

CÉSAR AUGUSTO MADEIRA TREVISOL

**ANÁLISE DO EFEITO DE INIBIDORES DE CORROSÃO EM
COMPÓSITO CIMENTÍCIO REFORÇADO COM AÇO
EMPREGANDO ENSAIOS ELETROQUÍMICOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Pelisser

Coorientador: Prof. Dr. Marcos
Marques da Silva Paula

**CRICIÚMA – SC
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

T814a Trevisol, César Augusto Madeira.

Análise do efeito de inibidores de corrosão em compósito cimentício reforçado com aço empregando ensaios eletroquímicos / César Augusto Madeira Trevisol ; orientador: Fernando Pelisser ; Coorientador: Marcos Marques da Silva Paula. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

125 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2014.

1. Corrosão de armaduras. 2. Concreto armado - Corrosão. 3. Concreto - Aditivos. 4. Corrosão e anticorrosivos. I. Título.

CDD. 22. ed. 624.1834

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla – CRB 14/1101

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNES

PARECER

Cesar Augusto Madeira Trevisol

Análise do efeito de inibidores de corrosão em compósito cimentício reforçado com aço empregando ensaios eletroquímicos.

Esta dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre 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, 09 de dezembro de 2014.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Bruno do Vale Silva
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Angela Gaio Graeff
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

AGRADECIMENTOS

- Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me ajudaram na elaboração desse trabalho, sem vocês não teria alcançado meus objetivos. Em especial, gostaria de agradecer às seguintes pessoas e empresas:
- Aos meus pais, Cesar Trevisol e Márcia Elisa Madeira Trevisol, primeiramente pela vida, pelo incentivo, apoio e confiança em mim depositados.
- Ao meu orientador Fernando Pelisser, ao Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula, Coorientador, e toda a equipe do laboratório LMCC da UNESC e do LDCM do SENAI, pela dedicação e empenho, mesmo com todas as dificuldades e imprevistos, para realização deste trabalho.
- A querida Secretária do PPGCEM, Vivian, por sua calma e paciência em me auxiliar nas dúvidas burocráticas do programa, bem como ao Coordenador do PPG, Prof. Dr. Luciano da Silva, pelo belo trabalho desempenhado na coordenação.
- Aos meus colegas de trabalho na CONSTRUFASE Construtora, em especial ao Engenheiro Eduardo Serafim, o qual não mediu esforços no ensino da vida profissional de Engenheiro Civil, disponibilizando o horário de trabalho, para que pudesse me dedicar aos estudos.
- A minha namorada, Ana Carolina Michels Przybycien, minha querida irmã, Mayara Madeira Trevisol, minha avó Maria das Dores de Oliveira Madeira, e ao Grupo de Escoteiros Tangará, por todo o apoio e compreensão, quando mais se fez necessário para a realização deste trabalho.

“Se tiver o hábito de fazer as coisas com alegria, raramente encontrará situações difíceis.”

**Robert Stephenson Smyth
Baden-Powell**

RESUMO

As maiores densidades demográficas no Brasil estão situadas no litoral onde, conseqüentemente, tem-se o maior número de edificações. Estas edificações estão sujeitas à corrosão pela migração de íons cloreto, que levam à deterioração das estruturas de concreto armado. Para oferecer maior segurança e durabilidade às estruturas estão disponíveis no mercado algumas formas de proteção, para os mais diversos tipos de ataques corrosivos. O estudo do desempenho de aditivos inibidores de corrosão para proteção de estruturas de concreto armado é de fundamental importância para garantir a durabilidade e a redução de gastos com manutenções e recuperações. Desta forma, este trabalho apresenta resultados de um estudo microestrutural (por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica (MO)) e eletroquímico (por medidas de potencial e de resistência à polarização linear (LPR)) em amostras de argamassa armada. Foram avaliados três tipos de aditivos – um comercial à base de sais de nitrito (DCI), tungstato de sódio (T) e molibdato de sódio (M) – nas idades de 60 (DCI), 75 e 90 dias (DCI, T, M) em duas concentrações de aditivos mais a composição de referência. As amostras foram moldadas no formato cilíndrico (50 x 100 mm²) e reforçadas com aço CA 50 (8 mm) no centro, sendo expostas a duas formas distintas de indução e aceleração da corrosão: com o uso do potenciostato e por meio de ciclos de imersão parcial em solução de 3,5% NaCl, com posterior secagem em estufa. Pela técnica de resistência à polarização linear foi possível avaliar a taxa de corrosão estimada para as amostras. A análise dos resultados mostrou que o molibdato de sódio apresentou um desempenho melhor que os demais. Pode-se constatar que a indução da corrosão ocorreu com sucesso. Desta forma, conclui-se que os aditivos contribuíram para a redução das taxas de corrosão, porém a idade e a cura tiveram uma influência significativa nas taxas de corrosão obtidas.

Palavras-chave: Corrosão de armaduras. Aditivo Inibidor de Corrosão. Potencial de corrosão. Resistência à Polarização Linear.

ABSTRACT

The higher population densities in Brazil are situated on the coast, where, therefore, are placed most of the buildings. These buildings are subject to corrosion by the migration of chloride ions, leading to deterioration of reinforced concrete structures. In order to provide greater safety and durability for building structures, protection for different kinds of corrosive attacks is available in the market. The study of the performance of corrosion inhibitor additives for protection of reinforced concrete structures is of fundamental importance to ensure durability and to reduce spending on maintenance and recovery. Therefore, this paper presents a microstructural (by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM)) and electrochemical (by potential and linear polarization resistance (LPR) measurements) study in mortar samples. Three types of additives – a commercial, based on nitrite salts (DCI), sodium tungstate (T) and sodium molybdate (M) – were evaluated between the ages of 60 (DCI), 75 and 90 (DCI, T, M) days on two additive concentrations plus the reference composition. Samples were molded in cylindrical form (50 x 100 mm²) and reinforced with CA 50 (8 mm) steel in the center, being exposed to two distinct forms of induction and acceleration of corrosion: using a potentiostat device and by partial dipping cycles in 3.5% NaCl solution, followed by drying in an oven. By the linear polarization resistance technique it was possible to evaluate the corrosion rate measured for the samples. The results showed that sodium molybdate showed better performance than the others. It can be seen that the induction of corrosion was successful. Thus, it is concluded that the additives contribute to the reduction of the corrosion rates, but the cure and age had a significant influence on the corrosion rates obtained.

Keywords: *Steel Reinforced Concrete. Inhibitor Additives. Polarization*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro/água a 25°C.....	28
Figura 2 - Estágio inicial da reação anódica.....	30
Figura 3 - Condições de equilíbrio metal – eletrólito.....	31
Figura 4 - Esquema ilustrativo do eletrodo normal de hidrogênio	32
Figura 5 – Gráfico da Lei de Sitter em anos.....	37
Figura 6 - Incidência de patologias em estruturas de concreto arquitetônico.....	37
Figura 7 – Modelo de vida útil para concretos, considerando a corrosão.....	38
Figura 8 – Causas da degradação do concreto.....	39
Figura 9 – Célula de Corrosão no Concreto.....	41
Figura 10 – Efeito da concentração de C ₃ A do cimento na corrosão do aço no concreto.....	45
Figura 11 - Penetração de cloretos em concreto com diferentes relações a/c.....	50
Figura 12 - Perfil do total de íons cloreto em relação à massa de cimento.....	50
Figura 13 - Sistema para leitura de potenciais de corrosão.....	59
Figura 14 - Eletrodo de cobre-sulfato de cobre.....	60
Figura 15 – Diferentes tipos de curvas de polarização.....	62
Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica, traçadas em escala logarítmica e linear, respectivamente.....	64
Figura 17 – Representação gráfica da lei de Tafel.....	65
Figura 18 – Curva de polarização e zona linear da curva.....	66
Figura 19 – Dispositivo básico para determinação das curvas de polarização em meio aquoso.....	68
Figura 20 – Detalhe montagem do corpo de prova.....	75
Figura 21 – Aspecto das barras após a pintura.....	76
Figura 22 - Detalhe fixação das barras e suporte de madeira.....	76
Figura 23 - Ciclos de Ensaios Acelerados de Corrosão.....	80
Figura 24 - CPV 4 (Equipamento de medidas de Potencial).....	81
Figura 25 – Célula Eletroquímica e representação esquemática...	82
Figura 26 – Potenciostato/galvanostato SP-200 da marca Bio Logic.....	83
Figura 27 – Resistência à compressão axial.....	87
Figura 28 – Resistência à compressão axial – Intervalos de confiança.....	88

Figura 29 – Resistência à compressão axial – Intervalos de confiança.....	88
Figura 30 – Medidas de Diferença de Potencial – REF-C, C20 e C30.....	90
Figura 31 – Medidas de Diferença de Potencial – REF-C, C20 e C30 – Intervalos de confiança.....	91
Figura 32 – Média das Medidas de Diferença de Potencial – REF-MT, T e M.....	92
Figura 33: Medidas de Diferença de Potencial – REF-MT, T e M – Intervalos de Confiança.....	93
Figura 34 – Comparativo das Médias das Medidas de Diferença de Potencial.....	94
Figura 35 - Curva de polarização – 60 dias de idade.....	95
Figura 36 - Curva de polarização – 90 dias de idade.....	96
Figura 37 – Média das taxas de corrosão – 60 e 90 dias.....	98
Figura 38 – Média das taxas de corrosão 60 e 90 dias – Intervalos de confiança.....	99
Figura 39 – Comparativo dos testes de polarização linear para as diferentes concentrações.....	100
Figura 40 – Variação das taxas de corrosão por idade.....	101
Figura 41 - Curva de polarização para o aditivo molibdato de sódio – Amostras A.....	102
Figura 42 - Curva de polarização para o aditivo molibdato de sódio – Amostras B.....	102
Figura 43 - Curva de polarização para o aditivo tungstato de sódio – Amostra A.....	103
Figura 44 – Curva de polarização para o aditivo tungstato de sódio – Amostra B.....	103
Figura 45 – Média das taxas de corrosão 75 dias – Intervalos de confiança.....	105
Figura 46 – MEV - Amostra REF-C A.....	106
Figura 47 – MEV – Amostra REF-C B.....	106
Figura 48 – Área da Análise Química – REF-C B.....	107
Figura 49 – MEV – Amostra C20 B.....	107
Figura 50 – Área da Análise Química – C20 B	108
Figura 51 – MEV – Amostra C30 A.....	109
Figura 52 – Área da Análise Química – C30 A.....	109
Figura 53 – MEV – Amostra REF-C B – Detalhe argamassa.....	110
Figura 54 – MO – Interface REF-MT A.....	110
Figura 55 – MO – Amostra REF-MT A.....	111
Figura 56 – MO – Interface Amostra REF-MT B.....	111

Figura 57 – MO – Interface M1 A.....	112
Figura 58 – MO – Interface M1 B.....	112
Figura 59 – MO – Interface M2 A.....	112
Figura 60 – MO – Interface M2 B.....	113
Figura 61 – MO – Amostra T1 A.....	113
Figura 62 – MO – Interface T1 B.....	113
Figura 63 – MO – Amostra T2 A.....	114
Figura 64 – MO – Interface T2 B.....	114
Figura 65 – MO – Interface T2 B.....	115
Figura 66 – MO – Interface T2 B.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Série galvânica de materiais metálicos na água do mar.....	33
Tabela 2 - Classes de agressividade ambiental.....	35
Tabela 3 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto.....	35
Tabela 4 - Correspondência entre agressividade ambiental e cobertura nominal para $\Delta c=10\text{mm}$	36
Tabela 5 - Valores críticos de cloretos em concretos.....	48
Tabela 6 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto.....	49
Tabela 7 - Potenciais de corrosão para o ferro e a probabilidade de ocorrência.....	60
Tabela 8 – Relação entre a densidade de corrente (i_{corr}) e o estado de corrosão.....	69
Tabela 9 – Relação entre a expectativa de corrosão e i_{corr} medida sem <i>guard rings</i>	69
Tabela 10 – Caracterização dos cimento CPV-ARI.....	72
Tabela 11 – Concentração dos aditivos inibidores.....	74
Tabela 12 - Denominação das amostras – Potencial de corrosão e Resistência à Compressão.....	77
Tabela 13 - Denominação das amostras – Potenciostato.....	78
Tabela 14 – Parâmetros empregados no ensaio de polarização linear.....	83
Tabela 15 - Índice de consistência – <i>flow-table</i> - das argamassas.....	85
Tabela 16 – Resultados do ensaio de resistência à compressão axial.....	86
Tabela 17 – Taxas de corrosão estimadas – 60 e 90 dias de idade.....	97
Tabela 18 – Taxas de corrosão estimadas para o aço ASTM A36.....	100
Tabela 19 – Taxas de corrosão estimadas – 75 dias de idade.....	104
Tabela 20 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra REF-C B.....	107
Tabela 21 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra C20 B.....	108
Tabela 22 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra C30 A.....	109

LISTA DE SIGLAS

A – Área

a/c – Relação água/cimento

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANOVA – Análise de Variância

ASTM – American Society for Testing and Materials

C - Coulomb

CAD – Concreto de Alto Desempenho

CE – Contra Eletrodo

CP-V-ARI – Cimento Portland tipo cinco de alta resistência Inicial

DCI – Aditivo Comercial – Grace do Brasil SA

ddp – Diferença de potencial

E – Tensão / Potencial

E_{corr} – Potencial Elétrico de Corrosão da Armadura

ER – Eletrodo de Referência

ET – Eletrodo de Trabalho

F – Constante de Faraday (96500 C)

HR – Umidade Relativa

i_{corr} – Densidade de Corrente de Corrosão

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IRdrop – Perda Resistiva (no concreto)

LDCM – Laboratório de Caracterização de Materiais

LMCC – Laboratório de Materiais de Construção Civil

LPR – Resistência a Polarização Linear

m – Metro

MEV- microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscópio Ótico

NBR - Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas

PDM – Projeto de Dissertação de Mestrado

PPGCEM – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

R_p – Resistência a Polarização

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial

t – Tempo

T_c – Taxa de corrosão com uso de inibidor

T_s – Taxa de corrosão sem uso de inibidor

V – Volts

η – Sobretenção (ou sobrepotencial)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	23
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 OBJETIVO GERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1 CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO.....	27
3.2 MECANISMO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO.....	29
3.3 POTENCIAL DE ELETRODO.....	30
3.4 CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO.....	34
3.5 VIDA ÚTIL E DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO.....	34
3.6 PROCESSO DE CORROSÃO DAS ARMADURAS NO CONCRETO.....	40
3.7 CORROSÃO POR ATAQUE DE ÍONS CLORETOS.....	42
3.7.1 Principais fatores que influenciam na penetração de cloretos.....	43
3.7.1.1 Relação Água/ Cimento.....	44
3.7.1.2 Tipos de Cimento e Adições.....	44
3.7.1.3 Adensamento e Cura.....	46
3.7.1.4 Temperatura.....	46
3.7.1.5 Fissuras no Concreto de Cobrimento da Armadura.....	47
3.7.1.6 Teores Limites de Cloretos.....	47
3.7.2 Fatores Acelerantes do Processo de Corrosão por Ataque de Cloretos.....	51
3.7.2.1 Teor de Umidade do Concreto.....	51
3.7.2.2 Porção de Cloretos.....	52
3.7.2.3 Temperatura.....	53
3.7.2.4 Macropilhas de Corrosão.....	53
3.8 INIBIDORES DE CORROSÃO.....	54
3.8.1 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão.....	55
3.8.2 Classificação dos inibidores de corrosão.....	56
3.9 ENSAIOS PARA AVALIAR A CORROSÃO.....	57
3.9.1 Técnicas Eletroquímicas para Avaliar e Monitorar a Corrosão.....	58
3.9.1.1 Potenciais de Corrosão.....	58
3.9.1.2 Polarização.....	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	71

4.1.1 Cimento	71
4.1.2 Agregado Miúdo	72
4.1.3 Aditivos Inibidores de Corrosão	73
4.1.3.1 Sais de Nitrito – (DCI).....	73
4.1.3.2 Molibdato de Sódio – (M).....	73
4.1.3.3 Tungstado de Sódio Dihidrato – (T).....	73
4.1.3.4 Concentração dos aditivos.....	74
4.2 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS	74
4.2.1 Preparação das Barras	74
4.2.2 Montagem dos corpos de prova	76
4.2.3 Produção das Argamassas	77
4.2.4 Índice de Consistência	78
4.2.5 Resistência à Compressão	78
4.2.6 Indução e Aceleração da Corrosão	79
4.2.7 Avaliação da resistência à corrosão	80
4.2.7.1 Voltímetro de alta impedância.....	81
4.2.7.2 Potenciostato.....	81
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
4.2.9 Microscópio Ótico (MO)	84
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1 CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS.....	85
5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL.....	86
5.3 MEDIDAS DE DIFERENÇA DE POTENCIAL.....	89
5.4 RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR (LPR).....	94
5.4.1 Resultados amostras com idade de 60 e 90 dias.....	94
5.4.2 Resultados amostras com idade de 75 dias.....	101
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	105
5.6 MICROSCOPIA ÓTICA (MO).....	110
6 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil no Brasil é uma das responsáveis pela aceleração do crescimento do país, incentivada pelos programas do governo federal, para habitação e infraestrutura. Indispensáveis a esse crescimento, as estruturas em concreto têm sido amplamente aplicadas, e na mesma velocidade ocorrem as manifestações patológicas, relacionadas à corrosão de armaduras, decorrentes da má execução, uso inadequado de materiais, projeto inadequado, que contribuem para a deterioração precoce do sistema.

A corrosão de armadura, através do ingresso de íons cloreto é uma das formas mais comuns de ataque, que leva à redução da vida útil das estruturas. As recuperações dos danos relacionados às estruturas situadas em ambientes marinhos, ou em atmosfera altamente agressiva, geram custos elevados. Neste sentido, quando o assunto é durabilidade, o mesmo tem atenção por parte dos pesquisadores, que motivados pela frequente ocorrência de casos patológicos e custos elevados associados para estes reparos, avançam cada vez mais no desenvolvimento de novas técnicas para proteção.

O estado de Santa Catarina possui uma extensa região litorânea, onde estão situadas as maiores concentrações demográficas, e, conseqüentemente, de edificações, que com frequência apresentam manifestações patológicas, devido à corrosão do aço imerso no concreto, ocasionadas muitas vezes, pela falta de manutenção e de um sistema de proteção para a estrutura.

Por outro lado, poucos estudos no Brasil, verificam a eficiência de aditivos inibidores de corrosão por meio de ensaios eletroquímicos, capazes de determinar a velocidade da corrosão instantânea, permitindo estimar a perda de massa de aço da armadura.

A esta carência, o presente trabalho se insere propondo uma avaliação da adição de inibidores de corrosão, comercial e não comerciais, em elementos de concreto armado por meio de ensaios eletroquímicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de aditivos inibidores de corrosão da armadura em concreto armado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência de diferentes tipos de aditivos inibidores de corrosão em argamassa com composição e classe de resistência utilizada em concreto;
- Analisar e empregar técnicas qualitativas, como as medidas de potencial de corrosão com auxílio do voltímetro de alta impedância, e, quantitativas, como as medidas da resistência à polarização linear (LPR) utilizando um potenciostato, para avaliar o efeito dos aditivos inibidores na durabilidade de compósitos cimentícios armados;
- Contribuir para o projeto e desenvolvimento de concretos mais eficientes e duráveis em ambientes agressivos;
- Fornecer subsídios científicos para complementação e melhoria das normas de desempenho de edificações – parte referente à durabilidade do sistema estrutural.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETO

Segundo Gentil (2003) pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Como agente de reações química ou eletroquímica pode-se citar a ação degradante de cloretos e sulfatos presentes em ambientes marinho e ainda a concentração elevada de gás carbônico em grandes centros urbanos expondo antecipadamente, pela despассивação do aço imerso no concreto, o material aos agentes agressivos do ambiente.

Helene (1992, p.21) coloca que “[...] as construções devem ser utilizadas durante períodos longos - em geral mais de cinquenta anos para edificações e mais de duzentos para barragens e obras de arte”.

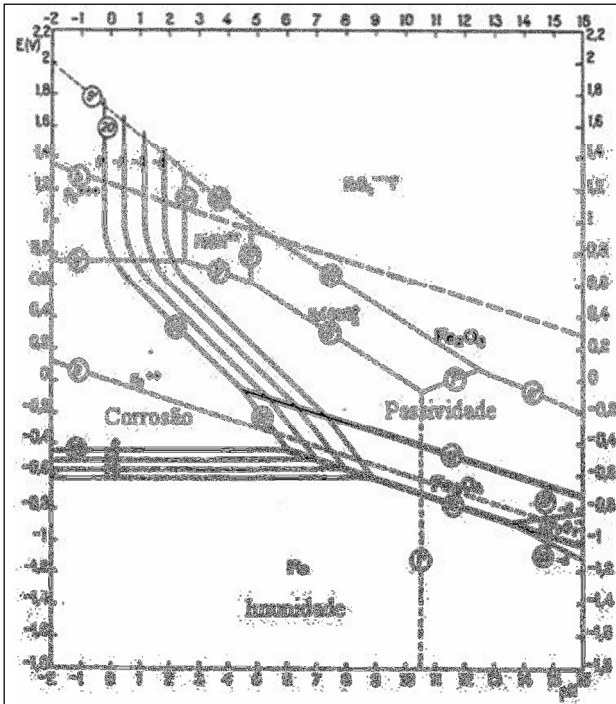
O desenvolvimento tecnológico dos materiais e das técnicas construtivas vem contribuindo para que as estruturas de concreto armado sejam mais esbeltas, ou seja, os projetos arquitetônicos, cada vez mais arrojados, requerem menores seções, e maiores cargas são solicitadas aos elementos estruturais para atender as necessidades do mercado.

Cascudo (1994) descreve que a armadura no interior do concreto encontra-se em meio altamente alcalino (pH em torno de 12,5), e esta provém de fase líquida constituinte dos poros do concreto, a qual, nas primeiras idades, basicamente é uma solução saturada de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 (portlandita), sendo esta, oriunda das reações de hidratação do cimento. Em idades avançadas o concreto continua, via de regra, propiciando um meio alcalino, neste caso, é uma solução composta principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) originários dos álcalis do cimento.

Pourbaix (1963, apud DUTRA E NUNES, 1999) demonstrou, conforme o diagrama potencial versus pH do sistema ferro-água a 25°C (Figura 1), que para a ordem de grandeza do pH no concreto (aproximadamente 12,5) e para uma faixa usual de potencial de corrosão, também no concreto, da ordem de +0,1 V a -0,4 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, presentes usualmente em estruturas de concreto armado, as reações verificadas no ferro são de passivação.

Este tipo de diagrama indica as condições de potencial e pH em que um processo particular de reação corrosiva é termodinamicamente favorável.

Figura 1 - Diagrama de Pourbaix para o sistema ferro/água a 25°C



Fonte: Gentil (2003).

De acordo com Souza e Ripper (1998) no caso das barras de aço imersas no meio concreto, a deterioração é caracterizada pela destruição da película passivante existente ao redor de toda a superfície exterior das barras.

O concreto armado, além de apresentar características mecânicas muito amplas, tem demonstrado possuir uma durabilidade adequada para a maioria dos usos a que se destina, quando devidamente projetado e executado. Esta durabilidade das estruturas é o resultado da dupla natureza que o concreto exerce sobre a proteção do aço do ponto de vista eletroquímico contra a corrosão: por um lado a camada de concreto de cobertura é uma barreira física, e por outro, a elevada alcalinidade do concreto desenvolve sobre o aço uma camada passiva que o mantém inalterado por tempo indefinido (ANDRADE, 1992).

A partir deste encaminhamento, espera-se que a armadura adequadamente protegida com uma camada suficientemente espessa de concreto de baixa permeabilidade não sofra o processo de corrosão. No entanto, na prática, é visto que nas estruturas construídas não são tomados os devidos cuidados para evitar a degradação.

3.2 MECANISMO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO

Dutra e Nunes (1999) ressaltam que a natureza eletroquímica dos processos de corrosão em meio aquoso foi notada ainda nos primórdios do século XIX, quando em 1825, Walcker observou a pilha de temperatura diferencial; Davy distinguiu a pilha de tensão diferencial em 1826, Becquerel verificou a pilha de concentração diferencial em 1827; Marianini, em 1830, identificou a pilha de aeração diferencial.

