

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC  
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA – PROACAD  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PPGCEM  
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ANGÉLICA FERRONATO**

**ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO MISTOS PARA  
ARGAMASSA FRENTE AO ATAQUE DE CLORETOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin.  
Coorientadora: Ângela Beatriz Coelho Arnt

**CRICIÚMA  
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

F396e Ferronato, Angélica.

Estudo de inibidores de corrosão mistos para argamassa frente ao ataque de cloretos / Angélica Ferronato. - 2020.

103 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Adriano Michael Bernardin.

Coorientação: Ângela Beatriz Coelho Arnt.

1. Aço - Corrosão. 2. Aço - Corrosão e anticorrosivos. 3. Aço - Corrosão - Efeito dos cloretos. 4. Inibidores químicos. 5. Argamassa. I. Título.

CDD. 22. ed. 620.17

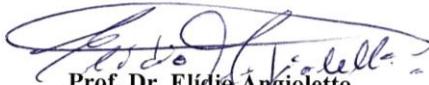
Angélica Ferronato

Estudo de inibidores de corrosão mistos para argamassa frente ao ataque de cloretos.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

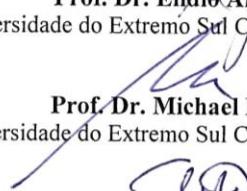
Criciúma, SC, 29 de agosto de 2019.

**Banca Examinadora:**



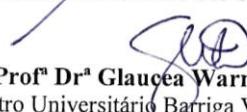
**Prof. Dr. Elídio Angioletto**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Prof. Dr. Michael Peterson**

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



**Profª Drª Glaúcea Warmeling Duarte**

Centro Universitário Barriga Verde - UNIBAVE



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente e, principalmente a Deus, o guia de meus passos, responsável pela minha existência e por toda a gratidão que carrego.

Aos meus pais e minhas irmãs, pessoas merecedoras de todo o meu esforço. Gratidão eterna por todo o apoio.

A todos os meus fiéis amigos e familiares que fazem o possível para acompanhar as minhas conquistas e, mais do que isso, vibram junto comigo, mas que também estão ao meu lado nas derrotas.

Aos amigos e colegas adquiridos neste mestrado, que tornaram essa etapa ainda mais prazerosa.

Ao corpo docente e aos demais funcionários do PPGCEM, responsáveis por superar as minhas expectativas ao ingressar neste Programa de Pós Graduação.

À CAPES, por todo o auxílio financeiro, o qual foi essencial para o meu ingresso e permanência neste Programa de Pós Graduação.



“Seu impulso adiante é inevitável; tem que acontecer. Você não pode fazer nada além de se mover para frente. Mas você não está aqui para se mover para frente tão somente – você está aqui para vivenciar demasiado prazer. Por causa disso você está aqui”.

(Esther e Jerry Hicks – Livro “Peça e Será Atendido”)



## RESUMO

A corrosão do aço é uma das principais causas de falhas das estruturas de concreto armado, sendo que o ataque de cloretos é um dos grandes responsáveis por esta deterioração. Deste modo, o presente estudo tem como objetivo estudar o efeito de inibidores de corrosão orgânicos de base de carboxilatos de amina e aminoálcoois na prevenção e na remediação da corrosão do aço embutido em argamassa, através do ensaio de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), bem como, verificar a influência destes inibidores de corrosão na resistência à compressão da argamassa. Para isto, foi utilizada argamassa confeccionada com cimento CPIV-32 e areia normal brasileira, variando a relação a/c de 0,48 e 0,55. As amostras foram induzidas à corrosão acelerada com ciclos de imersão e secagem em solução contendo 3,5 % de NaCl. Os inibidores de corrosão foram adicionados junto à água de amassamento, no momento da confecção dos corpos de prova, e adicionados após o endurecimento da argamassa, antes e após a indução da corrosão. Com os resultados foi possível concluir que os inibidores de corrosão, com o aumento da idade, aumentaram os valores de resistência à compressão em relação às amostras de referência, o que pode estar relacionado com as reações químicas que ocorreram entre os inibidores de corrosão e o cimento. O ensaio de potencial de corrosão não revelou a eficiência dos inibidores de corrosão, o que pode estar relacionado ao efetivo ataque agressivo realizado na argamassa e a possibilidade do efeito inibitório ainda não ter sido iniciado, sendo necessário o uso de técnicas complementares para compreensão do processo de corrosão. Também foi observada a chegada de Na e Cl ao aço, porém o mesmo fato não foi observado significativamente para o nitrogênio, a fim de confirmar a chegada do inibidor de corrosão ao vergalhão.

Palavras Chave: Corrosão. Argamassa. Inibidor. Cloretos.



## **ABSTRACT**

Steel corrosion is one of the main causes of failures in reinforced concrete structures, and chloride attack is one of the main reasons for this deterioration. Thus, the present study aims to study the effect of organic corrosion inhibitors based on amine carboxylates and amino alcohols in the prevention and remediation of corrosion of steel embedded in mortar, through the corrosion potential test (Ecorr), as well. how to verify the influence of these corrosion inhibitors on the compressive strength of the mortar. For this, mortar made with CPIV-32 cement and normal Brazilian sand was used, varying the w/c ratio from 0.48 to 0.55. The samples were induced to accelerated corrosion with immersion and drying cycles in a solution containing 3.5% NaCl. Corrosion inhibitors were added to the mixing water, at the time of making the specimens, and added after the mortar had hardened, before and after corrosion induction. With the results, it was possible to conclude that the corrosion inhibitors, with increasing age, increased the compressive strength values in relation to the reference samples, which may be related to the chemical reactions that occurred between the corrosion inhibitors and the cement. The corrosion potential test did not reveal the efficiency of the corrosion inhibitors, which may be related to the effective aggressive attack carried out on the mortar and the possibility that the inhibitory effect has not yet started, requiring the use of complementary techniques to understand the process of corrosion. The arrival of Na and Cl to the steel was also observed, but the same fact was not observed significantly for nitrogen, in order to confirm the arrival of the corrosion inhibitor to the rebar.

**Keywords:** Corrosion. Mortar. Inhibitor. Chloride.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação resultante do contato entre metal e eletrólito .....	31
Figura 2 - Modelo de vida útil.....	34
Figura 3 - Resistência da estrutura de concreto armado devido à corrosão.....	34
Figura 4 - Corrosão do ferro com base no diagrama de Pourbaix.....	36
Figura 5 - Corrosão localizada do aço em presença de cloretos.....	38
Figura 6 - Vida útil de uma estrutura de concreto armado (modelo de Tuutti) sob a influência de um inibidor eficaz.....	44
Figura 7 - Corrosão anódica e catódica na interface aço/concreto .....	47
Figura 8 – Fluxograma de confecção e tratamento dos corpos de prova .....	53
Figura 9 – Detalhe da confecção dos corpos de prova .....	55
Figura 10 – Procedimento de limpeza (a) e pintura das barras de aço (b) .....	56
Figura 11 – Retificação do corpo de prova (a) para ensaio de resistência à compressão (b) .....	57
Figura 12 – Voltímetro de alta impedância .....	58
Figura 13 – Resultados de resistência à compressão com relação a/c 0,48 .....	62
Figura 14 – Resultados de resistência à compressão com relação a/c 0,55 .....	62
Figura 15 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias .....	64
Figura 16 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 77 dias – 1 x 2 – IAA e IM28.....	65
Figura 17 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 77 dias – 1 x 2 – IM28 e IM60.....	66
Figura 18 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IAA e IM28.....	68
Figura 19 - Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IAA e IM60.....	69
Figura 20 - Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IM28 e IM60.....	70
Figura 21 - Resultados de potencial de corrosão para relação a/c 0,48. 72	
Figura 22 - Resultados de potencial de corrosão para relação a/c 0,55. 72	
Figura 23 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias – 2 x 3 – IAA e IM60 .....	74



Figura 24 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias - 1 x 2 - IAA e IM60 .....	74
Figura 25 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias - 1 x 2 - IM28 e IM60 .....	75
Figura 26 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 200 dias - 1 x 2 - IAA e IM28 .....	77
Figura 27 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 200 dias - 2 x 3 - IAA e IM28 .....	78
Figura 28 - Diagrama de Pourbaix para influência do cloreto na corrosão e passivação de ferro .....	80
Figura 29 - Microscopia óptica do aço .....	81
Figura 30 - Profundidade de carbonatação aos 77 (a) e 200 dias (b)....	82
Figura 31 - DRX aos 77 dias .....	83
Figura 32 - DRX aos 200 dias .....	83
Figura 33 - MEV aos 200 dias .....	85
Figura 34 - Composição química das amostras .....	86
Figura 35 - Mapeamento de Na (a), Cl (b) e N (c) .....	87



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto.....	40
Tabela 2 – Limites de cloreto para novas construções .....	41
Tabela 3 – Exigências do cimento CP IV-32 .....	51
Tabela 4 – Nomenclatura das composições.....	53
Tabela 5 – Planejamento experimental .....	54
Tabela 6 – Índice de consistência.....	61
Tabela 7 – ANOVA de resistência à compressão aos 28 dias.....	63
Tabela 8 – ANOVA de resistência à compressão aos 77 dias – IAA e IM28.....	65
Tabela 9 – ANOVA de resistência à compressão aos 77 dias – IM28 e IM60.....	66
Tabela 10 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IAA e IM28.....	67
Tabela 11 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IAA e IM60.....	68
Tabela 12 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IM28 e IM60.....	69
Tabela 13 – ANOVA de potencial de corrosão aos 77 dias – IAA e IM60.....	73
Tabela 14 – ANOVA de potencial de corrosão aos 77 dias – IM28 e IM60.....	75
Tabela 15 – ANOVA de potencial de corrosão aos 200 dias – IAA e IM28.....	76
Tabela 16 – Medidas de pH.....	79



## **LISTA DE ABREVIATURAS**

**ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**

**ACI - AMERICAN CONCRETE INSTITUTE**

**ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS**

a/c – relação água/cimento

IAA – Corpos de prova contendo inibidores de corrosão adicionados à água de amassamento da argamassa

IM28 – Corpos de prova contendo inibidores de corrosão migratórios adicionados aos 28 dias, e sobre a superfície da argamassa endurecida

IM60 – Corpos de prova contendo inibidores de corrosão migratórios adicionados aos 60 dias, e sobre a superfície da argamassa endurecida

MCI – Migrating Corrosion Inhibitors



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	27
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	27
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>29</b>
3.1 CONCRETO ARMADO.....	29
3.2 CORROSÃO DO AÇO .....	30
<b>3.2.1 Termodinâmica da corrosão</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2.2 Agentes agressivos</b> .....	<b>37</b>
3.2.2.1 Cloretos .....	37
3.2.2.2 Carbonatação.....	42
3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	43
<b>3.3.1 Modo de aplicação</b> .....	<b>45</b>
<b>3.3.2 Mecanismos de proteção dos inibidores de corrosão</b> .....	<b>45</b>
3.3.2.1 Inibidores anódicos .....	47
3.3.2.2 Inibidores catódicos.....	48
3.3.2.3 Inibidores mistos .....	48
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>51</b>
4.1 MATERIAIS .....	51
<b>4.1.1 Corpos de prova</b> .....	<b>51</b>
<b>4.1.2 Inibidor de corrosão</b> .....	<b>52</b>
4.2 MÉTODOS .....	52
<b>4.2.1 Planejamento experimental</b> .....	<b>54</b>
<b>4.2.2 Confecção das amostras</b> .....	<b>54</b>
4.2.2.1 Limpeza das barras .....	55
<b>4.2.3 Índice de consistência</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.4 Resistência à compressão</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.5 Indução e aceleração da corrosão</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.6 Potencial de corrosão</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.7 Medidas de pH</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.8 Microscopia óptica (MO)</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.9 Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	<b>59</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
5.1 ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA .....	61
5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .....	61
<b>5.2.1 Resistência à Compressão aos 28 dias</b> .....	<b>63</b>
<b>5.2.2 Resistência à Compressão aos 77 dias</b> .....	<b>64</b>



<b>5.2.3 Resistência à Compressão aos 200 dias .....</b>	<b>67</b>
5.3 POTENCIAL DE CORROSÃO.....	71
<b>5.3.1 Potencial de Corrosão aos 77 dias.....</b>	<b>73</b>
<b>5.3.2 Potencial de Corrosão aos 200 dias.....</b>	<b>76</b>
5.4 MEDIDAS DE pH .....	79
5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA .....	80
5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	82
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	84
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O concreto é o principal componente utilizado para as construções, sendo um elemento heterogêneo composto comumente por cimento, água e agregados, como brita e areia, podendo ser acrescentado outros aditivos (COUTO et al., 2013). Há pelo menos três razões principais para o grande consumo de concreto: 1) excelente resistência à água; 2) facilidade com a qual elementos estruturais podem ser obtidos em diferentes formas e tamanhos e; 3) baixo custo e a rápida disponibilidade do material (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Para a sua adequada utilização, o concreto precisa atender a uma série de requisitos, principalmente no que tange à durabilidade das estruturas (NBR 15575/2013). De acordo com American Concrete Institute - Comitê 201 (2008), a durabilidade do concreto consiste na sua capacidade de resistir à ação de intemperismo, ataque químico, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, sendo que o concreto durável manterá sua forma original, qualidade e serviço quando exposto ao seu ambiente. E a resposta que determinada construção dará aos efeitos dessa agressividade ambiental definirá a vida útil da construção (SOUZA; RIPPER, 1998).

Mantendo suas características inalteradas por agentes agressivos externos, a proteção do concreto sobre o aço se manterá enquanto o concreto preservar sua boa qualidade. De acordo com Domínguez (2016), o concreto fornece ao aço dois tipos de proteção: barreira física, que o separa do ambiente, dificultando a entrada de agentes agressivos e; barreira química, resultante da alcalinidade do concreto e que é formada por uma camada de óxido protetora sobre o metal.

No âmbito mundial a corrosão da armadura do concreto é a principal causa de falha prematura das estruturas de concreto armado (BOLZONI et al., 2015), que além de se constituir em um problema técnico-econômico, também representa um grande desperdício de recursos naturais (FERREIRA; HELENE, 2014).

De acordo com González et al. (1996) as duas principais causas da deterioração das estruturas de concreto, são: a perda de alcalinidade do concreto por meio da carbonatação e do ataque por cloretos. A corrosão do aço decorrente do ataque de cloretos é o principal mecanismo de deterioração de sistemas de infraestrutura em nível mundial. Essa corrosão acelera o envelhecimento das pontes rodoviárias, pavimentos de concreto, estruturas de estacionamento e estruturas à beira-mar (ABABNEH; SHEBAN; ABU-DALO, 2012).

Na presença de ambientes agressivos para estruturas que requerem uma vida de serviço longa, é importante serem adotados métodos de prevenção da corrosão do aço. Entre esses métodos de prevenção, os inibidores de corrosão apresentam uma solução simples e econômica, e podem ser utilizados como técnica preventiva, quando adicionados junto à mistura de concreto (antes do processo corrosivo iniciar); ou como sistema de recuperação, quando aplicados ao concreto já endurecido (quando o processo corrosivo já iniciou) (BOLZONI et al., 2015).

A utilização de inibidores no concreto armado é um método de custo relativamente baixo, fácil aplicação e aplicável tanto para a prevenção quanto para reparos (BOLINA, 2008), porém o uso de inibidores de corrosão ainda é objeto de muitas pesquisas, sendo considerado ainda como uma novidade.

Dentro desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a utilização de inibidores de corrosão de base de carboxilatos de amina em argamassa armada, e o estudo da eficiência destes inibidores acerca do processo corrosivo e sua influência na resistência à compressão. Os inibidores de corrosão utilizados possuem mecanismo de proteção misto (afetam tanto a região anódica como a catódica) e foram utilizados como técnica de prevenção e restauração. Como técnica de prevenção os inibidores de corrosão foram adicionados na água de amassamento da argamassa ou aplicados sobre a superfície da argamassa, porém antes da indução da corrosão por cloretos. Como técnica de restauração os inibidores de corrosão foram utilizados na superfície da argamassa endurecida, após ter sido induzido o ataque corrosivo por cloretos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Analisar a eficiência de inibidores de corrosão em argamassa submetida à corrosão acelerada por íons cloreto, pelo emprego dos inibidores de corrosão mistos adicionados junto à água de amassamento da argamassa e sobre a superfície da argamassa já endurecida.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar a influência dos inibidores de corrosão na resistência à compressão da argamassa;
- Avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão na prevenção e na remediação da corrosão do aço.



## 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 CONCRETO ARMADO

O concreto, principal componente utilizado para construções, possui duas fases que são facilmente distinguidas: partículas de agregado com formas e tamanhos variados, e o meio ligante composto de uma pasta cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O cimento Portland, utilizado como meio aglomerante para o concreto armado, é basicamente constituído de cálcio, silício, alumínio e ferro, e é submetido a um gradiente termal para a produção do clínquer. Uma série de reações ocorre originando a base mineralógica do clínquer, composta de quatro minerais principais: silicato tricálcico (alita), silicato dicálcico (belita), aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) (MARINGOLO, 2001).

Formado por uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação do cimento Portland consiste em reações simultâneas entre os compostos anidros e a água. Porém, os compostos não se hidratam à mesma velocidade: os aluminatos se hidratam a uma velocidade muito mais rápida do que os silicatos, por exemplo (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os principais compostos encontrados no cimento Portland comum e seus respectivos teores são (GIAMUSSO, 1992; MEHTA; MONTEIRO, 2008; SOUZA; RIPPER, 1998):

- Silicato tricálcico –  $C_3S$  ( $3CaO.SiO_2$ ): em teor entre 45 e 60 %, possui endurecimento rápido, contribuindo para as altas resistências iniciais, embora sua hidratação se prolongue por alguns anos;

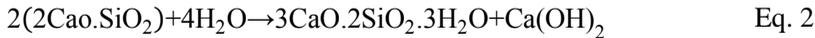
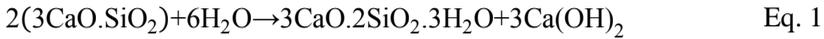
- Silicato dicálcico –  $C_2S$  ( $2CaO.SiO_2$ ): em teores entre 15 e 30 %, apesar de contribuir fortemente na resistência mecânica do cimento, apresenta endurecimento lento, contribuindo para as altas resistências finais;

- Aluminato tricálcico –  $C_3A$  ( $3CaO.Al_2O_3$ ): em teores entre 6 e 12 %, possui rápida reação (controlada pelo gesso), porém com baixa resistência;

- Ferro aluminato tetracálcico –  $C_4AF$  ( $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ): em teores entre 6 e 8 %, este composto reage rapidamente com a água, porém a contribuição à resistência do concreto é desprezível.

