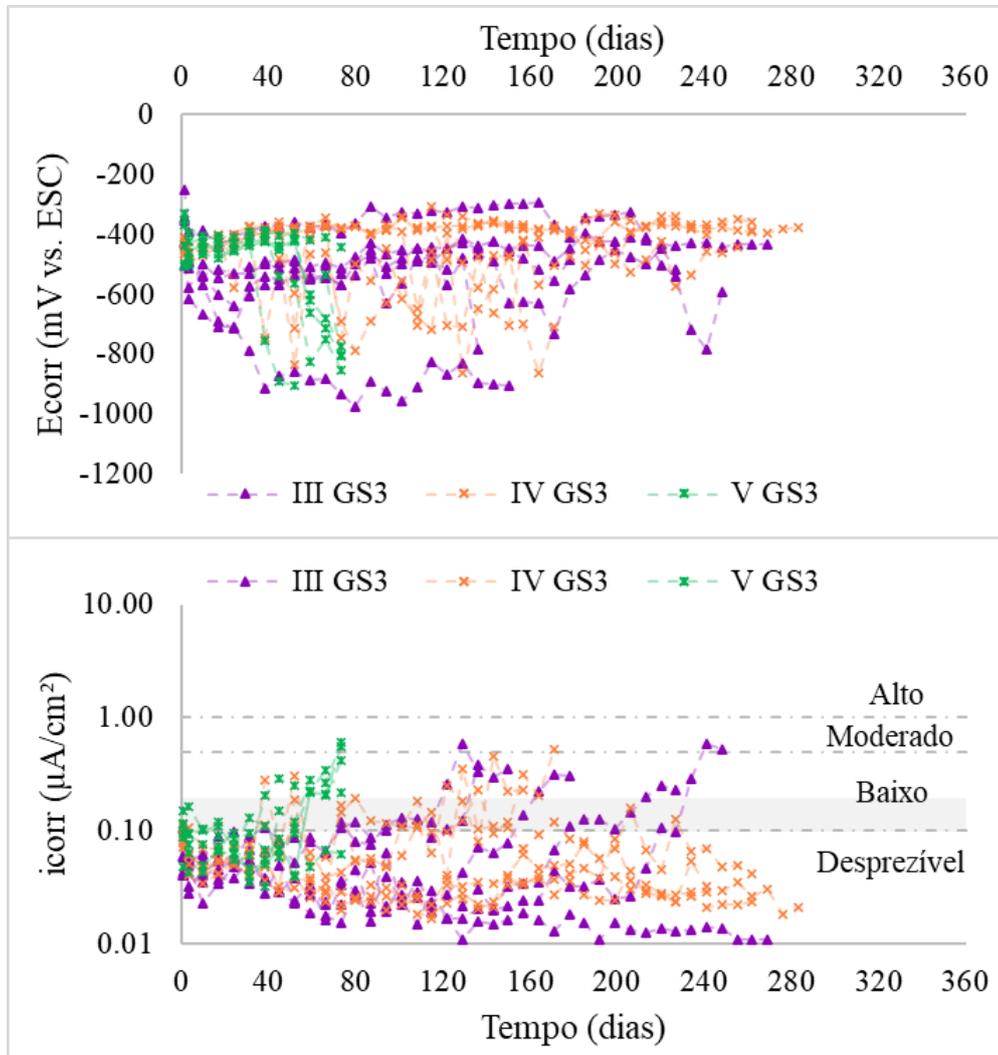
Fonte: O autor.

Figura 21: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 1,5 minutos de imersão à quente em banho de zinco.



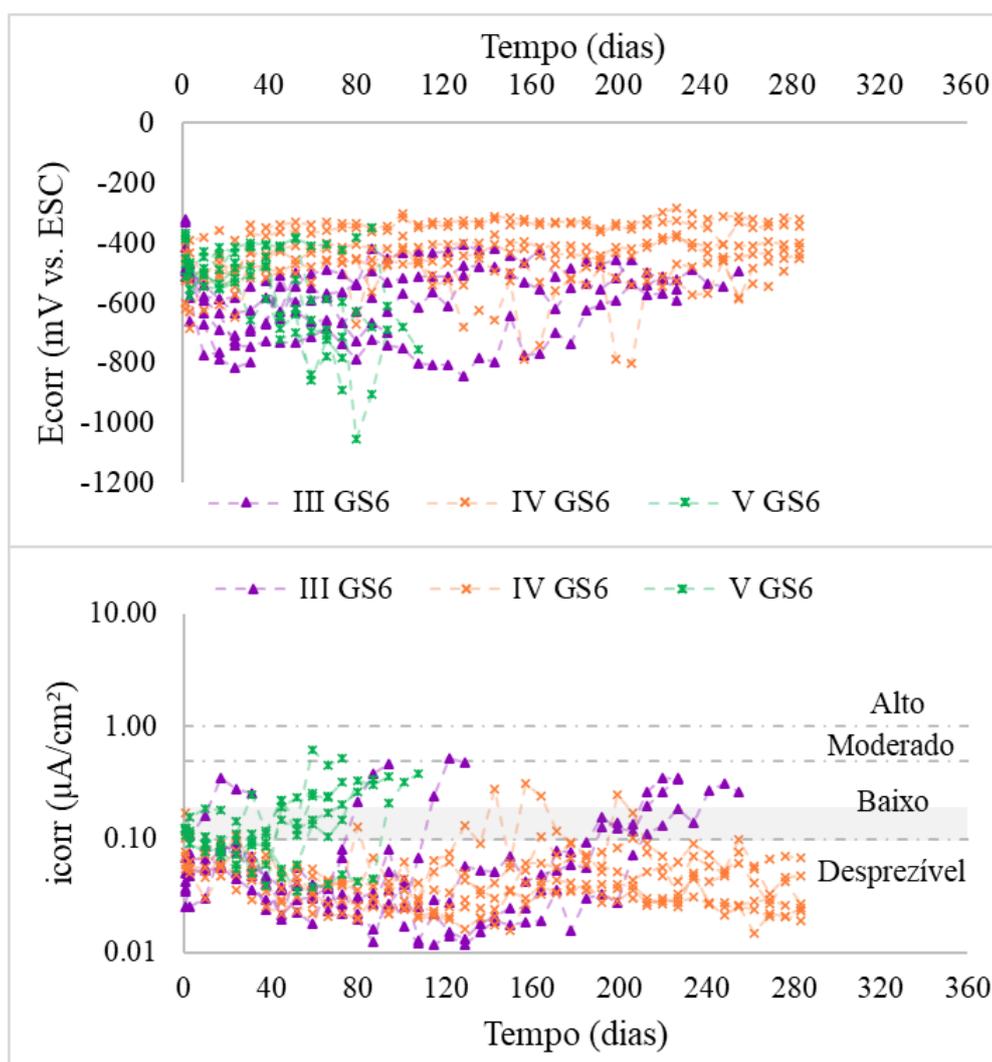
Fonte: O autor.

Figura 22: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 3 minutos de imersão à quente em banho de zinco.



Fonte: O autor.

Figura 23: Potencial e densidade de corrente de corrosão das amostras com aço galvanizado com 6 minutos de imersão à quente em banho de zinco.