Dutra e Nunes (1999) destacam que a característica fundamental do mecanismo eletroquímico só pode ser verificada em presença de um eletrólito. A reação de corrosão é composta de duas reações parciais: Uma reação anódica e uma reação catódica, que se processam em pontos distintos. A reação anódica é uma reação de oxidação, na qual são liberados elétrons, os quais se deslocam para outros pontos do metal, onde ocorre a reação catódica, que é uma reação de redução. A reação anódica tem como consequência a dissolução do metal, portanto, corrosão, ao passo que a reação catódica conduz à redução de espécies presentes no meio, sem a participação do metal sobre o qual ela tem lugar.

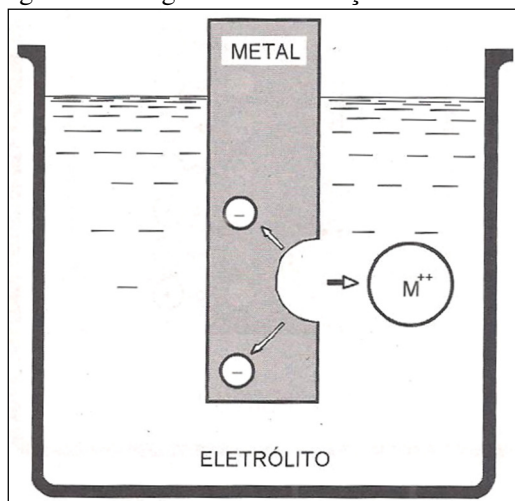
O mecanismo se traduz no funcionamento de uma pilha de corrosão, que requer quatro elementos imprescindíveis, a saber: Uma área onde se passa a reação anódica, por isso mesmo denominada de área anódica; Uma área distinta daquela, onde se passa a reação catódica, por isso mesmo denominada de área catódica; Uma ligação metálica que une ambas as áreas, e por onde fluem os elétrons resultantes da reação anódica; Um eletrólito em contato simultâneo com as mesmas áreas por onde fluem os íons resultantes de ambas as reações. (DUTRA; NUNES, 1999, p. 6).

Portanto, para que a corrosão aconteça é imprescindível que se tenha uma região anódica e catódica, o eletrólito como condutor e o circuito metálico, o qual estabelecerá a ligação entre o ânodo e o cátodo.

3.3 POTENCIAL DE ELETRODO

O funcionamento das pilhas eletroquímicas, ou pilhas de corrosão, envolve uma grandeza importante, que se denomina “potencial de eletrodo” ou, simplesmente, “potencial”, como se costuma dizer na prática. Seu aparecimento baseia-se num princípio geral segundo o qual, sempre que se tem um metal em contato com um eletrólito, desenvolve-se entre o metal e o eletrólito uma diferença de potencial elétrico que pode ser positiva, negativa ou nula, dependendo do metal, das espécies presentes no eletrólito, além de outras variáveis. Este fenômeno ocorre porque há uma tendência natural na maioria dos metais de entrar em solução num eletrólito, como acontece com os metais ativos em relação aos meios aquosos. Para que isto aconteça, é necessário que ele, passe para a forma iônica, o que ocorre segundo a reação anódica, conforme apresentado na figura 2.

Figura 2 - Estágio inicial da reação anódica



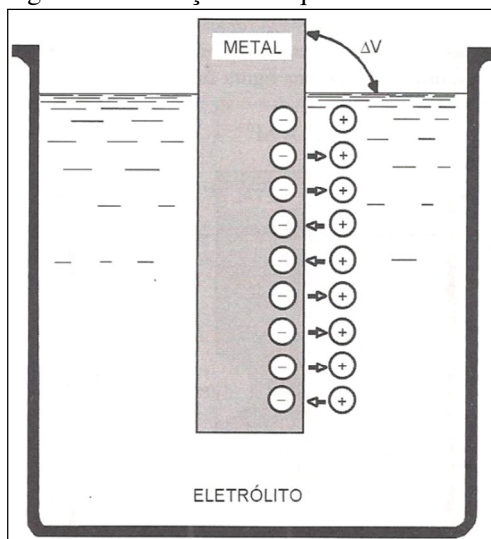
Fonte: Dutra e Nunes (1999)

Conforme a figura 2, a reação prossegue no sentido indicado, até ocorrer à saturação do eletrólito, com íons do metal, nas imediações da interface metal/meio, quando, então, a entrada de um íon a mais na solução, provoca a redução de outro íon, que se deposita no próprio metal mantendo o equilíbrio das cargas. Deste modo, a reação se torna reversível, podendo ser apresentada pela equação 1:



Assim, a diferença de potencial mencionada é explicada pela presença de cargas elétricas de um sinal, no eletrólito, e cargas de sinal oposto, no metal, conforme ilustrado na figura 3. O valor desta diferença, ou seja, do potencial, depende de muitos fatores, alguns ligados ao metal e outros, relacionados com o eletrólito, tais como sua natureza, concentração, temperatura, grau de aeração e de saturação.

Figura 3 - Condições de equilíbrio metal – eletrólito



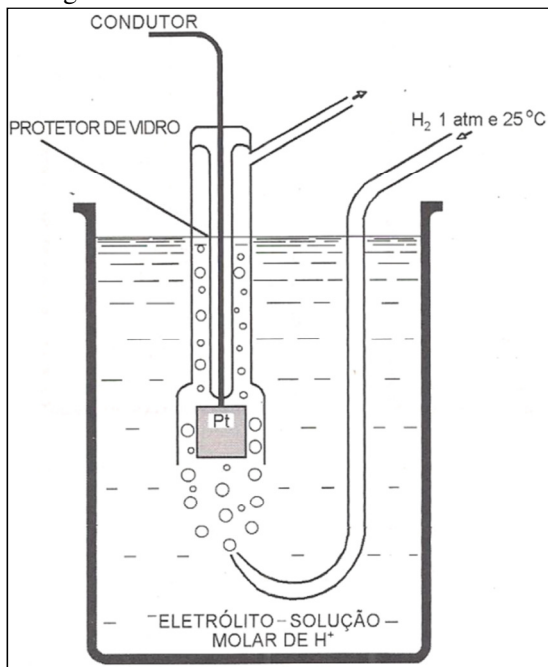
Fonte: Dutra e Nunes (1999)

Entretanto, uma vez fixadas as variáveis ligadas ao eletrólito, o potencial passa a ser função do metal, sendo o seu valor uma propriedade de cada um. Ao conjunto constituído por um metal em contato com um eletrólito, denomina-se pilha, meia célula, semi célula ou, simplesmente, eletrodo.

Cascudo (1997) salienta que qualquer diferença de potencial entre o metal e uma determinada solução, através da dupla camada elétrica, corresponde ao potencial de eletrodo.

A medição direta do potencial é materialmente impraticável e para resolver o problema, foi desenvolvido um eletrodo de referência, conhecido como eletrodo normal de hidrogênio, conforme ilustrado na figura 4.

Figura 4 - Esquema ilustrativo do eletrodo normal de hidrogênio



Fonte: Dutra e Nunes (1999).

Na utilização dos materiais, dificilmente ocorrem às condições padrão, tendo-se os mais variados íons nos mais diversos meios. Na prática, usa-se uma série galvânica específica para cada meio considerado, sendo a mais difundida, a relativa à água do mar.

Esta série é composta de materiais metálicos, isto é, metais e suas ligas, de emprego mais amplo na indústria. Os materiais são ordenados em função do seu comportamento relativo, no meio em causa.

Cascudo (1994) lembra que é possível classificar os potenciais padrões dos metais de maior a menor atividade, ou mesmo, pela ordem de menos, a mais nobre (série eletroquímica), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Série galvânica de materiais metálicos na água do mar

Nº	MATERIAL METÁLICO
EXTREMIDADE ANÓDICA (MENOS NOBRE)	
1	Magnésio e suas ligas
2	Zinco
3	Alumínio comercialmente puro (1100)
4	Cádmio
5	Liga de alumínio (4,5 Cu, 1,6 Mg, 0,6 Mn)
6	Aço Carbono
7	Ferro Fundido
8	Aço Inoxidável (13 Cr ativo)
[...]	[...]
25	Aço Inoxidável ao cromo (11-13 Cr passivo)
26	Aço Inoxidável AISI-304 (passivo)
27	Aço Inoxidável AISI-316 (passivo)
28	Prata
29	Titânio
30	Grafite
31	Ouro
32	Platina
EXTREMIDADE CATÓDICA (MAIS NOBRE)	

Fonte: Dutra e Nunes (1999).

Em geral, as séries galvânicas não incluem o potencial de cada material, porque este varia em função de diversos fatores. Desse modo, do ponto de vista qualitativo, o comportamento relativo dos materiais já atende à finalidade da série. Isto significa que, quando se tiver dois materiais ligados eletricamente entre si, e postos em contato simultâneo com a água do mar, o material que, na série, estiver acima do outro, se comportará como ânodo e sofrerá a corrosão. Além disso, quanto maior à distância, na série, entre os materiais considerados mais intenso, será a corrosão do material anódico. Por exemplo, ligando-se o magnésio (nº 1 da série) com o aço carbono (nº 6), tem-se corrosão com certa intensidade no magnésio. Se o magnésio for ligado com a prata (nº 28), o ataque será mais intenso.

Há, entretanto, vários outros fatores intervenientes que afetam a velocidade de corrosão, relacionados com as estruturas de concreto armado e que serão abordados mais adiante.

3.4 CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO

A classificação da corrosão mais usual utilizada para estruturas de concreto armado é a corrosão úmida e corrosão seca, tendo em vista que a armadura não está diretamente exposta ao ambiente agressivo.

A primeira também conhecida por corrosão seca, ou simplesmente oxidação se dá por uma reação gás metal com formação de uma película de óxido. É um processo lento e não provoca deterioração substancial das superfícies metálicas, exceto quando se trata de gases extremamente agressivos. A corrosão eletroquímica ou aquosa é a que efetivamente traz problemas às obras civis. Por se tratar de um ataque de natureza eletroquímica, que ocorre em meio aquoso, e que tem como resultado a formação de uma pilha ou célula de corrosão, com eletrólito e diferença de potencial entre trechos da superfície do aço, sendo que o eletrólito forma-se a partir da presença de umidade no concreto. (CASCUDO, 1997, p. 17)

3.5 VIDA ÚTIL E DURABILIDADE DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO

A disseminação e popularização do concreto, como material de construção, são incomparáveis aos demais materiais. As matérias primas constituintes são encontrados em praticamente todas as partes do mundo, além de seu processo de produção ser um método relativamente simples e de baixo custo, que possibilita uma grande variabilidade de formas, aspectos estéticos e em geral uma boa durabilidade e resistência.

No entanto, quando se deseja que o concreto resista à tração, é necessário incorporar uma armadura de aço, dando origem ao material compósito denominado concreto armado. Ao inserir o aço no concreto, têm-se todas as condições necessárias à formação de uma pilha eletroquímica: ânodo, cátodo, eletrólito e circuito elétrico, fazendo com que os processos corrosivos ocorram, caso a armadura não seja adequadamente protegida.

Helene (2007) destaca que a durabilidade do concreto proveniente do cimento Portland, pode ser definida como a capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração que esteja sujeito. Sendo assim, o

concreto deve ser durável e conservar a sua estabilidade dimensional, qualidade e capacidade de utilização quando exposto ao meio ambiente para o qual foi projetado.

Já as recomendações da norma NBR-6118 (2014), a qual define os critérios gerais que regem o projeto das estruturas de concreto armado, estabelecem que as mesmas devam ser projetadas e construídas de modo que sob as condições ambientais previstas na época do projeto e quando utilizadas conforme preconizado em projeto conservem sua segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o período correspondente à sua vida útil. Para tanto, alguns requisitos estabelecidos pela norma como classe de agressividade do ambiente, relação água/cimento máxima ou resistência à compressão mínima e cobrimento nominal mínimo, devem ser observados a fim de garantir as estruturas qualidade, durabilidade e vida útil para qual a mesma foi projetada, conforme se apresenta nas tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2 - Classes de agressividade ambiental

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

Fonte: NBR 6118 (2014).

Tabela 3 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto

Concreto	Tipo	Classe de agressividade			
		I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	CP	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe de concreto (NBR 8953)	CA	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	CP	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$

Fonte: NBR 6118 (2014).

Tabela 4 - Correspondência entre agressividade ambiental e cobertura nominal para $\Delta c = 10 \text{ mm}$

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV
		Cobertura nominal (mm)			
Concreto armado	Laje	20	25	35	45
	Viga/ Pilar	25	30	40	50
Concreto protendido	Todos	30	35	45	55

Fonte: NBR 6118 (2014).

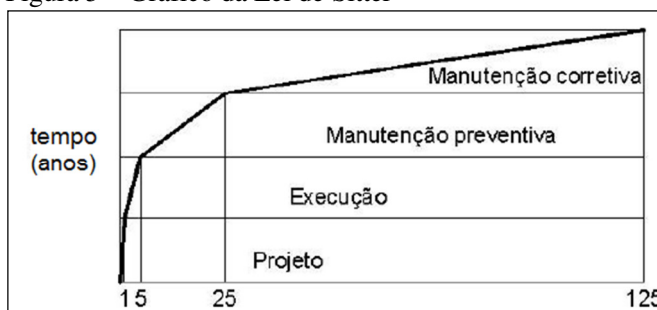
Helene (2007) define vida útil como o período para o qual a estrutura foi projetada, ou seja, o espaço no tempo onde a estrutura irá manter-se atendendo as exigências de projeto, que serão garantidas pela durabilidade e interação dos materiais envolvidos, desde que os devidos cuidados quanto à manutenção, sejam observados.

Selinger (1992, apud OLIVEIRA, 2005) registra que a interação das estruturas de concreto com o meio ambiente se dá em função de suas características físicas: absorção, porosidade, permeabilidade; e químicas, que dependem principalmente da composição do cimento e adições. Estas características permitirão uma maior ou menor capacidade de interação com os agentes agressivos presentes no meio ambiente.

Portanto, a vida útil e durabilidade das estruturas de concreto armado estão ligadas diretamente com a concepção da estrutura, onde se devem adotar as medidas necessárias para evitar a deterioração precoce da mesma.

Segundo Sitter (1984 apud HELENE, 1992), formulador de uma lei de custos amplamente citada em bibliografias da área, adiar uma intervenção na estrutura, significa aumentar os custos diretos em progressão geométrica de razão cinco. A demonstração expressiva dos estudos de Sitter é apresentada no “gráfico da lei de Sitter”, como pode ser observado na figura 5.

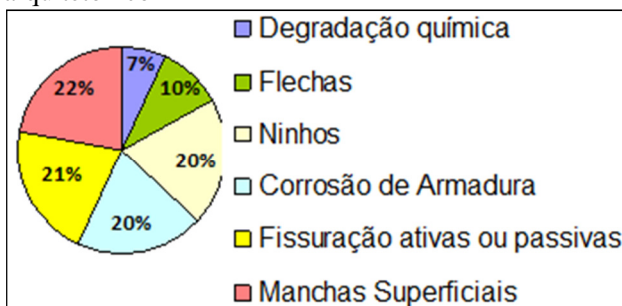
Figura 5 – Gráfico da Lei de Sitter



Fonte: Helene (2002).

Diversos pesquisadores em seus estudos desenvolveram métodos de avaliar a vida útil de uma estrutura (SILVA et al., 2006; GUIMARÃES; HELENE, 2000), estes estudos foram baseados na interação da estrutura com o meio ambiente e seus principais agentes de deterioração. A figura 6 representa a distribuição por ocorrência dos principais agentes de deterioração em estruturas de concreto aparente, sendo que 20% das ocorrências advêm da corrosão de armaduras.

Figura 6 - Incidência de patologias em estruturas de concreto arquitetônico

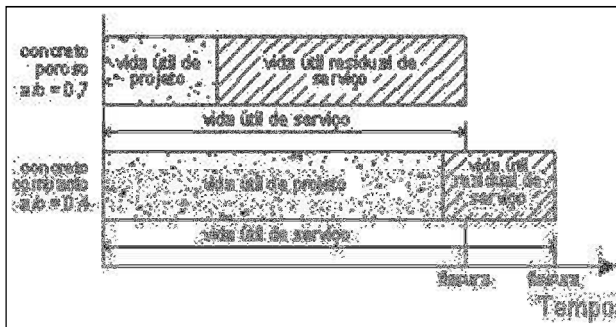


Fonte: Helene e Figueiredo (2005).

Para um melhor entendimento da definição de vida útil de projeto das estruturas, Helene (1993 apud CASCUDO,1994) apresentou os resultados de estudos sobre a durabilidade de concretos mais compactos, que dificultam a entrada de agentes agressivos, conforme o modelo qualitativo de vida útil observado na figura 7. Este modelo se destina a delinear o comportamento do concreto sujeito à corrosão, tendo-se como parâmetro de avaliação da vida útil a fissuração do concreto em função

do seu grau de compactação e porosidade definido através de alterações em sua relação água/cimento.

Figura 7 – Modelo de vida útil para concretos, considerando a corrosão.



Fonte: Cascudo (1994).

Onde:

Vida útil de projeto corresponde à demanda de tempo que vai desde o início da construção até a despassivação da armadura, dada em geral pela chegada dos cloretos ou da frente de carbonatação à armadura;

Vida útil de serviço ou de utilização corresponde à demanda de tempo que vai desde o início da construção até que se alcance um determinado estado de fissuração do concreto e/ou se estabeleçam manchas em sua superfície, ou mesmo haja o destacamento do concreto de cobrimento;

Vida útil residual de serviço ou de utilização corresponde à subtração da vida útil de serviço pela vida útil de projeto, ou seja, é o tempo residual que vai desde a despassivação do aço até o esgotamento da vida útil de serviço.

Uma estrutura deve cumprir com os requisitos mínimos de segurança, funcionalidade e aspecto estético que lhe sejam exigidos em função das ações e influências ambientais que se estimem e venham a atuar sobre a mesma durante sua vida útil (ANDRADE, 1992).

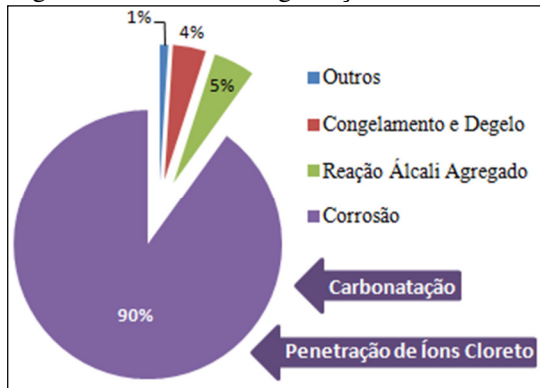
Os efeitos resultantes da atuação dos agentes intrínsecos e extrínsecos da deterioração das estruturas de concreto se fazem sentir, inicialmente, nos pontos de maior fragilidade das estruturas. Na maioria dos casos, as suas causas são evidentes e poderiam ter sido facilmente evitadas pela escolha cuidadosa dos materiais e dos métodos de

execução, pela elaboração de um projeto convenientemente detalhado ou pela concretização de um programa adequado de manutenção (SOUZA; RIPPER, 1998).

De acordo com Cascudo (1994) quando uma estrutura é afetada por corrosão de armaduras, especialmente se o processo encontra-se em estágios avançados, uma análise prévia pode revelar um comprometimento da estabilidade estrutural e de quanto uma estrutura tem reduzida sua vida útil em função da corrosão.

Conforme o gráfico da figura 8, apresentado na palestra proferida pela professora Karen L. Scrivener (2014) são apontadas as principais causas para degradação do concreto. A corrosão do aço possui a maior representatividade, como fator que leva a diminuição da vida útil das estruturas. Estudos complementares buscando soluções para garantir uma maior durabilidade são convenientes, atendendo a todas as exigências de projeto. A partir da verificação dos elevados números de incidências de manifestações patológicas que as estruturas vêm apresentando, até mesmo em idades iniciais, é questionável se as práticas construtivas atuais atendem as exigências mínimas das normas.

Figura 8 – Causas da degradação do concreto



Fonte: Scrivener (2014)

Segundo Helene (1992) frente a essa situação observa-se, em geral, um descaso inconsequente que leva a simples reparos superficiais ou, inversamente, a demolições ou reforços injustificados. Logo, as duas situações: reforçar superficialmente ou demolir sem realizar as devidas análises, são desaconselháveis uma vez que há, hoje em dia, uma elevada gama de técnicas e produtos desenvolvidos especificamente para solucionar esses problemas.

Conciliar a recuperação, com um sistema de proteção contra a corrosão, é uma das alternativas mais aconselháveis, uma vez que materiais que atuam como ânodos de sacrifício são de fácil aplicação, e facilmente encontrados no mercado nacional.

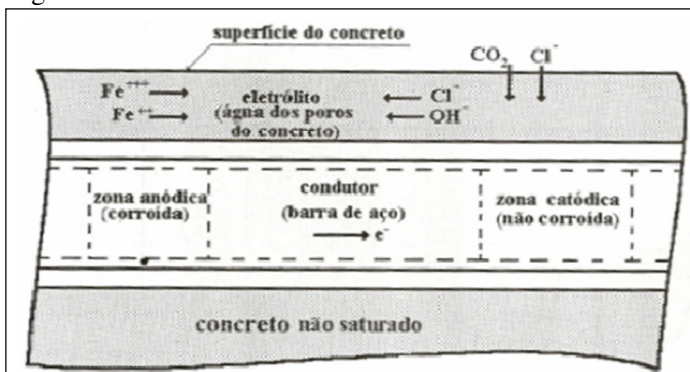
3.6 PROCESSO DE CORROSÃO DAS ARMADURAS NO CONCRETO

De acordo com Helene (1986 apud GUIMARÃES; HELENE, 2001) para que a corrosão no interior das estruturas de concreto se desenvolva são necessárias as seguintes condições: deve existir um eletrólito, uma diferença de potencial (ddp) e oxigênio dissolvido na água presente nos poros do concreto para regular todas as reações de corrosão. Agentes agressivos presentes no eletrólito podem acelerar a corrosão como, por exemplo, os íons sulfetos, os íons cloretos, o dióxido de carbono e outros, podem ser considerados a quarta condição, por exercer forte influência no início e na velocidade do processo corrosivo, porque acentuam a diferença de potencial (ddp) e porque facilitam a dissolução da camada de passivação.

Segundo Gemelli (2001) a corrosão é uma reação de interface irreversível em que ocorrem reações de oxidação e de redução entre o metal e um agente oxidante. A reação global da corrosão é composta de duas reações parciais: a reação parcial de oxidação, ou reação parcial anódica e a reação parcial de redução, ou reação parcial catódica.

Souza e Ripper (1998) colocam que devido à diferença de potencial instalada na célula de corrosão no meio concreto armado, cria-se um efeito de pilha, onde a corrosão é impulsionada pela geração de uma corrente elétrica dirigida do ânodo para o cátodo, através da água, e do cátodo para o ânodo, por meio da diferença de potencial, conforme pode ser visto na figura 9. No concreto armado, as regiões de menor concentração de O_2 são as zonas anódicas. Andrade (1992) complementa, relatando que, se o circuito se interrompe em alguns de seus pontos, a pilha não pode funcionar e a corrosão se detém.

Figura 9 – Célula de Corrosão no Concreto

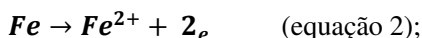


Fonte: Souza e Ripper (1998).

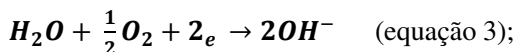
As micropilhas, conforme Cascudo (1994), são pilhas nas quais as áreas anódicas e catódicas possuem distâncias microscópicas. A ação das micropilhas caracteriza um aspecto generalizado de corrosão, e pode se dar tanto devido aos cloretos (em níveis elevados) quanto à queda do pH (devido a reação de carbonatação).

Cascudo (1994) enfatiza que as reações que se desenvolvem nas regiões anódicas e catódicas durante o processo corrosivo estão expostas em forma de simplificações nas equações 2, 3 e 4 abaixo.

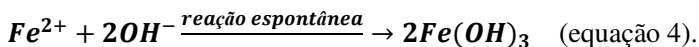
Zona anódica (corroída); reações de dissolução do ferro (oxidação):



Zona catódica (não corroída); reações de redução do oxigênio:



Reação global da corrosão no concreto; (produto expansivo):



Portanto, no concreto armado, o aço é o metal que sofre a oxidação devido ao ataque imposto pelo agente oxidante da reação (o eletrólito presente nos poros do concreto). Ocorrendo a formação das chamadas pilhas eletroquímicas de corrosão, já discutidas anteriormente.