Quando o cimento Portland hidrata, os silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ) reagem para formar hidratos de silicato de cálcio (C-S-H) e

hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) (ACI 222 R, 2001). A reação se dá conforme as equações 1 e 2 (SALUM, 2016):



As características de enrijecimento e pega (perda de consistência e solidificação, respectivamente) da pasta de cimento Portland são amplamente determinadas pelas reações de hidratação que ocorrem com os aluminatos. Já as características de endurecimento (taxa de desenvolvimento de resistência) são basicamente determinadas pelas reações de hidratação dos silicatos, que compõem cerca de 75% do cimento Portland comum (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Por concreto armado, define-se o conjunto composto por concreto - material compósito que, basicamente, consiste de um meio aglomerante no qual estão aglutinadas partículas ou fragmentos de agregado - e barras de aço, projetado com o princípio de que os dois materiais atuem juntos para resistir às forças de tração (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

O conjunto constituído por um metal em contato com um eletrólito é denominado pilha, meia célula, semicélula ou eletrodo. Ou seja, de acordo com Vieira et al. (2010) devido à união do aço ao concreto há todas as condições necessárias para a formação de uma pilha eletroquímica, iniciando assim, os processos corrosivos.

### 3.2 CORROSÃO DO AÇO

A corrosão é a interação destrutiva de um material com o ambiente, podendo ser por reação química ou eletroquímica (HELENE, 1986), e podendo estar ou não, aliada a esforços mecânicos (MACEDO, 2016).

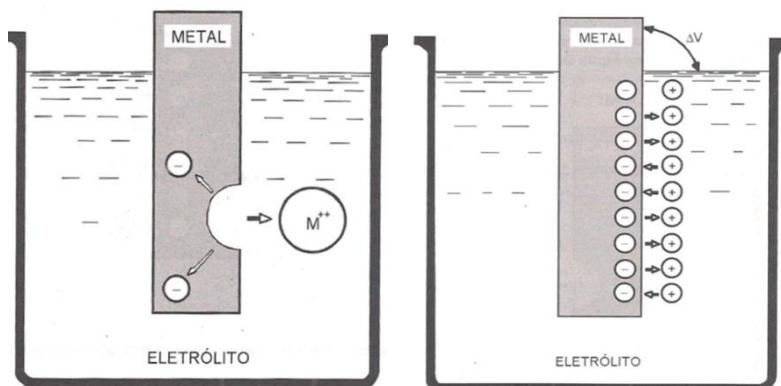
A reação de corrosão de um metal é o produto de uma reação de oxidação, na qual o átomo metálico transforma-se em íon positivo decorrente da perda de elétrons para o meio, e existem espécies que recebem estes elétrons e que podem ser de natureza química ou eletroquímica. A natureza da reação é química quando os elétrons forem transferidos sem condução elétrica, diretamente do doador ao receptor, também chamada de corrosão seca; e eletroquímica quando a reação ocorrer em meio aquoso, havendo uma diferença de potencial elétrico

entre dois metais ou entre diferentes regiões de um mesmo metal (SILVA, 2006).

O potencial de eletrodo surge quando há o contato de um metal e de um eletrólito, desenvolvendo-se entre estes, uma diferença de potencial elétrico que pode ser positiva, negativa ou nula. Isso ocorre porque há uma tendência natural, na maioria dos metais, de entrar em solução num eletrólito. Para que isso ocorra é necessário que o metal passe para a forma iônica (DUTRA; NUNES, 2006).

A reação ocorre no sentido indicado na Figura 1, até que ocorra a saturação do eletrólito com íons de metal, nas imediações da interface metal e meio. A entrada de um íon a mais na solução ocasiona a redução de outro íon que é depositado no próprio metal, mantendo o equilíbrio das cargas. Assim, a reação se torna reversível:  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ .

Figura 1 - Reação resultante do contato entre metal e eletrólito

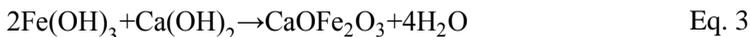


Fonte: Dutra e Nunes (2006)

A solução de poros que circunda o aço embutido, possui um pH entre 13 e 14. Um ambiente deste tipo faz com que o aço seja passivado e, que os produtos de corrosão sejam formados na superfície do metal com uma permeabilidade tão alta que a taxa de corrosão torna-se praticamente nula (TUUTTI, 1982). Ou seja, a película passivadora formada não impede a corrosão, mas reduz a taxa de corrosão a níveis insignificantes, tornando a dissolução do aço desprezível. Com a presença da película, a taxa de corrosão permanece inferior à ordem de  $0,1 \mu A/cm^2$  (ACI 222, 2001).

Estes óxidos presentes nesta camada passivante, possuem um componente principal:  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (FREIRE, 2005; BOLZONI et al., 2004). Esse filme contínuo, estável e aderente de óxido é formado mesmo em um reforço enferrujado embutido no concreto, rompendo assim, a ferrugem ali presente (CALLEJA; ANDRADE, 1973).

De acordo com Helene (1986), a película passivadora é composta por óxido duplo de cálcio e ferro resultante da combinação da ferrugem superficial ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), segundo a reação:



Os cristais de hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se dissolvem e fornecem um reservatório de álcali evitando a queda de pH na superfície do aço (YONEZAWA; ASHWORTH; PROCTER, 1988).

A despassivação do aço embutido no concreto pode ocorrer, essencialmente, por duas razões: a carbonatação de concreto decorrente da reação do  $\text{CO}_2$  atmosférico com a pasta de cimento, e a presença de cloretos na superfície do aço a uma concentração superior a um limiar crítico (BERTOLINI et al., 2004; HELENE, 1993).

A corrosão ocorre devido à falta de uniformidade da estrutura interna do aço, ocasionando a formação de uma célula eletroquímica que é composta por quatro elementos principais: um ânodo, onde ocorre a oxidação (perda de elétrons); um cátodo, onde ocorre a redução (ganho de elétrons); um condutor metálico no qual ocorre o fluxo de elétrons e; um eletrólito, que é o meio aquoso no qual as cargas elétricas são transportadas por íons (HELENE, 1993). A ligação metálica serve para unir ambas as áreas (catódicas e anódicas) por onde há o fluxo de elétrons resultante da reação anódica e, o eletrólito em contato simultâneo com ambas as áreas é por onde ocorre o fluxo de íons resultante das reações catódica e anódica (DUTRA; NUNES, 2006). Ou seja, não há corrosão em concretos secos, por insuficiência de eletrólito, nem em concretos totalmente saturados devido ao insuficiente acesso de oxigênio. (HELENE, 1993).

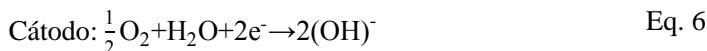
Para que ocorram as áreas anódicas e catódicas, existem reações químicas fundamentais (MEHTA; MONTEIRO, 2008; SILVA, 2006):



↓



↑



Reação global do concreto:



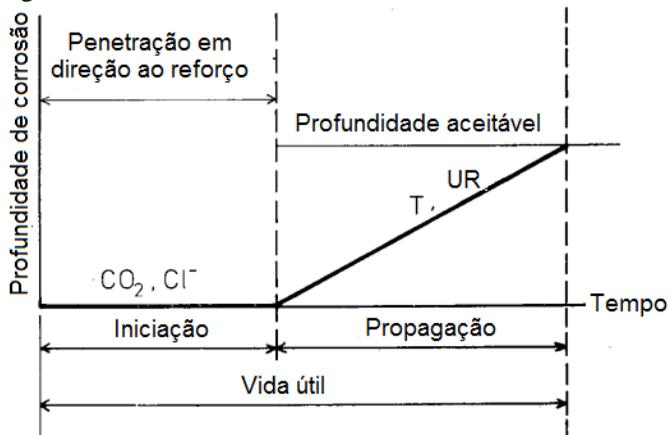
O projeto da mistura e as condições de cura do concreto, a composição química da solução de poros e as propriedades da cobertura de concreto são fatores que influenciam o processo de corrosão. Além disso, várias variáveis locais, como a mineralogia das matérias-primas, a influência das condições locais de exposição e as práticas tradicionais de construção, também podem influenciar significativamente o processo de corrosão do vergalhão (MORRIS et al., 2002). Fatores intrínsecos também influenciam na taxa de corrosão, como por exemplo, tipo de cimento e de agregados, resistividade elétrica e espessura de revestimento da armadura (NÓBREGA; SILVA, 2002).

O meio ambiente e o sinergismo existente entre este e o concreto, são fatores com grande influência sobre a durabilidade das estruturas. Porém, ambos são difíceis de serem avaliados, principalmente devido a grande quantidade de agentes envolvidos na determinação dos mesmos (ANDRADE, 1997). A agressividade do meio ambiente, por exemplo, está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e de outras variáveis previstas no dimensionamento das estruturas de concreto (NBR 6118, 2014).

Do ponto de vista da corrosão do reforço, a vida útil de uma estrutura de concreto é subdividida em duas fases distintas: um estágio de iniciação e um estágio de propagação (Figura 2). A taxa de corrosão durante o estágio de iniciação é muito baixa, e sua duração é determinada pela rapidez com que a cobertura do concreto é alterada. Um caso limite que é normalmente utilizado neste contexto é considerar a sequência de penetração como um processo de difusão (na prática, o transporte é uma combinação de convecção e difusão). O processo de corrosão inicia no estágio de propagação e os fatores que determinam a

taxa de corrosão determinam a duração desse estágio. A taxa de corrosão não é constante durante a propagação, podendo diminuir ou aumentar ao longo de tempo (TUUTTI, 1982).

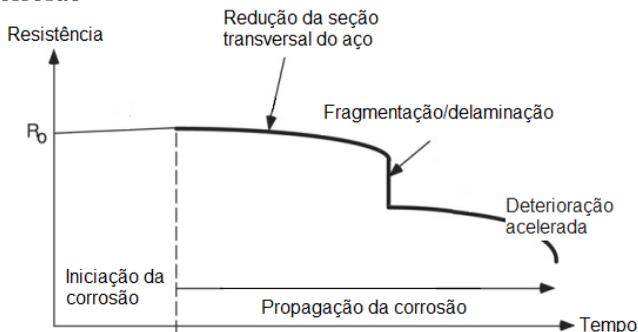
Figura 2 - Modelo de vida útil



Fonte: Tuutti (1982) (adaptada pela Autora)

Durante a fase de iniciação da corrosão não ocorre a redução na resistência das estruturas de concreto, uma vez que a corrosão do vergalhão ainda não iniciou (Figura 3). A fase de propagação da corrosão é onde ocorre o processo de redução da área transversal de reforço devido à corrosão, e é nesta fase que a diminuição da resistência das estruturas de concreto armado inicia (BAYUAJI et al., 2018).

Figura 3 - Resistência da estrutura de concreto armado devido à corrosão



Fonte: Stewart; Suo (2009) (adaptada pela Autora)

Quando a corrosão é causada pela entrada de cloreto, a vida útil é normalmente considerada igual ao tempo de iniciação:  $t_1 = t_i$ . Já o período de propagação, que pode ser de curta duração, tradicionalmente não é levado em conta devido à incerteza quanto às consequências da corrosão localizada (BERTOLINI et al., 2004).

Os efeitos da corrosão da armadura de concreto armado prejudicam três pontos da estrutura, sendo eles a armadura, na qual é originado um aumento de volume à superfície do aço e também uma perda de ductilidade (redução da extensão na rotura); o concreto que, devido às forças expansivas originadas pelo aumento da seção do aço, podem produzir a sua fendilhação ou delaminação; e a interface aço-concreto, pois a produção dos óxidos e hidróxidos de ferro devido à corrosão do aço origina forças internas importantes. Também se verifica uma perda significativa de aderência aço/concreto, que corresponde a uma perda percentual de resistência muito mais importante (50 a 100%) do que a correspondente perda de secção do aço (10 a 20%) (APPLETON; COSTA, FRANÇA, 2004).

### 3.2.1 Termodinâmica da corrosão

A termodinâmica pode ser utilizada para saber se ocorrerão as reações de redução e oxidação pela relação entre a variação de energia livre e o potencial de equilíbrio. Se a variação de energia livre for negativa, significa que a corrosão ocorrerá espontaneamente no metal (DOMÍNGUEZ, 2016). Ou seja, a corrosão eletroquímica ocorre de forma espontânea. Quando há a presença de uma fonte externa, forçando a reação de oxidação, o processo deixa de ser espontâneo e é chamado de corrosão eletrolítica (PELLICCIONE et al., 2014).

A corrosão não ocorrerá a menos que a direção espontânea da reação indique a oxidação do metal. Porém, embora a direção espontânea de uma reação possa estar na direção da corrosão do metal, isso não indica necessariamente que a corrosão ocorrerá, pois se a reação prosseguir a uma taxa insignificante, então o metal será essencialmente inerte. Ou seja, a termodinâmica pode indicar inequivocamente que a corrosão ocorrerá, porém a corrosão pode ou não ocorrer se a direção da reação indicar oxidação do metal (FONTANA, 1987).

Uma regra simples utilizada para prever a direção espontânea de qualquer reação eletroquímica é que: “em qualquer reação eletroquímica, a meia-célula mais negativa ou ativa tende a ser oxidada,

e a meia célula mais positiva ou nobre tende a ser reduzida". (FONTANA, 1987, p. 452).

As aplicações da termodinâmica aos fenômenos da corrosão foram generalizadas através de gráficos de pH-potencial, ou diagramas de Pourbaix, pois o Dr. M. Pourbaix foi quem sugeriu primeiro o seu uso (FONTANA, 1987).

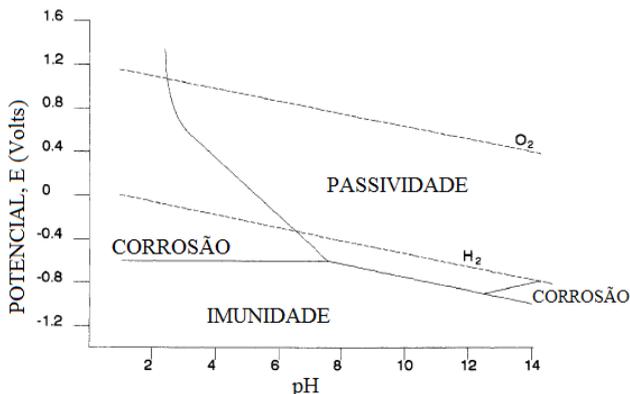
Pourbaix (1974) estudou a maneira como o filme passivante pode ser formado e em que condições o ferro apresenta-se passivado ou em processo corrosivo. Através da termodinâmica, Pourbaix desenvolveu relações entre potencial de eletrodo e pH das soluções, para sistemas em equilíbrio. Os compostos apresentados no diagrama de Pourbaix são termodinamicamente estáveis, ou seja, essas formas representam estados de menor energia livre (FONTANA, 1987).

Esses diagramas mostram os domínios nos quais o metal é dissolvido na solução (metal ativo), onde forma produtos insolúveis ou onde é estável em relação ao metal reativo (proteção catódica). No caso em que há formação de produtos insolúveis, o metal será protegido anodicamente se o filme formado isolar completamente o metal reativo (passivação) (GEMELLI, 2001).

Os principais usos desses diagramas são: prever a direção espontânea das reações, estimar a composição dos produtos de corrosão, e prever mudanças ambientais que irão impedir/reduzir o ataque corrosivo (FONTANA, 1987).

A Figura 4 apresenta as condições teóricas para corrosão e passivação de ferro, propostas por Pourbaix.

Figura 4 - Corrosão do ferro com base no diagrama de Pourbaix



Fonte: Leek (1991) (adaptado pela Autora)

González e colaboradores (1996) sugerem, pela análise do diagrama de Pourbaix, que a proteção do aço é garantida para qualquer teor de umidade, desde que o concreto analisado não contenha cloreto ou carbonatação.

Há três zonas distintas no diagrama: imunidade, passivação e corrosão. Na zona de imunidade o metal permanece estável para qualquer valor de pH, ou seja, não se corrói. Na zona de passivação é onde o metal é recoberto de uma camada delgada de óxidos e hidróxidos que atuam como uma barreira de proteção, impedindo que a corrosão evolua. Na zona de corrosão o pH e o potencial eletroquímico dão condições para que os produtos da camada passivante deixem de ser estáveis, e dão espaço à corrosão (CARMONA, 2005).

De acordo com González et al. (1996), na ausência de erros sérios de fabricação do concreto armado, a perda da passividade natural das estruturas de concreto surge mais frequentemente devido à presença de agentes agressivos, principalmente cloretos e à redução do pH causada pelo efeito do CO<sub>2</sub> atmosférico.

### 3.2.2 Agentes agressivos

A presença de agentes agressivos exerce forte influência sobre o início e a velocidade do processo corrosivo, pois estes agentes agressivos acentuam a diferença de potencial e facilitam a dissolução da camada de passivação (HELENE, 1986). Além de contribuírem para o aumento da condutividade elétrica do eletrólito (HELENE, 1993).

Dentre os principais agentes agressivos encontram-se: íons cloreto (Cl<sup>-</sup>), sulfetos (S<sup>-2</sup>), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>), gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), fuligem, dentre outros (SILVA, 2006).

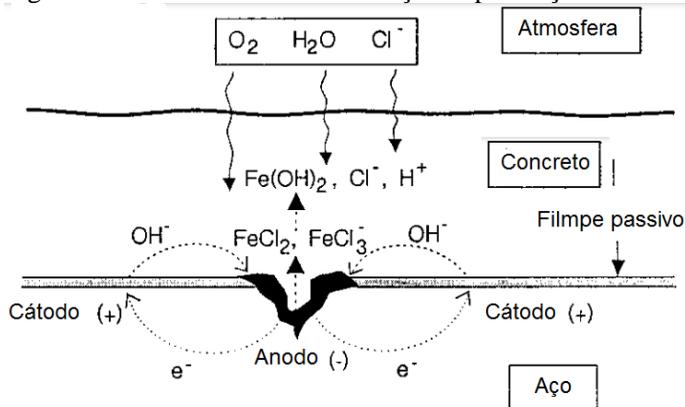
#### 3.2.2.1 Cloretos

Os cloretos são os contaminantes comuns que estão mais extensivamente documentados na literatura como causadores de corrosão dos metais no concreto. Estes íons podem ser adicionados ao concreto, intencionalmente, com a finalidade de acelerar o tempo de pega e endurecimento, como também podem ser introduzidos através de agregados e água de amassamento contaminados. Nestes casos, os

cloretos são incorporados à massa de concreto, diferente dos casos em que a contaminação se dá por impregnação da superfície de concreto, causada por agentes agressivos externos, como por exemplo, através de salmouras industriais e maresia (CASCUDO, 1997).