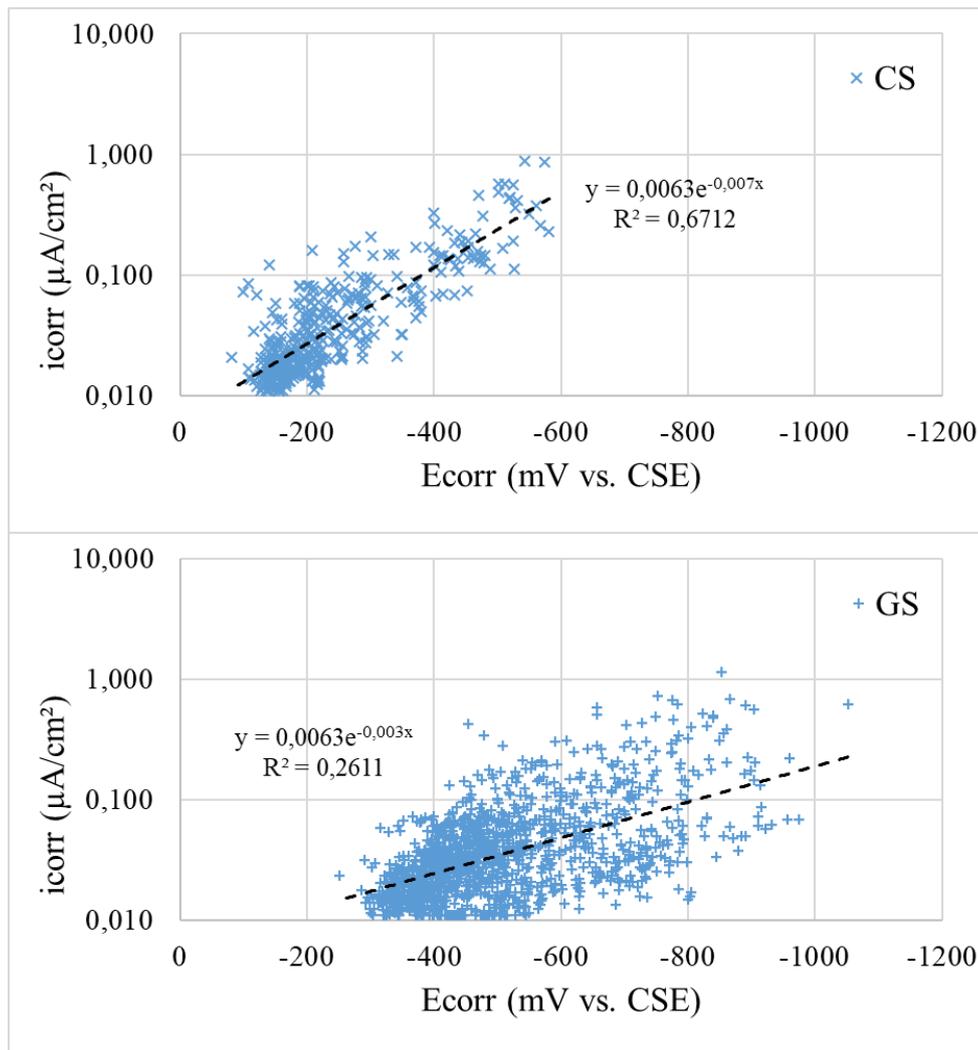


Fonte: O autor.

A partir dos dados do monitoramento eletroquímico, pode-se afirmar que as barras de aço carbono apresentaram razoável correlação entre os valores de potencial e densidade de corrente (quando a densidade de corrente aumentava, o potencial passava para valores mais negativos). Entretanto, das 54 barras galvanizadas testadas, apenas 36 (66,7%) apresentaram tal comportamento. Outras 18 (33,3%) barras galvanizadas apresentavam um potencial estável mesmo quando a densidade de corrente aumentava consideravelmente. Portanto, não é confiável considerar apenas a medida de potencial em barras galvanizadas para indicar se o aço está em corrosão ou não. Vale ressaltar que esse último comportamento (potencial não acompanhar a densidade de corrente) não foi encontrado em trabalhos semelhantes (aço galvanizado embutido em concreto e exposto à ingresso acelerado de íons cloretos, com despassivação identificada por potencial e densidade de corrente) (DARWIN

et al., 2009; RIVERA-CORRAL et al., 2017). Todavia, como a configuração de ensaio foi mantida constante e boa parte das barras (33,3%) apresentaram esse fenômeno, não foi atribuído tal à erros experimentais ou defeitos de material. A Figura 24 apresenta a correlação entre potencial e densidade de corrente de corrosão para as amostras de aço carbono e aço galvanizado. Como é possível notar, a correlação entre essas duas medidas para o aço galvanizado foi consideravelmente menor, sendo necessário avaliar a despassivação das barras favorecendo as medidas de densidade de corrente de corrosão.

Figura 24: Correlação entre as medidas de potencial e corrente de corrosão para o aço carbono e o aço galvanizado.



Fonte: O autor.

Além disso, ao longo dos ciclos de exposição foi possível observar diversos comportamentos nas barras:

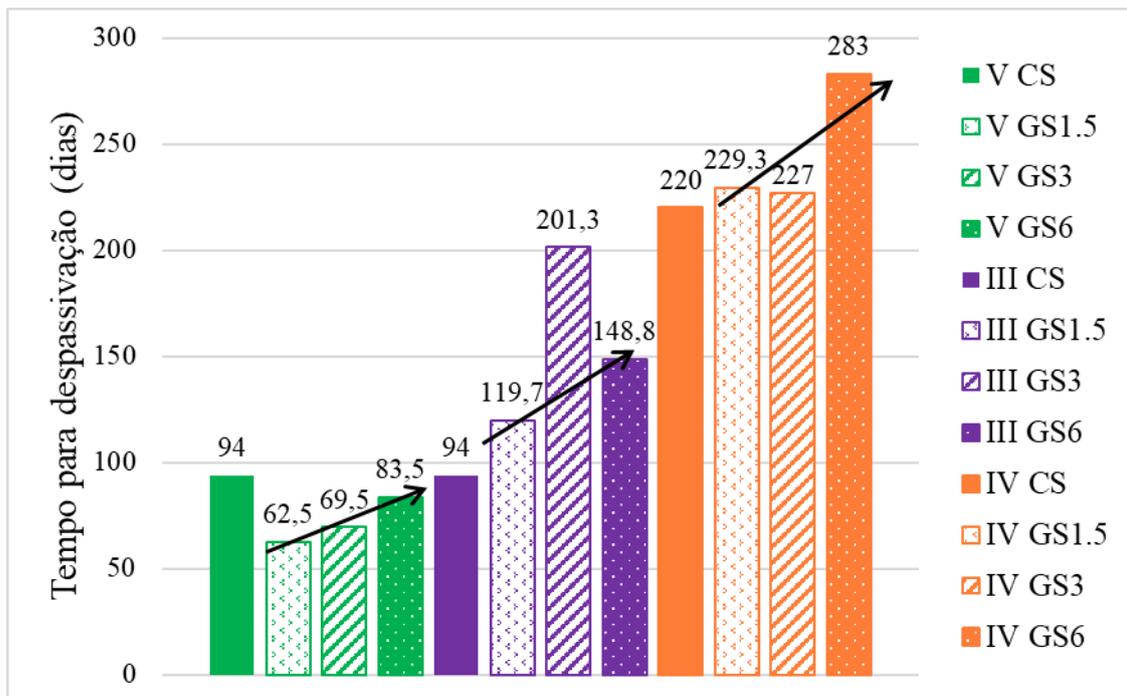
- Despassivação direta: Barras em estado passivo e logo após, apresentam 3 medidas consecutivas em corrosão ativa;

- Ciclos de despassivação e repassivação: Barras que apresentam uma ou duas medidas em corrosão ativa e, logo após, apresentam a próxima medida em estado passivo, sendo esse comportamento cíclico;
- Despassivação e repassivação: Barras que apresentam uma ou duas medidas em corrosão ativa e repassivam em seguida.