3.7 CORROSÃO POR ATAQUE DE ÍONS CLORETOS

Alguns sais são bastante agressivos, podendo a sua ação ocorrer na pasta de cimento ou na armadura, pois, estando dissolvidos no eletrólito, possibilitam a formação de pilhas que facilitam e aceleram a corrosão do aço das armaduras (GENTIL, 2003). Dentre estes sais podem-se destacar os cloretos dissolvidos, sendo estes os principais causadores de danos em estruturas de concreto armado.

Cascudo (1994) lembra que nenhum outro contaminante está tão extensivamente documentado na literatura como causador de corrosão dos metais no concreto como os cloretos.

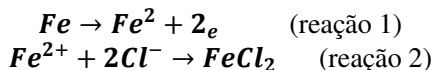
Jones (1992) registra que estes íons podem ser introduzidos intencionalmente no concreto, como agente acelerador de pega e endurecimento, e podem vir através de agregados e água de amassamento contaminados (nestes casos diz-se que eles são incorporados à massa de concreto). Podem ainda penetrar por sais anticongelantes (empregados nos invernos rigorosos de países frios), salmouras industriais e maresia ou névoa de ambiente marinho, situação esta, bastante comum em nosso país (nestes casos diz-se que a contaminação se deu por impregnação da superfície de concreto pelos agentes agressivos externos).

Estes íons têm a propriedade de destruir, geralmente de forma pontual, a capa passivante devido a diferenças de concentração dos íons na estrutura, o que provoca uma corrosão conhecida como puntiforme. Estas crateras, denominadas “pites”, são o ânodo da pilha de corrosão; dado a este fato, progridem em profundidade, podendo chegar à ruptura pontual das barras (ANDRADE, 1992).

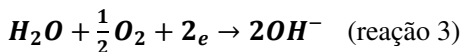
Para Gemelli (2001) o aumento da velocidade de dissolução do ferro (oxidação) está relacionado com o aumento da condutividade elétrica com a salinidade da solução e a diminuição da taxa de dissolução está relacionada com a diminuição da concentração de saturação de oxigênio com a salinidade. Portanto, os sais dissolvidos podem atuar acelerando (ação despolarizante – aumento de condutividade) ou retardando (ação polarizante – diminuição da solubilidade de oxigênio) a velocidade de corrosão, uma vez que, para ocorrer a corrosão por ataque de íons cloretos, faz-se necessário que duas condições sejam atendidas: disponibilidade de oxigênio nas reações e de um eletrólito contendo íons cloreto em uma concentração ideal.

Gentil (2003) destaca que a ação corrosiva do cloreto pode ser visualizada nas reações 1, 2 e 3:

Oxidação da armadura: reação anódica



Redução do oxigênio: reação catódica



Se o oxigênio necessário para a reação catódica é limitado, ou ausente, a mesma não ocorre, e conseqüentemente também a reação anódica, ou oxidação da armadura, não irá ocorrer.

Os pesquisadores Raharinaivo e Genin (1977 apud CASCUDO,1994) apresentam um modelo para a obtenção dos produtos formados pela corrosão do aço das armaduras em função do teor de cloretos, o qual se apresenta a seguir:

Para um baixo teor de cloretos, tem-se a formação de um hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) a partir da solução presente nos poros do concreto, solução esta contendo Fe^{2+} , Cl^- e OH^- , originários das reações anódicas e catódicas.

Para um aumento no teor de cloretos, tem-se a formação de um produto intermediário de cor verde ($2Fe(OH)_2$, $FeOHCl$, $Fe(OH)_2Cl$).

Já para um teor de cloretos suficientemente elevado, tem-se inicialmente a formação de um hidróxido de ferro ($2Fe(OH)_2$, $FeOHCl$), o qual se transforma em três componentes: num produto intermediário verde, no $Fe(OH)_2$ e no $FeOH$.

3.7.1 Principais fatores que influenciam na penetração de cloretos

Diversos são os fatores que influenciam na penetração de íons cloretos no concreto, dentre eles podemos destacar: relação água/cimento, tipos de cimento e adições, adensamento, cura, temperatura e presença de fissuras no concreto de cobrimento da armadura.

3.7.1.1 Relação Água/ Cimento

Conforme Neville (1997) quando o concreto encontra-se plenamente adensado, considera-se sua resistência como inversamente proporcional à relação água/cimento. Deve ser lembrado que a relação água/cimento e o grau de adensamento do concreto têm influência sobre o volume de vazios do concreto, ou seja, são estes dois fatores que determinam a porosidade da pasta de cimento endurecida em qualquer estágio da hidratação.

Quando da adição de cloretos na mistura, a relação entre a massa de íons cloretos e a massa de cimento é independente da relação água/cimento (NEVILLE, 1997); porém, a ocorrer um aumento na relação água/cimento, este influencia diretamente no volume de vazios, na interligação entre os poros do concreto e, conseqüentemente, aumenta a probabilidade do eletrólito contendo os íons cloretos penetrar até próximo à camada passivante, seja por absorção capilar ou difusão iônica, que é maior em grande parte dos casos.

Cascudo (1994) informa que o transporte de cloretos e outras substâncias líquidas dissolvidas no interior do concreto, é decisivamente influenciado pela estrutura porosa da pasta de cimento endurecida. A interconexão dos poros, que determina a porosidade aberta, e a distribuição do tamanho de poros, constitui-se fatores relevantes.

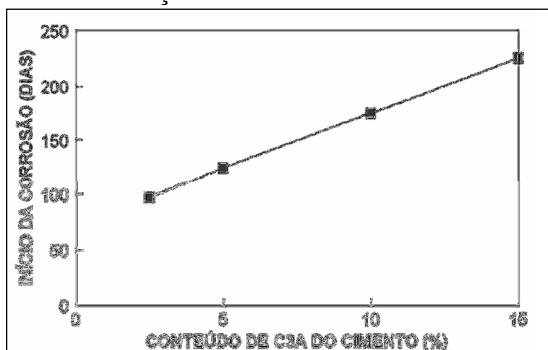
3.7.1.2 Tipos de Cimento e Adições

Para Moreira et al. (2001) o uso de adições e cimentos compostos propicia um maior refinamento dos poros do concreto, proporcionando maior proteção contra a penetração de agentes agressivos.

A quantidade de aluminato tricálcio (C_3A) do cimento determina a capacidade de combinação com os íons cloretos. Cimentos com baixas quantidades possuem pouca capacidade de imobilizar os íons cloreto, através da formação de um sal complexo insolúvel, cloro-aluminato de cálcio hidratado (Sal de Friedel), que reduz a concentração de íons cloretos livre na solução aquosa dos poros do concreto (FIGUEIREDO et al., 1993).

Rasheeduzzafar et al. (1990) em seus estudos, observaram o início da fase de corrosão das armaduras do concreto para diferentes concentrações de C_3A no cimento. O experimento demonstra que acréscimos nos percentuais de C_3A elevam consideravelmente o tempo para o início da corrosão das armaduras, como pode ser visualizado no gráfico da figura 10.

Figura 10 – Efeito da concentração de C3A no cimento na corrosão do aço no concreto



Fonte: Rasheeduzzafar (1990).

Para Beddoe e Dorner (2005) durante as reações de neutralização da pasta de cimento, ocorre a dissolução de Ca^{2+} acompanhada pela liberação de Fe^{3+} e Al^{3+} na solução dos poros do concreto, na forma de ferrita e aluminatos hidratados.

No período de indução, as reações de hidratação ocorrem muito vagarosamente, devido à formação de uma camada de gel de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) ao redor das partículas de cimento.

De acordo com Thomas apud Lyra et. al (2012), a camada de gel de C-S-H formada na pasta consiste na agregação de partículas coloidais não estruturadas na superfície do cimento, formando uma camada de somente alguns nanômetros. Este estágio ocorre em um período que vai de minutos até horas, dependendo das características do cimento, adições ou aditivos. Lyra et. al (2012), ressalta que quando a camada de gel é rompida, a difusão iônica é facilitada e a velocidade de reação aumenta.

No estágio após o período de indução, Lyra (2010), Taylor (1990) e Odler (1998), destacam que devido à saturação iônica da fase aquosa, ocorre a rápida formação do C-S-H e C-H (hidróxido de cálcio), resultando em redução gradual da concentração de íons Ca^{2+} . No último estágio, a formação de C-S-H e C-H continuam, mas de forma mais lenta, reduzindo a velocidade da reação global.

Jewed et. al (1983) destacam que o desenvolvimento das reações de hidratação estão diretamente relacionadas com a liberação dos íons Ca^{2+} na suspensão.

Esses períodos são menos vulneráveis ao ataque ácido, por se dissolverem mais lentamente. Sendo assim, um cimento com menores quantidades de cálcio em sua composição irá contribuir menos na proteção das armaduras, possibilitando a penetração do agente agressivo através dos poros da pasta de cimento hidratada.

Em experimentos englobando diferentes tipos de adições, Couto et al. (2003) concluíram que adições minerais específicas melhoram significativamente o desempenho dos concretos quanto à resistividade elétrica, permeabilidade e absorção por capilaridade, onde tais propriedades atuam direta ou indiretamente na corrosão por ataque de íons cloreto.

3.7.1.3 Adensamento e Cura

Os processos de cura e adensamento destinam-se a garantir ao concreto suas características exigidas em projeto e durabilidade durante o período da vida útil de serviço.

Conforme Figueiredo et al. (1993), quanto maior o tempo de cura, maior será o grau de hidratação do cimento, menor será a permeabilidade e, por consequência, menor a penetração de íons cloretos no concreto.

Auskern (1976 apud FIGUEIREDO et al., 1993), estudando o efeito de várias condições de cura (imersão, vapor, etc.) sobre a porosidade capilar das pastas de cimento endurecidas, encontrou diferenças superiores a 2 ordens de magnitude entre as médias dos diâmetros dos poros capilares de pastas curadas de distintas formas.

Os pesquisadores Couto et al. (2003) ao avaliarem a influência das condições de cura na durabilidade de diferentes concretos, concluíram que de maneira geral não realizar nenhum procedimento de cura significa reduzir o desempenho do concreto de cobrimento e, portanto, diminuir suas potencialidades no tocante a durabilidade. Um concreto com maior tempo de cura terá maior grau de hidratação da pasta de cimento, resultando em uma menor porosidade e permeabilidade, isso porque os produtos da hidratação preenchem os poros.

3.7.1.4 Temperatura

Gemelli (2001) admite que o aumento da temperatura possa acelerar a corrosão devido à ação despolarizante (aumento da solubilidade iônica, da condutividade do eletrólito e da difusão).

Com o aumento da temperatura as moléculas possuem maior mobilidade, e a solução eletrolítica maior condutividade, acelerando o ingresso de íons cloreto no concreto de cobrimento.

3.7.1.5 Fissuras no Concreto de Cobrimento da Armadura

De acordo com Takagi e Almeida Jr. (2002) fissuras com aberturas máximas características que excedam os valores limites preconizados na NBR 6118 (2014) e fissuras com infiltrações de água ou sujeitas ao ataque de substâncias agressivas devem ser tratadas, pois podem colocar em risco a estabilidade e a estanqueidade da estrutura, prejudicando a sua durabilidade.

Quanto mais agressivo o ambiente onde se encontra a estrutura, os limites das fissuras devem ser mais restritos, ou também quando estas afetarem a funcionalidade, como nos casos relacionados à estanqueidade.

As fissuras podem ocorrer por diversas causas, (SOUZA; RIPPER, 1998): deficiência de projeto, contração plástica do concreto, assentamento do concreto, perda de resistência das barras da armadura, movimentação de formas e escoramentos, retração do concreto, deficiências de execução, reações expansivas, corrosão das armaduras, variação de temperatura e ações aplicadas.

Todas as causas de fissuras são fenômenos que acarretam em aberturas, na camada de cobrimento facilitando a difusão de agentes agressivos, na forma gasosa ou de íons dissolvidos, reduzindo a proteção antes oferecida pela camada de cobrimento.

Os autores Leggerini e Filho (2004) afirmam que a fissuração em elementos estruturais de concreto é inevitável devido à baixa resistência do concreto a tração, e constitui-se em uma das maiores portas de entrada para agentes agressivos, capazes de desencadear a maioria de seus mecanismos de degradação. Assim, as fissuras aceleram a velocidade de penetração dos íons cloreto no concreto de cobrimento e em certas situações podem chegar a expor a armadura.

3.7.1.6 Teores Limites de Cloretos

O cloreto danifica a passividade da armadura e aumenta a taxa de corrosão do aço carbono quando presente na água dos poros do concreto saturados de soluções neutras e alcalinas porque os produtos resultantes da corrosão formam uma solução ácida com o cloreto que neutraliza o ambiente concreto alcalino (JONES, 1992), fazendo com que o

ambiente alcalino seja perdido e a condição de passividade no diagrama de Pourbaix mude com a diminuição nos valores de pH.

Embora a presença desses sais faça prever um processo corrosivo acentuado, observa-se que o mesmo é minimizado pela formação de cloroaluminato de cálcio, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, que é insolúvel, e resulta da reação entre o cloreto e aluminatos do concreto. A formação desse produto insolúvel baixa os teores de cloretos solúveis a valores não agressivos. Sendo então os cimentos contendo teores elevados de aluminato tricalcico, C₃A, mais indicados para resistirem a cloretos (GENTIL, 2003).

A concentração máxima de cloretos é estabelecida por diversas normas, com diferentes concentrações, onde, acima destas, se admite a despassivação da armadura. Segundo Alves et al. (2000), essa variação se dá pelo fato do teor crítico de cloretos depender de inúmeras variáveis: tipo de cimento, finura e proporção de aluminato tricálcico; consumo de cimento por metro cúbico de concreto, entre outros. A maioria das normas estrangeiras fixam os teores de Cl⁻ em relação à massa de cimento (Casculo, 1994).

A tabela 05 apresenta os teores críticos máximos de cloretos admitidos em alguns países, estabelecidos em relação à massa de cimento.

Tabela 5 - Valores críticos de cloretos em concretos

País	Norma	Limite Máx. de Cloreto	Referido
EUA	ACI - 318	≤ 0,3% em ambiente normal	Cimento
Inglaterra	CP - 110	≤ 0,35% pelo menos em 95%	Cimento
Europa	EUROCÓDIGO 2	≤ 0,22%	Cimento
Japão	JSCE-SP 2	≤ 0,60 kg/m ³	Cimento

Fonte: Gentil (2003)

A NBR 12655 (2006) estabelece os teores máximos de íons cloreto para proteção das armaduras, de acordo com o tipo de estrutura, de forma a proteger as armaduras. Considerando a contribuição de todos os componentes do concreto no aporte de cloretos, não deve exceder os limites estabelecidos na tabela 6.

Tabela 6 – Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto

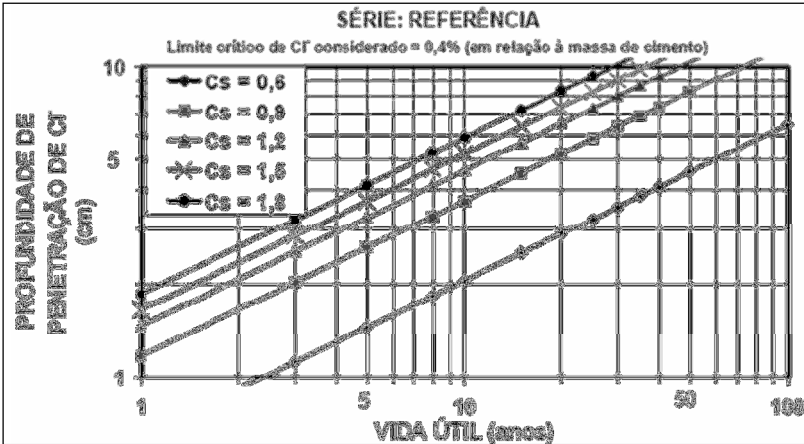
Tipo de estrutura	Teor máximo de íons cloreto (Cl) no concreto % sobre a massa de cimento
Concreto protendido	0,05
Concreto armado exposto a cloretos nas condições de serviço da estrutura	0,15
Concreto armado em condições de exposição não severas (seco ou protegido da umidade nas condições de serviço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

Fonte: NRB 12655 (2006)

De acordo com Neville (1997), para que se inicie a corrosão, deve haver uma concentração mínima de íons cloreto junto à superfície do aço. No entanto, não existe um limite universalmente aceito de concentração. Neste sentido, é oportuno lembrar que uma quantidade excessiva de cloretos na mistura, resulta em uma ação mais agressiva, acelerando a corrosão.

Os pesquisadores Medeiros e Helene (2006) em estudo sobre a penetração de íons cloreto relacionada à vida útil das estruturas, considerando um limite de cloretos de 0,4% (em relação à massa de cimento), demonstram que para menores concentrações de cloreto na superfície do concreto, maior a durabilidade da estrutura em termos de vida útil, conforme pode ser visto no gráfico da figura 11.

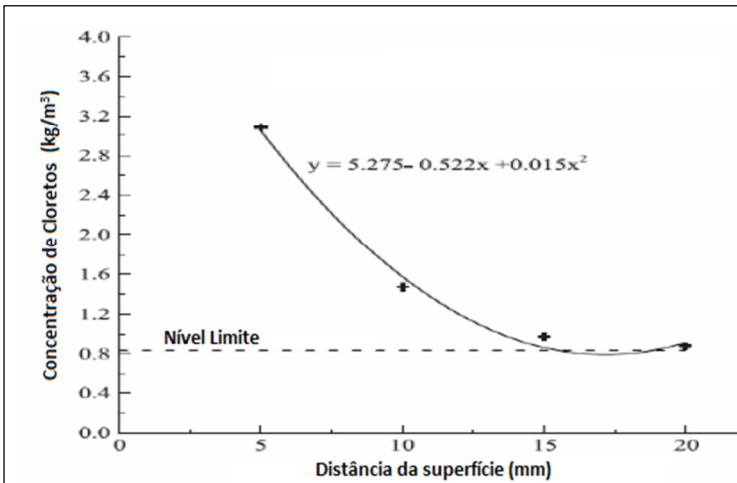
Figura 11 - Penetração de cloretos em concreto com diferentes relações a/c



Fonte: Medeiros e Helene (2006)

Geralmente, a concentração de íons cloretos no concreto é representada através de um perfil do total de íons cloreto em relação à massa de cimento, como pode ser observado na figura 12.

Figura 12 - Perfil do total de íons cloreto em relação à massa de cimento



Fonte: Erdogdu et al. (2004)

No índice de cloretos no concreto para lajes expostas a um ambiente marinho simulado, proposto por Erdogdu et al. (2004), é possível visualizar o decréscimo na concentração de íons Cl^- com o aumento da profundidade do cobrimento, até certos valores, retornando a subir a concentração posteriormente com a aproximação da região da armadura.

3.7.2 Fatores Acelerantes do Processo de Corrosão por Ataque de Cloretos

Uma vez iniciada a corrosão e despassivado o aço, a velocidade da deterioração é significativa, em termos de vida útil, para uma presença suficiente de oxigênio e acima de um mínimo de umidade (Andrade, 1992). A velocidade do processo de corrosão no concreto pelo ataque de íons cloreto será influenciada principalmente por: teor de umidade, proporção de íons cloretos presente no concreto, temperatura e existência de micro e/ou macro pilhas.

3.7.2.1 Teor de Umidade do Concreto

O teor de umidade do concreto influenciará diretamente no volume de eletrólito e oxigênio disponíveis para que ocorram as reações de corrosão, ou seja, na transmissão de corrente elétrica dentro do concreto, sendo dependente principalmente do meio ambiente ao qual o material será exposto (concentração de íons cloretos no meio) e das características físicas do concreto como: porosidade, capilaridade, difusão iônica, permeabilidade e migração iônica.

O concreto, segundo o Comitê 201 do Instituto Americano de Concreto (ACI, 1990), pode ser encontrado no estado seco, com teor de umidade (água livre nos poros) tendendo a zero, situação na qual a corrosão eletroquímica não se desenvolve pela pouca disponibilidade do eletrólito e, conseqüentemente, de oxigênio dissolvido; no estado saturado, quando o teor de umidade alcança valores próximos a 100% e a corrosão quase não ocorre pela dificuldade de difusão do oxigênio nestas condições; ou ainda, no estado parcialmente úmido, onde as probabilidades de que ocorram as reações de corrosão são favorecidas pela presença do eletrólito e disponibilidade de oxigênio dissolvido na fase líquida presente nos poros do concreto.

3.7.2.2 Porção de Cloretos

Conforme Neville (1997) para efeitos práticos, a prevenção da corrosão é feita pelo controle do ingresso de cloretos, pela espessura do revestimento da armadura e pela penetrabilidade do concreto, desde que as estruturas sejam executadas de forma a garantir teores de cloretos abaixo daqueles necessários para despassivar a armadura.

Sabe-se que o cloreto apresenta-se de três formas no concreto: quimicamente ligado ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloroaluminato de cálcio ou sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$); adsorvido na superfície dos poros; e sob a forma de íons-livres. Por maior que seja a capacidade de um dado concreto em ligar-se quimicamente ou adsorver fisicamente íons cloreto, haverá sempre um estado de equilíbrio entre três formas de ocorrência desses íons, de forma que sempre existirá certo teor de Cl^- livre na fase líquida do concreto. Esses cloretos livres são os que efetivamente causam preocupação, uma vez que aumentam substancialmente a condutividade elétrica do eletrólito, acelerando o processo. (CASCUDO, 1994).

Os cloretos solúveis, de acordo com Gentil (2003), diminuem a ação protetora da película passivante existente no meio alcalino ou básico proporcionado pelo concreto e também à resistividade do concreto, além de facilitarem o processo eletroquímico da corrosão.

Além da relação entre cloreto e massa de cimento, Gentil (2003), coloca que, também tem sido utilizada como representativa da despassivação da armadura a relação entre concentrações de Cl^- e de hidroxila OH^- . Admitindo-se que acima de 0,6 tem-se a despassivação do aço, como representado na equação 5:

$$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} \leq 0,6 \quad \text{Concentrações em equivalente / litro}$$

(equação 5)

Na presença de íons cloretos, dependendo da relação Cl^-/OH^- , o filme protetor pode ser destruído mesmo para valores de pH considerados acima de 11,5. Quando as relações molares Cl^-/OH^- são maiores que 0,6, o aço parece não estar mais protegido contra a corrosão, provavelmente porque o filme de óxido de ferro torna-se permeável ou instável sob estas condições. Para dosagens típicas de concreto utilizadas normalmente na prática, o limite do conteúdo de cloreto para iniciar a corrosão é dito estar na faixa de 0,6 a 0,9 kg de Cl^- .

por metro cúbico de concreto. Uma vez que a passividade da armadura seja destruída, é a resistividade elétrica e a disponibilidade de oxigênio que controlam a taxa de corrosão (METHA, 2006).

3.7.2.3 Temperatura

Ramanathan (2004) coloca que a continuação da oxidação de um metal que tem uma película de óxido só é possível se houver transporte de material: cátions, elétrons ou ambos através da película. Diminuindo-se a temperatura, a mobilidade dos cátions diminui e a mobilidade dos defeitos eletrônicos aumenta. Com o aumento da temperatura, o oposto é verdadeiro, neste sentido, pode ser visto que a velocidade de oxidação dos metais aumenta com o acréscimo do gradiente de temperatura.

A respeito dos gradientes de temperatura, Gemelli (2001) afirma que o aumento da temperatura pode acelerar a corrosão devido à ação despolarizante (aumento da solubilidade iônica, da condutividade do eletrólito e da difusão) ou pode retardar a corrosão porque diminui a solubilidade do oxigênio (ação polarizante).

Para Neville (1997), elevações na temperatura podem ter diversos efeitos sobre a corrosão no concreto. Um destes efeitos é o aumento do teor de cloretos livres na água dos poros; o efeito é mais evidente em cimentos com alto teor de C_3A e com menor concentração de cloretos na mistura inicial. As reações de corrosão, como muitas outras reações, aumenta a intensidade assim que as temperaturas se elevam. Qualquer que seja o valor desses fatores, o efeito acelerador da temperatura explica porque existem mais concretos deteriorados em regiões litorâneas quentes do que em regiões com temperaturas frias.