Conforme ilustrado na Figura 5, os íons cloreto geralmente destroem a camada passivante de forma pontual devido à diferença de concentrações de íons no concreto. É uma corrosão localizada e caracterizada pela formação de cavidades na superfície metálica. As áreas corroídas são áreas anódicas e as áreas não corroídas são as áreas catódicas (PELLICCIONE et al., 2014). De acordo com Gemelli (2001), uma pilha de corrosão se forma entre a superfície externa, na presença de oxigênio e de íons agressivos.

Figura 5 - Corrosão localizada do aço em presença de cloretos



Fonte: Ollivier (1998) (adaptada pela Autora)

Os cloretos podem ser encontrados no concreto em três formas: quimicamente ligados com as fases alumino-ferríticas formando cloroaluminatos, fisicamente adsorvidos nas paredes dos poros através do C-S-H e livres (HELENE, 1993). A taxa de corrosão de um vergalhão embutido no concreto é altamente dependente da concentração de cloreto livre no material (HOPE; PAGE; POLAND, 1985), já os cloretos ligados ao concreto, ficam parcialmente imobilizados na matriz, podendo participar do processo de corrosão se o pH cair (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003).

Ou seja, nem todos os cloretos presentes no concreto contribuem para a corrosão do aço. Alguns dos cloretos reagem quimicamente com

os componentes do cimento (como os aluminatos de cálcio para formar cloroaluminatos de cálcio), e são efetivamente removidos da solução de poros. Mas, à medida que o concreto carbonata, os cloretos são liberados e envolvidos no processo de corrosão (ACI 222 R, 2001).

Um equilíbrio é sempre estabelecido entre os íons de cloreto ligados e livres, de modo que mesmo com altos teores de  $C_3A$ , sempre haverá alguns íons de cloreto livres em solução (ACI 222 R, 2001). Além disso, grandes quantidades de cloretos presentes no concreto tendem a conservar mais umidade, aumentando o risco da corrosão do aço devido à diminuição da resistividade elétrica do concreto (CABRAL, 2000).

De acordo com Cordero, Bengoechea e Ramonich (2005), a reação de corrosão ocorre nas zonas anódicas formadas na superfície da armadura, provocando a redução da seção desta. Reações envolvidas nas reações de cloretos são apresentadas nas Equações 8 e 9.



Além de destruir a camada passivadora, com esta reação o íon cloreto atuará como catalisador da reação de corrosão e, conseqüentemente formando óxidos e hidróxidos (DOMÍNGUEZ, 2016).

Os íons de cloreto livres são lentamente transportados através do revestimento de concreto até atingirem o reforço. Quando a concentração de íons cloreto na superfície de aço dos reforços atinge valores que excedem um nível crítico, a corrosão pode ser desencadeada devido à destruição da camada passivadora (ACOSTA; MADRID, 2001).

O limiar de cloreto necessário para despassivar a armadura do concreto armado é um parâmetro afetado por um grande número de fatores intrínsecos do sistema aço/concreto como, por exemplo, química da solução intersticial, pH, relação a/c, composição do concreto, estrutura de poros e capilares, período e temperatura de cura, e exposição (MONTEMOR; SIMÕES; FERREIRA, 2003). Os valores de limiar de cloretos (baseados em resultados laboratoriais) relatados na literatura, variam de 0,1 a 1,8 % em peso de cimento (KARUPPANASAMY; PILLAI, 2017).

A NBR 12655 (2015) apresenta os teores máximos de íons cloretos admissíveis nas estruturas de concreto armado (Tabela 1).

Tabela 1 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto

Tipo de estrutura	Teor máximo de íons cloreto (Cl <sup>-</sup> ) no concreto % sobre a massa de cimento
Concreto protendido	0,05
Concreto armado exposto a cloretos nas condições de serviço da estrutura	0,15
Concreto armado em condições de exposição não severas (seco ou protegido da umidade nas condições de serviço da estrutura)	0,40
Outros tipos de construção com concreto armado	0,30

Fonte: NBR 12655 (2015) (adaptada pela Autora)

Uma relação muito utilizada para quantificar a concentração de cloreto é a relação cloreto e íons hidroxila. De acordo com Mehta e Monteiro (2008), quando a relação molar Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> é maior do que 0,6 o aço deixa de estar protegido pela camada de óxido, provavelmente porque esta se torna permeável ou instável nessas condições.

De acordo com a ASTM C 1152 e ASTM C 1218, os materiais de concreto são testados quanto ao teor de cloreto usando o teste solúvel em ácido e em água, respectivamente. Se os materiais de concreto atenderem aos requisitos dados em qualquer uma das colunas relevantes da Tabela 2, eles são aceitáveis. Porém, se os materiais de concreto não atenderem à esses limites, eles podem ser testados usando o Método de Teste Soxhlet. Se os materiais de concreto falharem no teste de Soxhlet, eles não são adequados (ACI 222 R, 2001).

Ainda, alguns agregados contêm uma quantidade considerável de cloreto que é suficientemente ligada e, portanto, não inicia ou contribui para a corrosão. O teste de Soxhlet parece medir apenas os cloretos que contribuem para o processo de corrosão, permitindo assim o uso de alguns agregados que não seriam permitidos se fossem usados apenas os testes descritos na ASTM C 1152 e na ASTM C 1218 (HOPE; PAGE; POLAND, 1985).

Tabela 2 – Limites de cloreto para novas construções

Categoria	Limite de cloreto para novas construções (% em massa de cimento)		
	Método de teste		
	Solúvel em ácido	Solúvel em água	
	ASTM C 1152	ASTM C 1218	Soxhlet
Concreto protendido	0,08	0,06	0,06
Concreto armado em condições úmidas	0,10	0,08	0,08
Concreto armado em condições secas	0,20	0,15	0,15

Fonte: ACI 222 R (2001) (adaptada pela Autora)

Quanto aos mecanismos de transporte, os íons de cloreto no concreto podem ser migrados através de: absorção capilar, permeabilidade sob pressão, migração iônica e difusão iônica. Esses mecanismos são responsáveis pelo movimento e concentração de íons de cloreto (CASCUDO, 1997):

1. Absorção capilar: ocorre quando um concreto não saturado entra em contato com um líquido que penetra na rede de poros do concreto;

2. Permeabilidade: em alguns casos, a permeabilidade do concreto pode ser um fator mais significativo para a durabilidade do concreto do que a resistência deste (MILOUD, 2008). O principal fator que rege o processo de permeabilidade são as interconexões dos poros, ou seja, a alta porosidade não significa alta permeabilidade se não houver ligação entre os espaços vazios no interior do concreto (MILOUD, 2008; OMONIYI; AKINYEMI, 2013);

3. Migração: ocorre quando existe uma corrente elétrica aplicada ao concreto, a qual é capaz de produzir a migração de íons cloreto;

4. Difusão iônica: é a movimentação dos átomos, íons ou moléculas resultantes do gradiente de concentração. Devido ao processo de difusão, a concentração de cloretos decresce da superfície para o interior.

Nas superfícies expostas das estruturas de concreto, a alta alcalinidade também pode ser reduzida pela ação de  $\text{CO}_2$  proveniente do ar atmosférico, além de outros gases (CASCUDO, 1997).

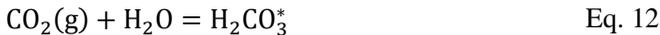
### 3.2.2.2 Carbonatação

O  $\text{CO}_2$  que está presente no ar atmosférico ou em águas agressivas combina-se com o  $\text{Ca(OH)}_2$ , formando o produto insolúvel  $\text{CaCO}_3$ . Quando o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é depositado nos poros do concreto, há a tendência de aumentar a durabilidade do concreto (GENTIL, 1996). Porém, o pH de precipitação do  $\text{CaCO}_3$  é aproximadamente 9,4 à temperatura ambiente, o que altera a estabilidade química da película passivadora do aço (HELENE, 1986; RIBEIRO, 2010).

As moléculas de  $\text{CO}_2$  ingressam no concreto, preponderantemente por um mecanismo de difusão, em poros saturados de água a difusão de  $\text{CO}_2$  será desprezível e em poros excessivamente secos faltará água para ocorrer a reação (HELENE, 1993). Esta reação pode ser gerada com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  da portlandita e também com os íons do gel C-S-H (HUIJGEN; COMANS, 2006).

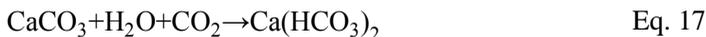


De forma simplificada, primeiramente ocorre a dissolução de dióxido de carbono (Equação 12), seguida da formação de ácido carbônico (Equação 13). Após isso, ocorre a dissociação de íons hidrogênio e bicarbonato (Equação 14) e dos íons hidrogênio e carbonato (Equação 15). Finalmente ocorre a formação de calcita sólida (Equação 16) (HASELBACH, 2009).



As profundidades de carbonatação aumentam com grande rapidez, inicialmente, prosseguindo mais lentamente e tendendo ao estacionamento do fenômeno, o que pode ser explicado pela hidratação crescente do cimento, juntamente com a ação dos produtos da transformação que também comaltam os poros superficiais (HELENE, 1986) dificultando a entrada de  $\text{CO}_2$  para o interior do concreto.

De acordo com Gentil (1996), o excesso de  $\text{CO}_2$  pode dar origem ao bicarbonato de cálcio  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , que por ser solúvel tende a levar a maior deterioração do concreto, conforme apresenta a reação:



A composição do concreto define a porosidade, a difusividade, a absorção e a permeabilidade da pasta de cimento endurecido e, portanto, reflete na velocidade de penetração da frente de carbonatação. Ou seja, concretos bem compactados servem como uma barreira à entrada de  $\text{CO}_2$  no concreto (ARAÚJO, 2009).

Mesmo com a deterioração do concreto decorrente de processos corrosivos, reparos superficiais, demolições ou reforços injustificados são desaconselháveis devido ao elevado número de técnicas e produtos disponíveis especificamente desenvolvidos para solucionar os problemas do concreto (HELENE, 2000) como, por exemplo, os inibidores de corrosão.

### 3.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidor de corrosão é uma substância química que, quando presente no sistema de corrosão em uma concentração adequada, diminui a taxa de corrosão sem alterar significativamente a concentração de qualquer agente corrosivo (ISO 8044, 2020). Um inibidor de corrosão deve ser capaz de parar ou retardar a corrosão das armaduras sem causar efeitos adversos nas propriedades mecânicas e físico-químicas do concreto, tais como a resistência, tempo de pega, trabalhabilidade, teor de vazio de ar e durabilidade (JAMIL et al., 2004; HANSSON; MAMMOLITI; HOPE, 1998).

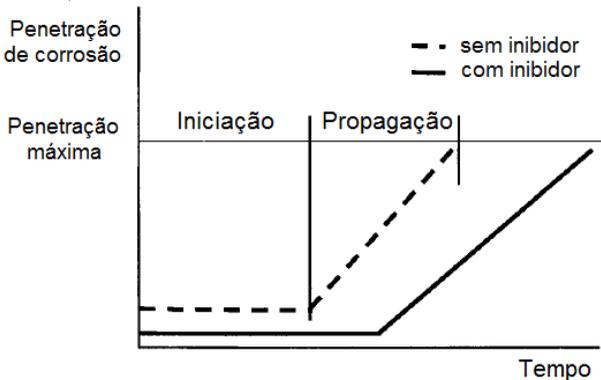
Ou seja, deve-se ter em mente que, além da ação inibitória em si, o inibidor deve ser absolutamente compatível com o concreto: não deve influenciar adversamente sua fixação e endurecimento, nem diminuir sua resistência a curto, médio ou longo prazo, nem afetar negativamente sua estabilidade, causando retrações ou expansões intoleráveis (CALLEJA; ANDRADE, 1973).

Para que os inibidores sejam eficientes no combate ou retardo da corrosão da armadura, os inibidores devem estar presentes na superfície do metal em teores ótimos, pois quando o inibidor não estiver em níveis satisfatórios, pode ter um efeito adverso sobre a armadura (RILEM, 1994).

Para o êxito da utilização de inibidores de corrosão, basicamente, devem ser considerados quatro aspectos: causas da corrosão do sistema, custo da utilização dos inibidores, propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores e as condições adequadas de adição e controle (GENTIL, 1996).

Um inibidor de corrosão pode prolongar o período de iniciação da corrosão, aumentando a resistência à quebra do filme passivo por cloretos, criando uma película de barreira no aço, bloqueando a entrada de cloretos, ou aumentando o grau de ligação de cloretos no concreto; e também pode prolongar o período de propagação da corrosão eliminando o oxigênio dissolvido na solução de poros e bloqueando a entrada de oxigênio (Figura 6) (HANSSON; MAMMOLITI; HOPE, 1998). Ainda no período de iniciação, os inibidores de corrosão podem reduzir a taxa de corrosão após a despassivação (BERTOLINI et al., 2004).

Figura 6 - Vida útil de uma estrutura de concreto armado (modelo de Tuutti) sob a influência de um inibidor eficaz



Fonte: Bolzoni et al. (2004) (adaptada pela Autora)

Inibidores para corrosão por pite podem atuar: a) por um processo competitivo de adsorção na superfície dos íons inibidor e cloreto, b) aumentando ou diminuindo o pH no ambiente local, e c) por migração competitiva de íons inibidor e cloreto no pite (de modo que o baixo pH e os altos teores de cloreto necessários para sustentar o crescimento do pite não podem se desenvolver) (BERTOLINI et al., 2004).

Os inibidores podem ser classificados de várias maneiras: em função da sua constituição química, mecanismo de polarização ou ação,

teor crítico, comportamento, métodos de aplicação e sistemas de proteção (BOLINA, 2008).

### **3.3.1 Modo de aplicação**

De acordo com o modo de aplicação e a finalidade, os inibidores de corrosão podem ser divididos em dois grupos principais: inibidores adicionados ao concreto fresco como uma mistura, e inibidores aplicados na superfície de concreto endurecido, denominado inibidor de corrosão penetrante ou migratório (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008).

Quando são utilizados os inibidores migratórios, estes podem mitigar o processo corrosivo já instalado em estruturas (UCHÔA, 2007). Quando os inibidores são aplicados na superfície do concreto endurecido durante o período de iniciação, ou seja, antes da despassivação, o modo de ação é, em princípio, idêntico ao dos inibidores misturados ao concreto fresco, desde que a concentração necessária no vergalhão seja alcançada. Porém, se a corrosão já começou, o único modo de ação possível é diminuir a taxa de corrosão (BERTOLINI et al., 2004).

Os inibidores também podem ser utilizados como tratamento superficial nas barras de reforço antes da concretagem (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008).

### **3.3.2 Mecanismos de proteção dos inibidores de corrosão**

Segundo Helene (1986), inibidores de corrosão são substâncias que atuam sobre a superfície metálica dificultando a reação anódica (inibidores anódicos), a reação catódica (inibidores catódicos), ou ambas as reações de uma só vez (inibidores mistos). Seu efeito baseia-se na ruptura da continuidade do circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão.

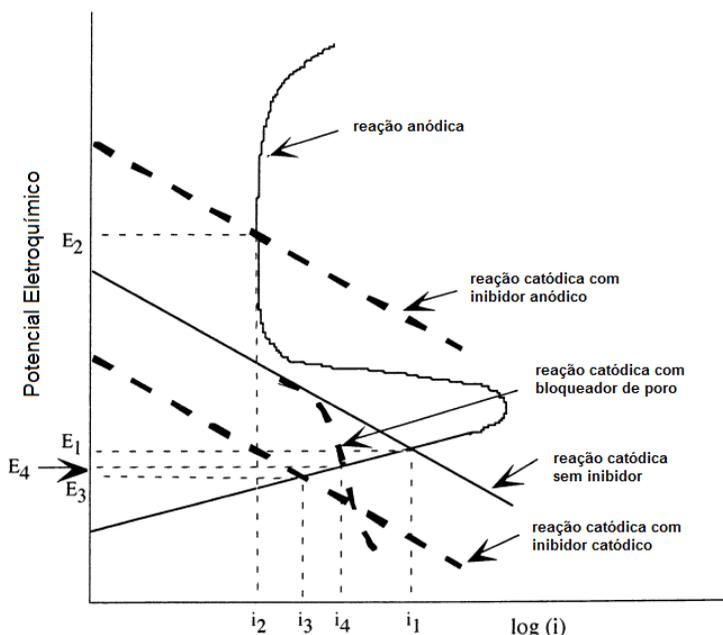
Os inibidores anódicos suprimem a reação anódica pela passivação do metal pela formação de um filme denso na superfície, enquanto que a reação catódica é suprimida pela reação com o íon da fase líquida, formando uma película de sais com pouca solubilidade em água, no eletrodo negativo. Os inibidores de corrosão mistos inibem a reação de corrosão (ocasionada pela adsorção em superfícies metálicas) com a substância corrosiva (SOEDA, ICHIMURA, 2003).

Além da inibição da corrosão nas áreas anódicas e catódicas no aço, acredita-se que alguns inibidores podem retardar a entrada de espécies agressivas através do concreto. Algumas misturas inibidoras

funcionam obstruindo a estrutura dos poros internos do concreto, para impedir o movimento de substâncias estranhas por absorção ou difusão (BROWN, 1999), tornando o concreto menos permeável (KRAUSS; NMAI, 1996).