Tais situações também foram relatadas por outros autores (ANGST et al., 2011; RIVERA-CORRAL et al., 2017).

Na Figura 25, é possível ver o tempo médio para despassivação das amostras em cada situação. Cada valor representa uma média das 6 amostras testadas. Vale ressaltar que caso as barras ainda estivessem em condição passiva, o tempo atual de exposição (283 dias) foi utilizado para tornar a média mais representativa.

Figura 25: Tempo médio para despassivação do aço carbono e aço galvanizado nas diferentes matrizes de concreto.



Fonte: O autor.

A partir desses resultados, algumas considerações podem ser feitas:

Dentre os concretos, o V (alta resistência inicial) foi o que apresentou o pior resultado. Em contrapartida, a substituição de apenas 15% do teor de ligantes nesse concreto por metacaulim (concreto IV) mais que dobrou o tempo necessário para iniciação da corrosão, tanto para o aço galvanizado quanto para o aço carbono. Tal efeito geralmente é atribuído tanto às reações pozolânicas quanto à capacidade de ligação de cloretos na matriz

IV, sendo a primeira responsável pela formação de produtos de hidratação em uma rede porosa já pré-existente, contribuindo assim para diminuição dos diâmetros dos poros e aumento da tortuosidade nessa rede, e a segunda pela fixação dos cloretos livres que ingressam na matriz do concreto (JERÔNIMO; MEIRA; DA SILVA FILHO, 2018; LI; XIAO, 2021; MANERA; VENNESLAND; BERTOLINI, 2008). Como o índice de vazios entre os concretos V e IV foram similares (14,3% e 14,9%, respectivamente – Figura 17), não se atribui o maior tempo para início de corrosão no concreto com metacaulim à redução de porosidade. A capacidade de ligação de cloretos das matrizes será discutida em uma seção a seguir.

Além disso, comparando os tipos de aço, no geral, o aço galvanizado apresenta desempenho superior ao aço carbono em relação ao tempo para despassivação. Entretanto, caso a alcalinidade da matriz em que o aço galvanizado está inserido não seja favorável (nesse estudo, matriz V com pH 13,01 – Figura 19), os benefícios que esse tipo de aço oferece são comprometidos. Por exemplo, nesse estudo, o aço referência (carbono) embutido no concreto V apresentou maior tempo necessário para início de corrosão do que o aço galvanizado. Nos estudos de Macías e Andrade (1983, 1987b), as amostras de aço galvanizado imersas em soluções alcalinas com $\text{pH} > 13,2$ sofreram intensa corrosão generalizada, onde a camada de zinco se dissolveu com poucos meses. Apesar dos resultados de densidade de corrente do aço galvanizado no concreto V (Figura 21 - Figura 23) não indicarem corrosão ativa durante os primeiros meses de exposição, ainda assim a alta alcalinidade dessa matriz pode ter afetado a estabilidade da camada de zinco.

Em relação aos aços galvanizados com diferentes tempos de imersão no banho de zinco (1,5, 3 e 6 minutos), há uma tendência de crescimento do tempo para despassivação em amostras com maiores tempos de imersão no banho de zinco, embora não seja em todos os pontos.

5.4 Condição superficial dos aços e concretos na interface

Após as barras despassivarem, as amostras de concreto foram abertas por compressão no eixo das barras e o registro de imagens em lupa eletrônica foi feito. No aço carbono, conforme esperado, os pontos de corrosão ativa são visivelmente distintos das superfícies do aço passivo (Figura 26 e Figura 27). Nesse tipo de aço, os pites são as áreas escuras com tons de laranja-marrom. Não foi encontrado padrão de distribuição dos pites (ex.: concentrados no topo das barras ou na superfície mais próxima do cobrimento). Também é

visível parte da argamassa aderida à superfície do aço nas áreas com cor de cinza mais claro. Essa condição se repetiu para todas as barras de aço carbono que despassivaram.

Figura 26: Condição superficial do aço carbono pós despassivação (barra III CS 2).



Fonte: O autor.

Figura 27: Condição superficial do aço carbono pós despassivação (barra III CS 5).



Fonte: O autor.

Já no aço galvanizado, não foi possível identificar os pites de corrosão após extração das barras. Nas barras passivas, uma camada de cinza e uniforme aderida à superfície galvanizada estava presente (Figuras 28 - 30). Além dela, também foi possível notar produtos de corrosão escuros em algumas barras passivas (Figura 29 e Figura 30). Já nas barras ativas, houve presença bem mais pronunciada de áreas claras (tons brancos) (Figura 31 - Figura 33). Yeomans (2004) cita diversos trabalhos experimentais que identificaram tais superfícies (as escuras e as brancas) no aço galvanizado ativo como produtos de corrosão. Em especial, no trabalho de Belaïd, Arliguie e Francois (2000), as áreas brancas foram identificadas por

ensaios de DRX como majoritariamente compostas por óxido de zinco (ZnO) e hidróxicloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$). Na Figura 34, é possível comparar a superfície galvanizada original que estava protegida por resina epóxi com a superfície galvanizada que reagiu com a matriz cimentícia. Observa-se que a camada galvanizada original possui cor cinza clara e distribuição uniforme.

Figura 28: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra III GS3 3)



Fonte: O autor.

Figura 29: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra IV GS3 3)



Fonte: O autor.

Figura 30: Condição superficial do aço galvanizado passivo (barra V GS3 5).



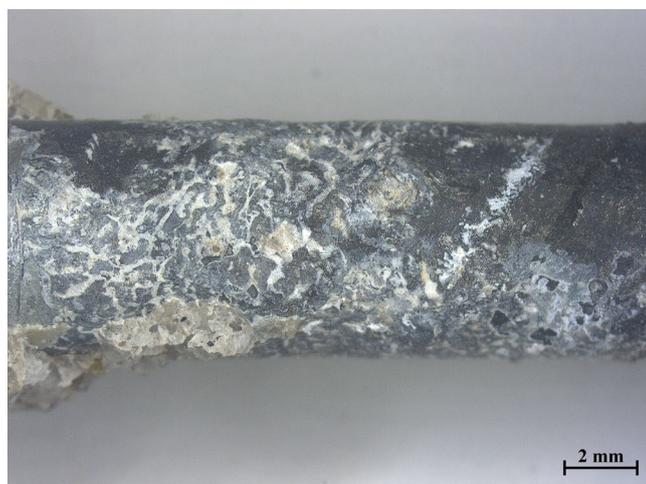
Fonte: O autor.

Figura 31: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra III GS6 6).



Fonte: O autor.

Figura 32: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra IV GS3 4).



Fonte: O autor.

Figura 33: Condição superficial do aço galvanizado ativo (barra V GS6 5).



Fonte: O autor.

Figura 34: Condição superficial do aço galvanizado original (à esquerda) (barra III GS3 3).