3.7.2.4 Macropilhas de Corrosão

Uma pilha eletroquímica, segundo Gemelli (2001) é um sistema composto de dois eletrodos em contato com um condutor elétrico (no caso do concreto o aço) e imersos em um eletrólito (condutor iônico – solução dos poros do concreto).

Cascudo (1994) lembra que as macropilhas ou macrocélulas são pilhas nas quais as áreas anódicas e catódicas encontram-se consideravelmente afastadas umas das outras. A ação das macropilhas no concreto deve-se à sua natureza heterogênea ou a ambientes diferenciados de partes do mesmo concreto.

Quando ocorre uma situação como esta, para a corrosão própria das micropilhas, devido ao ataque de cloretos, soma-se à ação da macropilha, incrementando a velocidade da corrosão. O incremento que se produz depende dos potenciais de corrosão do ânodo e do cátodo no momento de iniciar a ação da macropilha e da resistência ôhmica entre ambos (ANDRADE, 1992).

3.8 INIBIDORES DE CORROSÃO

Hansson et al. (1998) definem inibidor de corrosão ideal como sendo um componente químico, que quando adicionado em quantidades adequadas, pode prevenir a corrosão da armadura de aço e não tem efeitos contrários às propriedades do concreto.

Hope e Ip (1986) complementam informando que o inibidor atua junto às superfícies das armaduras, podendo retardar, reduzir ou até impedir a corrosão do aço, não afetando de forma adversa as propriedades da mistura, seja no estado fresco ou endurecido.

Segundo Andrade (1992), os inibidores de corrosão possuem substâncias que tem a capacidade de bloquear a atividade da reação anódica, catódica, ou ambas. Quando aplicadas no concreto, estas substâncias devem ser ativas no meio alcalino e não alterar substancialmente as propriedades mecânicas, físicas e químicas.

Os inibidores devem ser utilizados com cautela, pois são específicos em termos do metal a proteger, do meio corrosivo, da temperatura e da faixa de concentração.

American Concrete Institute (ACI, 1985) ressalta que estudos sobre o uso de inibidores incorporados ao concreto vêm sendo realizados desde 1958, entretanto somente após 1970 foram intensificados, gerando um número maior de publicações e estudos sobre o assunto.

Os inibidores mais tradicionais e amplamente comercializados para utilização em estruturas de concreto armado são à base de nitrito de cálcio e nitrito de sódio, juntamente com os orgânicos normalmente a base de aminas.

Andrade (1992), Montcelli et al. (2000) e Raharinaivo et al. (1997), relatam que o monofluorofosfato de sódio foi amplamente aplicado por penetração na superfície do concreto, pois como aditivo havia o receio de que pudesse induzir a um forte retardamento na pega do concreto, podendo formar compostos insolúveis, prevenindo o acesso da corrosão ou reduzindo a velocidade da mesma na presença de cloretos e de carbonatação, esta última relatada por Alonso (1996).

A eficiência de um inibidor pode ser determinada através da equação 6 a seguir:

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (\text{equação 6})$$

Onde:

Ef = eficiência em porcentagem;

Ts = taxa de corrosão sem uso de inibidor;

Tc = taxa de corrosão com uso de inibidor.

3.8.1 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão

Mailvaganam (1984, apud Brown, 1999) relata que os inibidores funcionam segundo os seguintes mecanismos:

- Formação de camadas de barreira;
- Oxidação por passivação da superfície;
- Influenciando o ambiente em contato com o metal.

Mailvaganam (1984, apud Brown, 1999) complementa ainda que o mecanismo de atuação de um inibidor que influencia no processo eletroquímico de corrosão é utilizado como parâmetro de classificação. Caso o inibidor aja nas reações de oxidação do metal, ele é chamado de inibidor anódico, porém caso o inibidor atue sobre as reações catódicas, é denominado de inibidor catódico.

Nmai et al. (1994) relatam que além da inibição específica nos locais anódicos e catódicos da armadura, acredita-se que alguns inibidores reduzem a taxa de difusão do cloreto através do concreto, sendo este benefício, resultado de alterações na permeabilidade do material por interação entre os aditivos e os constituintes da pasta de cimento.

Nmai et al. (1994) definiu como inibidores passivos, aqueles que geralmente reduzem o ingresso do cloreto em concreto, seja obstruindo a estrutura do poro interna do concreto, para inibir o movimento de substâncias externas por absorção ou difusão.

3.8.2 Classificação dos inibidores de corrosão

Segundo Freire (2005) os inibidores podem ser classificados de acordo com sua concentração crítica, que é baseada na forma que o inibidor atua em concentração insuficiente para proteger toda a superfície do metal.

Griffin (1978) relata que inibidor seguro é aquele que, quando em concentração insuficiente para proteger a superfície do metal, provoca uma corrosão uniforme, não causando danos localizados. Os inibidores seguros reduzem a corrosão total sem aumentar sua intensidade nas áreas desprotegidas. Exemplos de inibidores seguros são os catódicos, os quais agem fazendo uma polarização catódica e como o metal, no cátodo, não entra em solução, não haverá corrosão localizada nestas áreas.

Griffin (1978) complementa que inibidor perigoso é aquele que, quando presente em concentrações insuficientes para proteger toda a superfície do metal, provoca uma forma de corrosão localizada, isto é, corrosão por pite e, em muitos casos, faz com que a situação por ele criada apresente corrosão mais acentuada do que o sistema sem inibidor.

Freire (2005) destaca que os inibidores perigosos produzem um aumento do grau de ataque das áreas desprotegidas. Como exemplo de inibidores perigosos, tem-se a maioria dos inibidores anódicos, exceto o benzoato de sódio.

Portanto, quando do uso de inibidores anódicos, o cuidado na dosagem do aditivo deve ser redobrado, pois para cada inibidor existe uma concentração ótima.

Nmai et al. (1994) classificam os sistemas utilizados para proteção do aço no concreto, baseando-se nos mecanismos pelos quais a inibição da corrosão é promovida, em três categorias:

- Sistemas ativos;
- Sistemas passivos;
- Sistemas ativo-passivos ou passivo-ativos.

Segundo Freire (2005), os sistemas ativos são definidos como aqueles que promovem a inibição da corrosão por meio de uma reação química entre seus componentes ativos e o aço resultando na forma de um filme protetor, tipicamente uma camada de óxido, na superfície do aço, onde temos como exemplo de sistema ativo, o inibidor de corrosão a base de nitrito de cálcio.

Freire (2005) complementa ainda, que os sistemas passivos são definidos como aqueles nos quais a inibição é obtida pela redução do ingresso de íons cloretos no concreto, como é o caso de um concreto com adição de sílica ativa.

Freire (2005) relata ainda que os aditivos que funcionam pela combinação dos dois sistemas definidos anteriormente - formação de um filme protetor e a redução do ingresso de íons cloretos - pode ser denominada de sistema ativo-passivos ou passivo-ativos, dependendo de qual mecanismo é o predominante.

3.9 ENSAIOS PARA AVALIAR A CORROSÃO

Os processos de corrosão são complexos e ocorrem sob condições bem diferentes, o que leva ao desenvolvimento de grande número de métodos de ensaios. Estes ensaios têm sido padronizados para capacitar a comparação entre resultados obtidos em diferentes meios (GEMELLI, 2001).

Segundo Gentil (2003), para satisfazer exigências de reprodutibilidade de resultados, os ensaios de corrosão só devem ser efetuados depois de consideradas as suas exatas possibilidades e o desenvolvimento do processo corrosivo. A fim de se evitar conclusões errôneas, e visando certa uniformidade à execução dos ensaios de corrosão, criaram-se especificações detalhadas para processamento.

Os ensaios de corrosão podem ser realizados em campo ou laboratório, e serão definidos de acordo com as necessidades da pesquisa. De qualquer forma, para que se possa avaliar a eficácia de uma medida protetora, nas condições naturais de serviço, o conhecimento do comportamento do material em campo torna-se imprescindível.

A concordância de comportamento, em meio corrosivo, dos ensaios de laboratório e de campo é com frequência deficiente. Apesar disso, devido aos longos períodos geralmente necessários para os ensaios de campo, os mesmos são em muitos casos incompatíveis com os prazos de projeto de instalação e de seleção dos materiais ou de revestimentos a serem utilizados, sendo comum, utilizar-se os ensaios acelerados de laboratório, a fim de se ter um resultado mais rápido. Deve-se, porém, destacar que estes meios corrosivos simulados em laboratório geralmente não produzem condições reais da prática, sendo, portanto desaconselhável aplicar diretamente seus resultados sem que haja uma adequada análise dos mesmos (GENTIL, 2003).

3.9.1 Técnicas Eletroquímicas para Avaliar e Monitorar a Corrosão

Dentre os principais métodos eletroquímicos destacam-se: potenciais de corrosão, curvas de polarização, resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Dentre estes métodos disponíveis para esta aplicação, optou-se por trabalhar no presente estudo com medidas de potencial dada a facilidade de respostas, simplicidade dos métodos e disponibilidade de equipamentos.

3.9.1.1 Potenciais de Corrosão

Cascudo (1994) enfatiza que o potencial de eletrodo é uma diferença de potencial que ocorre entre um determinado metal e um meio aquoso, através da dupla camada elétrica, resultante de um estado estacionário que se estabelece. Sendo assim, os potenciais de eletrodo dos metais no concreto (também chamados de potenciais eletroquímicos ou mais comumente de potenciais de corrosão) são parâmetros termodinâmicos que dependem de inúmeras variáveis: umidade, tipo de cimento, aditivos, idade e etc. Seus valores numéricos indicam o balanço entre a reação anódica e catódica, entretanto, não fornecem informações quantitativas, isto é, não é possível extrair informações sobre a velocidade de corrosão real da armadura.

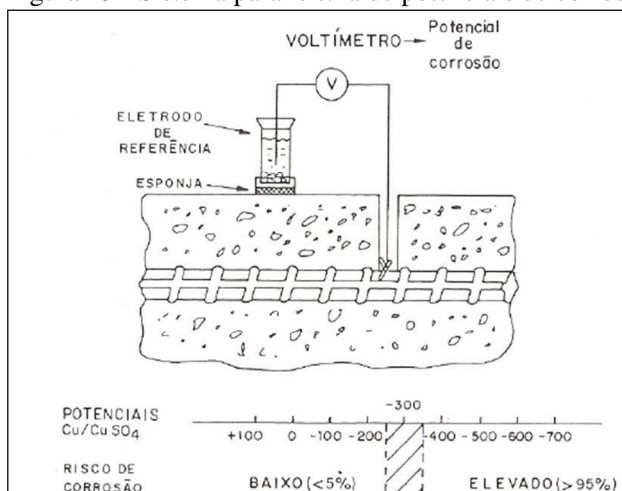
O potencial eletroquímico de corrosão das armaduras imersas no concreto fornece informações qualitativas que devem ser utilizadas sempre como complemento de outros ensaios e nunca de forma isolada ou absoluta (HELENE, 1993).

A medida consiste na determinação da diferença de potencial elétrico entre o aço das armaduras e um eletrodo de referência que se coloca em contato com a superfície do concreto, conforme disposto na figura 13. A adoção de um eletrodo particular de referência é equivalente à eleição arbitrária de um ponto de origem na escala de potenciais (ANDRADE, 1992).

Segundo Gentil (2003), um eletrodo é um sistema complexo do metal imerso no próprio eletrólito, e para determinar o potencial é necessário fixar-se uma concentração de íons para todas as medidas, pois o potencial varia com a concentração de íons do eletrólito.

O eletrodo normal de hidrogênio foi escolhido como referência e, arbitrariamente, fixado como tendo potencial zero. Além do eletrodo de hidrogênio podem ser usados outros eletrodos de referência como, por exemplo, calomelano, prata-cloreto de prata e cobre-sulfato de cobre (GENTIL, 2003). A partir dos valores obtidos com o eletrodo de hidrogênio são calibrados todos os outros.

Figura 13 - Sistema para leitura de potenciais de corrosão

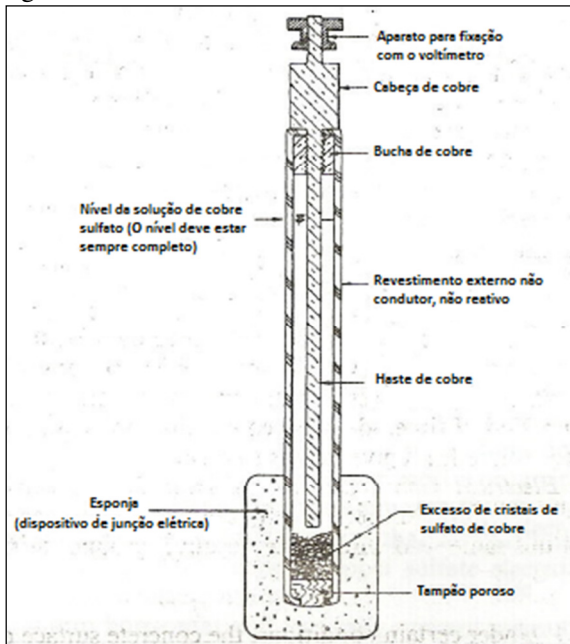


Fonte: Andrade (1992)

O eletrodo de cobre sulfato de cobre é composto de cobre metálico imerso em CuSO₄ saturado, onde o potencial (E) é 0,316 V. A precisão deste eletrodo, embora adequada para a maioria das pesquisas em corrosão, é inferior à do calomelano ou do eletrodo de prata, mas devido principalmente a sua resistência a choques é muito utilizado em campo (RAMANATHAN, 2004).

Um eletrodo de Cu/CuSO₄ é mostrado esquematicamente na figura 14, conforme prescrições da norma ASTM C-876 (2009) que orienta sobre condições de uso e procedimentos com o eletrodo de cobre-sulfato de cobre, a serem adotadas para medidas em concreto armado.

Figura 14 - Eletrodo de cobre-sulfato de cobre



Fonte: ASTM C-876 (1991).

A norma orienta também, sobre a interpretação dos resultados, associando valores de potenciais a probabilidade de corrosão, como observado na tabela 07.

Tabela 07 - Potenciais de corrosão para o ferro e a probabilidade de ocorrência

Potencial de corrosão relativo ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre – ESC (mV)	Probabilidade de corrosão (%)
Mais negativo que -350	95
De -200 a -350	Incerta
Mais positivo que -200	5

Fonte: Cascudo (1994)

Apesar da larga utilização das faixas de potenciais descritas anteriormente, são inúmeras as críticas relacionadas a elas, que se apresentam na literatura técnica. Essas críticas são fundamentadas, essencialmente, na imensa gama de variáveis proporcionada pelo concreto, a qual pode influenciar decisivamente nas leituras de potencial (CASCUDO, 1994).

Para Andrade (1992) as principais circunstâncias que podem conduzir a conclusões errôneas nas medidas de potencial são: teor de umidade do concreto; teor de oxigênio disponível; diferentes espessuras de cobertura do concreto; presença de fissuras no concreto; existência de correntes erráticas.

As medidas de potenciais, devido a seu pequeno custo comparado a outros tipos de ensaios, que geralmente necessitam de equipamentos de grande valor e em muitos casos indisponíveis, tornam-se um grande atrativo para as pesquisas sobre corrosão por fornecerem, informações que qualificam o estado de corrosão do aço embebido em concreto armado.

3.9.1.2 Polarização

De acordo com Gentil (2003), os ensaios de polarização são realizados utilizando-se instrumentos denominados potenciostatos ou galvanostatos. Ao controlar o potencial e apresentar a resposta em corrente do sistema, chamamos de potenciostato, já o galvanostato controla a corrente e apresenta como resposta o potencial do sistema. Ambos os instrumentos consistem basicamente de uma fonte de tensão ou corrente estabilizada, à qual estão acoplados um amperímetro e um voltímetro de alta impedância. O melhor instrumento a ser utilizado é definido pela forma da curva de polarização.

A diferença de potencial é estabelecida quando dois metais diferentes são ligados e imersos em um eletrólito ocasionando uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Observa-se que fechando o circuito externo essa diferença tem uma diminuição com o passar do tempo e, devido a isso, os potenciais do ânodo e do cátodo se aproximam, esta aproximação é chamada de polarização dos eletrodos (GENTIL, 2003).

Conforme Gentil (2003), poder-se-ia pensar que quanto maior a diferença entre os eletrodos maior a velocidade de corrosão, no entanto o potencial é um parâmetro termodinâmico e, utilizá-lo sem levar em consideração outros fatores, certamente ocorrerão erros. A diferença de potencial entre dois eletrodos indica apenas quem será o cátodo e o

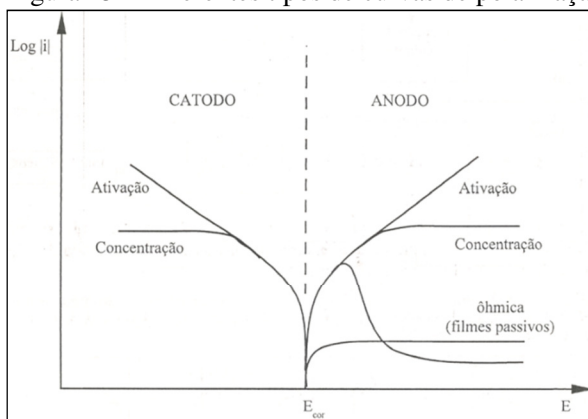
ânodo, e a velocidade das reações dependerá das características de polarização do sistema.

Conforme Gemelli (2001) a velocidade de corrosão pode ser limitada ou controlada por três diferentes etapas; onde uma seria pela cinética das reações de transferência de cargas anódica ou catódica na interface metal/eletrólito, sendo que esta etapa é descrita como polarização por ativação devido à provocação de uma sobretensão de ativação. Outra etapa é pela velocidade de transporte de massa do oxidante ou dos produtos de reação, denominada polarização por concentração.

Por último, temos a etapa que controla a velocidade de corrosão pela resistência elétrica na interface eletrodo/ eletrólito e/ou pela resistividade de filmes passivos, conhecida como polarização ôhmica.

Os diferentes tipos de curvas de polarização que podem ocorrer no cátodo e no ânodo em um gráfico do tipo tensão (E) vs. logaritmo da corrente (Log i) são apresentados na figura 15.

Figura 15 – Diferentes tipos de curvas de polarização



Fonte: Enori Gemelli, 2001.

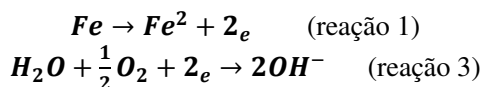
Resistência à Polarização Linear (LPR)

Segundo Ribeiro (2014) uma das deficiências da técnica é a falta de dados que representem, quantitativamente, a cinética da corrosão. Assim, a resistência à polarização linear é, possivelmente, o método mais empregado para a medição da velocidade de corrosão instantânea, permitindo estimar a perda de massa de aço da armadura em um intervalo de tempo.

Eden e Rothwell (1992) relatam que o método de obtenção das curvas de polarização foi uma das técnicas eletroquímicas a serem efetivamente empregadas em corpos de aço, embebido em concreto, para análise do processo corrosivo.

Ribeiro (2014) ressalta que a técnica consiste em registrar a corrente elétrica à medida que se aplica um sobrepotencial em torno do potencial de equilíbrio de um sistema de corrosão. Ou seja, a técnica registra as relações corrente-potencial de um sistema, a partir de condições controladas. As curvas de polarização são uma associação entre sobrepotencial (ou sobretensão, η), versus a densidade de corrente (i , ou logaritmo da densidade de corrente, $\log i$).

Do ponto de vista teórico basta medir a corrente gerada pela reação anódica (1) e consumida pela reação catódica (3) mais frequente.



A seguir, deve-se converter essa intensidade de corrente em massa de ferro, dissolvida através da lei de Faraday (equação 7):

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (\text{equação 7})$$

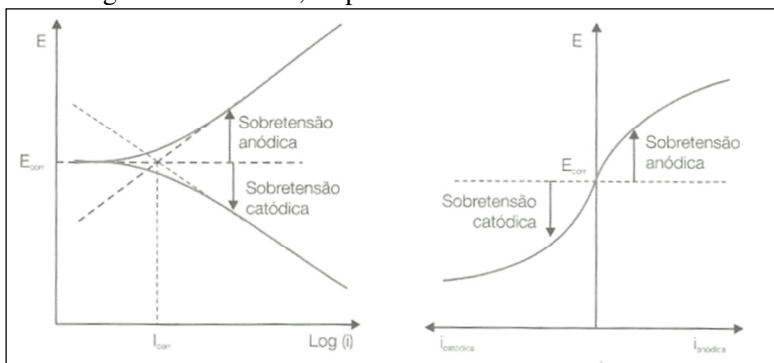
Onde m , é a massa de ferro perdida, M a massa molar do ferro (56 g), I a intensidade de corrente (medida em Ampéres), t o tempo em segundos, n a carga elétrica transferida (número de elétrons), e F a constante de Faraday (96500 C), resultando em Coulomb.

Ribeiro (2014) relata que a técnica consiste em determinar, relativamente a uma referência o potencial elétrico de corrosão da armadura (E_{corr}) em um determinado instante e, a partir desse valor, polarizar o aço, através de um eletrodo auxiliar, anódica e catodicamente com uma velocidade de polarização muito baixa. O princípio segundo CASCUDO apud ALMEIDA (2013) pode ser entendido da seguinte forma: quando uma amostra metálica está em meio corrosivo, ambos os processos de oxidação e redução ocorrem sobre a superfície. Tipicamente o metal oxida (corroído) e o meio (eletrólito) é reduzido. O metal em contato com o eletrólito assume um potencial (relativo a um eletrodo de referência) chamado de potencial de corrosão (E_{corr}). Nesse potencial, a amostra apresenta correntes anódicas e catódicas de igual magnitude em sua superfície, indicando que a corrente total resultante é nula. A técnica de polarização consiste em aplicar sobretensões em

relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico (valores de potenciais mais positivos que o E_{corr}), como no sentido catódico (valores de potenciais mais negativos que o E_{corr}).

Edem e Rothwell (1992, apud Ribeiro, 2014) descrevem que em geral, a curva de polarização é traçada em relação aos eixos de sobretenção versus corrente (em escala logarítmica, figura 16) e se especifica em uma evolução linear, caracterizada pelas retas de Tafel (ou extrapolação de Tafel, ou método de intersecção) anódica e catódica. Obtida a curva de polarização, pode-se deduzir, graficamente, a velocidade de corrosão, definida a partir da extrapolação dos referidos ramos lineares, culminando na intersecção cujo par de valores coordenado é: o potencial de corrosão (E_{corr}) e a corrente instantânea de corrosão (I_{corr}) Edem e Rothwell (1992) e Cascudo (1997).

Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica, traçadas em escala logarítmica e linear, respectivamente



Fonte: Bertolini apud Almeida (2013)

Segundo Ribeiro (2014) a sobretenção (ou sobrepotencial, η) é obtida pela diferença entre o potencial efetivo (medido) e o potencial de equilíbrio (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto, conforme verificado na equação 8:

$$\eta = E_{med} - E_{corr} \quad (\text{equação 8})$$

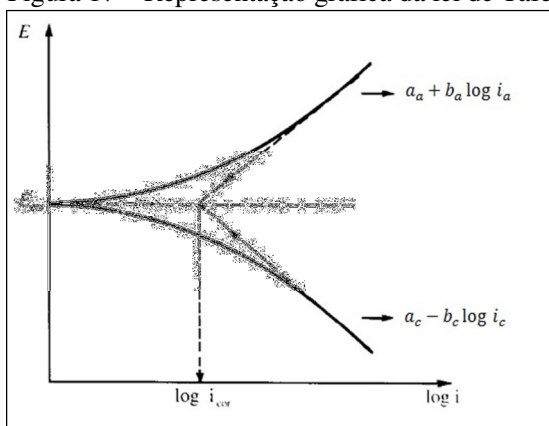
Quando o processo ocorre em sentido anódico, o potencial medido deve ser maior do que o potencial de equilíbrio e, portanto, a sobretenção deve ser positiva (η anódico > 0); já quando o processo ocorre em sentido catódico, a sobretenção deve ser negativa (η anódico

< 0). Segundo Bertolini apud Almeida (2013) a sobretenção ainda pode ser representada através da equação de Tafel, que descreve uma relação linear, tanto catódica, como anódica, entre a sobretenção e o logaritmo de corrente, conforme equação 9, apresentada por Bertolini.

$$\eta = a + b \cdot \log(I) \quad (\text{equação 9})$$

A equação de Tafel pode ser representada graficamente pelo diagrama E vs. Log i, na figura 17.