A Figura 7 apresenta as correntes de corrosão anódica e catódica em função do potencial na interface aço/concreto. As linhas sólidas representam a reação anódica e catódica sem a presença de inibidor e os valores de equilíbrio correspondentes de potencial de corrosão,  $E_1$ , e a densidade de corrente de corrosão,  $i_1$ . Um inibidor anódico aumentará o potencial para um nível  $E_2$ , no qual as curvas anódica e catódica se cruzam na região passiva da curva anódica (linha tracejada que indica a presença de "inibidor anódico"), e a densidade da corrente de corrosão é reduzida para  $i_2$ . Um inibidor catódico simplesmente reduzirá a taxa da reação catódica de modo que o potencial de corrosão e a densidade da corrente sejam ambos reduzidos (linha tracejada rotulada com a presença de "inibidor catódico"), dando os valores  $E_3$  e  $i_3$ . Um inibidor que bloqueia os poros limitará o ingresso de oxigênio e, conseqüentemente, reduzirá a corrente catódica (linha tracejada "bloqueador de poros"), dando valores de potencial e corrente de  $E_4$  e  $i_4$ , respectivamente (HANSSON; MAMMOLITI; HOPE, 1998).

Figura 7 - Corrosão anódica e catódica na interface aço/concreto



Fonte: Hansson, Mammoliti e Hope (1998) (adaptada pela Autora)

Considerando os sistemas de proteção baseados nos mecanismos de promover a inibição da corrosão, pode-se dizer que os sistemas ativos são aqueles que, por reação química, formam uma camada protetora sobre a superfície do aço. Já os sistemas passivos são aqueles que reduzem o ingresso de íons cloreto no concreto. E os sistemas ativo-passivos ou passivo-ativos são os sistemas que combinam os dois sistemas anteriores, sendo que a denominação depende do mecanismo predominante (FREIRE, 2005).

### 3.3.2.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos atuam para formar um composto insolúvel que precipita nos locais anódicos, evitando que a reação anódica aconteça e, portanto, inibindo a corrosão (CORTÉS, 2006).

A eficiência desse tipo de proteção é devida à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície do metal, responsável por elevar o potencial do metal para valores mais nobres (MACEDO, 2016).

Em quantidades inadequadas os inibidores de corrosão anódicos aumentam o perigo da corrosão, pois se a concentração do inibidor utilizado não apresentar uma concentração ótima, a película passivadora não se formará em toda a extensão da superfície do metal, tendo-se então corrosão localizada nestas áreas não protegidas (FREIRE, 2005), podendo resultar numa corrosão mais acentuada do que um sistema sem a adição de inibidor.

De acordo com Gentil (1996), alguns exemplos de inibidores de corrosão anódicos são: hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, cromatos, nitritos e fosfatos.

### 3.3.2.2 Inibidores catódicos

A atuação dos inibidores catódicos parece estar relacionada com a formação de hidróxidos insolúveis (por reação com os íons  $\text{OH}^-$ ) que precipitam sobre estas zonas catódicas. Deste modo, ao impedir a reação de redução de corrosão, se inibe a velocidade de corrosão da armadura (SOEDA; ICHIMURA, 2003).

A eficiência dos inibidores catódicos em concreto é razoavelmente baixa, principalmente quando comparados aos inibidores anódicos. Embora ofereçam vantagens como o fato de não provocarem corrosão quando utilizados em teores inadequados, alguns trabalhos relatam que os produtos reativos dos inibidores catódicos não aderem firmemente à superfície do metal como os inibidores anódicos (FREIRE, 2005).

Exemplos de inibidores catódicos são: sulfitos, sais de Ca e sais de Mg (SILVA, 2006).

### 3.3.2.3 Inibidores mistos

Os inibidores mistos, objetos do presente estudo, são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, provocando um efeito sinérgico pela formação de um filme protetor sobre o metal, e reduzindo a permeabilidade de maneira passiva e, conseqüentemente reduzindo a penetração de íons cloreto nas partes anódicas (MACEDO, 2016). Exemplos de inibidores mistos são: aminoálcoois, polifosfatos e bases amina (SILVA, 2006).

Os inibidores utilizados no presente estudo são inibidores de corrosão de base de carboxilatos de amina e aminoálcoois, compostos que contêm nitrogênio. Estes inibidores são configurados como inibidores orgânicos com mecanismo de proteção misto.

Os inibidores orgânicos oferecem proteção pela adsorção e formação de uma película protetora na superfície do aço. Normalmente, há um grupo polar na molécula orgânica que adsorve no metal e uma cadeia hidrofóbica que repele contaminantes agressivos dissolvidos na solução de poros e, formam uma barreira (filme) na superfície metálica (MORRIS, VÁZQUEZ, 2002).



## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o objetivo de avaliar o efeito de inibidores de corrosão no aço inserido em argamassa, foi elaborado um programa experimental para a utilização dos inibidores de corrosão.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Corpos de prova

Os corpos de provas do presente estudo foram moldados com argamassa de cimento Portland CP IV-32 (NBR 5736/1991), por ser o cimento mais utilizado na região, com composição e resistência utilizada em concreto, de acordo com as recomendações da NBR 6118/2014.

A Tabela 3 apresenta as exigências referentes ao cimento CP IV-32, de acordo com a norma NBR 5736 (1991).

Tabela 3 – Exigências do cimento CP IV-32

Teores dos componentes (% em massa)		
Clínquer sulfato de cálcio	85-45	
Material pozolânico	15-50	
Material carbonático	0-5	
Exigências químicas		
Determinações químicas	Limites (% da massa)	
Perda ao Fogo (PF)	- 4,5	
Óxido de magnésio (MgO)	- 6,5	
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	- 4,0	
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	- 3,0	
Exigências físicas e mecânicas		
Características e propriedades	Limites	
Finura (resíduo na peneira 75 µm) (%)	- 8,0	
Tempo de início de pega (h)	- 1,0	
Resistência à compressão (MPa)	3 dias de idade	- 10,0
	7 dias de idade	- 20,0
	28 dias de idade	- 32,0

Fonte: NBR 5736 (1991) (adaptada pela Autora)

O agregado miúdo utilizado foi a areia normal brasileira, como material de referência, estabelecida na NBR 7215 (1996) e NBR 7214 (2015). O fornecimento deste material foi atribuído à empresa IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

O aço utilizado no estudo foi o CA-50 com bitola de 8 mm.

A composição das argamassas foi de 1:3 (cimento:areia) com a relação a/c (água:cimento) variando de 0,48 (NBR 7215/1996) e 0,55, para a obtenção de uma argamassa mais porosa, capaz de simular condições indesejáveis, mas que na prática podem ocorrer.

#### **4.1.2 Inibidor de corrosão**

Para o presente estudo foram utilizados dois inibidores de corrosão orgânicos de base de carboxilatos de amina e aminoálcoois: um adicionado à água de amassamento da argamassa, e o outro sobre a superfície da argamassa já endurecida. Foram utilizados em dosagem recomendada pelo fabricante.

Os inibidores, chamados de MCI (Migrating Corrosion Inhibitors) migram até a armadura, formando sobre esta, um filme protetivo monomolecular. Atuam por meio da interação do nitrogênio com o átomo de ferro sobre a superfície metálica, formando uma camada que pode inibir tanto o processo anódico como o processo catódico (BOLZONI et al., 2004; AL-SODANI et al., 2018).

## **4.2 MÉTODOS**

Para o estudo da eficiência dos inibidores de corrosão, um dos inibidores foi utilizado junto à água de amassamento da argamassa, enquanto o outro foi adicionado na superfície da argamassa já endurecida, antes e após a indução da corrosão por cloretos, os quais foram denominados para o presente estudo de IAA, IM28 e IM60, respectivamente. Para controle foi utilizada uma composição de referência (REF), sem a adição de inibidor de corrosão.

A Tabela 4 apresenta as 8 composições utilizadas no presente estudo, bem como suas respectivas definições.

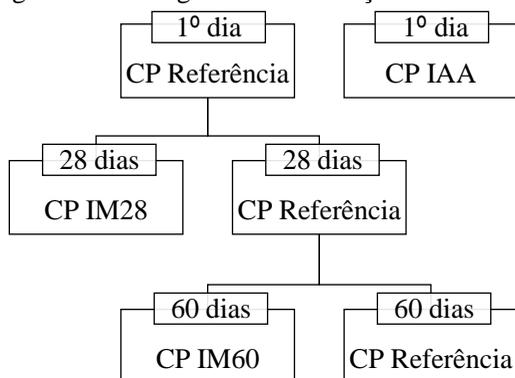
Tabela 4 – Nomenclatura das composições

Prefixo	Características
REF 1	Sem adição de inibidor, com a/c de 0,48
REF 2	Sem adição de inibidor, com a/c de 0,55
IAA 1	Com inibidor adicionado à água de amassamento, com a/c 0,48
IAA 2	Com inibidor adicionado à água de amassamento, com a/c 0,55
IM28 1	Com inibidor aplicado na superfície aos 28 dias, com a/c 0,48
IM28 2	Com inibidor aplicado na superfície aos 28 dias, com a/c 0,55
IM60 1	Com inibidor aplicado na superfície aos 60 dias, com a/c 0,48
IM 60 2	Com inibidor aplicado na superfície aos 60 dias, com a/c 0,55

Fonte: Autora (2020)

De acordo com o fluxograma apresentado na Figura 8, inicialmente foram confeccionados os corpos de prova de referência (REF), sem a adição de inibidor de corrosão, e os corpos de prova contendo inibidor de corrosão adicionado à água de amassamento (IAA). Após 28 dias de cura, parte dos corpos de referência recebeu a pintura do inibidor migratório (IM28) e, logo após, todos os corpos de prova confeccionados foram submetidas aos ciclos de imersão e secagem para o ataque de cloretos. Após 28 dias de cura e mais 32 dias de ataques de cloreto (60 dias), parte dos corpos de prova de referência recebeu pintura do inibidor migratório aos 60 dias, sendo nomeados de IM60.

Figura 8 – Fluxograma de confecção e tratamento dos corpos de prova



Fonte: Autora (2020)

### 4.2.1 Planejamento experimental

O planejamento experimental seguiu o modelo apresentado na Tabela 5, sendo que as concentrações fixadas pelo fabricante foram consideradas igual a 1.

Tabela 5 – Planejamento experimental

Corrida experimental	Inibidor	Concentração de inibidor	a/c
1	REF 1	0	0,48
2	REF 2	0	0,55
3	IAA 1	1	0,48
4	IAA 2	1	0,55
5	IM28 1	1	0,48
6	IM 28 2	1	0,55
7	IM 60 1	1	0,48
8	IM 60 2	1	0,55

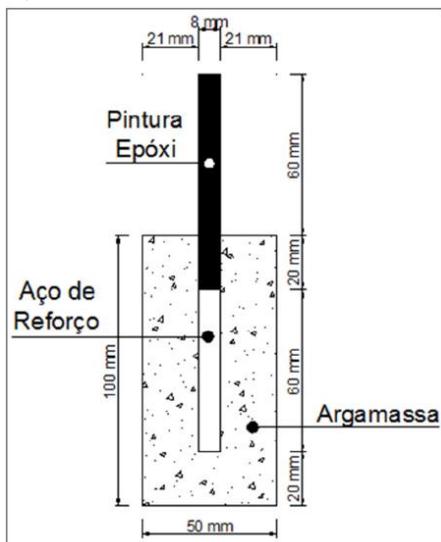
Fonte: Autora (2020)

### 4.2.2 Confeção das amostras

As amostras foram confeccionadas em forma cilíndrica com dimensões 5×10 cm (diâmetro × altura) e as barras foram tratadas conforme procedimento de limpeza descrito na norma ASTM G1 (2017).

As barras de aço foram seccionadas para obterem o comprimento de 140 mm, dos quais, apenas 80 mm ficaram imersos na argamassa. Foram pintadas, com tinta a base de poliuretano, as dimensões de 20 mm (porção imersa na argamassa) e 60 mm, referente à dimensão exposta, conforme apresenta a Figura 9.

Figura 9 – Detalhe da confecção dos corpos de prova



Fonte: César Augusto Madeira Trevisol (2014)

A cura dos corpos de prova foi realizada de acordo com a NBR 5738/2015.

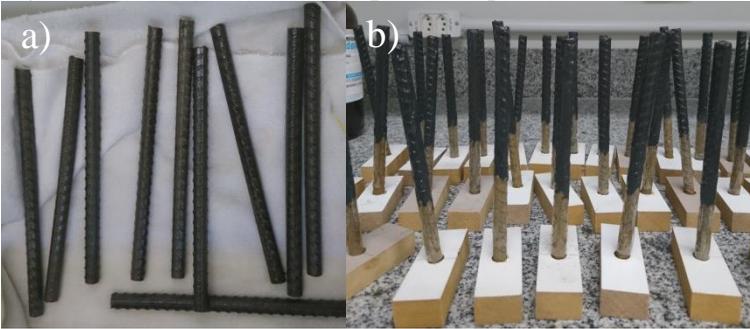
#### 4.2.2.1 Limpeza das barras

O procedimento de limpeza para remover produtos de corrosão, sem remoção significativa de metal base, foi realizado de acordo com a norma ASTM G1 – 2017, pelas seguintes etapas:

- 1) Imersão das barras por 30 a 40 minutos em solução entre 80 °C e 90 °C, contendo 50 g de hidróxido de sódio (NaOH), 200 g de granulado de zinco ou zinco e água reagente para perfazer 1000 mL;
- 2) Lavagem em água corrente e escovação (cerdas não metálicas) das barras para remover produtos e impurezas restantes;
- 3) Banho das barras em acetona;
- 4) Secagem final das barras com ar quente.

Após a limpeza, as barras receberam pintura com tinta à base de poliuretano, delimitando a área de aço exposta (Figura 10).

Figura 10 – Procedimento de limpeza (a) e pintura das barras de aço (b)



Fonte: Autora (2020)

### 4.2.3 Índice de consistência

Para a determinação do índice de consistência das amostras foi utilizada a NBR 7215/2019. Neste ensaio é utilizado um equipamento constituído por uma mesa horizontal lisa e plana, um molde rígido troncocônico e um soquete, os quais devem ser de metal não corrosível. A mesa é lubrificada com óleo mineral e é colocada sobre ela, bem centrada, a forma troncocônica, com sua base maior apoiada na mesa. Logo após a preparação da argamassa, com o auxílio da espátula é colocada a argamassa na forma, em três camadas da mesma altura e, com soquete normal são aplicados 15, 10 e 5 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos, respectivamente, na primeira, segunda e terceira camadas. Depois de finalizada essa operação, é removido todo o material que ultrapassou a borda superior e o topo é alisado com régua.

Terminado o enchimento é retirada a forma e, logo em seguida é movida uma manivela fazendo com que a mesa caia 30 vezes em aproximadamente 30 s, o que provoca o abatimento do tronco de cone da argamassa. Após o abatimento, a medida do diâmetro da base do tronco de cone de argamassa é feita com auxílio de paquímetro e expressa em milímetros. O índice de consistência da argamassa é a média aritmética das medidas de dois diâmetros ortogonais.

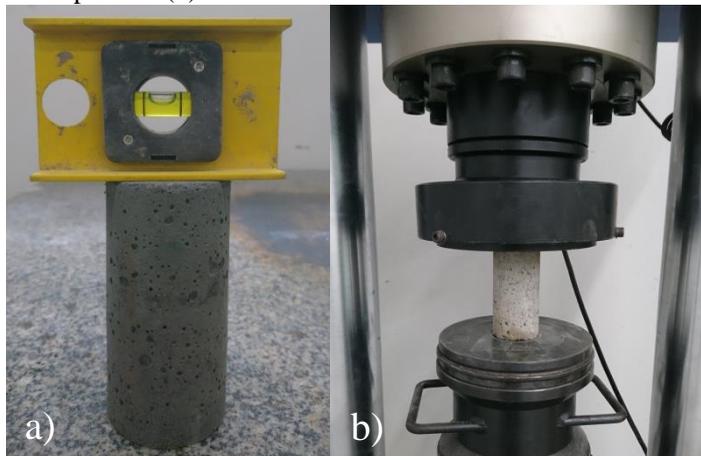
### 4.2.4 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado aos 28, 77 e 200 dias.

Para determinar a resistência à compressão axial das amostras (NBR 5739/2007) foram utilizados, no mínimo, 3 corpos de prova para

cada dosagem. Foi realizada a retificação das bases dos corpos de prova cilíndricos para o ensaio à compressão axial, de acordo com a NBR 5738/2015 (Figura 11).

Figura 11 – Retificação do corpo de prova (a) para ensaio de resistência à compressão (b)



Fonte: Autora (2020)

#### 4.2.5 Indução e aceleração da corrosão

Para acelerar o processo corrosivo, após 28 dias de cura foi realizada a secagem dos corpos de prova em estufa (temperatura média de 100 °C) durante quatro dias e, logo após, imersos parcialmente durante três dias em uma solução contendo 3,5 % de cloreto de sódio (NaCl). Durante dois dias ocorreu a imersão de 1/3 da altura dos corpos de prova e, no terceiro dia ocorreu a imersão total. Essa sequência foi mantida durante 49 dias, correspondendo a 7 ciclos de imersão e secagem. Depois de encerrados os ciclos de imersão e secagem, as amostras ficaram armazenadas sob temperatura ambiente.

Esse procedimento foi adotado, pois foi realizado por alguns autores, que obtiveram resultados satisfatórios de corrosão (VIEIRA et al., 2010; LIMA; HELENE; LIMA, 2001; TREVISOL, 2014). A condição imersa representa uma condição mais agressiva do que a exposição em ambiente marinho (MORRIS; VÁZQUES, 2002).

#### 4.2.6 Potencial de corrosão

Talvez devido à sua simplicidade, um dos métodos mais utilizados para estabelecer o estado da corrosão do aço no concreto é a medida de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), que consiste em medir a diferença de potencial entre um eletrodo de referência e o aço embutido no concreto. Porém, este método não fornece informações sobre a cinética envolvida no processo de corrosão do aço e, portanto, não indica a taxa de corrosão deste (MORRIS et al., 2002). O potencial de corrosão resulta da combinação da cinética da oxidação do metal e da redução do oxigênio dissolvido (ROMANO; BRITO; RODRIGUES, 2013).

Para Medeiros (2017) o potencial de corrosão quando combinado com os resultados de outras variáveis (teor de cloretos, resistividade elétrica e profundidade de carbonatação) pode fornecer o cenário da situação da corrosão presente nas armaduras de concreto armado.

Foi realizado o ensaio de potencial de corrosão, com o uso de voltímetro de alta impedância (Figura 12). O equipamento utilizado consiste em uma meia-célula de referência de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO<sub>4</sub>), um voltímetro de alta impedância e cabos conectores, conforme ASTM C876/2015.