Fonte: O autor.

Com relação ao tipo de adição e sua influência na condição superficial do aço galvanizado, não foi observado tendências de distribuição de quaisquer produtos de corrosão a partir do registro de imagens feito.

Com relação ao concreto na interface com o aço, nas amostras com aço carbono, nenhuma mudança no padrão da matriz cimentícia foi notada. Em amostras com pites mais pronunciados, os produtos de corrosão aderiram à superfície do concreto (Figura 35).

Figura 35: Produtos de corrosão do aço carbono aderidos ao concreto (amostra III CS 6).



Fonte: O autor.

Já nas amostras com aço galvanizado, o concreto apresentou superfície mais escura quando em contato com a área galvanizada exposta das barras (Figura 36). Além disso, em boa parte das amostras, os produtos de corrosão brancos do aço galvanizado aderiram à superfície do concreto (Figura 37). Quando o zinco está em contato com o concreto fresco, ocorre evolução de hidrogênio, o que pode resultar em porosidade na camada de interface entre o concreto e o metal (MAAHN; SORENSEN, 1986). Com relação a essa porosidade adicional decorrente de evolução de hidrogênio, tal efeito não pôde ser confirmado pois, apesar da porção do concreto em contato com área exposta do aço galvanizado apresentar maior porosidade superficial do que a porção do concreto em contato resina epóxi que protege o comprimento restante do aço, o próprio processo de extração da barra pode ser o responsável por tal efeito, já que há uma camada de pasta aderida na superfície exposta das barras galvanizadas (Figura 36 e Figura 37).

Figura 36: Concreto mais escuro quando em contato com a superfície exposta do aço galvanizado (amostra V GS3 2).



Fonte: O autor.

Figura 37: Produtos de corrosão brancos do aço galvanizado aderidos à superfície do concreto (amostra V GS1.5 5).



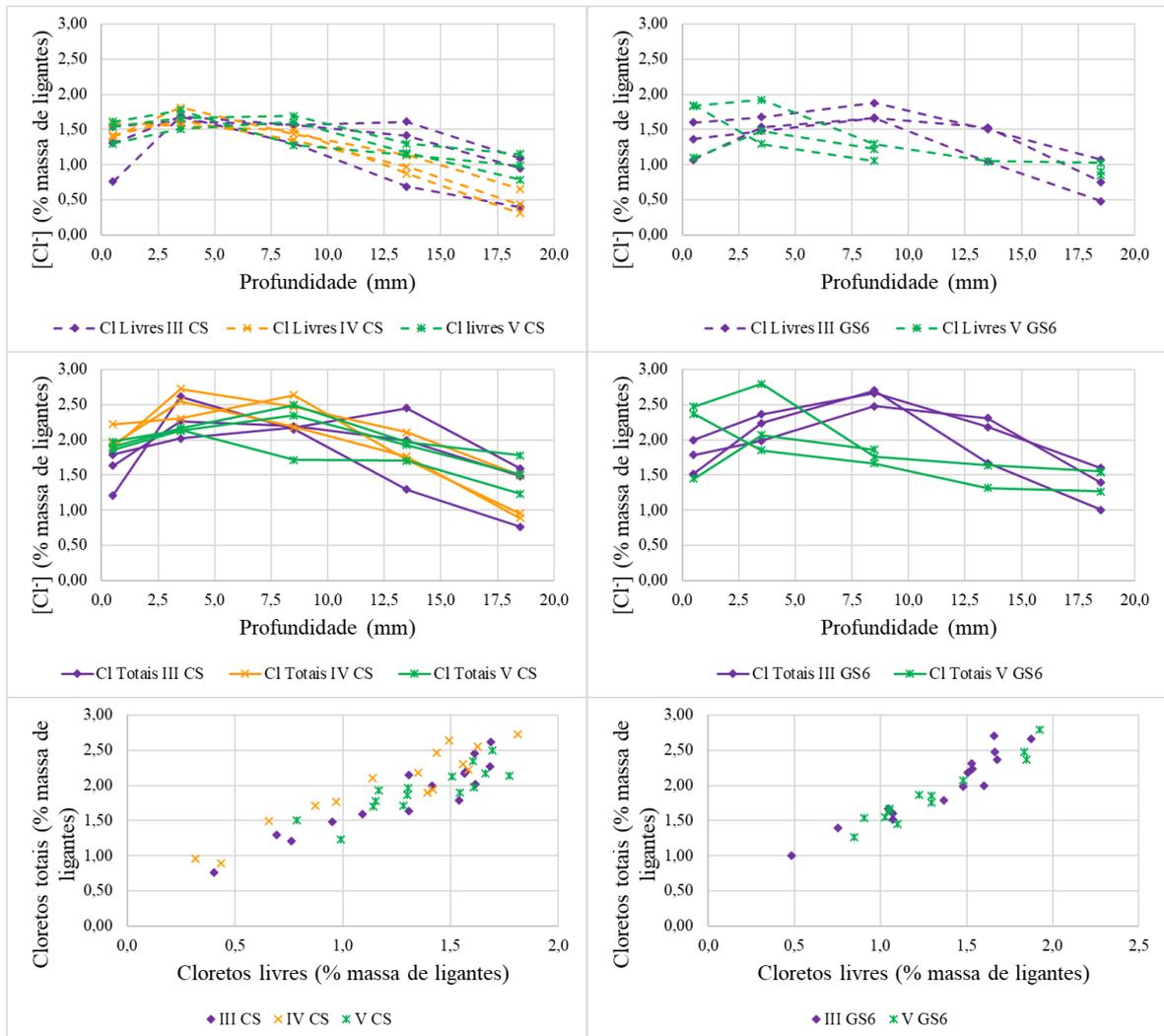
Fonte: O autor.

5.5 Teores críticos de cloretos, capacidade de ligação de cloretos e coeficientes de difusão aparente

Para cada situação (tipo de concreto e tipo de aço), 6 amostras eram testadas. Entretanto, com objetivo de redução do volume de ensaios, exclusão de possíveis *outliers* e representação do comportamento médio de cada sistema aço-concreto, foram escolhidas as 3 amostras com tempo de despassivação mais próximo da média das 6 para as etapas de pulverização e titulação. Além disso, em questão do aço galvanizado, apenas as amostras com 6 minutos de tempo de imersão em banho de zinco foram avaliadas pois elas são as que

podem apresentar a maior espessura da capa galvanizada. Dito isso, os resultados dos perfis de cloretos livres, totais e a relação entre ambos (capacidade de ligação de cloretos) estão agrupados na [Figura 38](#). Não estão apresentadas barras galvanizadas com 6 minutos de imersão para o metacaulim pois todas as 6 ainda estão passivas, mesmo após 283 dias de exposição aos ciclos de imersão em solução de cloretos e secagem.

Figura 38: Perfis de cloretos livres, totais e capacidade de ligação das matrizes.



Fonte: O autor.

Como pode-se notar, os perfis não apresentaram comportamento de difusão pura (concentrações decrescendo a medida que a profundidade aumenta), pois a imersão e secagem das amostras induz a formação de zonas de convecção próximas à superfície do concreto, enquanto as zonas mais internas permanecem umedecidas e seguem o comportamento difusivo (CASTRO; DE RINCON; PAZINI, 2001). Além disso, nota-se que a capacidade de ligação de cloretos dos concretos com metacaulim é bem superior às demais matrizes. Tal fato tem grande contribuição de sua composição, pois $\approx 34\%$ dela é de óxidos

de alumina (Tabela 3), o que está relacionado com o aumento dessa capacidade de ligação (THOMAS et al., 2012).