Figura 17 – Representação gráfica da lei de Tafel



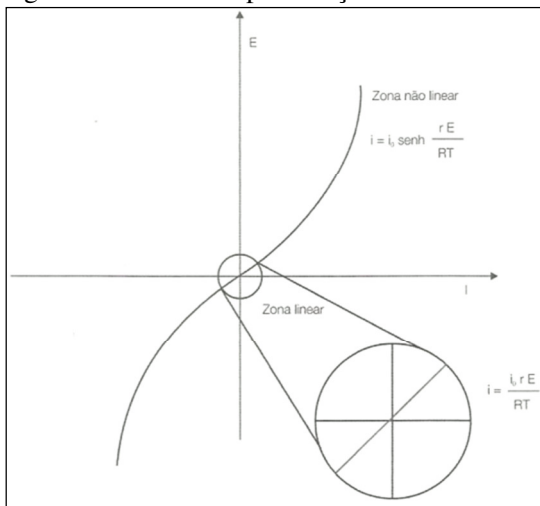
Fonte: Vicente Gentil, 2003.

Conforme Edem e Rothwell (1992, apud Ribeiro, 2014), a corrente instantânea de corrosão pode ser obtida pela intersecção dessas duas retas de Tafel. A relação determinada pela corrente instantânea e a área da armadura polarizada fornece a densidade de corrente, cujo parâmetro define a taxa de corrosão.

Segundo Cascudo (1997), para obtenção das curvas de Tafel, são requeridos intervalos de polarização da ordem de ± 250 a ± 300 mV em relação ao E_{corr} . Esses valores são considerados altos para a polarização, o que pode implicar na destruição do eletrodo de trabalho (armadura) no seu meio, ou seja, após o término do ensaio, o sistema pode não retornar mais às condições eletroquímicas originais de corrosão. Dessa forma, essa técnica tem uma natureza destrutiva, devendo ser aplicada com alguns cuidados.

Porém, Ribeiro (2014) relata que no caso prático da medição da resistência à polarização linear de uma armadura inserida no concreto, os intervalos de polarização variam entre ± 10 mV e ± 20 mV em torno de E_{corr} . A dependência linear entre o potencial e a intensidade da corrente que se registra nesse intervalo de polarização permite a avaliação corrosiva da armadura sem a sua destruição, conforme apresentado na figura 18.

Figura 18 – Curva de polarização e zona linear da curva



Fonte: Ribeiro (2014)

Ribeiro (2014) relata ainda que a resistência à polarização (R_p) é dada pelo declive da reta de potencial versus corrente que passa por E_{corr} . A equação matemática 10 para a determinação da R_p é a seguinte:

$$R_p = \Delta \frac{E}{I} \quad (\text{equação 10})$$

A densidade de corrente ou velocidade de corrosão instantânea designada por i_{corr} é medida em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e dada pela equação 11, de Stern e Geary (1957):

$$i_{corr} = \frac{B}{A.R_p} \quad (\text{equação 11})$$

Sendo $B = (\beta_a \beta_c / \beta_a + \beta_c)$, onde β_a e β_c são as constantes de Tafel, dadas pelo declive da curva catódica e anódica na zona de polarização linear e A é a área da armadura atravessada pela corrente, em cm^2 . Stern e Geary (1957, apud Ribeiro 2014) e Mansfeld (1977, apud Ribeiro, 2014) relatam que o valor de B , no caso do concreto, varia entre 26 mV e 52 mV dependendo do estado de passividade ou de atividade da armadura. Utiliza-se frequentemente o valor de 26 mV para o caso de armadura estar no estado passivo e 52 mV para o estado de atividade.

Andrade e González (1978, apud Ribeiro 2014) relatam ainda que os valores para a velocidade de polarização mais utilizados variam entre 0,05 mV/s e 0,5 mV/s no caso de uma medição potenciodinâmica. Para velocidades mais baixas de varredura obtêm-se, normalmente, valores de velocidade de corrosão instantâneas mais concordantes com os determinados por medição de perda efetiva de massa das armaduras. Uma explicação possível para este fato está na dificuldade que o concreto armado demonstra em reagir com rapidez às variações de campo elétrico.

Ribeiro (2014) relata que os valores obtidos por essa técnica dependem da resistência do eletrólito que, no caso particular do concreto, é conhecida vulgarmente como “ IR_{drop} ” ou perda resistiva. O IR_{drop} resulta da passagem da corrente através do concreto, que tem uma resistência finita, provocando, dessa forma, uma queda de tensão.

Os aparelhos atuais usados para a medição de R_p fazem automaticamente a chamada compensação ôhmica, eliminando um erro de medição que, para concretos muitos secos ou muito carbonatados, pode ser significativo.

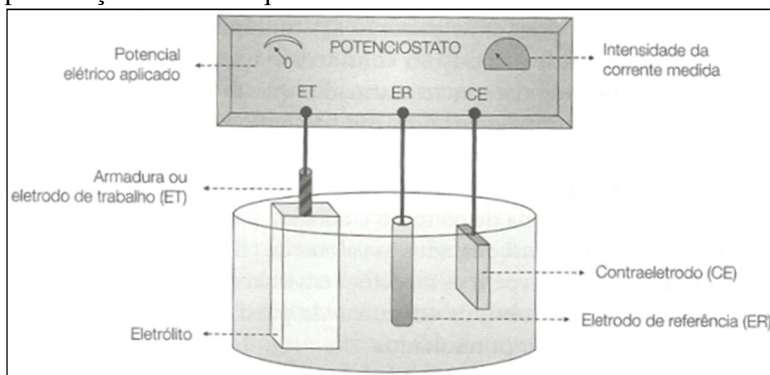
Segundo Ribeiro (2014), existem duas formas de medição da polarização: (a) variando o potencial e lendo a resposta em corrente (medição potencioestática). (b) fazendo exatamente o inverso, variando a corrente e lendo o potencial (medição galvanostática).

Ribeiro (2014) ressalta que como o objetivo dessa técnica é a medição de uma densidade de corrente de corrosão ($i_{\text{corr}} = I/A$), torna-se necessário saber qual é a área efetiva de metal que é atravessada pela corrente. O conhecimento da área de armadura de aço polarizado numa estrutura construída é de difícil determinação, já que essa zona está eletricamente ligada ao restante da estrutura.

Flis et al. (1997) e Bjegovic et al. (2007) relatam que assumindo por hipótese que a área de armadura polarizada é igual à área do eletrodo auxiliar, podem-se obter velocidades de corrosão 100 vezes superiores às reais.

Ribeiro (2014) destaca que essa dificuldade não existe em laboratório, já que se conhecem com precisão as áreas das armaduras utilizadas nos corpos de prova. Para resolver esse problema, as medições de R_p em estruturas já construídas são, hoje em dia, realizadas utilizando uma técnica de limitação do campo elétrico (*guard rings*). Dois anéis metálicos concêntricos limitam a superfície de armadura a ser atravessada pela corrente, por imposição de uma equipotencialidade entre a zona da armadura a ser avaliada e as suas fronteiras. Na figura 19 pode ser observada uma representação esquemática do aparato básico para o ensaio de R_p em laboratório, segundo estudos realizados por Almeida (2013) e a tabela 8 apresenta a relação entre os valores de i_{corr} e o estado de corrosão da armadura, em ensaios realizados em laboratório com um dispositivo equipado com limitador de área de polarização da armadura (*guard rings*) segundo Broomfield et al. (1993) e Broomfield et al. (1994).

Figura 19 – Dispositivo básico para determinação das curvas de polarização em meio aquoso



Fonte: Almeida (2013, apud Ribeiro, 2014).

Tabela 8 – Relação entre a densidade de corrente (i_{corr}) e o estado de corrosão

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)	Estado de Corrosão
< 0,1	< 1,16	Passivo
0,1 a < 0,5	1,16 a < 5,8	Reduzido a moderado
0,5 < a < 1	5,8 < a < 11,6	Moderado a elevado
> 1	> 11,6	Muito elevado

Fonte: Broomfield et al. (1993) e Broomfield et al. (1994)

Outra interpretação é possível utilizando o mesmo dispositivo para medir o R_p , mas sem *guard rings*, e que é apresentado na tabela 9:

Tabela 9 – Relação entre a expectativa de corrosão e i_{corr} medida sem *guard rings*

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Previsão de corrosão
< 0,2	Não é esperada corrosão
0,2 a < 0,1	Corrosão possível dentro de 10 a 15 anos
0,1 < a < 10	Corrosão expectável dentro de 2 a 10 anos
> 10	Corrosão expectável dentro de 2 anos ou menos

Fonte: Clear (1989, apud Ribeiro 2014).

Ribeiro (2014) destaca que comparando as duas interpretações anteriores para o estado corrosivo, facilmente se verifica que, para os estados de menor velocidade de corrosão, existe um fator de conversão igual a dois entre as duas tabelas. No entanto, para estados mais avançados na velocidade do processo corrosivo, essa relação é mais difícil de estabelecer. Bjegovic et al (2007) relatam que outros autores desenvolveram uma expressão que relaciona os resultados obtidos por diferentes dispositivos de medição de R_p , conseguindo resultados com uma sobreposição de 70% e 90%.

Segundo Ribeiro (2014) a temperatura, a umidade do concreto e a densidade de armadura influenciam as medidas de R_p , logo, tais fatores devem ser registrados quando das medições. A interpretação dos resultados obtidos pode, por isso, ser diferente daquela sugerida pelas duas tabelas anteriores. Broomfield et al. (2003) e Andrade et al. (1995) relatam que alguns autores verificaram que, quando a temperatura sobe de 2 °C para 25 °C, as velocidades de corrosão são multiplicadas por um fator de 2,5 independentemente do grau de corrosão.

Por outro lado, Ribeiro (2014) informa que a umidade do concreto armado, que depende da umidade relativa atmosférica, da existência ou não de orvalho, de condensações por variações rápidas de temperatura, do acesso de água por salpicos ou imersão, tem, também, uma influência importante na medição de R_p . Andrade et al. (1995) demonstraram que, para concretos atacados por cloretos, a velocidade máxima de corrosão é atingida para valores de HR entre 90% e 95%, enquanto para concretos carbonatados os valores de HR variam entre 95% e 100%.

Ribeiro (2014) destaca que é uma boa prática repetir as medições em intervalos de tempo bem definidos e comparar os valores de i_{corr} , obtidos em zonas de passividade com os das zonas de atividade, para poderem aferir os resultados.

Segundo Ribeiro (2014) a técnica de LPR não permite distinguir se a corrosão é localizada ou uniforme. Ensaio feitos em laboratório provam que as velocidades de corrosão medidas em pontos localizados podem ser entre 5 a 10 vezes superiores às medidas em situações de corrosão uniforme. Existe, por isso, o risco de se subestimar a velocidade de corrosão. A distinção entre esses dois tipos de corrosão deve ser feita complementando as medidas com os valores dos potenciais, com a medição da percentagem de cloretos, ou até com a observação direta da armadura, se possível.

Os valores de LPR medidos podem ser influenciados por múltiplos fatores como a umidade relativa, a temperatura, a área efetiva de armadura avaliada, o tipo de corrosão, o valor de B escolhido, entre outros, podem influenciar os valores medidos por LPR. Andrade et al.(1995) relatam que consideram aceitáveis variações com fatores de dois a quatro para os valores obtidos por LPR.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de avaliar o efeito de inibidores de corrosão em estruturas de concreto por meio de ensaios eletroquímicos, desenvolveu-se um programa experimental, onde foi utilizado um inibidor comercial (denominado DCI), e os componentes químicos, molibdato de sódio (M) e tungstato de sódio (T) (fabricante Sigma-Aldrich) como aditivos inibidores de corrosão não comerciais.

Resumidamente as variáveis da pesquisa – e melhor detalhadas a seguir – foram o tipo do inibidor, a concentração do inibidor (utilizando três níveis) e a idade de cura (utilizando dois níveis).

A avaliação do desempenho dos aditivos inibidores de corrosão se fez por meio de análises dos resultados com o uso de técnicas eletroquímicas para medição de potencial e velocidade de corrosão.

É importante destacar que os corpos de provas foram moldados com argamassa de cimento Portland, com composição e resistência utilizada em concreto (considerando as recomendações de relação água/cimento da NBR 6118 (2014))

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi o tipo Portland CPV – ARI, pelo fato de possuir alta resistência nos primeiros dias de idade, indicado para situações em que se necessita de desforma rápida. De acordo com o fabricante, este tipo de cimento é adequado para o uso em artefatos de concreto, como por exemplo, blocos de concreto, concreto protendido, concreto de alto desempenho (CAD), pisos intertravados e pré-fabricados de concreto em geral. Suas principais características físicas e químicas são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10 – Caracterização do cimento CPV-ARI

Caracterização Física e Mecânica		Cimento CPV-ARI
Tempo de Pega (min)	Inicial	205
	Final	269
Água de Consistência	(%)	30,23
Área específica Blaine	(cm ² /g)	5035,00
Resíduo #200	(%)	0,10
Resíduo #325	(%)	1,39
Exp. a quente	(mm)	0,42
Resistência à compressão (MPa)	3 dias	34,02
	7 dias	38,66
	28 dias	47,50
Caracterização Química (%)		
	SiO ₂	22,61
	Al ₂ O ₃	6,61
	Fe ₂ O ₃	3,30
	CaO	52,66
	MgO	5,66
	SO ₃	3,47
	Na ₂ O	0,06
	K ₂ O	1,07
	CO ₂	2,45
	Perda ao Fogo	3,50
	Resíduo Insolúvel	12,33

Fonte: Votorantim Cimentos (2014)

4.1.2 Agregado Miúdo

A areia utilizada foi a normal brasileira, como material de referência, estabelecido na NBR 7215 (1996) – Ensaio de Cimento Portland. A produção e fornecimento deste material são atribuições do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), conforme NBR 7214 (1982) - Areia Normal Brasileira n° 16, 30, 50 e 100.

4.1.3 Aditivos Inibidores de Corrosão

Os aditivos inibidores de corrosão selecionados são todos do tipo anódico, ou seja, tem como mecanismo de atuação controlar as reações anódicas através da formação de uma película protetora de óxido de ferro sobre a superfície metálica, reduzindo a velocidade de corrosão. A dispersão dos mesmos se fez diretamente na água de amassamento, utilizada para produção das argamassas.

4.1.3.1 Sais de Nitrito – (DCI)

Conforme manual do produto, o aditivo DCI é um aditivo inibidor de corrosão, que pela sua composição inibe quimicamente a ação corrosiva dos cloretos sobre as barras de aço de reforço do concreto.

O processo de inibição química da corrosão é descrita como um sistema contendo sais de nitrito que se integram na superfície do aço de reforço, protegendo-o contra os ataques salinos. A reação química com a proteção natural do aço, óxidos passivantes, proporciona uma barreira contra a penetração dos cloretos.

É importante destacar que conforme orientação do fabricante é necessário fazer a redução de água da mistura, para manter a mesma relação água/cimento, sendo o fator de ajuste 0,635 kg de água por litro do aditivo.

O fabricante ressalta que o aditivo pode acelerar o início de pega do concreto, podendo provocar alterações quanto à manutenção do abatimento durante o transporte e lançamento do concreto, onde caso seja necessário manter o início de pega em níveis normais, é necessário acrescentar um retardador de pega.

4.1.3.2 Molibdato de Sódio – (M)

Conforme informações fornecidas pelo fabricante, o aditivo possui como fórmula MoNa_2O_4 , e peso molecular 205,92 g/mol.

4.1.3.3 Tungstado de Sódio Dihidrato – (T)

Conforme informações fornecidas pelo fabricante, o aditivo possui como fórmula $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e peso molecular 329,85 g/mol.

4.1.3.4 Concentração dos aditivos

A concentração dos aditivos adotada é apresentada na tabela 11, na qual o aditivo comercial – já disperso em uma solução - foi adicionado à água de amassamento, sendo ajustado o fator água/cimento, conforme recomendação do fabricante. Os demais aditivos foram dispersos previamente na água de amassamento e adicionados à mistura.

Tabela 11 – Concentração dos aditivos inibidores

Prefixo	Sais de nitrito	tungstato de	molibdato de
	(DCI)	sódio (T)	sódio (M)
	NaNO ₂	Na ₂ O ₄ W	MoNa ₂ O ₄
REF-C	-	-	-
C20	20 l/m ³ ou 1,85%	-	-
C30	30 l/m ³ ou 2,78%	-	-
REF-MT	-	-	-
M1	-	-	1%
M2	-	-	2%
T1	-	1%	-
T2	-	2%	-

Fonte: Autor (2014).

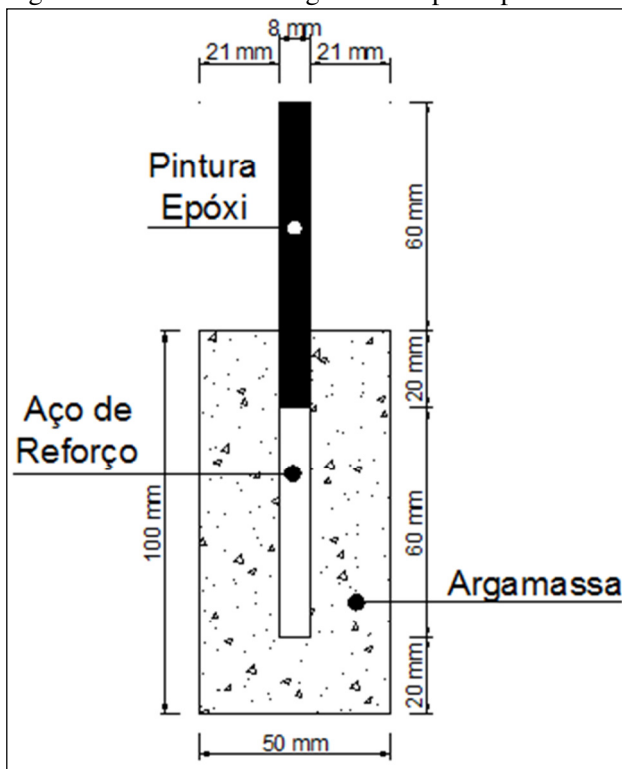
É importante destacar que para o aditivo comercial, a dosagem foi efetuada levando-se em consideração o volume de argamassa produzido; já para os demais aditivos, a dosagem foi efetuada levando-se em consideração a massa de cimento.

4.2 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Preparação das Barras

Na preparação das barras, foi necessário cortá-las nas medidas especificadas na figura 20. Na sequência, efetuou-se o procedimento de limpeza, de modo a conferir a todas as barras uma superfície livre de óxidos e outras impurezas que pudessem mascarar os resultados.

Figura 20 – Detalhe montagem do corpo de prova



Fonte: Autor (2014)

O procedimento de limpeza foi realizado, conforme descrito na norma ASTM G1 – 2011, e se constitui dos seguintes passos:

- 1) Imersão das barras por 10 min, em solução 1000 ml de água, com 500 ml de ácido clorídrico e 3,5g de hexametilenotetramina;
- 2) Lavagem em água corrente e escovação das barras para retirada das impurezas restantes.
- 3) Banho das barras em acetona.
- 4) Secagem final das barras com ar quente.
- 5) Após a limpeza, estas receberam pintura epóxi anticorrosiva a base de alcatrão de hulha, delimitando a área de aço exposta.

O aspecto final das barras pode ser observado na figura 21.

Figura 21 – Aspecto das barras após a pintura



Fonte: Autor (2014)

4.2.2 Montagem dos corpos de prova

Os corpos de prova foram montados conforme apresentado na figura 20, onde as barras foram fixadas com arame em um suporte de madeira, conforme detalhe apresentado na figura 22, assegurando que durante o adensamento e cura da argamassa, as mesmas não se movimentassem alterando sua posição e cobrimentos definidos.

Figura 22 - Detalhe fixação das barras e suporte de madeira



Fonte: Autor (2014)

4.2.3 Produção das Argamassas

Para realização dos ensaios, foi adotada uma composição única de 1:3:0,55 (cimento:areia:água/cimento, em massa), para diferentes concentrações dos aditivos inibidores de corrosão, fazendo os ajustes conforme apresentado na tabela 11.

O adensamento das argamassas, nos corpos de prova, foi realizado com o auxílio da mesa vibratória. Após 24 horas da moldagem, os 54 corpos de prova foram retirados dos moldes, realizando a denominação de todas as amostras, conforme apresentado nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Denominação das amostras – Potencial de Corrosão e Resistência à Compressão

Prefixo	Potencial de Corrosão		Resistência à Compressão	
REF-C	A	B	1	2
C20	A	B	1	2
C30	A	B	1	2
REF-MT	A	B	1	2
M1	A	B	1	2
M2	A	B	1	2
T1	A	B	1	2
T2	A	B	1	2

Fonte: Autor (2014)

Tabela 13: Denominação das amostras - Potenciostato

Prefixo	Potenciostato / Idade de Cura					
	60 dias		75 dias		90 dias	
REF-C	A	B	-	-	A	B
C20	A	B	-	-	A	B
C30	A	B	-	-	A	B
REF-MT	-	-	A	B	-	-
M1	-	-	A	B	-	-
M2	-	-	A	B	-	-
T1	-	-	A	B	-	-
T2	-	-	A	B	-	-

Fonte: Autor (2014)

4.2.4 Índice de Consistência

A fim de se obter o índice de consistência das argamassas, foi utilizada a mesa de espalhamento, ferramenta utilizada no método de ensaio recomendada pela norma NBR 13276 (2005). O ensaio consiste no espalhamento de uma argamassa moldada em um tronco de cone metálico, de volume definido sobre a mesa de ensaio, provocado pelas trinta quedas padronizadas dessa mesa, forçando a argamassa a se deformar. O resultado do ensaio é apresentado pela medida em milímetros do diâmetro de espalhamento da argamassa, após a aplicação dos golpes.

4.2.5 Resistência à Compressão

Para determinar a resistência a compressão axial do traço e das diferentes dosagens, foram utilizados dois corpos de prova cilíndricos de 5 x 10cm, para cada dosagem, onde estes foram ensaiados ao completarem 28 dias de cura imersa.

Foram adotados dois corpos de prova para resistência à compressão axial, devido a limitação do número de moldes.

O procedimento para ensaio seguiu as recomendações, que destaca:

- 1) Até a idade de ensaio, os corpos de prova devem ser mantidos em processo de cura úmida ou saturados, nas condições preconizadas, conforme o caso, pelas NBR 5738, NBR 7680 e NBR 9479.
- 2) As faces de aplicação de carga dos corpos de prova (topos inferior e superior) devem ser rematadas de acordo com o prescrito pela NBR 5738, em se tratando de corpos de prova moldados.
- 3) As faces dos pratos de carga e do corpo de prova devem ser limpas e secas antes do corpo de prova ser colocado em posição de ensaio.
- 4) A carga de ensaio deve ser aplicada continuamente e sem choques, com velocidade de carregamento de 0,3 MPa/s a 0,8 MPa/s.

4.2.6 Indução e Aceleração da Corrosão

Atualmente, não existem normas que prescrevam condições para os ciclos dos ensaios acelerados com cloreto. Frente ao contexto, foi adotada para este estudo, uma sequência com base em pesquisas já desenvolvidas por LIMA et. al., (2001), BIGNOZZI, (2011), TREVISOL, (2012), VIEIRA, (2007), e outros pesquisadores, que obtiveram resultados satisfatórios.

Assim, diversos estudos foram realizados com o uso da técnica dos ciclos de imersão em solução de cloretos: resistência de polarização (R_p), medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), taxa de corrosão (I_{corr}) e curvas de polarização (C_p) (MOON; SHIN, 2005; CHAUSSADENT et al., 2005; NURNBERGER; BEUL, 1999; LIMA et al., 2001), porém, buscou-se na literatura, pesquisas onde a condição de exposição e o tipo de ensaio realizado fossem coerentes com o objetivo deste trabalho.