Figura 12 – Voltímetro de alta impedância



Fonte: Autora (2020)

Para avaliar a resistência à corrosão das amostras foram utilizados cinco corpos de prova para cada dosagem, os quais foram ensaiados aos 77 e 200 dias.

#### **4.2.7 Medidas de pH**

O diagrama de Pourbaix indica as condições de potencial e pH em que um processo corrosivo é favorável termodinamicamente (TREVISOL, 2014) e, com este objetivo, foi determinado o pH da argamassa, para todas as composições.

Para a determinação do pH foram moídas em moinho de bolas, passantes em peneira de 200 *mesh*, amostras de argamassa extraídas dos corpos de prova em regiões próximas ao aço.

Para o procedimento a superfície dos cilindros foi lavada e foram pesados 20 gramas de argamassa moída e, adicionados à 150 ml de água deionizada. A solução contendo a argamassa moída foi homogeneizada e, posteriormente, foi realizada a leitura do pH com a utilização de pHmetro, de acordo com a ASTM D4262-05/2018.

Ainda em relação ao pH foi utilizada sobre as amostras seccionadas a solução contendo fenolftaleína, para a verificação da presença de carbonatação e, portanto, a estimativa do pH nessas áreas analisadas.

#### **4.2.8 Microscopia óptica (MO)**

As amostras também foram submetidas à análise em microscópio óptico, não sendo lixadas ou polidas. A análise óptica teve como objetivo verificar a presença de oxidação nas barras de aço decorrentes do ataque acelerado de corrosão.

#### **4.2.9 Difração de Raios X (DRX)**

Também foi realizado o ensaio de difração de raios X (DRX) para determinação de estruturas cristalinas e amorfas das amostras. A análise por DRX foi realizada no equipamento LabX, modelo XRD 6000, marca SHIMADZU, com varredura entre  $2\theta$  de 3 a  $80^\circ$ , com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ , utilizando alimentação de 25 kV e 25 mA.

#### **4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foi realizada a análise microestrutural do concreto pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) aos 200 dias, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, modelo MA10. Este ensaio possibilita relacionar a microestrutura com as propriedades físicas e mecânicas do concreto (SILVA, 2006).

Juntamente com o MEV foi realizado o ensaio de EDS (espectrometria por energia dispersiva) com o equipamento da marca Bruker, modelo X Flash 6/10. Este ensaio, que é capaz de determinar a composição química da amostra analisada, teve como objetivo verificar a presença de NaCl nas proximidades da barra de aço, para confirmar a eficiência do ataque corrosivo e, a presença significativa de nitrogênio (N), para confirmar a chegada dos inibidores de corrosão até o aço.

Para esse procedimento, os corpos de prova foram seccionados transversalmente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA

A Tabela 6 apresenta os valores de índice de consistência observados na confecção das amostras IAA e REF.

Conforme observado, o inibidor de corrosão adicionado à água de amassamento (IAA) atrasa o tempo de pega em comparação às amostras de controle (REF). Fato que foi observado pelo índice de consistência, pois as amostras contendo inibidor de corrosão apresentaram índices de consistência maiores do que as amostras REF.

Esse efeito já era esperado, sendo que, inibidores contendo carboxilato de amina podem atrasar o tempo de endurecimento do concreto em 3-4 horas a 20°C. Este atraso é menor para temperaturas mais quentes (MEYER, 2017).

Tabela 6 – Índice de consistência

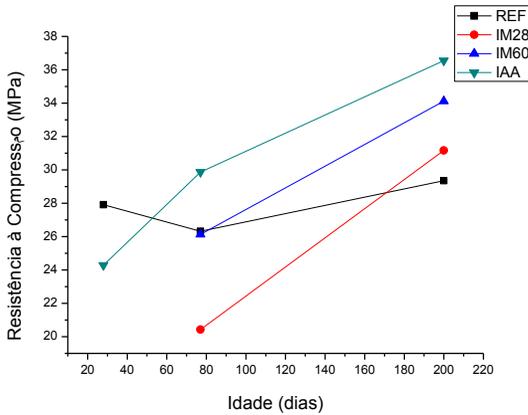
Composição	Índice de consistência (mm)
REF 1	134
REF 2	217,5
IAA 1	172
IAA 2	234,5

Fonte: Autora (2020)

### 5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Para o ensaio de resistência à compressão foi observado, nos gráficos das Figuras 13 e 14, que o aumento da idade de ensaio ocasionou o aumento da resistência à compressão, sendo que a maior média de resistência à compressão observada foi para a composição IAA com relação a/c de 0,48, aos 200 dias (36,5 MPa), enquanto que a menor média foi observada para as amostras IM28, com resistência à compressão de 20,4 MPa, aos 77 dias.

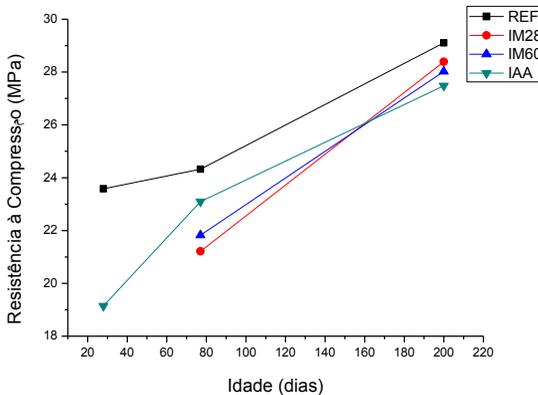
Figura 13 – Resultados de resistência à compressão para relação a/c 0,48



Fonte: Autora (2020)

Na Figura 14 pode ser observado que, para as composições com relação a/c de 0,55, aos 200 dias, todas apresentaram média de resistência à compressão acima de 27 MPa, não chegando a atingir 30 MPa, sendo que os maiores valores se mantiveram para as amostras de referência, em todas as idades ensaiadas.

Figura 14 – Resultados de resistência à compressão para relação a/c 0,55



Fonte: Autora (2020)

A seguir é apresentada a análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 28, 77 e 200 dias, sendo que foram discutidos os modelos estatísticos significativos para a interpretação dos resultados.

Aos 28 dias, a concentração igual a 0 é referente às amostras sem adição de inibidor e, a concentração igual a 1 se refere às amostras IAA.

### 5.2.1 Resistência à Compressão aos 28 dias

De acordo com a Tabela 7, acima de 99,9 % de confiança é possível observar a significância da relação a/c e da concentração sobre os valores de resistência à compressão.

Tabela 7 – ANOVA de resistência à compressão aos 28 dias

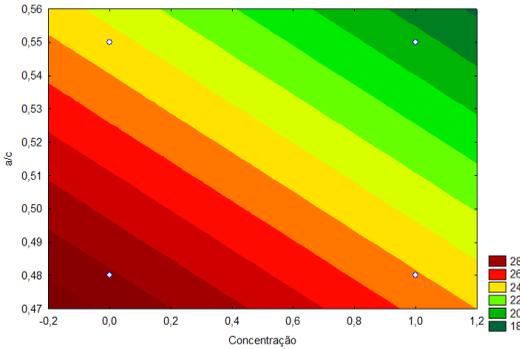
Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Concentração	55,7292	1	55,72915	40,56725	0,000053
(2) a/c	80,4481	1	80,44811	58,56108	0,000010
Erro	15,1112	11	1,37375		
Total SQ	151,2885	13			

Fonte: Autora (2020)

A Figura 15 ilustra que, quanto menor a relação a/c, maiores foram os valores de resistência à compressão para as amostras com e sem a adição de inibidor de corrosão, pois uma menor relação a/c resulta em menor porosidade do concreto, maior compactidade, menor índice de vazios e menor permeabilidade (CASCUDO; HELENE, 2001). A impermeabilidade da pasta de cimento hidratada é um fator primário preponderante em respeito à durabilidade e, por isso, essa propriedade é altamente desejada (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Também foi observado que a presença de inibidor de corrosão ocasionou o decréscimo dos valores de resistência à compressão em relação às amostras REF. Ou seja, o uso de inibidor IAA, testado aos 28 dias, ocasionou o decréscimo dos valores de resistência à compressão, com relação às amostras de referência.

Figura 15 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 28 dias



Fonte: Autora (2020)

Isso pode ter ocorrido devido à natureza hidrofóbica dos inibidores, formando micro-bolhas durante a moldagem dos corpos de prova, o que tornou a argamassa mais porosa, reduzindo assim, a resistência à compressão (BORADE; KONDRAIVENDHAN, 2018). Os inibidores de corrosão também podem ter dificultado a hidratação precoce dos materiais cimentícios da argamassa, resultando em um declínio da resistência à compressão na primeira idade de ensaio (LU et al., 2020).

A partir dos 77 dias foram estudadas as amostras REF, IAA, IM28 e IM60 e a relação entre estas, considerando a concentração 0 para as amostras que não contêm inibidor de corrosão, e concentração igual a 1 para as amostras que contêm inibidor de corrosão.

### 5.2.2 Resistência à Compressão aos 77 dias

Para a relação entre as composições IAA e IM28, de acordo com a Tabela 8, foi observado grau de confiança acima de 99,8 % para todas as variáveis estudadas, bem como, para a interação entre estas variáveis.

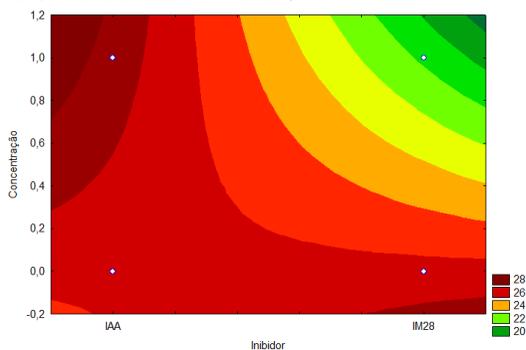
Tabela 8 – ANOVA de resistência à compressão aos 77 dias – IAA e IM28

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Inibidor	52,7596	1	52,75965	38,99619	0,000004
(2) Concentração	18,0018	1	18,00178	13,30564	0,001601
(3) a/c	42,5120	1	42,51203	31,42188	0,000017
1 por 2	52,7596	1	52,75965	38,99619	0,000004
1 por 3	24,5958	1	24,59575	18,17944	0,000380
1*2*3	24,5958	1	24,59575	18,17944	0,000380
Erro	27,0589	20	1,35294		
Total SQ	276,7535	26			

Fonte: Autora (2020)

De acordo com a Figura 16, com 99,9 % de confiança é possível afirmar que, os valores de resistência à compressão são maiores para as amostras IAA e menores para as amostras IM28, com relação às amostras de referência.

Figura 16 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 77 dias – 1 x 2 – IAA e IM28



Fonte: Autora (2020)

Para as amostras IM28 e IM60, a Tabela 9 apresenta que, acima de 99 % de confiança todas as variáveis estudadas, bem como a interação entre elas possuem significância sobre os valores de resistência à compressão.

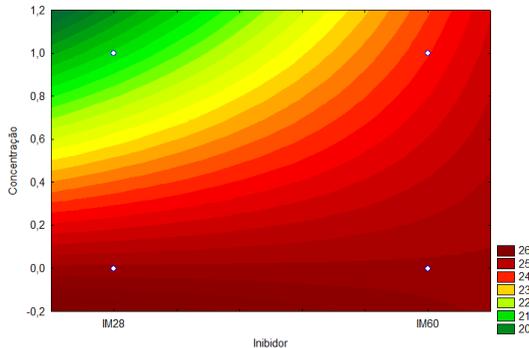
Tabela 9 – ANOVA de resistência à compressão aos 77 dias – IM28 e IM60

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Inibidor	14,9942	1	14,99420	14,24667	0,001512
(2) Concentração	51,1876	1	51,18760	48,63565	0,000002
(3) a/c	21,2252	1	21,22520	20,16702	0,000322
1 por 2	14,9942	1	14,99420	14,24667	0,001512
1 por 3	9,7155	1	9,71554	9,23117	0,007423
1*2*3	9,7155	1	9,71554	9,23117	0,007423
Erro	17,8920	17	1,05247		
Total SQ	139,7243	23			

Fonte: Autora (2020)

A Figura 17 ilustra, com 99,8 % de confiança, que menores são os valores de resistência à compressão quando há a presença dos inibidores de corrosão (concentração igual à 1), sendo que o inibidor migratório de prevenção (IM28) apresentou valores de resistência à compressão menores do que o inibidor migratório de restauração (IM60).

Figura 17 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 77 dias – 1 x 2 – IM28 e IM60



Fonte: Autora (2020)

Deste modo, aos 77 dias, pode-se concluir que os valores de resistência à compressão para as amostras REF são ligeiramente menores do que para as amostras IAA e, ligeiramente maiores do que as amostras IM60 e IM28.

O sutil aumento da resistência à compressão para as amostras IAA pode estar relacionado à redução da permeabilidade argamassa contendo inibidor de corrosão (BROWN, 1999), indicando que o inibidor atuou acelerando o processo de hidratação do cimento e, portanto, aumentou a resistência da argamassa (FREIRE, 2005).

O mesmo não ocorreu para as amostras IM28 e IM60, o que pode estar relacionado ao curto prazo da migração do inibidor na pasta de cimento já endurecida (49 dias para IM28 e 17 dias para IM60) o que pode ter ocasionado a heterogeneidade na seção da pasta de cimento.

### 5.2.3 Resistência à Compressão aos 200 dias

Para as composições IAA e IM28, a Tabela 10 apresenta o grau de confiança acima de 98 %, da concentração, da relação a/c e da interação entre estas variáveis, sobre os resultados de resistência à compressão.

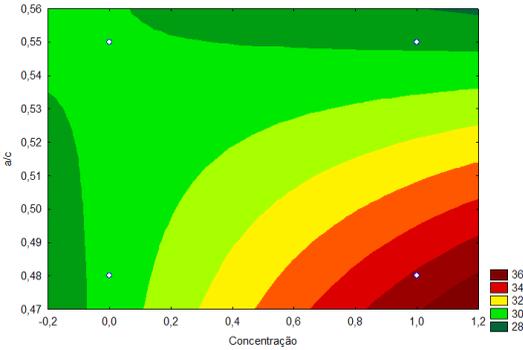
Tabela 10 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IAA e IM28

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(2) Concentração	34,2471	1	34,24707	9,03690	0,006116
(3) a/c	53,7832	1	53,78319	14,19197	0,000947
2 por 3	44,4674	1	44,46737	11,73377	0,002214
1*2*3	24,0946	1	24,09461	6,35793	0,018734
Erro	90,9526	24	3,78969		
Total SQ	254,7865	28			

Fonte: Autora (2020)

Com 99,8 % de confiança a Figura 18 apresenta a interação entre as variáveis a/c e concentração.

Figura 18 – Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IAA e IM28



Fonte: Autora (2020)

Para as composições IAA e IM60, a Tabela 11 apresenta o nível de significância da concentração e da relação a/c sobre os resultados de resistência à compressão para estas amostras. Estas variáveis e a interação entre elas apresentaram grau de confiança acima de 99 %.

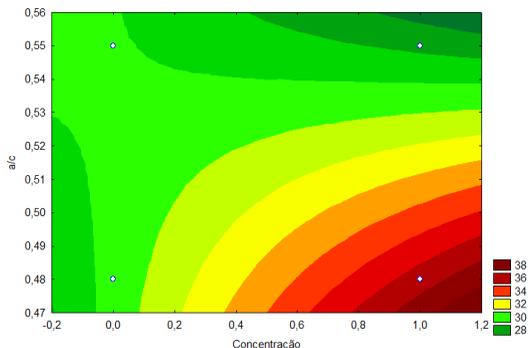
Tabela 11 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IAA e IM60

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(2) Concentração	40,0019	1	40,0019	19,38024	0,000175
(3) a/c	111,3403	1	111,3403	53,94255	0,000000
2 por 3	97,7343	1	97,7343	47,35067	0,000000
Erro	51,6013	25	2,0641		
Total SQ	297,2594	28			

Fonte: Autora (2020)

Com praticamente 100 % de confiança a Figura 19 apresenta a interação entre as variáveis a/c e concentração.

Figura 19 - Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IAA e IM60



Fonte: Autora (2020)

Para as composições IM28 e IM60, a Tabela 12 apresenta que, com 99,0 % de confiança a variável a/c influenciou nos valores de resistência à compressão, enquanto que a concentração apresentou grau de confiança de 97,4 %, aproximadamente.

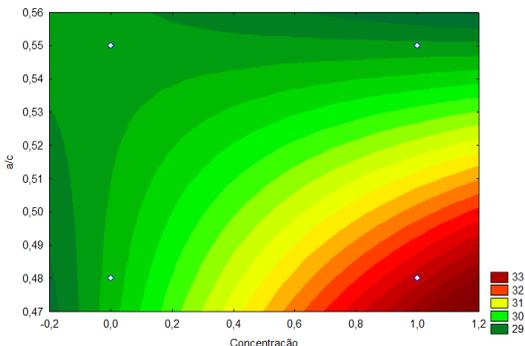
Tabela 12 – ANOVA de resistência à compressão aos 200 dias – IM28 e IM60

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(2) Concentração	17,5392	1	17,53923	5,630254	0,026009
(3) a/c	24,3971	1	24,39713	7,831703	0,009963
2 por 3	18,3780	1	18,37805	5,899522	0,023004
Erro	74,7642	24	3,11518		
Total SQ	130,6544	27			

Fonte: Autora (2020)

Com 97,7 % de confiança a Figura 20 apresenta a interação entre as variáveis a/c e concentração.

Figura 20 - Superfície de resposta para resistência à compressão aos 200 dias – 2 x 3 – IM28 e IM60



Fonte: Autora (2020)

Como todas as superfícies de respostas geradas aos 200 dias apresentaram a mesma interação (a/c e concentração) é possível afirmar, com no mínimo, 97,7 % de confiança, que a presença de inibidor de corrosão (concentração igual a 1) aumentou os valores de resistência à compressão para a relação a/c de 0,48, enquanto que para a relação a/c de 0,55 os valores de resistência à compressão se mantiveram praticamente estáveis ou menores do que valores apresentados para as amostras REF. Para as amostras REF o aumento da relação a/c manteve praticamente estáveis os valores de resistência à compressão, enquanto que, para as amostras contendo inibidor de corrosão houve o decréscimo dos valores de resistência à compressão com o aumento da relação a/c.

Ou seja, as amostras REF apresentaram valores de resistência à compressão menores do que as amostras IAA, IM28 e IM60, com relação a/c 0,48. Enquanto que as composições com relação a/c de 0,55, não apresentaram diferença acentuada entre si.