A partir da aplicação da segunda lei de Fick (Eq. 3 – seção 4.5) na parte difusiva de cada perfil, foi possível estimar os teores críticos de cloretos nas profundidades reais das armaduras e os coeficientes de difusão aparente (Tabela 6). Os pontos utilizados de cada perfil estão marcados em negrito a seguir. As variações no cobrimento são possivelmente devido ao processo de adensamento, que foi feito por mesa vibratória.

Tabela 6: Coeficientes de difusão aparentes (Dns) e teores críticos de cloretos (Ccrit) para os livres e totais.

(Continua)

Amostra	Profundidade média (mm)	Cl Livres (% massa ligante)	Cl Totais (% massa ligante)	Cobrimento real (cm)	Dns Livres (cm ² /s)	r ² Livres	Ccrit Livres (% massa ligante)	Dns Totais (cm ² /s)	Ccrit Totais (% massa ligante)	r ² Totais
IV CS1	0,5	1,42	1,94	2,3	3,90E-08	0,972	0,31	5,73E-08	0,72	0,947
	3,5	1,63	2,55							
	8,5	1,35	2,18							
	13,5	0,97	1,76							
	18,5	0,44	0,89							
IV CS3	0,5	1,39	1,89	2,1	9,87E-08	0,982	0,55	2,45E-07	1,41	0,970
	3,5	1,81	2,73							
	8,5	1,44	2,47							
	13,5	1,14	2,11							
	18,5	0,66	1,50							
IV CS5	0,5	1,58	2,22	2,1	4,75E-08	0,903	0,35	2,17E-08	0,57	0,978
	3,5	1,56	2,31							
	8,5	1,49	2,63							
	13,5	0,87	1,71							
	18,5	0,31	0,96							
III CS1	0,5	1,54	1,79	2,2	4,53E-08	0,958	0,67	3,90E-08	0,93	0,957
	3,5	1,62	2,02							
	8,5	1,57	2,17							
	13,5	1,61	2,45							
	18,5	1,09	1,60							
III CS4	0,5	1,31	1,63	2,3	3,90E-07	0,897	0,87	6,58E-07	1,40	0,873
	3,5	1,68	2,27							
	8,5	1,57	2,20							
	13,5	1,41	1,99							
	18,5	0,95	1,48							
III CS5	0,5	0,76	1,21	2,0	1,36E-07	0,991	0,29	1,86E-07	0,64	0,992
	3,5	1,69	2,61							
	8,5	1,31	2,15							
	13,5	0,69	1,30							
	18,5	0,40	0,76							
III GS6 2	0,5	1,60	2,00	1,9	8,15E-08	0,990	1,02	9,60E-08	1,54	0,991
	3,5	1,68	2,36							
	8,5	1,88	2,66							
	13,5	1,50	2,18							
	18,5	1,07	1,60							
III GS6 5	0,5	1,37	1,78	1,8	7,74E-08	0,875	0,90	1,23E-07	1,56	0,888
	3,5	1,48	1,99							
	8,5	1,66	2,48							
	13,5	1,53	2,31							
	18,5	0,75	1,39							

Tabela 6: Coeficientes de difusão aparentes (Dns) e teores críticos de cloretos (Ccrit) para os livres e totais.

(Conclusão)

Amostra	Profundidade média (mm)	Cl Livres (% massa ligante)	Cl Totais (% massa ligante)	Cobrimento real (cm)	Dns Livres (cm ² /s)	r ² Livres	Ccrit Livres (% massa ligante)	Dns Totais (cm ² /s)	Ccrit Totais (% massa ligante)	r ² Totais
III GS6 5	0,5	1,07	1,52	2,3	3,81E-08	0,986	0,37	4,75E-08	1,01	0,944
	3,5	1,53	2,24							
	8,5	1,66	2,70							
	13,5	1,05	1,67							
	18,5	0,48	1,01							
V CS2	0,5	1,61	1,98	2,0	2,63E-07	0,783	0,80	4,23E-07	1,18	0,867
	3,5	1,77	2,14							
	8,5	1,28	1,71							
	13,5	1,14	1,70							
	18,5	0,99	1,23							
V CS3	0,5	1,30	1,86	2,0	9,34E-08	0,977	0,64	2,10E-07	1,35	0,983
	3,5	1,51	2,13							
	8,5	1,60	2,35							
	13,5	1,17	1,93							
	18,5	0,79	1,51							
V CS5	0,5	1,54	1,90	2,1	2,08E-07	0,850	0,93	2,62E-07	1,48	0,834
	3,5	1,66	2,17							
	8,5	1,70	2,49							
	13,5	1,30	1,97							
	18,5	1,15	1,78							
V GS6 3	0,5	1,10	1,45	2,1	5,04E-07	0,939	0,78	1,25E-06	1,42	0,967
	3,5	1,48	2,07							
	8,5	1,22	1,86							
	13,5	0,33	0,53							
	18,5	0,90	1,54							
V GS6 5	0,5	1,84	2,47	2,1	1,91E-07	0,694	0,66	2,11E-07	1,03	0,531
	3,5	1,92	2,79							
	8,5	1,30	1,76							
	13,5	1,05	1,64							
	18,5	1,03	1,55							
V GS6 6	0,5	1,85	2,37	2,2	4,89E-07	0,864	0,77	5,24E-07	1,13	0,924
	3,5	1,29	1,85							
	8,5	1,06	1,67							
	13,5	0,82	1,32							
	18,5	0,85	1,27							

Fonte: O autor.