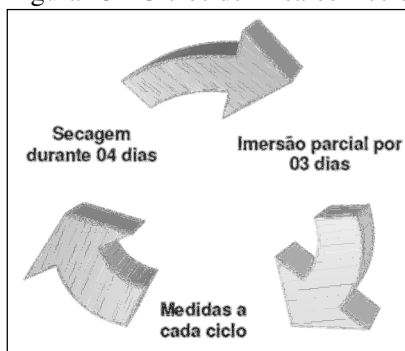
A sequência do ciclo acelerado de corrosão adotado, segue a linha apresentada por Lima et al. (2001), caracterizando um ambiente de agressividade muito forte (Classe IV), onde conforme NRB 6118 (2014) para concretos aplicados em ambiente industrial e respingos de maré, com elevado o risco de deterioração da estrutura.

Todos os corpos de prova foram curados imersos em água, durante 28 dias. Após o período de cura, realizaram-se as primeiras medidas de potencial com o uso do voltímetro de alta impedância, foram iniciados os ciclos de secagem e imersão para as amostras descritas na

tabela 12 (coluna – Ciclos de imersão e secagem). A secagem, realizada em estufa (temperatura média de 100 °C), perdurou por quatro dias e logo após, os corpos de prova sofreram imersão parcial por três dias em uma solução contendo 3,5% de cloreto de sódio, concentração essa, próxima à encontrada nos oceanos; essa sequência foi mantida durante 91 dias, para as amostras REF-C e com adição do inibidor comercial, e 42 dias para as amostras REF-MT e com adição dos inibidores molibdato de sódio e tungstato de sódio.

De acordo com Lima et al. (2001) em seus estudos, este ciclo foi satisfatório, por provocar a ocorrência de corrosão em pouco tempo, alcançando níveis de taxa acima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando a corrosão é considerada severa. A figura 23 apresenta o ciclo de corrosão utilizado por Lima et al. (2001) e adotado como referência para essa pesquisa. O acompanhamento da corrosão nos corpos de prova se realizou ao término de cada ciclo, após o terceiro dia, quando as amostras saíam da imersão parcial, com a observação do potencial de corrosão, medido com o uso do voltímetro de alta impedância.

Figura 23 - Ciclos de Ensaios Acelerados de Corrosão



Fonte: Lima, et al. (2001)

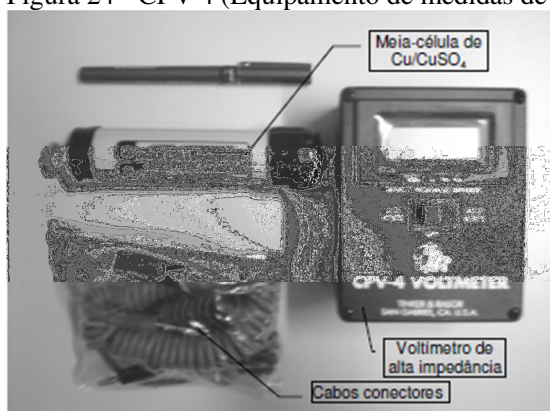
4.2.7 Avaliação da resistência à corrosão

As amostras foram submetidas a dois testes eletroquímicos para avaliação da eficiência dos inibidores de corrosão: - i) potencial de corrosão, com o uso do voltímetro de alta impedância; - ii) resistência à polarização linear, com o uso do potenciostato.

4.2.7.1 Voltímetro de alta impedância

Durante a indução e aceleração da corrosão, por meio de ciclos de imersão parcial e secagem, o processo corrosivo do aço, imerso na argamassa dos corpos de prova, foi acompanhado, observando-se continuamente através da técnica de medidas de potenciais. O eletrodo adotado neste estudo foi o de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO_4), em conformidade com a norma ASTM C 876 (2009). O equipamento utilizado é constituído de uma meia-célula de referência de cobre-sulfato de cobre, um voltímetro de alta impedância e cabos conectores, como observado na figura 24.

Figura 24 - CPV 4 (Equipamento de medidas de Pontencial)

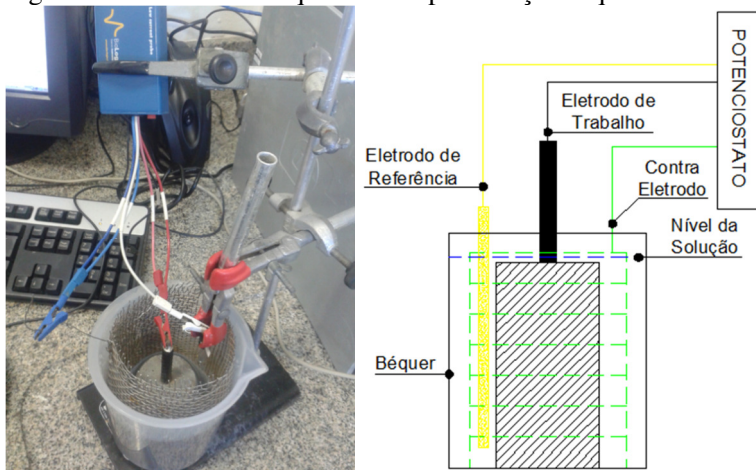


Fonte: Viera (2007).

4.2.7.2 Potenciostato

Para realização do ensaio foi montada uma célula eletroquímica composta de três eletrodos. Como eletrodo de referência (ER) utilizou-se um de calomelano saturado introduzido em um capilar de Luggin, este contendo uma solução saturada de KCl e água destilada. Uma malha de platina foi usada como contra eletrodo (CE) e o aço de reforço da amostra como eletrodo de trabalho (ET). O aço de reforço das amostras ficou com uma área de exposição de $15,574 \text{ cm}^2$ sem pintura epóxi, conforme pode ser observado anteriormente na figura 20. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente. A figura 25 mostra o esquema descrito devidamente montado e pronto para realização dos testes.

Figura 25 – Célula Eletroquímica e representação esquemática



Fonte: Autor (2014)

É importante destacar que 24 horas antes da realização dos ensaios as amostras ficaram imersas em uma solução de NaCl 3,5%. Para as amostras “B” com 75 dias de cura, estas ficaram 1/3 da sua altura, cerca de três centímetros, imersas na mesma solução por 48 horas, sendo que nas 24 horas restantes antes do ensaio a solução foi completada, ficando a amostra completamente imersa na solução. Foi adotada esta metodologia, visando com que a solução fosse absorvida por capilaridade durante 24 horas, proporcionando uma saturação mais eficiente.

Para realização das medidas, foi utilizando um sistema constituído por um potenciostato/galvanostato modelo SP-200, marca BioLogic, conforme ilustrado na figura 26, sendo que para obtenção das curvas de polarização e análise dos resultados foi utilizado o *software* EC-Lab V10.23.

Figura 26 – Potenciostato/galvanostato SP-200 da marca BioLogic.



Fonte: Heck (2014)

Antes do início das leituras de resistência à polarização linear, se fez necessário estabilizar o sistema, onde o potencial de corrosão é medido sem a passagem de corrente elétrica, e após certo tempo de imersão, o potencial atinge um valor estacionário, sendo este valor, o potencial de corrosão (E_{corr}). Cerca de uma hora de imersão permite iniciar as leituras, uma vez que o sistema apresenta uma variação muito pequena, em torno de 0,04 V, o que demonstra que o sistema está praticamente estabilizado.

Após a estabilização do sistema, o teste de polarização linear foi iniciado de acordo com os parâmetros exibidos na tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros empregados no ensaio de polarização linear

Parâmetros	Valores	Unidades
Área de superfície do eletrodo de trabalho:	15,574	cm ²
Eletrodo de referência SCE:	0,241	V
Peso equivalente (Aço)	27,925	g/eq.
Densidade (Aço)	7,850	g/cm ³
E inicial	-3	V
E final	2	V
Velocidade da variação do potencial (dE/dt)	10	mV/s
Tempo	500	s

Fonte: Autor (2014)

É importante ressaltar que os procedimentos preliminares ao início das leituras, de resistência à polarização linear, foram executados para todas as amostras.

A partir das curvas de polarização obtidas, foram calculadas as inclinações de Tafel e as respectivas taxas de corrosão. Para cada ensaio eletroquímico foram efetuadas diversas simulações, utilizando diferentes intervalos de potencial. As constantes de Tafel β_c e β_a foram determinadas em cada simulação. Estas constantes são usadas na determinação da taxa de corrosão.

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o término do ensaio para determinação da resistência à polarização linear, para as amostras com 60 e 90 dias de cura, estas foram seccionadas transversalmente, dentro da área onde o aço não possuía pintura epóxi anticorrosiva, preservando a interface aço argamassa, procedendo então a uma análise com o uso do microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6390, e análise química com o uso da microssonda de espectroscopia por dispersão de energia de raios X, da marca Thermo, com o objetivo de detectar a instalação da oxidação no aço, proveniente do ataque provocado pelo ensaio. Ressalta-se que as amostras foram recobertas com ouro.

4.2.9 Microscópio Ótico (MO)

Quando do término do ensaio para determinação da resistência à polarização linear, para as amostras com 75 dias de cura, estas foram seccionadas transversalmente, não sendo lixadas e polidas, procedendo então a uma análise visual com o objetivo de detectar a instalação da oxidação no aço, proveniente do ataque provocado pelo ensaio.

O microscópio ótico utilizado é da marca Olympus BX41M-LED, onde foi utilizada uma lente com capacidade de ampliar 20 vezes, sendo fotografadas através do programa AnalySIS getIT, utilizando-se uma câmera Olympus UC30.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CONSISTÊNCIA DAS ARGAMASSAS

Após o preparo das argamassas foi avaliada a consistência para verificar se o uso dos aditivos provocaria alteração, que poderia ser prejudicial à moldagem das amostras. Conforme apresentação dos resultados na tabela 15 pode-se verificar que não ocorreram variações significativas.

Tendo em vista que o aditivo comercial foi utilizado na fase líquida, este pode ter levado a um pequeno aumento da plasticidade. Para os demais aditivos, que foram utilizados na fase sólida (diluindo-se com parte da água de amassamento), também ocorreu um pequeno aumento. A redução na plasticidade da argamassa com adição de 2% do inibidor molibdato, diferenciando-se do comportamento das demais adições, pode ter sido causada por alguma variabilidade na hora da compactação da argamassa para realização do ensaio. O ensaio foi realizado conforme orientações da norma NBR 7215 (1996). No entanto, Silva (2006), que procedeu a estudos similares, observou uma queda na trabalhabilidade, para diversas concentrações, nos mais diversos aditivos inibidores de corrosão, atribuindo essa perda de abatimento à absorção da água de amassamento, pelas adições.

Tabela 15 - Índice de consistência – *flow-table*- das argamassas

Prefixo	Índice de Consistência (mm)
REF-C	220
C20	269
C30	287
REF-MT	191
M1	229
M2	187
T1	228
T2	221

Fonte: Autor (2014)

5.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

Para concretos de classe de agressividade IV (microclima de respingos de maré), a resistência mínima deve ser de 40 MPa, e a relação água/cimento (a/c) deve ser igual ou inferior a 0,45. Neste estudo foi adotado apenas um traço de argamassa, que atende a relação a/c recomendada para a classe de agressividade ambiental III (concreto armado em ambiente marinho – NBR 6118, 2014). Foi utilizada uma relação a/c de 0,55, e uma resistência de característica de 30 MPa. A argamassa com propriedades do concreto, utilizando areia de granulometria controlada, foi adotada para eliminar variáveis de composição, podendo assim melhor avaliar o efeito dos inibidores e explorar melhores resultados da técnica de polarização para sistemas de cimento-aço. Essa relação a/c intermediária foi utilizada para facilitar a indução e aceleração da corrosão, para poder avaliar o desempenho dos aditivos inibidores de corrosão. Na tabela 16 são apresentados os resultados da resistência à compressão axial das argamassas.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de resistência à compressão axial

Prefixo	Idade de Cura	Amostra		Média (MPa)
		1 (MPa)	2 (MPa)	
REF-C	36 dias	20,85	23,15	22,00
C20		22,17	19,51	20,84
C30		27,13	29,74	28,44
REF-MT	41 dias	33,00	32,04	32,52
M1		32,24	36,86	34,55
M2		33,28	29,42	31,35
T1		34,56	32,53	33,55
T2		34,98	35,62	35,30

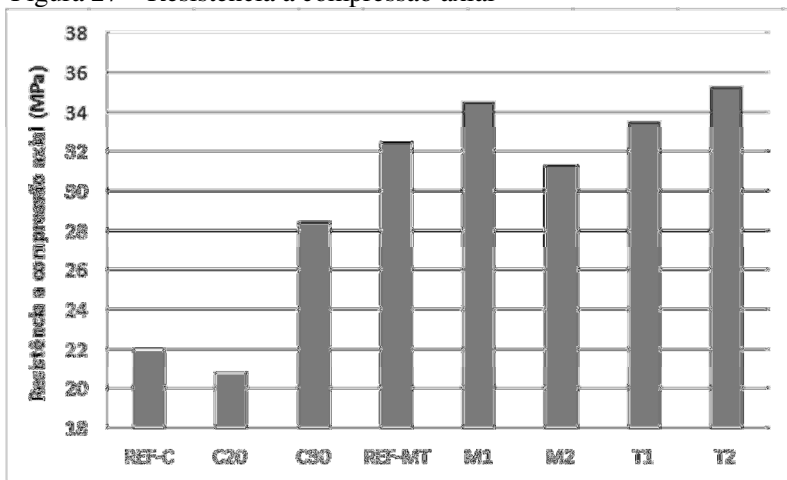
Fonte: Autor (2014)

Na figura 27, pode ser observado o gráfico com as médias dos resultados da resistência à compressão axial dos corpos de prova com 36 e 41 dias de cura. Ao analisarmos o gráfico, observamos que houve um comportamento diferenciado para as amostras de referência, onde a amostra REF-C obteve um menor ganho de resistência, comparado com a amostra de REF-MT.

Acredita-se que esta diferença superior aos 10 MPa, ocorreu devido as baixas temperaturas, típicas do inverno rigoroso no sul de Santa Catarina, e atuantes na época, ou alguma variabilidade na moldagem e compactação da argamassa.

Em uma segunda análise dos resultados pode-se perceber um ganho de resistência para a concentração de 30 l/m³ do aditivo comercial (C30), esta variação, como a anterior comentada não deve ser interpretada como uma interferência do aditivo.

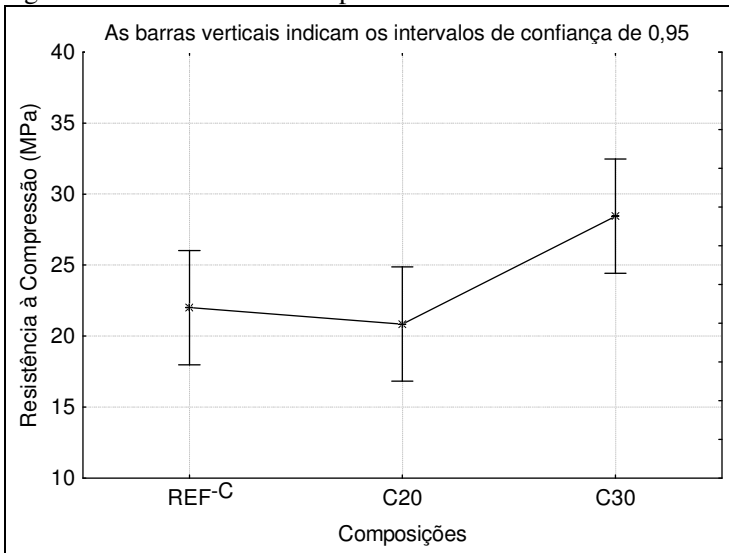
Figura 27 – Resistência à compressão axial



Fonte: Autor (2014)

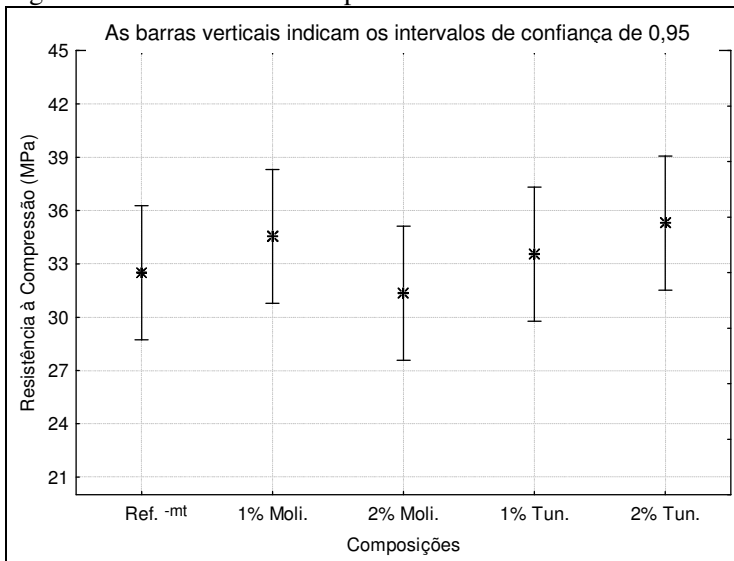
Para as amostras REF-C e com adição do inibidor comercial, é apresentada no gráfico da figura 28, os resultados com os intervalos de confiança, onde concluímos que a variação da concentração do aditivo comercial não interfere no ganho de resistência da argamassa ($p=0,044335$), porém é verificada uma tendência de crescimento da resistência para a adição de 30 l/m³ do inibidor.

Figura 28 – Resistência à compressão axial – Intervalos de confiança



Fonte: Autor (2014)

Figura 29 – Resistência à compressão axial – Intervalos de confiança



Fonte: Autor (2014)

Conforme o gráfico da figura 29, onde são apresentados os resultados com os intervalos de confiança, para as amostras REF-MT e com adição dos inibidores molibdato de sódio e tungstato de sódio, concluímos que a variação da concentração, bem como do tipo de aditivo, não interfere no ganho de resistência da argamassa ($p=0,428351$), sendo então o traço da argamassa, responsável pelo desempenho de resistência à compressão axial.

Silva (2006) também verificou que os inibidores não interferiram na resistência do concreto, onde uma das possíveis explicações desse comportamento é citada:

“...pode ser atribuída às reações químicas que ocorrem entre os inibidores de corrosão e os silicatos, formando complexos intermediários com mesma resistência que a etringita, ou ainda, devido a possíveis cristalizações dos inibidores nos espaços vazios da zona de transição, mantendo-a com a mesma espessura e mesma porosidade...” (SILVA, 2006, p. 163).

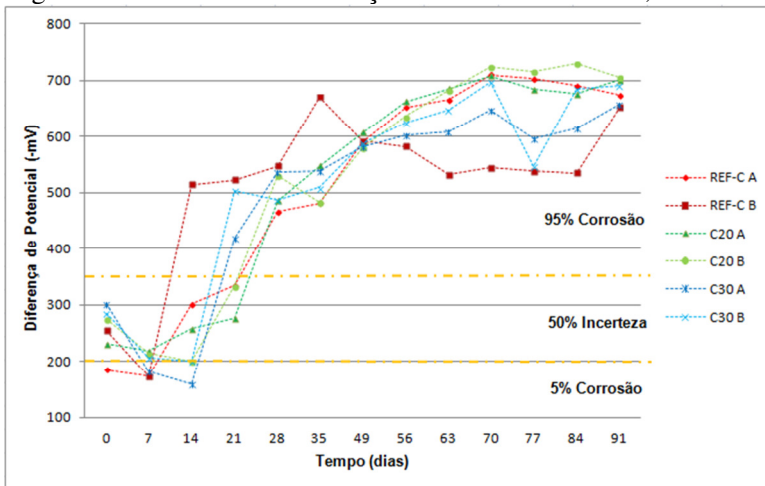
5.3 MEDIDAS DE DIFERENÇA DE POTENCIAL

As leituras realizadas durante o processo de indução e aceleração da corrosão por meio dos ciclos de imersão parcial e secagem em estufa, que detectam qualitativamente a probabilidade de a corrosão estar presente nas amostras, são apresentadas no gráfico das figuras 30 e 32 que representam, respectivamente, os resultados para amostras REF-C e com adição do inibidor comercial, e para as amostras REF-MT, com adição dos demais inibidores.

Conforme o gráfico da figura 30 é importante destacar que no instante zero, as amostras estavam com 28 dias de idade, onde até este período, ficaram em cura imersa.

No gráfico da figura 30, e nos demais apresentados, foram delimitados os limites conforme tabela 7, onde os potenciais superior ou igual a -200 mV possuem 5% de probabilidade da ocorrência da corrosão, para os potenciais entre -200 mV e -350 mV existe incerteza quanto a ocorrência da corrosão, já para potenciais inferiores a -350 mV, a probabilidade de ocorrência da corrosão alcança 95%.

Figura 30 – Medidas de Diferença de Potencial – REF-C, C20 e C30



Fonte: Autor (2014)

Em uma primeira análise, podemos identificar que a amostra REF-C B, foi a primeira a atingir a faixa de 95% de probabilidade de corrosão na idade de 14 dias, e obteve um potencial superior as demais, até a idade de 35 dias.

Pela amostra REF-C B, ter alcançado a faixa de 95% probabilidade de corrosão antecipadamente das demais amostras, acredita-se que esta situação tenha ocorrido, devido ao maior número de poros interligados, proporcionando com que os íons cloretos avançassem com maior facilidade até a armadura, mas seriam necessários ensaios para caracterizar a porosidade e a interconexão dos poros do concreto, ou a verificação do teor de cloretos, a fim de comprovar esta teoria.

Fazendo uma análise de todas as composições, é possível verificar que independente da existência ou concentração do aditivo, as amostras atingiram a faixa de 95% de probabilidade de corrosão entre 14 a 28 dias, evidenciando a eficácia do método adotado por Lima et al. (2001), onde pode-se perceber o alto grau de agressividade, e penetração dos cloretos, por meio da alteração dos potenciais inferiores a -350 mV.

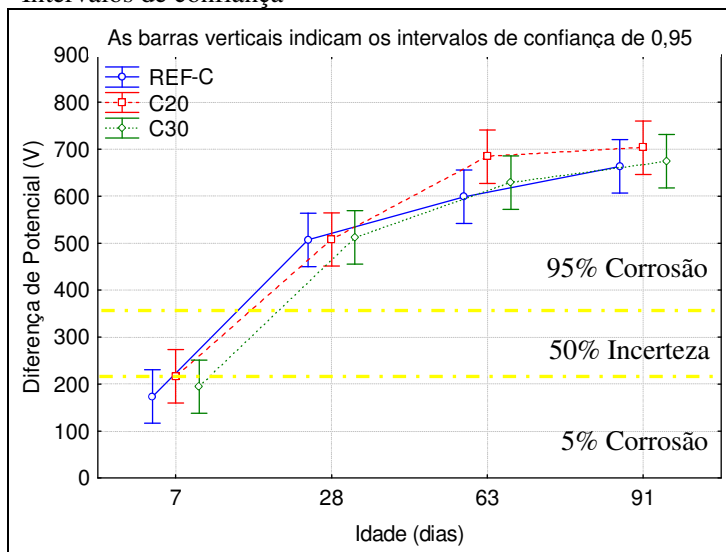
É verificado também, que os potenciais no início das leituras são elevados, onde no caso desse estudo, tal comportamento é atribuído ao fato de a primeira leitura do potencial, ter sido feita após a retirada dos corpos de prova do processo de cura úmida - onde se encontravam saturada - necessária para estabilização das propriedades do concreto.

Cascudo apud Vieira (2007, pg. 66) destaca que a massa de concreto quando saturada não oferece a mesma resistência de quando seca, ou seja, a queda ôhmica que antes ocorria devido à resistência oferecida pela camada de concreto não ocorre mais, porém muitas interferências são observadas pela variação da umidade.

Cascudo (1994) também alerta para o fato de que ao se trabalhar com camadas superficiais de concreto de alta resistividade, no caso da presença de frente de cloretos ou elevado teor de umidade do concreto, há uma tendência na redução dos valores do potencial, sendo menos eletropositivos do que o são na realidade.

Por meio do gráfico dos potenciais medidos, apresentado na figura 31, podemos identificar uma tendência de estabilização dos potenciais de corrosão para a idade de 63 dias. É importante destacar que a concentração não é significativa ($p=0,109904$).