O aumento da resistência à compressão para as amostras contendo inibidor de corrosão pode ser atribuído ao processo de hidratação do cimento que continuou ocorrendo e, devido à redução da permeabilidade das amostras contendo inibidor. Aqui, o inibidor de corrosão das amostras IM28 e IM60 já pode ter reagido com os produtos do cimento.

Para a relação a/c de 0,55 pode ser que a permeabilidade da argamassa para todas as composições, tenha sido mais relevante do que a interação do inibidor com a pasta de cimento.

### 5.3 POTENCIAL DE CORROSÃO

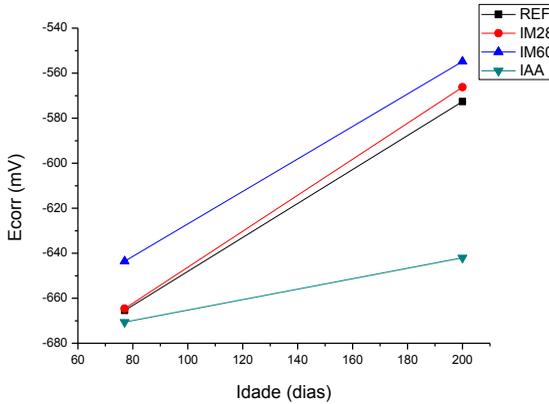
De acordo com a ASTM C-876 (2015), se os potenciais de uma área são mais positivos do que  $-0,20$  V CSE, há uma probabilidade maior que 90 % de que nenhuma corrosão do aço de reforço esteja ocorrendo naquela área no momento da medição. Para potenciais sobre uma área entre  $-0,20$  a  $-0,35$  V CSE, a atividade de corrosão do aço de reforço nessa área é incerta. Porém, se os potenciais de uma área são mais negativos que  $-0,35$  V CSE, há uma probabilidade maior que 90 % de que a corrosão do aço de reforço esteja ocorrendo naquela área no momento da medição.

As Figuras 21 e 22 apresentam a média dos resultados de potencial de corrosão para todas as composições, aos 77 e 200 dias, respectivamente. Pode-se observar que todas as composições apresentaram médias de potencial de corrosão mais negativas do que  $-0,35$  V, ou seja, todas as amostras possuem probabilidade de corrosão do aço acima de 90 %.

Aos 77 dias foi possível observar valores mais negativos para o potencial de corrosão do que aos 200 dias, o que pode indicar a eficiência do processo corrosivo nas condições úmida e seca (NISHIMURA, 2019) e/ou o curto prazo para que o inibidor de corrosão chegasse até o aço.

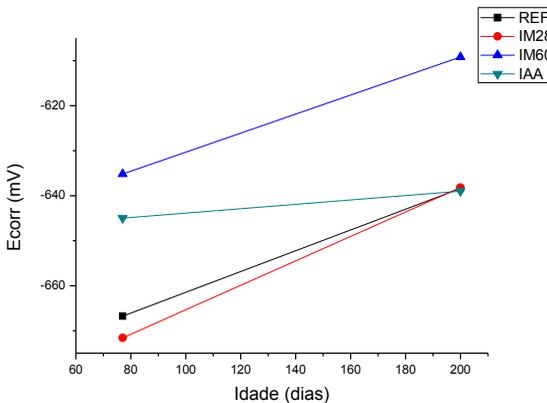
Ou seja, de acordo com as Figuras 21 e 22, foi observado que, para todas as amostras houve o decréscimo dos valores de potencial de corrosão aos 200 dias, sendo que a menor média foi observada aos 77 dias para a composição IM28 com a relação a/c de 0,55 ( $-671,6$  mV), e a maior média foi observada para as amostras IM60 com relação a/c de 0,48 ( $-554,8$  mV). Isso pode estar relacionado ao fato de que, o valor de coeficiente de difusão tende a diminuir com o aumento da idade (ANDRADE, 2001).

Figura 21 - Resultados de potencial de corrosão para relação a/c 0,48



Fonte: Autora (2020)

Figura 22 - Resultados de potencial de corrosão para relação a/c 0,55



Fonte: Autora (2020)

A seguir é apresentada a análise estatística dos resultados de potencial de corrosão aos 77 e 200 dias, sendo que foram discutidos os modelos estatísticos significativos para a interpretação dos resultados. A partir dos 77 dias foram estudadas as amostras REF, IAA, IM28 e IM60, considerando a concentração 0 para as amostras que não contêm inibidor de corrosão, e concentração igual a 1 para as amostras que contêm inibidor de corrosão.

### 5.3.1 Potencial de Corrosão aos 77 dias

Para as amostras IAA e IM60, a Tabela 13 mostra que a variável concentração apresentou grau de confiança de 99,9 %, enquanto que as variáveis inibidor e a/c apresentaram grau de confiança de 92,8 % e 87,5 %, respectivamente. A interação entre estas variáveis apresentou grau de confiança de 92,8 %.

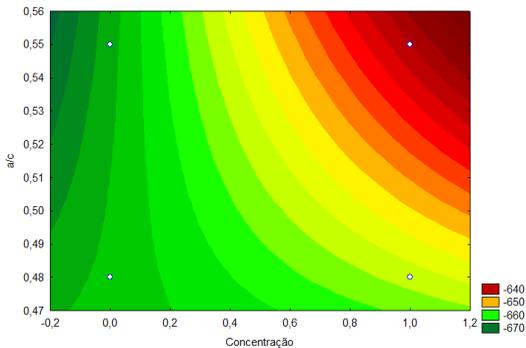
Tabela 13 – ANOVA de potencial de corrosão aos 77 dias – IAA e IM60

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Inibidor	846,40	1	846,400	3,43613	0,072478
(2) Concentração	<b>3062,50</b>	<b>1</b>	<b>3062,500</b>	<b>12,43284</b>	<b>0,001230</b>
(3) a/c	608,40	1	608,400	2,46992	0,125304
1 por 2	846,40	1	846,400	3,43613	0,072478
2 por 3	846,40	1	846,400	3,43613	0,072478
Erro	8375,00	34	246,324		
Total SQ	14585,10	39			

Fonte: Autora (2020)

A Figura 23 apresenta, com 92,8 % de confiança que, a adição de inibidor na argamassa (concentração igual a 1) deixou mais positivos os valores de potencial de corrosão para a relação a/c de 0,55, com relação às amostras de referência.

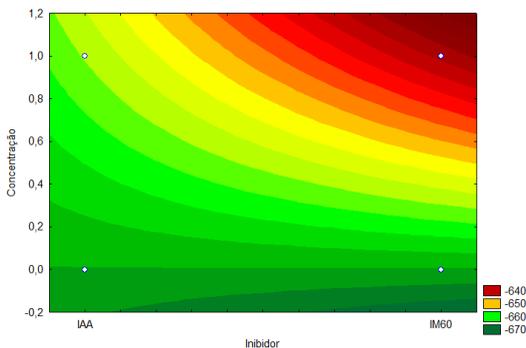
Figura 23 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias – 2 x 3 – IAA e IM60



Fonte: Autora (2020)

A Figura 24 apresenta, com cerca de 92,8 % de confiança que, sem a adição de inibidor (concentração igual à 0) o potencial de corrosão se manteve estável com o aumento da relação a/c, porém com a adição de inibidor (concentração igual à 1), o valor do potencial de corrosão torna-se mais positivo com o aumento da relação a/c, sendo mais positivo para as amostras IM60.

Figura 24 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias – 1 x 2 – IAA e IM60



Fonte: Autora (2020)

Para as amostras IM28 e IM60, a Tabela 14 apresenta que as variáveis inibidor e concentração apresentaram grau de confiança acima de 99,8 %, bem como a interação entre estas variáveis.

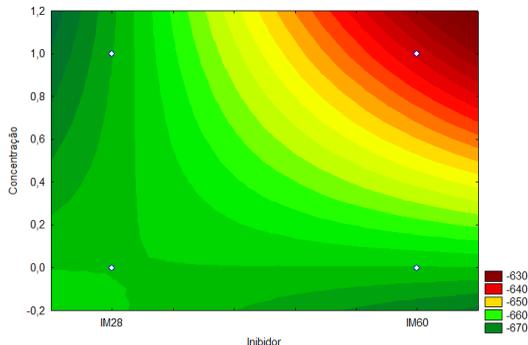
Tabela 14 – ANOVA de potencial de corrosão aos 77 dias – IM28 e IM60

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Inibidor	2059,22	1	2059,225	15,16273	0,000410
(2) Concentração	1525,22	1	1525,225	11,23072	0,001901
1 por 2	2059,23	1	2059,225	15,16273	0,000410
Erro	4889,10	36	135,808		
Total SQ	10532,77	39			

Fonte: Autora (2020)

A Figura 25 mostra que, acima de 99,9 % de confiança, a adição de inibidor de corrosão de restauração (IM60) apresentou valores de potencial de corrosão mais positivos do que os valores para o inibidor de corrosão de prevenção (IM28).

Figura 25 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 77 dias – 1 x 2 – IM28 e IM60



Fonte: Autora (2020)

Os valores de potencial de corrosão das amostras REF se apresentaram mais negativos do que das amostras IM60. Não foi observada diferença acentuada entre as amostras REF e IAA e REF e IM28.

Espera-se que, uma menor relação a/c resulta em maior resistividade do concreto (CASCUDO; HELENE, 2001), porém, aos 77 dias não foi encontrada influência da relação a/c sobre os valores de potencial de corrosão. Pode ser que a influência da relação a/c foi minorada em função da debilidade e falhas do filme passivo, ou seja,

uma significativa contribuição que uma relação a/c mais baixa poderia dar no sentido de aumentar o tempo de iniciação da corrosão (até a despassivação) não ocorreu ou foi minimizada, tendo em vista as deficiências do filme de passivação para ambas as relações a/c (CASCUDO; HELENE, 2001).

### 5.3.2 Potencial de Corrosão aos 200 dias

Para as amostras IAA e IM28, a Tabela 15 mostra que a variável a/c apresentou nível de confiança de 100 %, enquanto as variáveis inibidor e concentração apresentaram nível de significância de 98,2 % e 95,5 %, respectivamente. As interações entre essas variáveis apresentaram grau de confiança acima de 94,9 %.

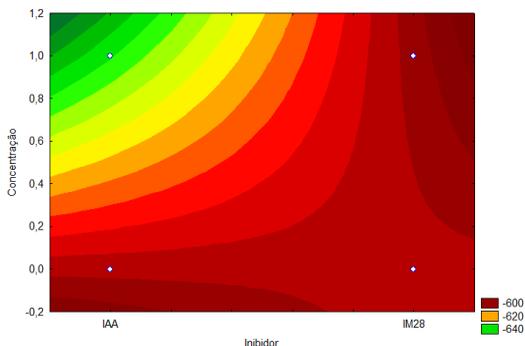
Tabela 15 – ANOVA de potencial de corrosão aos 200 dias – IAA e IM28

Fator	SQ	v	MQ	F	p
(1) Inibidor	3667,23	1	3667,23	6,16716	0,018443
(2) Concentração	2512,22	1	2512,22	4,22480	0,048074
(3) a/c	25150,23	1	25150,23	42,29505	0,000000
1 por 2	3667,23	1	3667,23	6,16716	0,018443
1 por 3	3515,63	1	3515,63	5,91222	0,020814
2 por 3	2449,22	1	2449,22	4,11885	0,050793
1*2*3	3515,63	1	3515,63	5,91222	0,020814
Erro	19028,40	32	594,64		
Total SQ	63505,77	39			

Fonte: Autora (2020)

A Figura 26 mostra, com 98,2 % de confiança, que quando não há a presença de inibidor (concentração igual a 0) os valores de potencial de corrosão são mais positivos do que as amostras com adição do inibidor IAA. A adição do inibidor migratório de prevenção (IM28) resultou em valores mais negativos para o potencial de corrosão em comparação com as amostras IAA.

Figura 26 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 200 dias - 1 x 2 – IAA e IM28

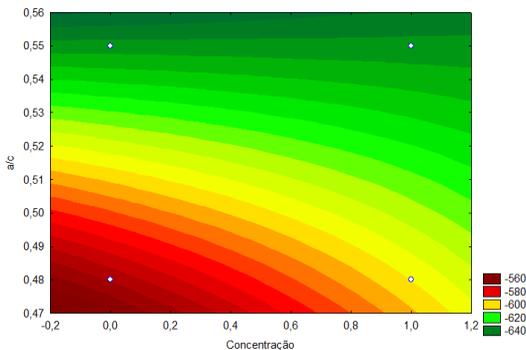


Fonte: Autora (2020)

A Figura 27 mostra, com 94,9 % de confiança, que os valores de potencial de corrosão se mantiveram praticamente estáveis com o aumento da concentração quando a relação a/c foi de 0,55 e, apresentaram valores mais negativos quando a relação a/c foi de 0,48.

Também é possível observar que os valores de potencial de corrosão aos 200 dias se mantiveram mais negativos para as amostras com maior relação a/c, o que pode estar relacionado com a diminuição da porcentagem de cloretos com o aumento da profundidade da superfície da argamassa, para misturas com menor relação a/c (NMAI; MCDONALD, 2000), pois concretos com menor relação a/c possuem uma estrutura interna mais densa, minimizando assim, o transporte de cloretos para o seu interior. À medida que a relação a/c aumenta, a matriz de concreto se torna mais permeável, o que facilita a maior mobilidade de íons cloreto através do material (ANDRADE, 2001).

Figura 27 - Superfície de resposta para potencial de corrosão aos 200 dias - 2 x 3 – IAA e IM28



Fonte: Autora (2020)

Para as amostras testadas aos 200 dias foi possível concluir que as amostras REF apresentaram valores de potencial de corrosão mais positivos do que as amostras IAA. Não foi observada diferença acentuada entre as amostras REF e IM28 e REF e IM60.

A diminuição dos valores de potencial de corrosão para as amostras IAA pode estar relacionado com a intensidade do ataque de cloretos, visto que, de acordo com Bolina (2008) os potenciais de corrosão de amostras tratadas com inibidores de corrosão, apresentam tendência decrescente com o aumento da intensidade do ataque, tendendo a se tornarem mais eletronegativos até atingirem o estado de maior probabilidade de corrosão ativa do que as amostras REF. Isso acontece, pois a repulsão entre o cloreto e os íons carboxilato é forte, porém na presença de mais cloreto, a eficiência do filme diminui devido ao comprimento da cadeia de carbono do inibidor de corrosão, que permite que alguns cloretos se difundam na superfície do aço, pois o domínio passivo é deixado assim que os cloretos estão presentes em maior quantidade, induzindo a corrosão localizada (AL-SODANI et al., 2018; WOMBACHER; MAEDER; MARAZZANI, 2004; RYU et al., 2016).

Quanto às amostras IM28 e IM60 pode ser que o inibidor adicionado na superfície da argamassa não tenha atingido o aço.

Apesar da larga utilização das faixas de potenciais de corrosão são inúmeras as críticas às mesmas, relatadas pela literatura técnica, as quais são fundamentadas, essencialmente, na imensa gama de valores proporcionada pelo concreto, a qual pode influenciar na leitura de potencial, como camadas superficiais resistivas, qualidade do concreto,

largura do cobrimento, teor de umidade, frentes de carbonatação e cloretos (FREIRE, 2005).

#### 5.4 MEDIDAS DE pH

De acordo com a Tabela 16, foi medido o pH das composições de argamassa para verificar a presença de corrosão do aço, de acordo com os diagramas Pourbaix para o ferro (Fe), uma vez que o teor de carbono por si só tem pouco efeito sobre a resistência à corrosão geral do aço, na maioria dos casos (FONTANA, 1987).

Considerando que aos 77 dias a corrosão já havia iniciado, é possível observar na Tabela 21 que, mesmo com os valores de potencial de corrosão menos negativos, aos 200 dias ocorreu o aumento do pH da argamassa próxima ao aço, sendo que uma hipótese poderia ser que o aumento do pH pode não ter sido suficiente para levar à repassivação do metal que já estava em processo corrosivo (SAHAL et al., 2011).

De acordo com Stojanović e colaboradores (2019) o concreto com pH acima de 11 pode ser considerado na zona segura, e na zona perigosa com pH abaixo deste valor. Ou seja, um aumento do pH é obrigatório para reduzir a corrosão, porém a redução da taxa de corrosão e o aumento do pH podem não ser suficientes para atingir valores de concreto sadio (TISSIER et al., 2019).

Tabela 16 – Medidas de pH

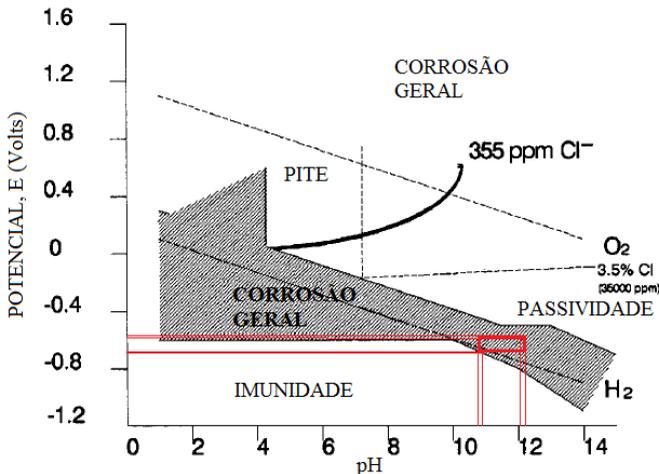
Composição	pH	
	77 dias	200 dias
REF 1	10,84	12,16
REF 2	10,77	12,10
IM 28 1	10,80	11,85
IM 28 2	10,88	11,64
IM 60 1	10,95	12,05
IM 60 2	10,78	12,03
IAA 1	10,86	11,82
IAA 2	10,83	11,99

Fonte: Autora (2020)

De acordo com a Figura 28, considerando os valores extremos encontrados nos ensaios para determinação do pH e dos potenciais de

corrosão, pode-se concluir que, para todos as composições os valores de pH e de potencial de corrosão se mantiveram dentro da área de corrosão geral, desde os 77 dias.