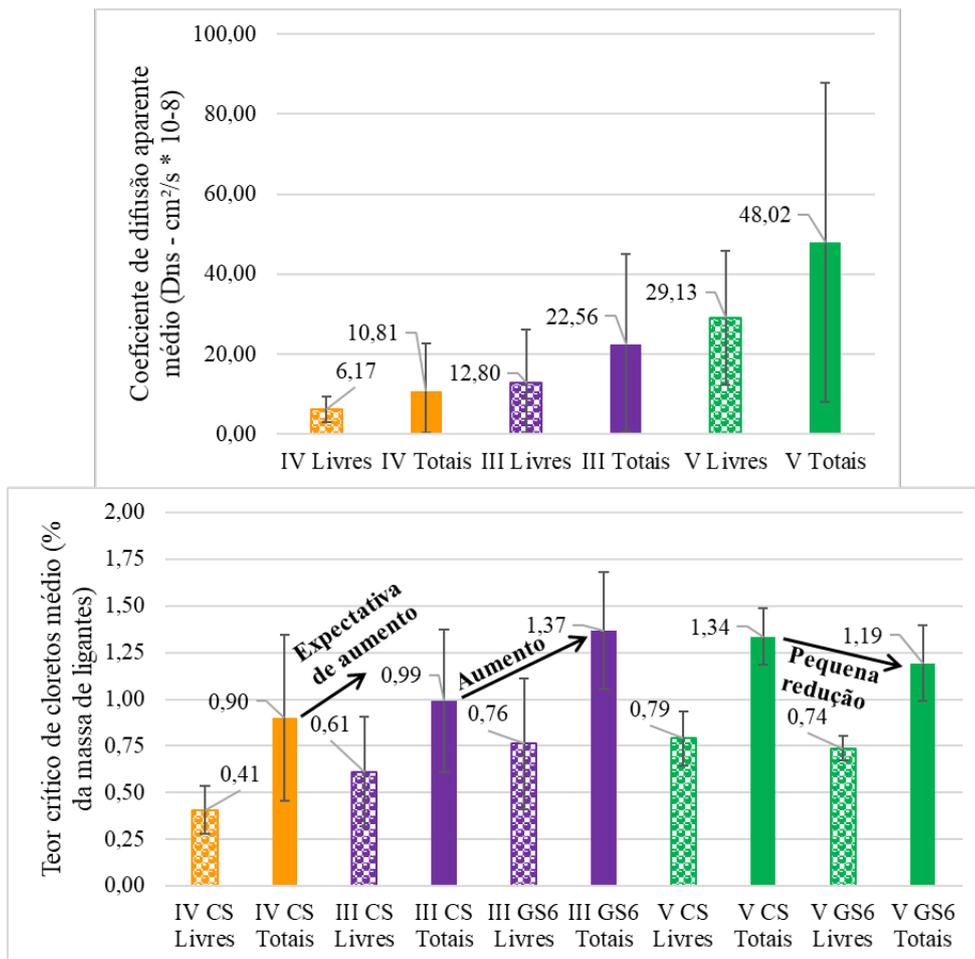
A [Figura 39](#) apresenta as médias e desvios padrões amostrais dos coeficientes de difusão aparentes e dos teores críticos para as situações de cloretos livres e dos totais. Como pode-se notar, apesar dos esforços para padronizar as diferentes variáveis que influenciam no teor crítico de cloretos – tipo de aglomerante, fator água/finos, grau de hidratação, tipo de aço, condição superficial do aço, temperatura, umidade relativa etc. ([ANGST et al., 2009](#); [GLASS; BUENFELD, 1997](#); [SABZI et al., 2019](#)) – os desvios padrões ainda foram significativos para as amostras. Entretanto, focando apenas nos valores médios é possível notar algumas tendências.

Primeiro, os coeficientes de difusão aparentes, representando a quantidade de íons cloretos que são difundidos através de 1 cm² durante 1 segundo, de forma geral são proporcionais ao tempo para necessário para despassivação das amostras em cada tipo de

concreto, ou seja, proporcionais a taxa de ingresso dos íons cloretos. Nas amostras testadas, as taxas de ingresso de cloretos em ordem decrescente para cada concreto foram: V > III > IV. Com relação ao concreto IV, seu menor Dns está relacionado a sua capacidade de ligação de cloretos superior. Com relação ao concreto III, apesar de ser o mais permeável, ainda assim seu Dns foi menor que o do concreto V.

Além disso, o aço galvanizado, caso embutido em concretos com alta alcalinidade, pode apresentar desempenho inferior ao aço carbono. Nesse estudo, o concreto V com pH da solução dos poros = 13,01 induziu o pior desempenho do aço galvanizado. Entretanto, caso embutido em concretos com alcalinidade adequada, é esperado que o aço galvanizado apresente desempenho superior ao aço carbono. Nesse estudo, os aços galvanizados no concreto III apresentaram maior teor crítico que os aços carbonos, e em relação ao concreto IV, também se espera que esse teor seja superior para os galvanizados, já que nenhuma amostra galvanizada despassivou nessa matriz até o presente momento.

Figura 39: Médias e desvios padrões amostrais dos coeficientes de difusão aparentes e teores de cloretos críticos.

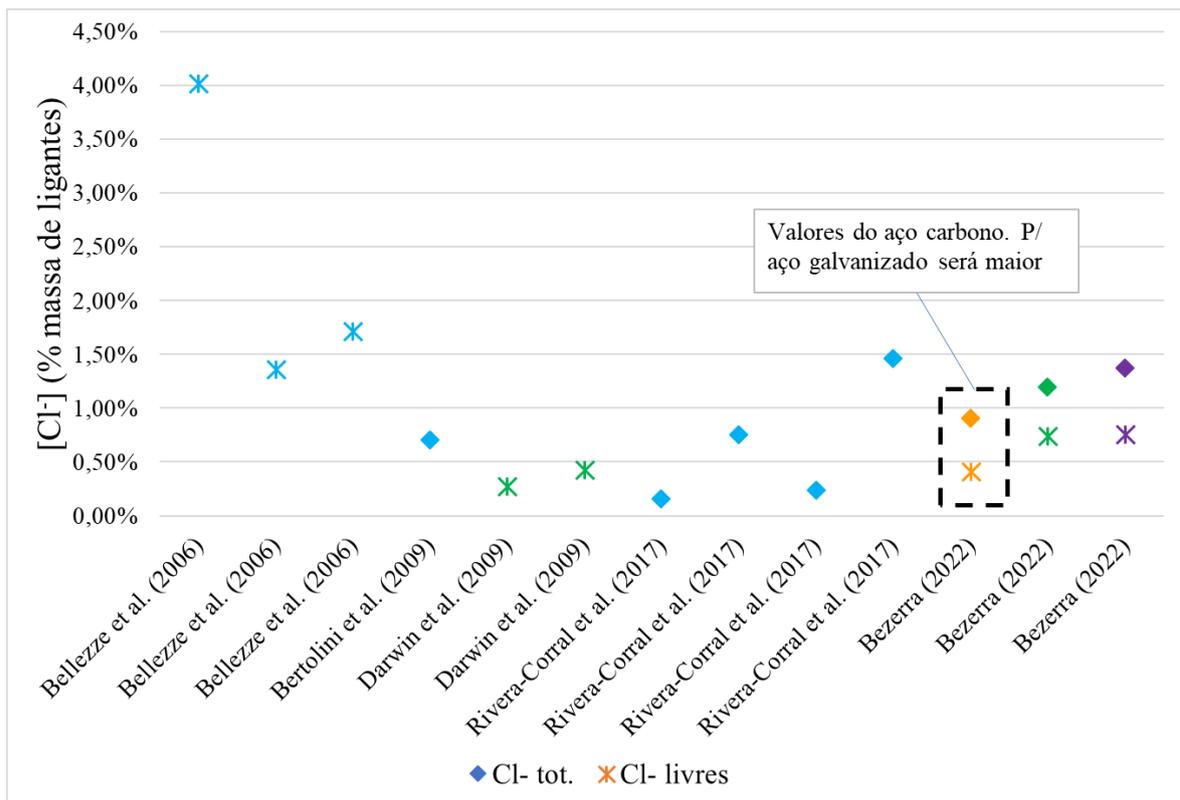


Fonte: O autor.