Figura 31 – Medidas de Diferença de Potencial – REF-C, C20 e C30 – Intervalos de confiança



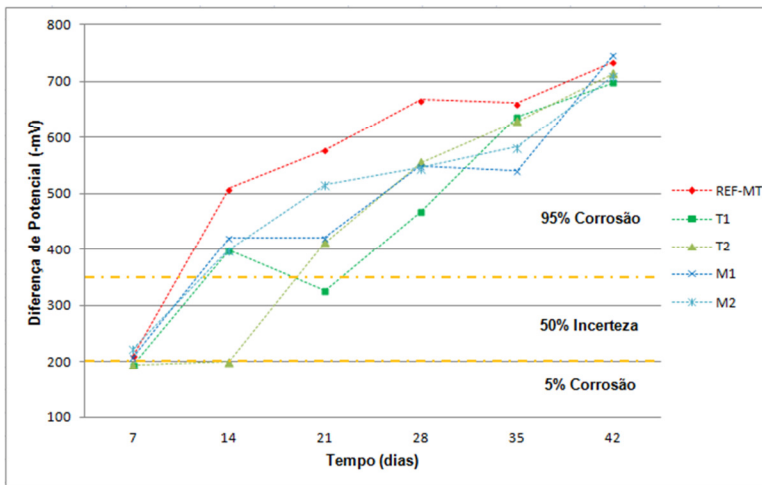
Fonte: Autor (2014)

As médias das leituras dos potenciais de corrosão ao longo do tempo para amostras REF-MT e com as adições dos aditivos molibdato de sódio e tungstado de sódio, são apresentadas no gráfico da figura 32, sendo importante destacar, que foram feitas medidas no instante zero, onde as amostras estavam em cura imersa.

Conforme apresentado na figura 32, é possível constatar que a amostra de referência (REF-MT) obteve os maiores potenciais, destacando-se também a amostra com a concentração de 2% do aditivo tungstato de sódio, onde esta atingiu a faixa de 95% de probabilidade de a corrosão estar instalada, na idade de 21 dias, enquanto as demais já haviam atingido.

Fazendo uma análise geral dos potenciais medidos e apresentados na figura 32, fica evidente que as amostras obtiveram um comportamento similar para as variações nas concentrações dos inibidores.

Figura 32 – Média das Medidas de Diferença de Potencial – REF-MT, T e M

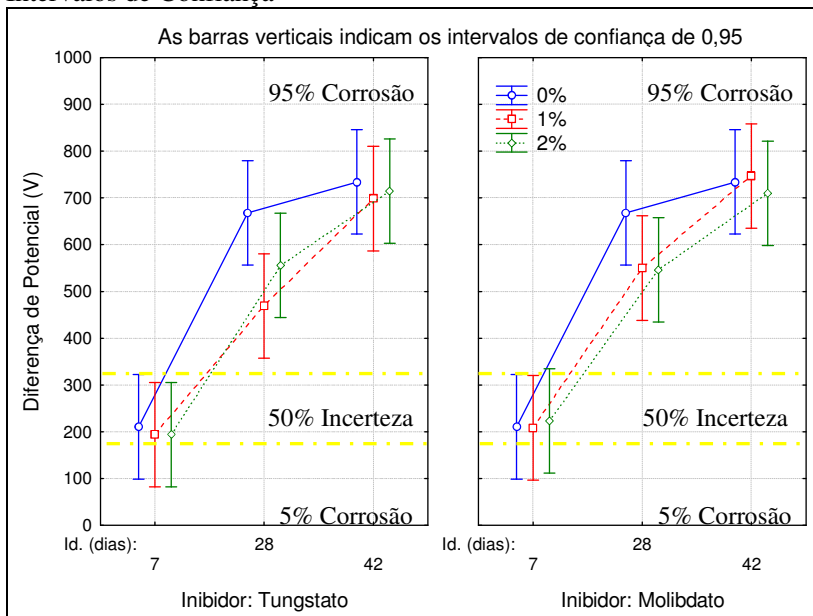


Fonte: Autor (2014)

Nos resultados dos potenciais, com os intervalos de confiança para as REF-MT (0%) e com as concentrações de 1% e 2%, apresentado no gráfico da figura 33, é verificado que os dois aditivos tiveram comportamentos similares, se destacando as amostras de referência, que obtiveram maiores potenciais na idade de 28 dias, porém, após esta, os potenciais se equipararam.

É importante destacar que para o aditivo molibdato de sódio, é constatada uma tendência de a concentração de 2% apresentar potenciais menores. Já para o aditivo tungstato de sódio, na concentração de 1%, há uma tendência em apresentar potenciais menores, porém, tanto a concentração, quanto o tipo de inibidor não são significativos.

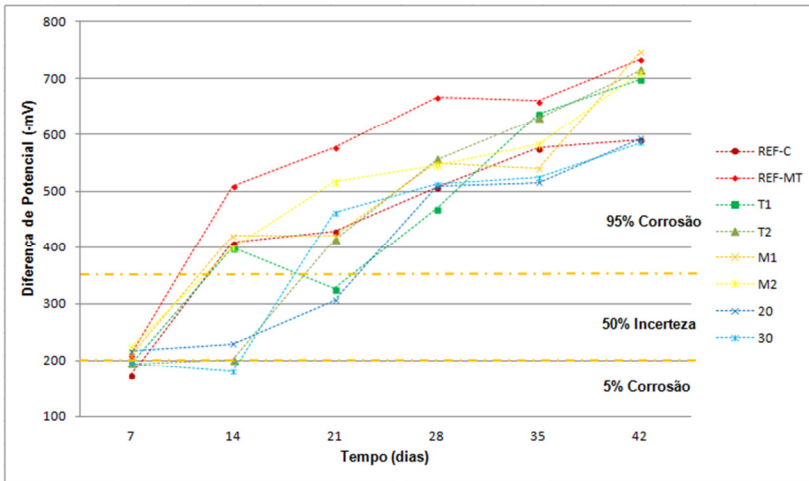
Figura 33: Medidas de Diferença de Potencial – REF-MT, T e M – Intervalos de Confiança



Fonte: Autor (2014)

Na figura 34, são apresentadas as médias das medidas de potenciais, para todos os aditivos empregados neste estudo, onde podemos destacar que devido ao método de indução e a aceleração da corrosão ser muito agressivo, obteve-se potenciais na faixa de 95% de probabilidade de corrosão para pequenas idades. É importante destacar que o método de leitura de potenciais de corrosão com o uso do voltímetro de alta impedância, é um ensaio qualitativo, onde conforme as faixas delimitadas nos gráficos, os potenciais medidos, apresentam uma probabilidade de a corrosão ter se instalado na armadura, não informando o tipo de corrosão, nem o grau de agressividade da mesma.

Figura 34 – Comparativo das Médias das Medidas de Diferença de Potencial



Fonte: Autor (2014)

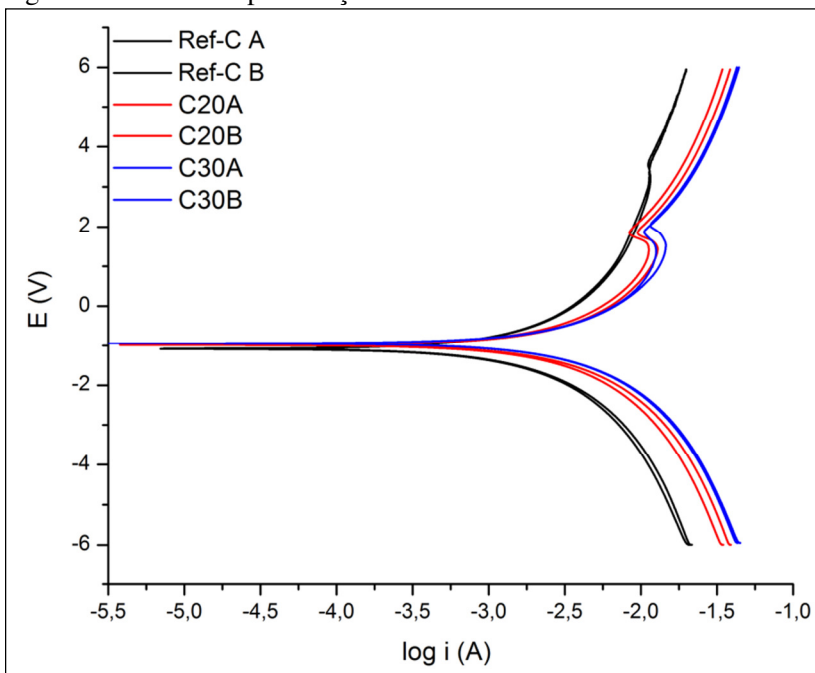
5.4 RESISTÊNCIA À POLARIZAÇÃO LINEAR (LPR)

5.4.1 Resultados amostras com idade de 60 e 90 dias

Após as amostras terem alcançado a idade de 60 e 90 dias, foram realizados os ensaios para obtenção das curvas de resistência à polarização linear e calculadas as taxas de corrosão estimadas.

As curvas de polarização das amostras REF-C e com adição do inibidor comercial, com 60 dias de cura, são apresentadas na figura 35.

Figura 35 – Curva de polarização – 60 dias de idade



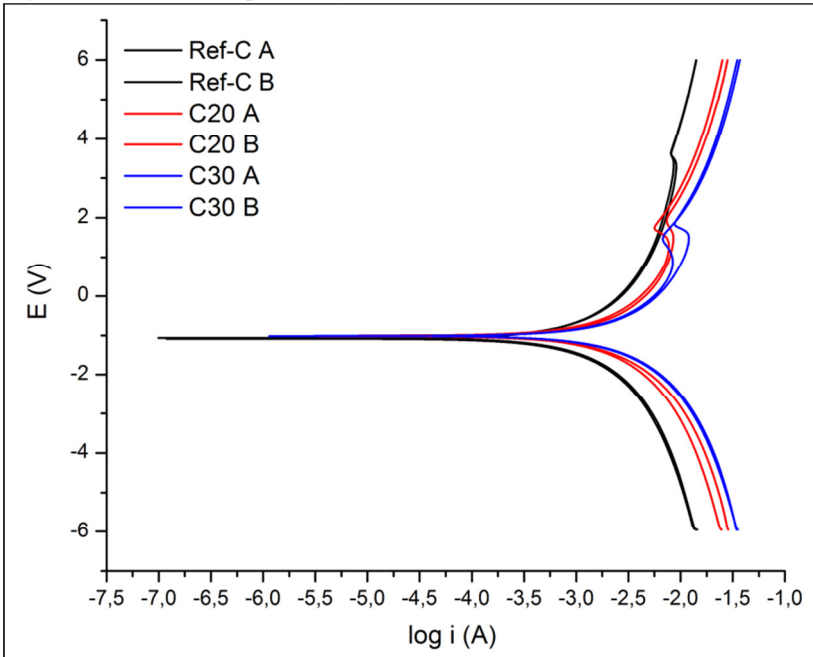
Fonte: Autor (2014)

Na figura 35, pode ser observado que a região do cátodo tem comportamento de uma curva de polarização por ativação, já a região do ânodo se comporta como uma polarização ôhmica e, logo após, volta a ter comportamento de uma curva de polarização por ativação. Esse comportamento foi verificado em todas as curvas de polarização obtidas experimentalmente.

É importante destacar que o ensaio inicia-se com a polarização na região do cátodo (redução), registrando-se as correntes instantâneas de corrosão, ao variar-se a sobretenção, finalizando na região do ânodo (oxidação), onde dependendo da amostra é possível verificar uma tentativa de repassivação do aço, com redução da taxa de corrosão.

Para a idade de 90 dias as curvas obtidas são apresentadas na figura 36, onde podemos constatar um comportamento similar.

Figura 36 – Curva de polarização – 90 dias de idade



Fonte: Autor (2014)

A partir das curvas de polarização obtidas para as amostras com idade de 60 e 90 dias, foram calculadas as inclinações de Tafel, para obtenção da tensão de corrosão (E_{corr}), da corrente de corrosão (I_{corr}), da taxa de corrosão, e o “2”, que representa a confiabilidade do resultado, onde quanto mais próximo de zero, mais fidedigno é ele, sendo apresentados na tabela 17.

Tabela 17 – Taxas de corrosão estimadas – 60 e 90 dias de idade

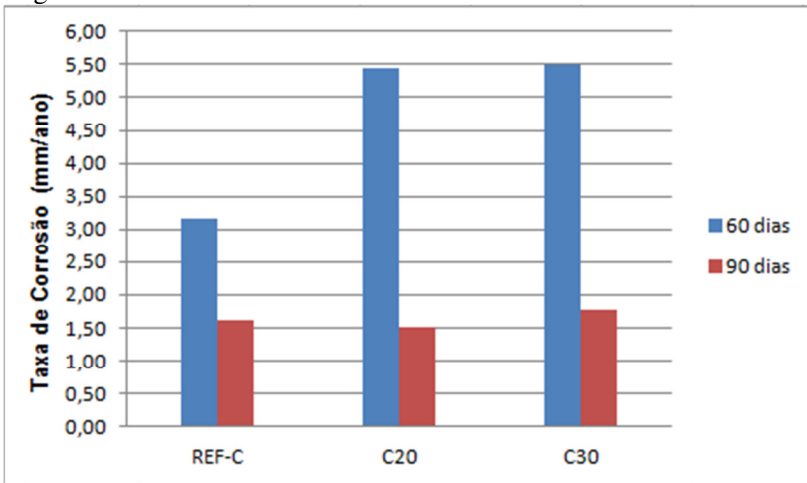
Prefixo	DIAS	Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	²
REF-C	60 DIAS	A	-1,03	6,10	4,56	0,012
		B	-1,04	2,39	1,78	0,012
C20		A	-0,94	7,80	5,83	0,002
		B	-0,94	5,44	5,06	0,009
C30		A	-0,94	7,95	5,94	0,020
		B	-0,94	6,74	5,03	0,033
REF-C	90 DIAS	A	-1,08	1,94	1,45	0,006
		B	-1,07	2,35	1,76	0,006
C20		A	-1,01	2,65	1,98	0,019
		B	-1,02	1,41	1,05	0,035
C30		A	-	-	-	-
		B	-1,02	2,38	1,78	0,015

Fonte: Autor (2014)

O resultado referente à amostra C30A com idade de 90 dias foi descartado devido a problemas ocorridos durante as medições, sendo assim optou-se por não apresentar, para não interferir na interpretação dos demais resultados.

Conforme as médias das leituras da resistência à polarização linear, apresentadas no gráfico da figura 37, pode-se perceber que houve um acréscimo na taxa de corrosão, ao fazermos a adição do inibidor comercial para a idade de 60 dias. É importante destacar que para as leituras efetuadas na idade de 90 dias, percebe-se uma baixa significativa das taxas de corrosão – para as amostras com aditivos -, levando as taxas das amostras com adição de inibidor a patamares equivalentes a amostra sem inibidor.

Figura 37 – Média das taxas de corrosão – 60 e 90 dias



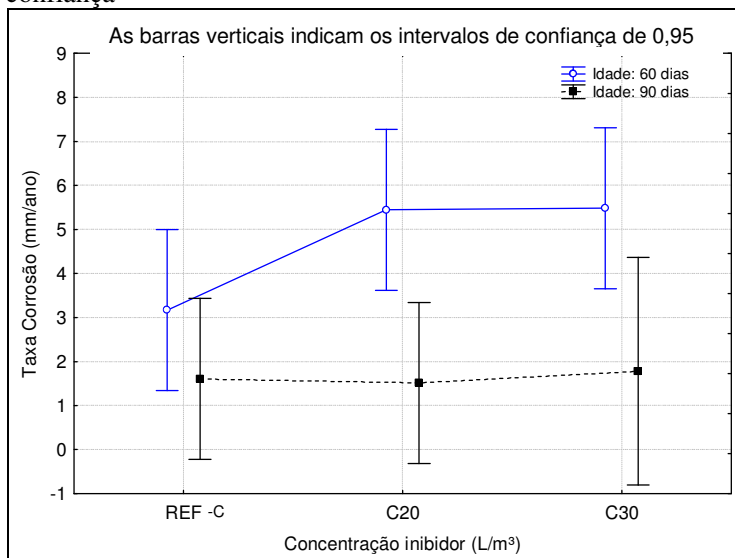
Fonte: Autor (2014)

Esse resultado confirma a tese de que o ensaio de resistência à polarização linear para verificação da corrosão é muito sensível, onde segundo Ribeiro (2014), Broomfield et al. (2003), Andrade et al. (1995), e outros autores, a temperatura, a umidade do concreto, a densidade da armadura influenciam nas medidas.

Como os ensaios foram realizados no âmbito laboratorial, estas variáveis foram controladas, porém a microestrutura das argamassas, principalmente na interface aço-argamassa, pode ser considerada um fator de influência. Com o passar do tempo, no caso para a idade de 90 dias, onde a estrutura de cimento hidratado já está mais consolidada, proporcionando uma maior proteção à passagem da corrente, a taxa de corrosão caiu consideravelmente.

As médias das taxas de corrosão, com seus intervalos de confiança, são apresentadas no gráfico da figura 38, onde é possível verificar que a variação da concentração do aditivo comercial não é significativa.

Figura 38 – Média das taxas de corrosão 60 e 90 dias – Intervalos de confiança

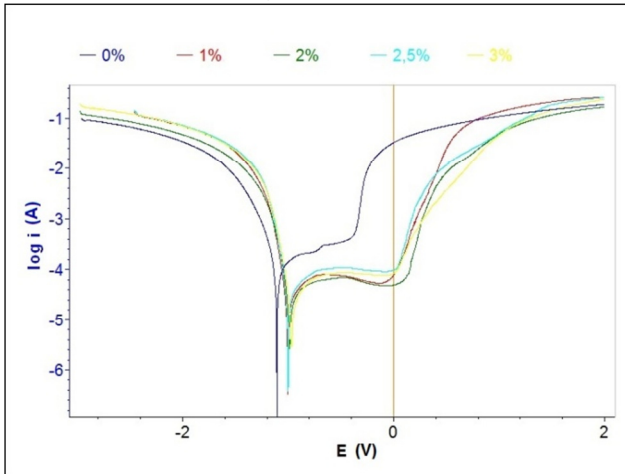


Fonte: Autor (2014)

Heck (2014) procedeu a uma análise do mesmo aditivo comercial adotado neste estudo, porém o aditivo foi adicionado na solução, onde se encontrava uma chapa de aço carbono ASTM A36 como eletrodo de trabalho, diferenciando-se deste estudo onde o eletrodo de trabalho está protegido pelo concreto.

No gráfico da figura 39, é apresentado o comparativo dos testes de polarização linear, para as diferentes concentrações, onde conforme Heck (2014), é possível verificar que as curvas de densidades de corrente (I), assumiram valores muito próximos umas das outras para as amostras com inibidores que, por sua vez, foram muito menores em comparação à amostra sem inibidor, favorecendo assim a diminuição das taxas de corrosão, para as amostras com adição do inibidor comercial.

Figura 39 – Comparativo dos testes de polarização linear para as diferentes concentrações.



Fonte: Heck (2014)

Conforme tabela 18, onde são apresentadas as taxas de corrosão estimadas para o aço ASTM A36, com o uso do inibidor comercial, Heck (2014) destaca que com o acréscimo de inibidor na solução, a taxa de corrosão é reduzida significativamente.

Tabela 18 – Taxas de corrosão estimadas para o aço ASTM A36

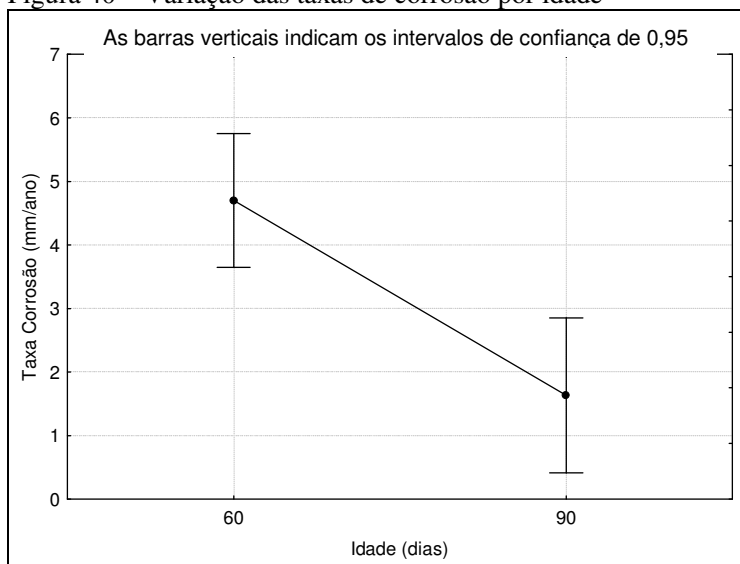
Inibidor	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Taxa de corrosão (mm/ano)
0%	-1,103	223,641	2,603
1%	-0,999	32,915	0,383
2%	-0,985	43,738	0,509
2,5%	-0,998	33,667	0,391
3%	-0,968	33,180	0,386

Fonte: Heck (2014)

Com base nos resultados encontrados e apresentados por Heck (2014), podemos confirmar os excelentes resultados proporcionados pelos aditivos, na proteção ao processo corrosivo em meio salino. Porém, quando fazemos o uso do concreto reforçado com aço como amostra, acabamos tendo um acréscimo de variáveis que influenciam no resultado, conforme constatado nos resultados deste estudo.

Conforme ressaltado, podemos concluir que a variação das taxas de corrosão conforme a idade, apresentado no gráfico dos resultados da análise estatística da variância da figura 40, reduz significativamente para idades maiores, confirmando a teoria de que o grau de hidratação do cimento afeta a velocidade de corrosão.

Figura 40 – Variação das taxas de corrosão por idade



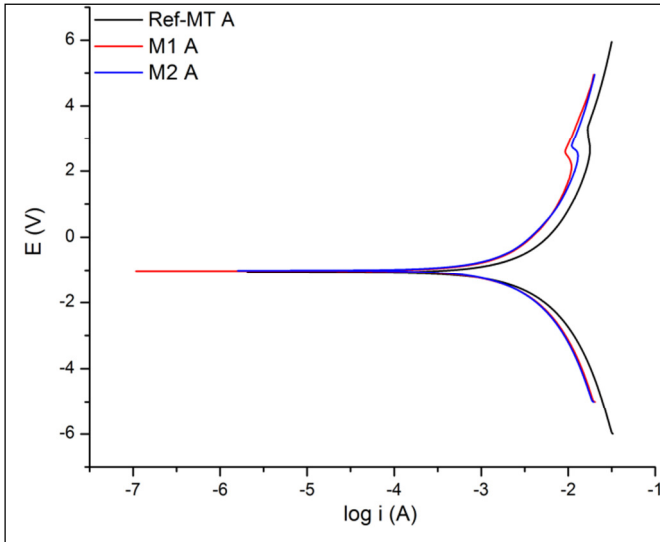
Fonte: Autor (2014)

5.4.2 Resultados amostras com idade de 75 dias

Os ensaios para obtenção das curvas de resistência à polarização linear, e posterior cálculo das taxas de corrosão estimadas, foram executados, quando as amostras com adição de tungstato de sódio (T) e o molibdato de sódio (M), atingiram a idade de 75 dias.

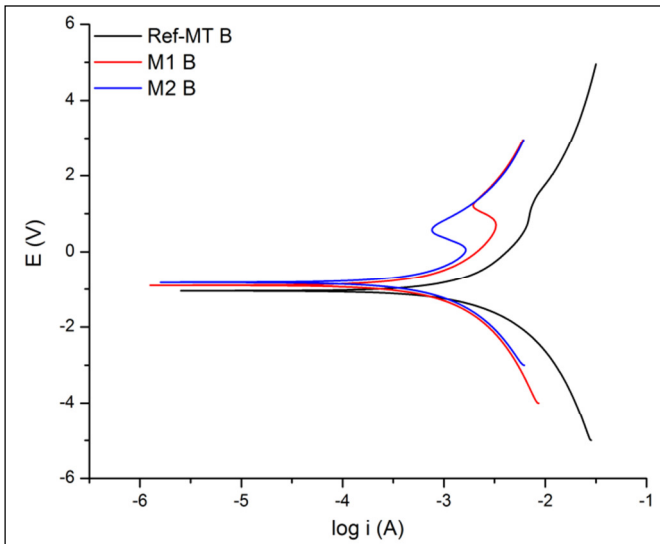
Nos gráficos das figuras 41 e 42, observam-se as curvas de polarização para as amostras REF-MT, e com o aditivo molibdato de sódio, já no gráfico das figuras 43 e 44, observam-se as curvas para as mesmas amostras REF-MT, anteriormente apresentadas, porém, agora com o aditivo tungstato de sódio, nas duas concentrações.