Figura 28 – Diagrama de Pourbaix para influência do cloreto na corrosão e passivação de ferro



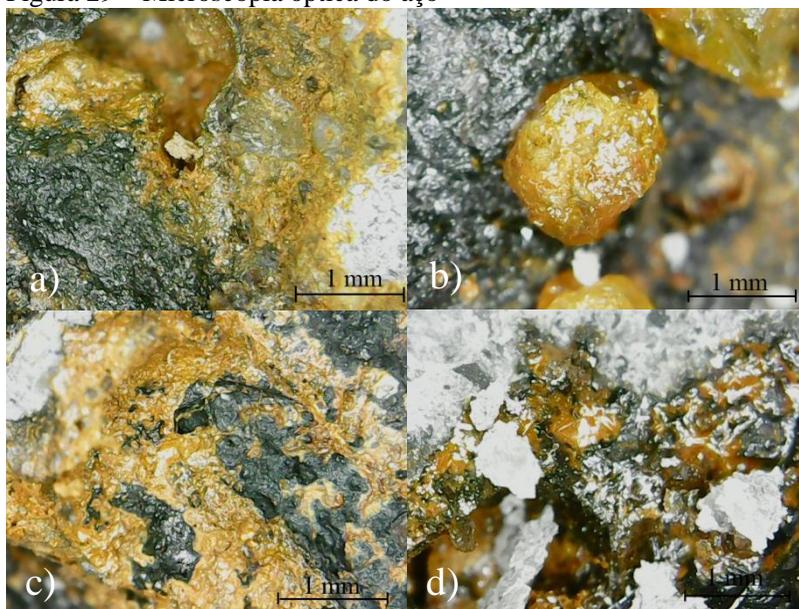
Fonte: Leek (1991) (adaptado pela Autora)

A adição de íons cloreto no sistema ferro-água aumenta a zona de corrosão geral. Conforme ilustrado nos diagramas de Pourbaix (Figura 45), a zona de passividade imperfeita ou corrosão por pite aumenta com o aumento da concentração de cloreto (LEEK, 1991). A área acima da curva indicada (355 ppm  $\text{Cl}^-$ ) depende muito do pH e do teor de cloretos (POURBAIX, 1972).

## 5.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

De acordo com a Figura 29 é possível observar que, sem distinção entre as composições, o exame por microscopia óptica mostrou evidências da presença de ferrugem na superfície dos vergalhões e no entorno destes.

Figura 29 – Microscopia óptica do aço



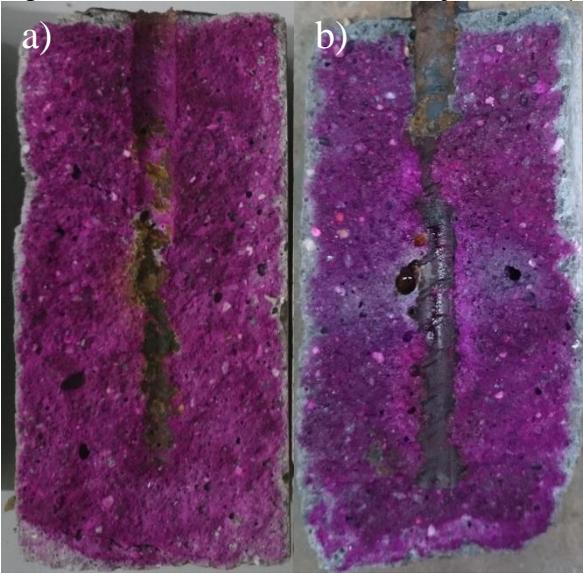
Fonte: Autora (2020)

As imagens indicam que ocorreu a despassivação do aço devido aos ciclos de imersão e secagem em solução com cloretos, o que foi comprovado pelas amostras apresentarem  $E_{\text{corr}}$  indicando uma probabilidade maior que 90 % de corrosão, de acordo com os critérios da ASTM C 876. Ou seja, após 7 ciclos, as amostras do presente estudo já apresentavam os potenciais mais negativos que  $-0,35$  V CSE.

Porém, os padrões da ASTM C-867 (2015): Comportamento ativo do aço ( $E_{\text{corr}} < -0,35$  V vs. CSE) ou passivo ( $E_{\text{corr}} > -0,2$  V vs. CSE) não devem ser considerados em concreto carbonatado ao nível do aço embutido, por isso, além da medida de pH, foi utilizada a solução contendo fenolftaleína para verificação da presença de carbonatação em nível do aço.

De acordo com a Figura 30, pode-se concluir que não houve profundidade de carbonatação em nível do aço, apenas ocorreu aumento da carbonatação nas extremidades dos corpos de prova aos 200 dias, com relação aos 77 dias, para todas as composições.

Figura 30 – Profundidade de carbonatação aos 77 (a) e 200 dias (b)



Fonte: Autora (2020)

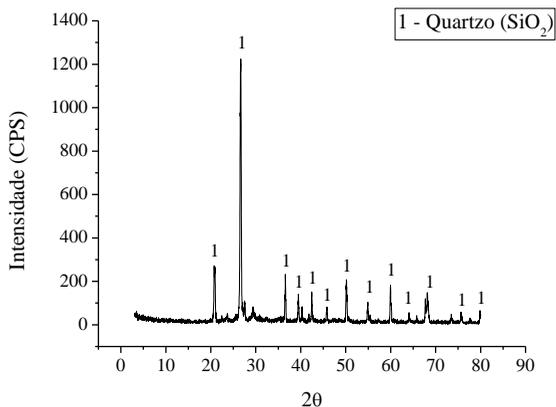
De acordo com Vieira (2003), a carbonatação ocorre a partir da superfície do concreto formando uma frente de carbonatação, o que causa a distinção de pH entre duas áreas: uma área com pH em torno de 9 - o pH da precipitação de  $\text{CaCO}_3$  é cerca de 9,4, em temperatura ambiente (HELENE, 1986) -, referente a área carbonatada, e a outra, com pH maior do que 12 (área não carbonatada). Porém, como foi realizada a leitura do pH apenas nas proximidades do vergalhão, não houve o decréscimo do pH.

Também pode se considerar que, diante da amplitude de agressividade que o ataque de cloretos ocasiona, os efeitos da carbonatação são mais brandos (CASCUDO; HELENE, 2001), inclusive por, diferente do ataque de cloretos, a carbonatação não ter sido induzida.

## 5.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Figura 31 apresenta o resultado do ensaio de difração de Raios X aos 77 dias, no qual foi observada a presença de quartzo (JCPDS 46-1045) para todas as amostras. Alguns picos não foram identificados no ensaio.

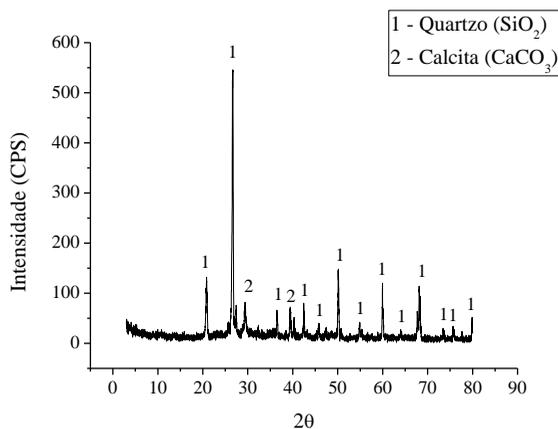
Figura 31 – DRX aos 77 dias



Fonte: Autora (2020)

Aos 200 dias foi observada, além de quartzo (JCPDS 46-1045), a presença de calcita (JCPDS 5-0586), para todas as amostras estudadas. Do mesmo modo, alguns picos não foram identificados (Figura 32).

Figura 32 – DRX aos 200 dias



Fonte: Autora (2020)

A calcita é produto da combinação entre O  $\text{CO}_2$ , que está presente no ar atmosférico ou em águas agressivas, e o  $\text{Ca(OH)}_2$  (GENTIL, 1996).

Sendo o cimento Portland instável no sentido termodinâmico em quase todos os ambientes de serviço, a umidade facilita a reação de carbonatação porque o  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono) é solúvel e, no ambiente de cimento alcalino, é convertido em carbonato e bicarbonato. A natureza do produto depende do ambiente químico e da temperatura, no entanto, o produto principal é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (GALAN et al., 2015).

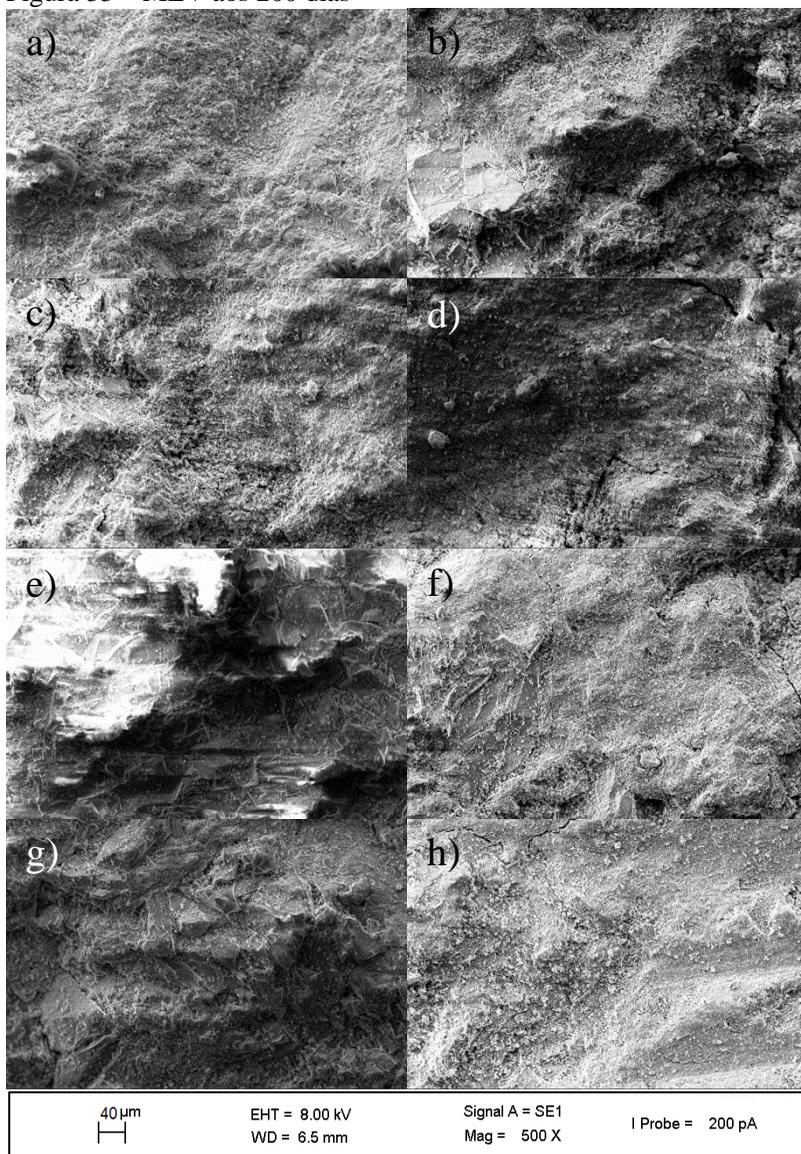
A carbonatação provoca o efeito de enchimento dos poros de carbonato de cálcio, o que tende a tornar a estrutura de argamassa mais densa, causando o acréscimo dos valores de resistência à compressão. A carbonatação provoca também a maior resistência à penetração de íons cloreto na argamassa, decorrente da diminuição no volume total de poros na microestrutura (YOU; JEONG; HYUNG, 2014).

Devido ao fato de ter sido observada a presença de carbonatação apenas na superfície da argamassa, esta reação pode não ter influenciado na resistência à compressão das argamassas aos 200 dias – tendo sido esta, influenciada pelas reações de hidratação que continuam a ocorrer na pasta de cimento - porém, pode ter dificultado a continuidade de entrada de íons cloreto na argamassa.

## 5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 33 apresenta a análise de microscopia eletrônica de varredura para todas as amostras (REF 1, REF 2, IAA 1, IAA 2, IM28 1, IM28 2, IM60 1, IM60 2, respectivamente).

Figura 33 – MEV aos 200 dias



Fonte: Autora (2020)

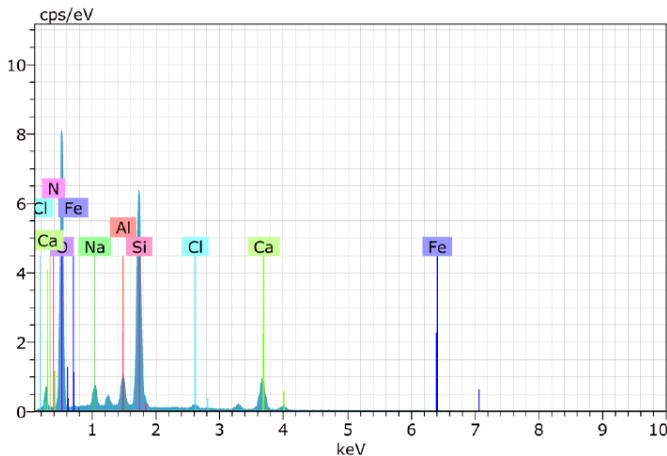
É possível observar que as amostras com relação a/c de 0,48 (a, c, e, g) apresentaram estrutura mais densa do que as amostras com relação

a/c de 0,55 (b, d, f, h). Além disso, foi observada a presença de fissuras em todas as amostras com relação a/c de 0,55, o que é resultado da maior porosidade do concreto e a consequente redução da resistência mecânica.

Por meio do ensaio de EDS foi observada, para todas as amostras, a presença de Ca, Cl, Na, Fe, O, Si, Al e N (Figura 34).

A análise da argamassa nas proximidades do aço possibilitou a observação da presença de Fe (substrato metálico), Ca e Si provenientes do cimento e da areia. A presença de Si e O indica grãos de quartzo, os quais foram identificados no ensaio de DRX. A camada de ferrugem é constituída principalmente de ferro e oxigênio. Os cloretos, que também foram identificados em área próxima ao aço, estão associados à presença de elementos de Al (POUPARD et al., 2006).

Figura 34 – Composição química das amostras



Fonte: Autora (2020)

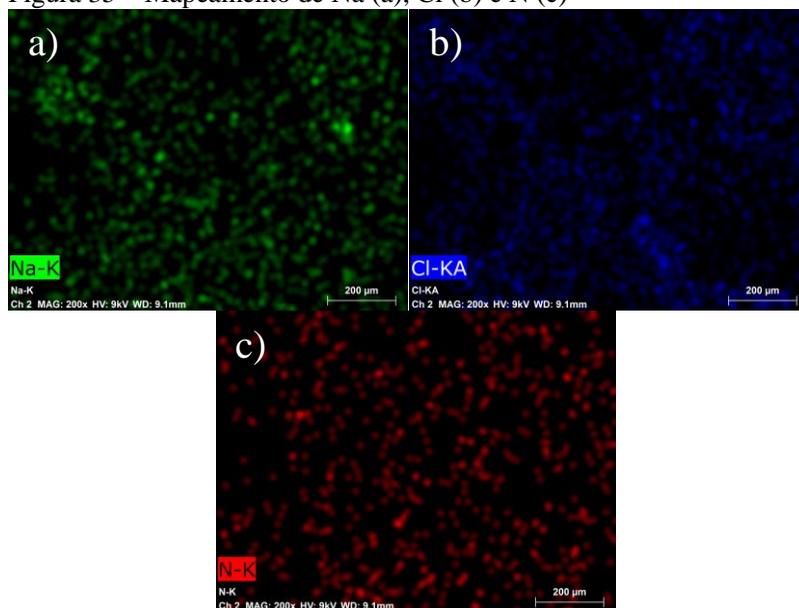
Os carboxilatos de amina são compostos que contêm nitrogênio, que não é encontrado em abundância na matriz do concreto. Os níveis de nitrogênio nas amostras de referência e nas amostras contendo inibidor de corrosão podem ser utilizados para determinar se o inibidor de corrosão migrou para a profundidade da barra de reforço (MEYER, 2017).

Bavarian e Reiner (2004a) após 1.500 dias encontraram uma concentração atômica de 0,74% para amostras não tratadas, enquanto que para as amostras contendo inibidor de corrosão, esse valor chegou a

5,64 %. Após 500 dias Bavarian e Reiner (2004b) encontraram uma concentração em massa acima de 1,05 % para amostras tratadas com inibidor de corrosão, enquanto que para as amostras de referência, esse valor ficou abaixo de 0,19 %. Porém, no presente estudo, o nitrogênio foi encontrado em níveis baixos para todas as amostras - entre 0,00 e 0,87 em % de peso atômico, e entre 0,00 a 0,54 em % de massa - não podendo confirmar, portanto, a chegada do inibidor de corrosão até o aço.

Pelo mapeamento da Figura 35, realizado nas proximidades da barra de aço, foi observado que, para todas as composições, o sódio (a) e o cloro (b) apresentaram-se bem distribuídos, ou seja, o ataque corrosivo alcançou o vergalhão.

Figura 35 – Mapeamento de Na (a), Cl (b) e N (c)



Fonte: Autora (2020)

Também foi observada a presença de nitrogênio (Figura 52 c) para todas as amostras, nas proximidades do aço. A presença de nitrogênio, aliada à mudança de valores de potencial para valores mais negativos para as amostras IAA, ou ainda, à inexistência da diferença estatística destes valores entre as amostras, pode indicar que a corrosão,

e/ou o efeito dos sistemas de inibição de corrosão nestes pontos analisados, ainda estava se desenvolvendo (QIAN; CUSSON, 2004).

## 6 CONCLUSÕES

Pelo presente estudo pode-se concluir que, para o ensaio de resistência à compressão:

- Aos 28 dias as amostras IAA apresentaram valores de resistência à compressão menores do que as amostras de referência;

- Aos 77 dias os valores de resistência para as amostras REF são ligeiramente menores do que para as amostras IAA e, ligeiramente maiores do que as amostras IM60. Já com relação às amostras IM28, as amostras REF apresentaram valores de resistência à compressão maiores;

- Aos 200 dias, foi observado que as amostras de referência apresentaram menores valores de resistência à compressão do que as amostras IAA, IM28 e IM60, com relação a/c 0,48. Enquanto que, as amostras com relação a/c de 0,55 não apresentaram diferença acentuada entre si;

- Sendo assim, pode-se concluir que, aos 28 dias, se estima que a natureza hidrofóbica dos inibidores possa ter tornado a argamassa mais porosa durante a moldagem, e/ou os inibidores de corrosão podem ter dificultado a hidratação precoce dos materiais cimentícios no concreto. Posteriormente, aos 77 dias, a redução da permeabilidade da argamassa, decorrente do inibidor de corrosão poder ter acelerado o processo de hidratação do cimento, o que não ocorreu para as amostras IM28 e IM60, e que pode estar relacionado ao curto prazo da migração do inibidor na pasta de cimento já endurecida, ocasionando a heterogeneidade na seção da pasta de cimento. Aos 200 dias, o aumento da resistência à compressão para as amostras contendo inibidor de corrosão e a/c 0,48, pode ser atribuído às reações de hidratação que continuaram a ocorrer no cimento para as amostras IAA, e o início destas reações para as amostras IM28 e IM60, indicando a chegada do inibidor de corrosão no interior da argamassa. Já para a relação a/c de 0,55, a permeabilidade da argamassa para todas as composições, pode ter sido mais relevante do que a interação do inibidor com a pasta de cimento.