Em questão de comparação dos teores críticos do aço galvanizado com os dados encontrados na literatura para concretos e argamassas, e trabalhando-se com os valores médios e porcentagens em relação à massa de ligante, pode-se citar os trabalhos de [Bellezze et al. \(2006\)](#), [Darwin et al. \(2009\)](#) e [Rivera-Corral et al. \(2017\)](#). Em [Bellezze et al. \(2006\)](#), os teores críticos de cloretos totais encontrados foram 1,36%, 1,72% e 4,02% para aços galvanizados com outros elementos de liga adicionados ao processo de galvanização (Nb-Bi, Pb e Ni-Sn-Bi, respectivamente). Em [Darwin et al. \(2009\)](#), apesar do aço galvanizado ter apresentado teor crítico de cloretos totais superior ao aço carbono (0,43% em comparação com 0,27%), o aço galvanizado testado não passou por processo de cromatização, sendo esse responsável por mitigar evolução de hidrogênio excessiva quando o aço entra em contato com o concreto fresco, o que pode resultar em porosidade adicional na interface aço-concreto ([MAAHN; SORENSEN, 1986](#)). Por fim, em [Rivera-Corral et al. \(2017\)](#), o aço galvanizado também apresentou teor crítico de cloretos totais superior ao aço carbono (1,46% contra 0,75% para água/ligantes 0,65 e 0,23% contra 0,15% para água/ligantes 0,45). Todavia, percebe-se que as diferentes porosidades dos concretos influenciaram significativamente nos resultados, pois apesar dos aços no concreto menos poroso (a/l 0,45) demorarem mais do que o dobro do tempo para despassivar, seus teores críticos foram no mínimo 5 vezes menor. Ainda assim, os teores críticos totais encontrados nesse trabalho (1,37% e 1,19% para os concretos III e V) ainda se encontram dentro da dispersão dos dados da literatura.

A [Figura 40](#) compara os valores de teor crítico encontrados nesse trabalho para o aço galvanizado com os disponíveis na literatura. Com exceção do trabalho de [Bellezze et al. \(2006\)](#), que apresenta teores críticos para galvanização não convencional (com diferentes elementos de liga adicionados ao banho de zinco), pode-se notar que os teores críticos desse trabalho estão dentro da dispersão de teores da literatura.

Figura 40: Teores críticos de cloretos livres e totais para o aço galvanizado.



Fonte: O autor.

5.6 Continuidade experimental

Devido ao extenso programa experimental deste projeto, às adversidades impostas pela pandemia do COVID-19 e ao tempo limite para defesa do Mestrado, as seguintes etapas serão concluídas nos meses subsequentes:

- Pulverização e titulação das amostras com 1,5 e 3 minutos de imersão em banho de zinco;
- Microscopia ótica para mensurar as espessuras das camadas galvanizadas.

6 CONCLUSÕES

Amostras de concreto utilizando diferentes tipos de cimentos Portland (de alta resistência inicial, pozolânico (metacaulim) e com escória granulada de alto forno) armadas com aço galvanizado com diferentes tempos de imersão e com aço carbono como referência foram expostas à ciclos de imersão e secagem em solução de 1,0 M NaCl. A partir dos dados discutidos nas seções anteriores, pode-se concluir que:

- O aço galvanizado geralmente apresenta maior resistência ao ambiente agressivo de cloretos do que o aço carbono com relação as variáveis de tempo para despassivação e teor crítico de cloretos. Entretanto, caso esteja embutido em concretos com elevadas alcalinidades, o benefício do seu desempenho superior é comprometido. Para esse estudo, tal fato aconteceu no concreto de referência, com pH da solução dos poros = 13,01;
- Nas amostras estudadas, quando o aço galvanizado passa para o estágio de corrosão ativa há formação intensificada de produtos de corrosão brancos que, de acordo com a literatura, são hidróxicloreto de zinco e óxido de zinco;
- A substituição de 15% do cimento de referência (VARI RS) por metacaulim mais do que dobrou o tempo necessário para iniciação da corrosão, independentemente do tipo de aço. Tal fato foi devido à alta capacidade de ligação de cloretos da matriz com metacaulim;
- Os teores críticos de cloretos livres e totais para o aço galvanizado foram 0,76% e 1,37% para o concreto com escória granulada de alto forno (III) e 0,74% e 1,19% para o concreto de alta resistência inicial (V), sendo essas porcentagens em relação à massa de ligantes. Para o concreto com metacaulim (IV), esses valores serão maiores que 0,41% e 0,90%, respectivamente.
- Em relação aos aços galvanizados com diferentes tempos de imersão no banho de zinco (1,5, 3 e 6 minutos), há uma tendência de crescimento do tempo para despassivação em amostras com maiores tempos de imersão no banho de zinco, embora não seja em todos os pontos.

Como sugestões para trabalhos futuros, é recomendado o estudo do desempenho do aço galvanizado em corrosão no âmbito de aderência ao concreto, já que a condição superficial do concreto na interface se mostra diferente à do aço carbono.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 15894. **Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos**, 2010.
- ABNT NBR 16605. **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**, 2017.
- ABNT NBR 16697. **Cimento Portland - Requisitos**, 2018.
- ABNT NBR 16889. **Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**, 2020.
- ABNT NBR 5739. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**, 2018.
- ABNT NBR 5751. **Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos sete dias**, 2015.
- ABNT NBR 7211. **Agregados para concreto - Especificação**, 2019.
- ABNT NBR 7809. **Agregado graúdo - Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro - Método de ensaio**, 2019.
- ABNT NBR 9778. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**, 2009.
- ABNT NBR NM 46. **Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem**, 2003.
- AMRAN, M. et al. Slag uses in making an ecofriendly and sustainable concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 272, p. 121942, fev. 2021.
- ANDRADE, C. et al. Recommendations of RILEM TC-154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion” Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. **Materials and Structures**, v. 37, n. 273, p. 623–643, 17 set. 2004.
- ANGST, U. et al. Critical chloride content in reinforced concrete — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 12, p. 1122–1138, dez. 2009.
- ANGST, U. M. et al. Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. **Corrosion Science**, v. 53, n. 4, p. 1451–1464, abr. 2011.
- ANN, K. Y. et al. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 3, p.

530–535, mar. 2006.

ANN, K. Y. et al. Effect of Electrochemical Treatment in Inhibiting Corrosion of Steel in Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 5, p. 485–492, 2011.

ANN, K. Y.; SONG, H.-W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 49, n. 11, p. 4113–4133, nov. 2007.

ASTM C114. **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement**, 2015.

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

ASTM G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, 2011.

BAUTISTA, A.; GONZÁLEZ, J. A. Analysis of the protective efficiency of galvanizing against corrosion of reinforcements embedded in chloride contaminated concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 2, p. 215–224, fev. 1996.

BEHNOOD, A.; VAN TITTELBOOM, K.; DE BELIE, N. Methods for measuring pH in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 105, p. 176–188, fev. 2016.

BELAĀD, F.; ARLIGUIE, G.; FRANCOIS, R. Corrosion Products of Galvanized Rebars Embedded in Chloride-Contaminated Concrete. **Corrosion**, v. 56, n. 9, p. 960–965, 1 set. 2000.

BELLEZZE, T. et al. Corrosion behaviour in concrete of three differently galvanized steel bars. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 3, p. 246–255, 2006.

BERTOLINI, L. et al. Effects of cathodic prevention on the chloride threshold for steel corrosion in concrete. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1452–1463, fev. 2009.

BERTOLINI, L. et al. **Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair**. 2nd. ed. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

BLIKHARSKYY, Z. et al. Properties of Concretes Incorporating Recycling Waste and Corrosion Susceptibility of Reinforcing Steel Bars. **Materials**, v. 14, n. 10, p. 2638, 18 maio 2021.

CAO, Y. et al. Critical chloride content in reinforced concrete — An updated review considering Chinese experience. **Cement and Concrete Research**, v. 117, n. September 2018, p. 58–68, mar. 2019.

CASTRO, P.; DE RINCON, O. .; PAZINI, E. . Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments. **Cement and Concrete Research**, v.