Para o ensaio de potencial de corrosão foi observado que:

- Aos 77 dias, os valores de potencial de corrosão das amostras REF se apresentaram mais negativos do que as amostras

IM60. Não foi observada diferença acentuada entre as amostras REF e IAA e REF e IM28;

- Aos 200 dias, as amostras de referência apresentaram valores de potencial de corrosão mais positivos do que as amostras IAA. Não foi observada diferença acentuada entre as amostras REF e IM28 e REF e IM60;

- Aos 77 dias, não tendo sido encontrada influência da relação a/c sobre os valores de potencial de corrosão, pode ser que essa influência foi minorada em função da debilidade e falhas do filme passivo. Aos 200 dias, a queda dos valores de potencial de corrosão para as amostras IAA pode estar relacionado com a intensidade do ataque de cloretos, visto que, para as amostras tratadas com inibidores de corrosão há a tendência decrescente dos valores de potencial de corrosão, com o aumento da intensidade do ataque corrosivo, ocasionando maior probabilidade de corrosão ativa do que as amostras REF. Para as amostras IM28 e IM60, pode ser que o inibidor adicionado na superfície da argamassa não tenha atingido o aço. Já os valores de potencial de corrosão mais negativos para as amostras com maior relação a/c, podem indicar a diminuição da porcentagem de cloretos com o aumento da profundidade da superfície da argamassa, para misturas com menor relação a/c. Porém, apesar da larga utilização das faixas de potenciais de corrosão são muitas as variáveis que pode influenciar na leitura de potencial, sendo necessária a utilização de ensaios complementares para melhor compreensão do processo corrosivo.

Apesar de ter sido observado o aumento dos valores de pH aos 200 dias, medidas menos eletronegativas para o potencial de corrosão nesta idade não foram observadas. Uma hipótese seria de que o aumento do pH pode não ter sido suficiente para levar à repassivação do metal que já estava em processo corrosivo, o qual foi confirmado por meio da microscopia óptica.

A carbonatação foi observada apenas na superfície da argamassa, o que estima-se que não influenciou nos valores de resistência à compressão, mas talvez pode ter dificultado a continuidade da entrada de cloretos.

O ensaio de EDS confirmou a chegada da frente de cloretos até o aço, porém, não confirmou a chegada do inibidor de corrosão.

A presença de nitrogênio, aliada à mudança de valores de potencial para valores mais negativos para as amostras IAA, ou

ainda, à inexistência da diferença estatística destes valores entre as amostras, pode indicar que a corrosão, e/ou o efeito dos sistemas de inibição de corrosão nestes pontos analisados, ainda estava se desenvolvendo.



## REFERÊNCIAS

ABABNEH, Ayman N.; SHEBAN, Mahal A.; ABU-DALO, Muna A. Effectiveness of Benzotriazole as Corrosion Protection Material for Steel Reinforcement in Concrete. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, v. 24, n. 2, p. 141-15, fev. 2012.

ACOSTA, Andrés A. Torres; MADRID, Miguel Martínez. **Diseño de estructuras de concreto con criterios de durabilidad**. Secretaria DE Comunicaciones y Transportes, n. 181, 2001.

AL-SODANI, K. A. A. et al. Performance of corrosion inhibitors in cracked and uncracked silica fume cement concrete beams. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, 2018, p. 1–16.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). ACI 222R-01. **Protection of metals in concrete against corrosion**: reported by ACI Committee 222. 2001. p. 1-41.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (ACI). ACI 201.2R. **Guide to Durable Concrete**: reported by ACI Committee 201. 2008. p. 1-53.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4262-05. **Standard Test Method for pH of Chemically Cleaned or Etched Concrete Surfaces**, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C876. **Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete**, 2015.

ANDRADE, Jairo José de Oliveira. **Durabilidade das estruturas de concreto armado**: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco. 1997. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

ANDRADE, Jairo José de Oliveira. **Contribuição a previsão de vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras**: iniciação por cloretos. 2001. 256 f. Tese (Doutor em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

APPLETON, J.; COSTA, A.; FRANÇA, P. Efeitos estruturais da deterioração em estruturas de betão armado. **Encontro Nacional Betão Estrutural**, p. 1-8, 2004.

ARAÚJO, Fernanda Wanderley Correa de. **Estudo da repassivação da armadura em concreto carbonatados através da técnica de realcalinização química**. 2009. 237 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5736**: cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738**: concreto: procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 5739**: concreto: ensaios de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **NBR 6118**: projeto de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 7214**: areia normal para ensaio de cimento: especificação. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215**: cimento portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

\_\_\_\_\_. **NBR 12655**: concreto de cimento Portland: preparo, controle, recebimento e aceitação: procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 15575**: edifícios habitacionais de até cinco pavimentos: desempenho - parte 1: requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013.

BAVARIAN, Behzad; REINER, Lisa. Improving durability of reinforced concrete structures using migrating corrosion inhibitors. **Corrosion**, n.

04558, New Orleans, NACE, 2004a.

BAVARIAN, Behzad; REINER, Lisa. The Efficacy of using Migrating Corrosion Inhibitors (MCI 2020 & MCI 2020M) for Reinforced Concrete. **Materials Science**, 2004b.

BAYUAJI, R. et al. Corrosion damage assessment of a reinforced concrete canal structure of power plant after 20 years of exposure in a marine environment: A case study. **Engineering Failure Analysis**, v. 84, p. 287-299, 2018.

BERTOLINI, Luca et al. **Corrosion of steel in concrete**: prevention, diagnosis, repair. Weinheim: WILEY-VCH, 2004.

BOLINA, C. C. **Inibidores de corrosão**: avaliação do desempenho frente à corrosão de armaduras induzida por carbonatação e cloretos. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

BOLZONI, F. et al. Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures Part 1: Preventative technique. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 219-228, 2004.

BOLZONI, F. et al. Inibitori di corrosione per calcestruzzo armato: 15 anni di sperimentazione @PoliLaPP. **La Metallurgia Italiana**, Itália, n. 5, p. 53-60, 2015.

BORADE, A. N.; KONDRAIVENDHAN, B. Performance of Concrete Blended with Inhibitors and Slag Exposed to Chloride Environment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 371, 012004, 2018.

BROWN, Michael C. **Assessment of commercial corrosion inhibiting admixtures for reinforced concrete**. 1999. 163 f. Tese (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1999.

CABRAL, Antonio Eduardo Bezerra. **Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação da corrosão do aço induzida por cloretos**. 2000. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do

Sul, Porto Alegre, 2000.

CALLEJA, José; ANDRADE, M. C. Prevención de la corrosión de armaduras en el hormigón mediante aditivos inhibidores. **Materiales de Construcción**, Espanha, v. 23, n. 150-151, p. 175-190, abr./set. 1973.

CARMONA, Thomas Garcia. **Modelos de previsão da despassivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas à carbonatação**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

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

CASCUDO, Oswaldo; HELENE, Paulo Roberto do Lago. **Resistência à corrosão no concreto dos tipos de armaduras brasileiras para concreto armado**. São Paulo: EPUSP, 2001. 20 p. – (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/272), 2001.

CORDERO, Mariela; BENGOCHEA, Ángel. C. Aparicio; RAMONICH, Enric Vázquez. **Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a corrosión por cloruros**. 2005.

CORTÉS, José Omar Alvarado. **Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos como Inhibidores de corrosión em Medio Ácido**. 2006. 84 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidad Autónoma Del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, 2006.

COUTO, J. A. S.; CARMINATTI, R. L.; NUNES, R. R. A.; MOURA; R. C. A. O concreto como material de construção. **Cadernos de Graduação** – Ciências Exatas e Tecnológicas. Sergipe, v. 1, n. 17, p. 49-58, out. 2013.

DOMÍNGUEZ, Anilê Ossorio. **Análise comparativa de inibidores de corrosão na água de poro e no concreto armado para aço carbono CA-50**. 2016. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DUTRA, Aldo Cordeiro; NUNES, Laerce de Paula. **Proteção catódica:**

técnica de combate à corrosão. 4 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

FERREIRA, Fernanda Giannotti da Silva; HELENE, Paulo Roberto do Lago. Avaliação da reprodutibilidade do ensaio de carbonatação acelerada a partir de um programa interlaboratorial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 56, 2014. **Anais [...]**. out./2014.

FONTANA, Mars G. **Corrosion engineering**. 3.ed. New York, USA: McGraw-Hill Book Company, 1987.

FREIRE, Karla Regina Rattmann. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GALAN, I.; GLASSER, F. P.; BAZA, D.; ANDRADE, C. Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. **Cement and Concrete Research**, 74, p. 68–77, 2015.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LCT, 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LCT, 1996.

GIAMMUSSO, Salvador Eugênio. **Manual do concreto**. São Paulo: Pini, 1992.

GONZÁLEZ, J. A. et al. Some questions on the corrosion of steel in concrete - Part 1: when, how and how much steel corrodes. **Materials and Structures**, v. 29, p. 40-46, jan./fev. 1996.

HANSSON, C. M.; MAMMOLITI, L.; HOPE, B. B. Corrosion Inhibitors in Concrete—Part 1: the principles. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1775-1781, 1998.

HASELBACH, Liv. Potential for Carbon Dioxide Absorption in Concrete. **J. Environ. Eng.**, v. 135, n. 6, p. 465-472, 2009.

HELENE, Paulo R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986.

HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231p. Tese de Doutorado (Livre Docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HELENE, Paulo. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. 2. ed. São Paulo: PINI, 2000.

HOPE, B. B.; PAGE, J. A.; POLAND, J. S. The Determination of the Chloride Content of Concrete. **Cement and Concrete Research**, v.15, n. 5, Set. 1985, p. 863-870.

HUIJGEN, W. J. J.; COMANS, R. N. J. Carbonation of Steel Slag for CO<sub>2</sub> Sequestration: Leaching of Products and Reaction Mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 8, p. 2790–2796, 2006.

ISO 8044: Corrosion of metals and alloys — Vocabulary, 2020.

JAMIL, H. E.; SHIRI, A.; BOULIF, R.; BASTOS, C.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical behavior of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 49, p. 2753-2760. 2004.

KARUPPANASAMY, Jayachandran; PILLAI, Radhakrishna G. A short-term test method to determine the chloride threshold of steel–cementitious systems with corrosion inhibiting admixtures. **Materials and Structures**, v. 50, n. 205, p. 1-17, jul. 2017.

KRAUSS, R D.; NMAI, C. K. **Preliminary Corrosion Investigation of Prestressed Concrete Piles in a Marine Environment**. Techniques to Assess the Corrosion Activity of Steel Reinforced Concrete Structures, ASTM STP 1276, Neal S. Berke, Edward Escalante, Charles K. Nmai, and David Whiting, Eds., American Society for Testing and Materials, 1996.

LEEK, Darrel S. The passivity of steel in concrete. **Quarterly Journal of Engineering Geology**, v. 24, p. 55-66, 1991.

LIMA, Rosele Correia de; HELENE, Paulo Roberto do Lago; LIMA, Maryangela Geimba. **Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em Reparo de Estruturas de Concreto Armado**, São Paulo:

EPUSP, 2001.

LU, Song et al. Effects of Compound Rust Inhibitor on the Performance of Concrete with a Large Amount of Mineral Admixtures. **Revue des Composites et des Matériaux Avancés-Journal of Composite and Advanced Materials**. v. 30, n. 2, p. 109-114. Abril, 2020.

MACEDO, Ruza Gabriela Medeiros de Araújo. **Avaliação da carboximetilquitosana como inibidor de incrustação e corrosão em poços de petróleo**. 2016. 93 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MARINGOLO, Vagner. **Clínquer Co-Processado**: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. 174 f. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto**: microestrutura, propriedades e materiais. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.

MEDEIROS, M. H. F. et al. Potencial de corrosão: influência da umidade, relação água/cimento, teor de cloretos e cobrimento. **Revista IBRACON de estruturas e materiais**, v. 10, n. 4, p. 864-855, ago. 2017.

MEYER, Jessi. Organic Corrosion Inhibitors – New Build And Existing Structures Performance. **Brian Cherry International Concrete Symposium**, n.12, 2017.

MILOUD, Beddar. Permeability and Porosity as an Essential Factors in the Longterm Durability of Steel Fibres Reinforced Concrete. **International Conference on Durability of Building Materials and Components**, n. 11, Turquia, maio, 2008.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement & Concrete Composites**. v. 25, p. 491-502, maio/jul. 2003.

MORRIS, W.; VÁZQUEZ, M. A migrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 259-267, 2002.

MORRIS, W. et al. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. **Corrosion Science**, v. 44, p. 81-99, 2002.

NISHIMURA, Toshiyasu. Electrochemical Behavior of Steel in Concrete Under Wet and Dry Condition with NaCl Solution. **Journal of Materials Engineering and Performance**. fev. 2019.

NMAI, Charles K.; MC DONALD, David B. Long-term Effectiveness of Corrosion-inhibiting Admixtures and Implications on the Design of Durable Reinforced Concrete Structures. **International Symposium on High Performance Concrete Precast**. Prestressed Concrete Institute Federal Highway Administration Federation Internationale du Beton, 2000.

NÓBREGA, Ana Cecília Vieira da; SILVA, Djalma Ribeiro da. Estudo de inibidores de corrosão recomendados para concreto. In: **CONFERÊNCIA SOBRE TECNOLOGIA DE EQUIPAMENTOS**, 6., 2002, Salvador. Salvador: UFRN, 2002.

OLLIVIER, Jean-Pierre. Durability of Concrete. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**, São Paulo, 1998.

OMONIYI, T. E.; AKINYEMI, B. A. Permeability Coefficient and Porosity Characteristics of Bagasse Fiber Reinforced Concrete. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences**, v. 4, n. 1, p. 121-125, 2013.

PELLICCIONE, André da Silva et al. **Análise de falhas em equipamentos de processo: mecanismos de danos e casos práticos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

POUPARD, O. et al. Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment. **Cement and Concrete Research**, 36 (3), p. 504–520. 2006.

POURBAIX, Marcel. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. **Corrosion Science**, v. 14, p. 25-82, 1974.

POURBAIX, M. Significance of protection potential in pitting, intergranular corrosion and stress-corrosion cracking. **Journal of the Less Common Metals**, 28 (1), 51–65. 1972.

QIAN, Shiuyuan; CUSSON, Daniel. Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges. **Cement & Concrete Composite**, 26. p. 217-233, 2004.

RILEM DRAFT RECOMMENDATION. Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion. **Material and Structures**, 1994, v. 27, n. 171, p. 415-436.

RIBEIRO, Daniel Vêras. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. 2010. 222 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

ROMANO, P.; BRITO, P.S.D.; RODRIGUES, L. Monitoring of the degradation of concrete structures in environments containing chloride ions. **Construction & Building Materials**, v.47, 2013, p.827-832.

RYU, H.-S. et al. Evaluation of corrosion resistance properties of N, N'-Dimethyl ethanolamine corrosion inhibitor in saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution with different concentrations of chloride ions by electrochemical experiments. **Construction and Building Materials**, 114, p. 223–231, 2016.

SAHAL, Mohamed et al. Durability of Impressed Current Realkalization Treatment Applied on Reinforced Concrete Slabs after 5 Years. **International Conference on Durability of Building Materials and Components**. 12<sup>th</sup>-15<sup>th</sup>, abril de 2011.

SALUM, Paula de Lima. **Efeito da elevação de temperatura sobre a resistência à compressão de concretos massa com diferentes teores de cinza volante**. 2016. 166 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SILVA, Djalma Ribeiro Da. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte /Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2006.

SOEDA, Koichi; ICHIMURA, Takao. Present state of corrosion inhibitors in Japan. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 117-122, 2003.

SOUZA, Vicente Custódio Moreira de; RIPPER, Thomaz. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto**. São Paulo: Pini, 1998.

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

STEWART, Mark G.; SUO, Qinghui. Extent of spatially variable corrosion damage as an indicator of strength and time-dependent reliability of RC beams. **Engineering Structures**, v. 31, p. 198-102, 2009.

STOJANOVIĆ, G. et al. Determination of pH in Powdered Concrete Samples or in Suspension. **Applied Sciences**, 9 (16), 3257. 2019.

TISSIER, Yolaine. et al. Electrochemical chloride extraction to repair combined carbonated and chloride contaminated reinforced concrete. **Electrochimica Acta**. 317, p. 486-493. 2019.

TREVISOL, César Augusto Madeira. **Análise do efeito de inibidores de corrosão em compósito cimentício reforçado com aço empregando ensaios eletroquímicos**. 2014. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2014.

TUUTTI, Kyösti. **Corrosion of steel in concrete**. Stockholm: CBI forskning research, 1982.

UCHÔA, Silvia Beatriz Beger. **Inibição de corrosão em concreto**

**armado:** eficiência e comportamento do sistema tiouréia/molibdato de sódio. 2007. 219 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

VIEIRA, Fernanda Macedo Pereira. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa.** 2003. 223 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

VIEIRA, Daniel Venâncio et al. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 431-444, 2010.

WOMBACHER, F.; MAEDER, U.; MARAZZANI, B. Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors. *Cement and Concrete Composites*, 26 (3), p. 209–216, 2004.

YONEZAWA, T.; ASHWORTH, V.; PROCTER, R. P. M. Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete. **Corrosion Engineering**, v. 44, n. 7, p. 489-499, jul./1988.

YOU, Kipyoo; JEONG, Hyoseok; HYUNG, Wongil. Effects of Accelerated Carbonation on Physical Properties of Mortar. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**, v. 13, n. 1, p. 17-21, jan./2014.