31, n. 4, p. 529–537, abr. 2001.

DARWIN, D. et al. Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars.

ACI Materials Journal, v. 106, n. 2, p. 176–183, 2009.

FAKHRI, H.; FISHMAN, K. L.; RANADE, R. A novel experimental method to determine the critical chloride content in cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 263, p. 120101, 2020.

FAKHRI, H.; FISHMAN, K. L.; RANADE, R. Rapid determination of critical chloride content in cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121–148, jan. 2021.

FHWA-RD-01-156. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. [s.l: s.n.].

GAGG, C. R. Cement and concrete as an engineering material: An historic appraisal and case study analysis. **Engineering Failure Analysis**, v. 40, p. 114–140, maio 2014.

GENG, C. et al. A time-saving method to determine the chloride threshold level for depassivation of steel in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 6, p. 903–909, 2010.

GHODS, P. et al. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 1, p. 2–11, jan. 2009.

GLASS, G. K.; BUENFELD, N. R. **Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete**. RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete. **Anais...**St. Remy les Chevreuse: 1997

GONZÁLEZ, J. A.; ANDRADE, C. Effect of Carbonation, Chlorides and Relative Ambient Humidity on the Corrosion of Galvanized Rebars Embedded in Concrete. **British Corrosion Journal**, v. 17, n. 1, p. 21–28, 20 jan. 1982.

HOPE, B. B.; IP, A. K. C. Chloride Corrosion Threshold in Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 84, n. 4, p. 306–314, 1987.

JERÔNIMO, V. L.; MEIRA, G. R.; DA SILVA FILHO, L. C. P. Performance of self-compacting concretes with wastes from heavy ceramic industry against corrosion by chlorides. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 900–910, abr. 2018.

JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, dez. 2015.

KAYALI, O.; KHAN, M. S. H.; SHARFUDDIN AHMED, M. The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with ground granulated blast furnace slag. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 8, p. 936–945, set. 2012.

KHAN, M. S. H.; KAYALI, O.; TROITZSCH, U. Chloride binding capacity of hydrotalcite and the competition with carbonates in ground granulated blast furnace slag concrete. **Materials and Structures**, v. 49, n. 11, p. 4609–4619, 29 nov. 2016.

KOCH, G. Cost of corrosion. In: **Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 3–30.

LI, C.; SONG, X.; JIANG, L. A time-dependent chloride diffusion model for predicting initial corrosion time of reinforced concrete with slag addition. **Cement and Concrete Research**, v. 145, n. December 2020, p. 106455, jul. 2021.

LI, C.; XIAO, K. Chloride threshold, modelling of corrosion rate and pore structure of concrete with metakaolin addition. **Construction and Building Materials**, v. 305, n. August, p. 124666, out. 2021.

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, fev. 2005.

LIU, Y. et al. Electrochemical monitoring of the degradation of galvanized steel in simulated marine atmosphere. **Corrosion Science**, v. 147, n. October 2018, p. 273–282, fev. 2019.

MAAHN, E.; SORENSEN, B. The Influence of Microstructure on the Corrosion Properties of Hot-Dip Galvanized Reinforcement in Concrete. **CORROSION**, v. 42, n. 4, p. 187–196, abr. 1986.

MACÍAS, A.; ANDRADE, C. Corrosion Rate of Galvanized Steel Immersed in Saturated Solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH Range 12–13.8. **British Corrosion Journal**, v. 18, n. 2, p. 82–87, jan. 1983.

MACÍAS, A.; ANDRADE, C. Corrosion of galvanized steel in dilute $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions (pH 11.1–12.6). **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 3, p. 162–171, 20 jan. 1987a.

MACÍAS, A.; ANDRADE, C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 1: Electrochemical results. **British Corrosion Journal**, v. 22, n. 2, p. 113–118, 20 jan. 1987b.

MANERA, M.; VENNESLAND, Ø.; BERTOLINI, L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume. **Corrosion Science**, v. 50, n. 2, p. 554–560, 2008.

MEIRA, G. R. et al. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 289–298, mar. 2014.

MEIRA, G. R.; ANDRADE, C.; ALONSO, M. C. **Chloride threshold for starting corrosion process: Relationship between laboratory and field experiments**. XIII International Congress on the Chemistry of Cement. **Anais...Madri**: 2011

OGUNSANYA, I. G.; HANSSON, C. M. The Influence of Coating Thickness and Composition on the Corrosion Propagation Rates of Galvanized Rebar in Cracked Concrete. **Corrosion**, v. 74, n. 1, p. 134–143, 2018.

PERNICOVA, R.; DOBIAS, D.; POKORNY, P. Problems Connected with use of Hot-dip Galvanized Reinforcement in Concrete Elements. **Procedia Engineering**, v. 172, p. 859–866, 2017.

PILLAI, R. G.; TREJO, D. Surface Condition Effects on Critical Chloride Threshold of Steel Reinforcement. **ACI Materials Journal**, v. 102, n. 2, p. 103–109, 2005.

RILEM TC 178-TMC. “**Testing and modelling chloride penetration in concrete**” - **Analysis of water soluble chloride content in concrete**, 2002a.

RILEM TC 178-TMC. “**Testing and modelling chloride penetration in concrete**” - **Analysis of total chloride content in concrete**, 2002b.

RIVERA-CORRAL, J. O. et al. Corrosion behavior of steel reinforcement bars embedded in concrete exposed to chlorides: Effect of surface finish. **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 815–826, ago. 2017.

ROETHELI, B. E.; COX, G. L.; LITTREAL, W. B. Effect of pH on the corrosion products and corrosion rate of zinc in oxygenated aqueous solutions. **Metals and Alloys**, v. 3, p. 73–76, 1932.

ROVENTI, G. et al. Corrosion resistance of galvanized steel reinforcements in carbonated concrete: effect of wet–dry cycles in tap water and in chloride solution on the passivating layer. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 76–84, nov. 2014.

SABZI, M. et al. Study of the effect of temperature on corrosion behavior of galvanized steel in seawater environment by using potentiodynamic polarization and EIS methods. **Materials Research Express**, v. 6, n. 7, p. 076508, 3 abr. 2019.

TAN, Z. Q.; HANSSON, C. M. Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2512–2522, set. 2008.

THOMAS, M. D. A. et al. Cement and Concrete Research The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 1–7, jan. 2012.

TREJO, D.; PILLAI, R. G. Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I—ASTM A 615 and A 706 Reinforcement. **ACI Materials Journal**, v. 100, n. 6, 2003.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete** Stockholm Swedish Cement and Concrete Research Institute, , 1982.

WANG, Y. et al. Investigation on chloride threshold for reinforced concrete by a test method combining ANDT and ACMT. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 158–168, jul. 2019.

XU, J.; JIANG, L.; WANG, J. Influence of detection methods on chloride threshold value for the corrosion of steel reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1902–1908, maio 2009.

YEOMANS, S. R. **Galvanized Steel Reinforcement in Concrete**. [s.l.] Elsevier, 2004.

YU, H. et al. Laboratory investigation of reinforcement corrosion initiation and chloride threshold content for self-compacting concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 10, p. 1507–1516, out. 2010.

ZHAO, Y.; JIN, W. **Steel Corrosion-Induced Concrete Cracking**. [s.l.] Elsevier, 2016.

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. October 2017, p. 46–58, jun. 2018.