Figura 41– Curva de polarização para o aditivo molibdato de sódio – Amostras A



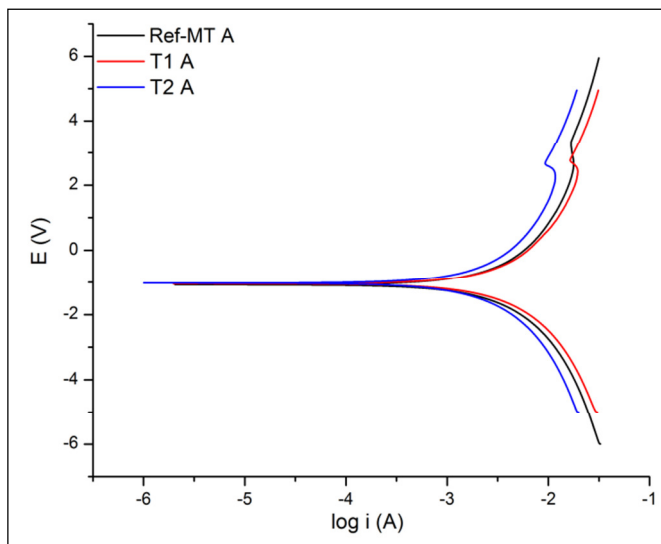
Fonte: Autor (2014)

Figura 42 – Curva de polarização para o aditivo molibdato de sódio – Amostras B



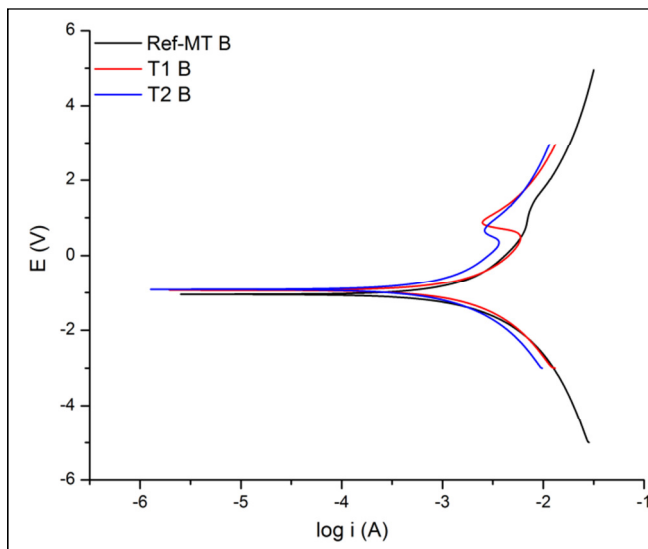
Fonte: Autor (2014)

Figura 43– Curva de polarização para o aditivo tungstato de sódio – Amostra A



Fonte: Autor (2014)

Figura 44 – Curva de polarização para o aditivo tungstato de sódio – Amostra B



Fonte: Autor (2014)

A partir das curvas de polarização obtidas para as amostras com idade de 75 dias, foram calculadas as inclinações de Tafel, para obtenção da tensão de corrosão (E_{corr}), da corrente de corrosão (I_{corr}), da taxa de corrosão, que são apresentadas na tabela 19.

Tabela 19 – Taxas de corrosão estimadas – 75 dias de idade

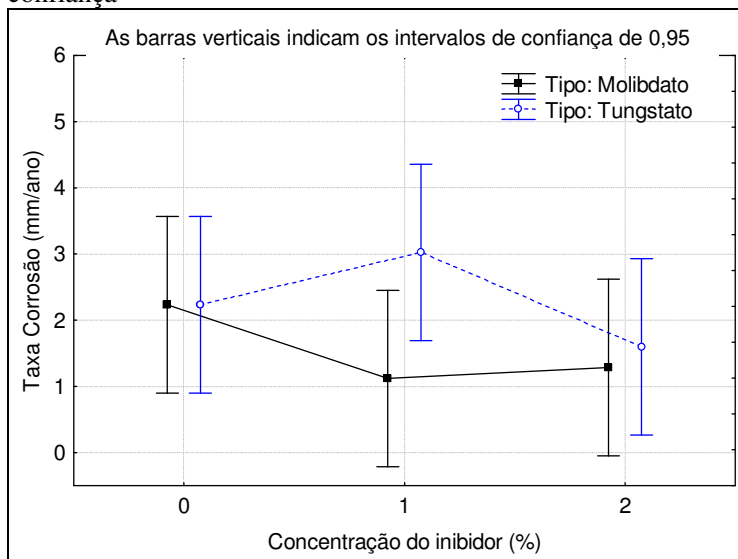
Prefixo	DIAS	Amostra	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de Corrosão (mm/ano)	²
REF	75 DIAS	A	-1,03	3,95	2,96	0,007
		B	-1,00	2,02	1,51	0,027
M1		A	-0,98	1,60	1,19	0,025
		B	-0,86	1,40	1,05	0,01
M2		A	-0,96	2,37	1,77	0,027
		B	-0,78	1,07	0,80	0,055
T1		A	-1,00	4,97	3,72	0,004
		B	-0,89	3,12	2,33	0,037
T2		A	-0,98	2,32	1,73	0,012
		B	-0,87	1,95	1,46	0,038

Fonte: Autor (2014)

Com os gráficos apresentados e os resultados da tabela 19, é possível constatar um melhor desempenho do aditivo inibidor de corrosão composto por molibdato de sódio, o qual apresentou as menores taxas de corrosão.

As médias das taxas de corrosão, com os intervalos de confiança são apresentadas no gráfico da figura 45, onde é possível perceber que a variação da concentração dos aditivos não é significativa, porém verifica-se uma tendência do aditivo molibdato de sódio proporcionar uma menor taxa de corrosão; já para o aditivo tungstato de sódio, verifica-se queda na taxa de corrosão para a concentração de 2%.

Figura 45 – Média das taxas de corrosão 75 dias – Intervalos de confiança



Fonte: Autor (2014)

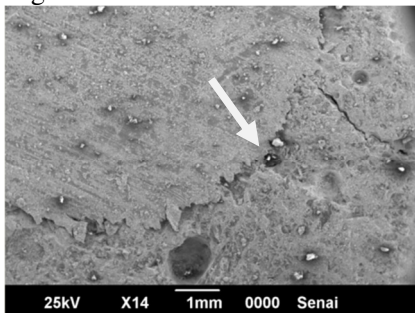
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o objetivo de verificar a instalação da corrosão após o ensaio para determinar as curvas de polarização linear (LPR), bem como obter uma análise química, qualitativa, evidenciando a presença dos produtos da corrosão e a tentativa de detectar o inibidor, as amostras REF-C e as com adição do inibidor comercial, na idade de 90 dias, foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura.

Na figura 46, pode ser observada a microscopia da amostra REF-C A, onde constatamos na interface aço argamassa, a presença de vários poros, o que confirma a tese de que a estes poros podem interferir nos resultados das taxas de corrosão, já relatadas anteriormente.

Propiciando uma facilidade maior na análise das microscopias eletrônicas de varredura, as feições alocadas nas imagens tem seu sentido sempre do centro do aço, direcionadas para a interface aço argamassa, pois devido o contraste e a ampliação adotada, em algumas imagens, a região da interface não é evidente.

Figura 46 – MEV - Amostra REF-C A

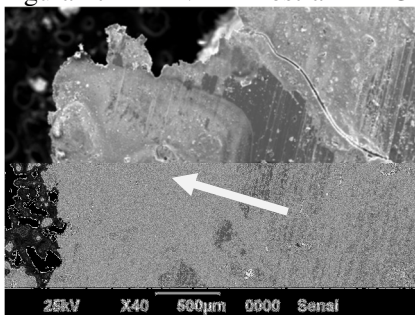


Fonte: Autor (2014)

Na amostra REF-C B, apresentada na figura 47, é detalhada a presença da ferrugem no aço, comprovando que o ensaio com o uso do potenciostato foi eficaz, instalando a corrosão na amostra.

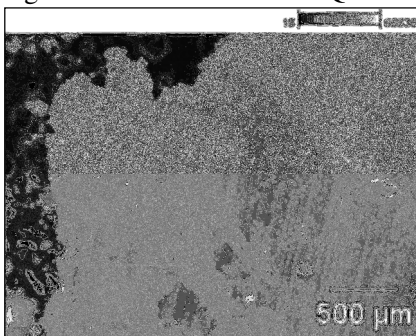
Na tabela 20, é possível verificar a análise química efetuada com a microsonda tipo EDS, onde é confirmada a presença do produto da corrosão do aço. Destaca-se na figura 48 a área delimitada para a análise química.

Figura 47 – MEV – Amostra REF-C B



Fonte: Autor (2014)

Figura 48 – Área da Análise Química – REF-C B



Fonte: Autor (2014)

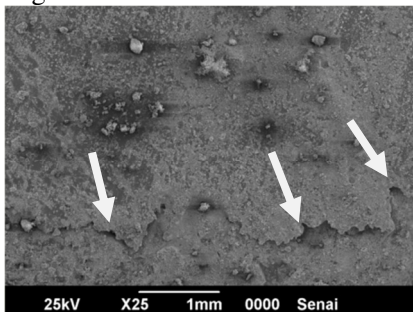
Tabela 20 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra REF-C B

Amostra	Elemento Químico (peso %)					
	Al	Si	K	Ca	Fe	Au
REF-C B	3,14	10,34	0,68	13,32	46,65	25,87

Fonte: Autor (2014)

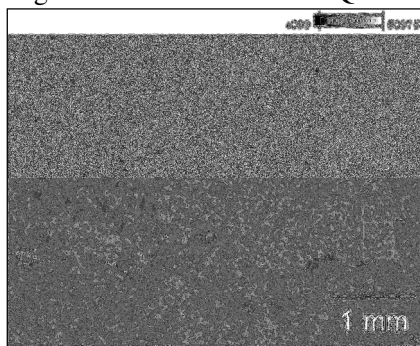
Nas amostras C20, foi evidenciada uma queda na presença do produto da corrosão, comparado às amostras sem inibidor. É importante destacar que os vazios na interface aço argamassa, conforme apresentado na figura 49, proporciona um ambiente para acúmulo de cloretos.

Figura 49 – MEV – Amostra C20 B



Fonte: Autor (2014)

Figura 50 – Área da Análise Química – C20 B



Fonte: Autor (2014)

Na tabela 21, se comparado com os valores apresentados na tabela 20, percebe-se a queda do percentual em peso do produto da corrosão do aço, porém a análise química, não deve ser avaliada quantitativamente, pois não possui precisão para tal, sendo assim, podemos concluir apenas, que houve a instalação da corrosão.

Observando a figura 50, pode-se destacar que a área analisada, foi apenas a demarcada pelo retângulo, sendo esta área, próxima à analisada na figura 48. É importante destacar que a área foi precisamente delimitada para abranger apenas o aço próximo da interface.

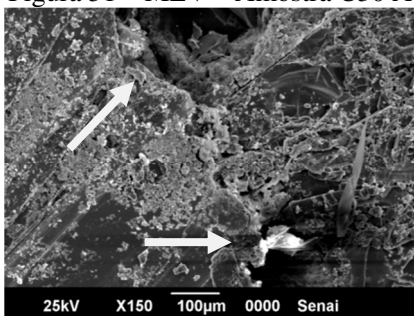
Tabela 21 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra C20 B

Amostra	Elemento Químico (peso %)				
	Al	Si	Ca	Fe	Au
C20 B	4,34	15,96	6,89	32,49	40,32

Fonte: Autor (2014)

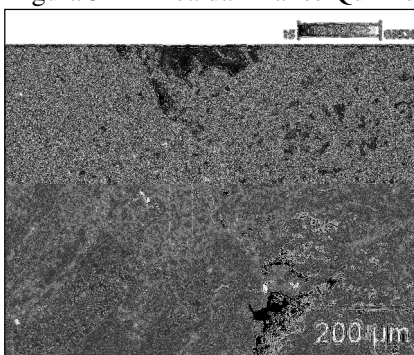
Para as amostras C30, apresentada na figura 51, foi verificada uma queda na presença do produto da corrosão, comparado às amostras sem inibidor. É importante destacar, que para esta e as demais amostras, foram encontrados vazios na interface aço argamassa, uma ocorrência típica em concreto armado, porém seria necessária a quantificação, bem como a verificação da interconexão destes, para apontá-los como fatores que influenciassem os resultados.

Figura 51 – MEV – Amostra C30 A



Fonte: Autor (2014)

Figura 52 – Área da Análise Química – C30 A



Fonte: Autor (2014)

O retângulo apresentado na figura 52 delimita a área utilizada para análise química, que é apresentada na tabela 22, onde se comparado com os valores apresentados na tabela 20, percebe-se a queda do percentual em peso do produto da corrosão do aço, porém, como comentado anteriormente, esta análise não é conclusiva, uma vez que é qualitativa, evidenciando apenas a presença da corrosão.

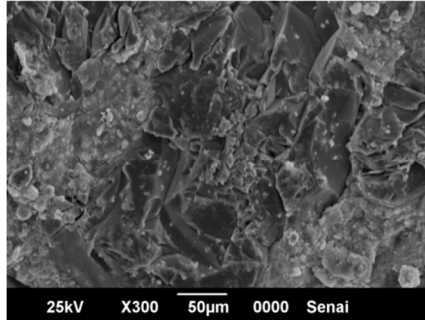
Tabela 22 – Análise Química (microsonda EDS) – Amostra C30 A

Amostra	Elemento Químico (peso %)						
	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Au
C30 A	1,20	3,68	12,58	1,92	2,99	42,66	34,97

Fonte: Autor (2014)

Complementando as análises feitas com o uso da microscopia, podemos verificar na figura 53 a microestrutura da argamassa da amostra REF-C B.

Figura 53 – MEV – Amostra REF-C B – Detalhe argamassa



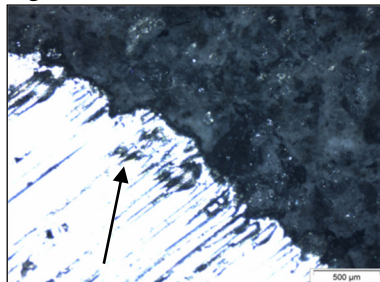
Fonte: Autor (2014)

5.6 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

Diferenciando da análise feita com o MEV, porém com o mesmo objetivo de verificar a instalação da corrosão, as amostras com a idade de 75 dias, que tiveram a adição dos inibidores molibdato e tungstato de sódio, foram analisadas com o uso do microscópio óptico, após o ensaio para determinar a curva de polarização linear (LPR).

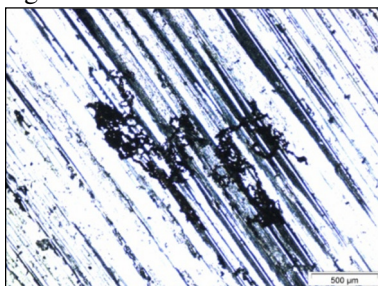
A microscopia óptica apresentada nas figuras 54 e 55, referente à amostra REF-MT A, sem inibidor, apresentaram, respectivamente, alguns pontos de corrosão na interface aço argamassa, e pontos de corrosão fora da interface.

Figura 54 – MO – Interface REF-MT A



Fonte: Autor (2014)

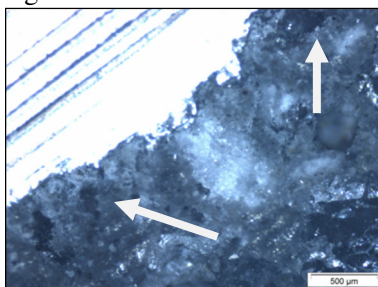
Figura 55 – MO – Amostra REF-MT A



Fonte: Autor (2014)

Na figura 56 conseguimos observar alguns poros na interface aço argamassa da amostra REF-MT B, onde podemos concluir que como para as demais amostras, estas também apresentam porosidade na interface.

Figura 56 – MO – Interface Amostra REF-MT B



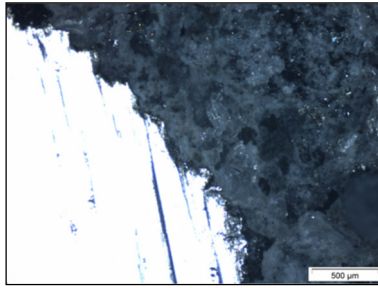
Fonte: Autor (2014)

É possível verificar nas figuras algumas ranhuras na área do aço, sendo que estas foram causadas pelo disco diamantado utilizado para o corte das amostras, não devendo ser interpretado como produto de corrosão.

Para as amostras com o aditivo molibdato de sódio, nas concentrações de 1% e 2%, são apresentadas as microscopias nas figuras 57 a 60.

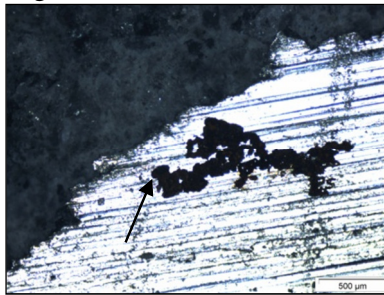
Na figura 57 não foi detectada corrosão, porém na figura 58 foram verificados pontos de corrosão próximos à interface, evidenciando o ataque gerado pelo ensaio.

Figura 57 – MO – Interface M1 A



Fonte: Autor (2014)

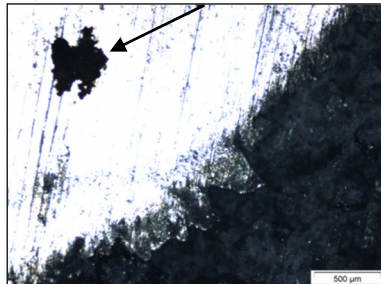
Figura 58 – MO – Interface M1 B



Fonte: Autor (2014)

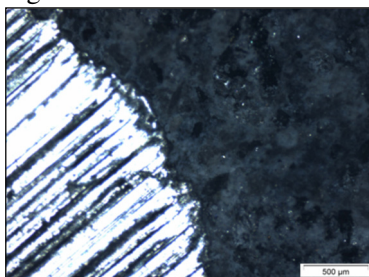
Para a adição na concentração de 2% de molibdato de sódio, foram evidenciados pontos de corrosão na interface, verificado na figura 59, já na figura 60, não foi evidenciando.

Figura 59 – MO – Interface M2 A



Fonte: Autor (2014)

Figura 60 – MO – Interface M2 B

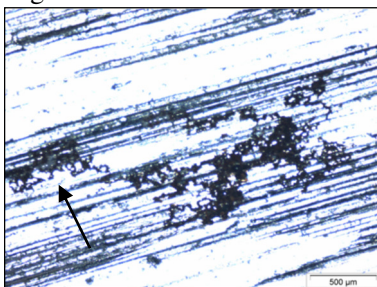


Fonte: Autor (2014)

Para as amostras com adição do inibidor tungstato de sódio, nas concentrações de 1% e 2%, são apresentadas as microscopias nas figuras 61 a 66.

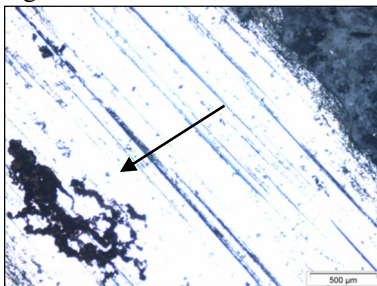
Na figura 61 foram visualizados pontos de corrosão no centro da amostra, já na figura 62, estavam localizados próximos a interface.

Figura 61 – MO – Amostra T1 A



Fonte: Autor (2014)

Figura 62 – MO – Interface T1 B

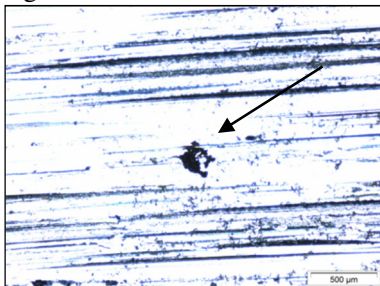


Fonte: Autor (2014)

Para a concentração de 2% do aditivo tungstato de sódio, foram verificados pontos de corrosão no centro da amostra, conforme apresenta a figura 63; porém deve ser ressaltado que para a amostra T2 B, foram encontrados diversos pontos de corrosão, com maior intensidade do que verificado nas demais amostras e adições, como pode ser observado nas figuras 64 a 66.

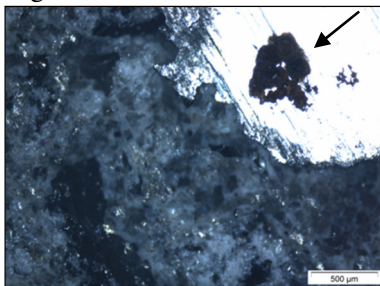
Na figura 62 a corrosão se iniciou na interface do aço argamassa e propagou para o centro da amostra.

Figura 63 – MO – Amostra T2 A



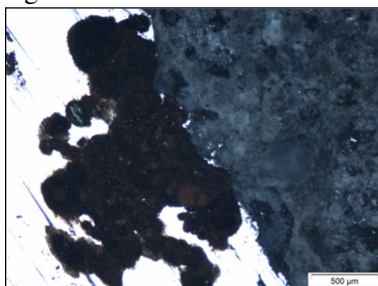
Fonte: Autor (2014)

Figura 64 – MO – Interface T2 B



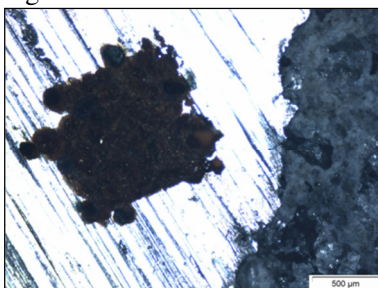
Fonte: Autor (2014)

Figura 65 – MO – Interface T2 B



Fonte: Autor (2014)

Figura 66 – MO – Interface T2 B



Fonte: Autor (2014)

Em uma análise geral, pode-se concluir que pelo menos uma amostra dos inibidores e das amostras sem inibidor apresentaram pontos de corrosão, porém para a adição de 2% do inibidor tungstato de sódio, foi verificada uma presença mais intensa dos produtos da corrosão.

6 CONCLUSÕES

Com a realização da pesquisa podem ser obtidas as seguintes conclusões:

- Os inibidores, tanto do aditivo comercial, quanto para os aditivos não comerciais, não afetaram o abatimento das argamassas, podendo estas adições, serem utilizadas sem prejuízo ao adensamento;
- Para resistência a compressão axial, não foi evidenciada alteração quando da adição dos inibidores de corrosão;
- A utilização do aditivo inibidor comercial à base de nitrato de cálcio não foi eficiente na redução das taxas de corrosão e I_{corr} avaliado no aço embebido em argamassa. No entanto, ao observarmos a curva de polarização linear, obtida durante o teste, podemos observar um comportamento diferenciado quando é utilizado o aditivo, mostrando uma tentativa de passivação durante a evolução da corrosão;
- O efeito do tempo de cura mostrou-se um fator muito significativo na redução das taxas de corrosão utilizando o aditivo comercial. Foi avaliado seu efeito entre 60 e 90 dias e a redução das taxas foi superior a 60%. Ao considerarmos os procedimentos de cura como um dos principais requisitos a serem controlados na execução das estruturas de concreto, com esses resultados, pode-se inferir que é um cuidado fundamental para evitar a corrosão de armadura e garantir sua durabilidade;
- Os melhores resultados foram obtidos para os aditivos de molibdato e tungstato, para os quais foi observada uma redução do I_{corr} e taxa de corrosão, a partir da qual foi calculado a eficiência do aditivo de 50%, para 1% do aditivo de molibdato, e de 29%, para 2% do aditivo de tungstato;

Os aditivos químicos inibidores de corrosão mostraram potencial para alterar de forma significativa a velocidade de degradação de estruturas de concreto expostas a ambientes agressivos. Diante da incidência frequente deste tipo de problema patológico, da facilidade de aplicação do aditivo e seu custo competitivo, esse tipo de produto deve ser explorado a fim de assegurar maior vida útil das estruturas, estas, que são cada vez mais arrojadas no projeto, amplamente construídas em ambientes agressivos e exigidas quanto ao seu desempenho.

Por fim, ressalta-se a importância de estudos nesta área, pois é grande o número de intervenções que tem de ser efetuadas, devido a problemas patológicos, oriundos da corrosão das estruturas de concreto armado. Desta forma, este estudo contribuiu para a disseminação do conhecimento, juntamente com as normas vigentes, no caso da NBR 15.575 (2013) (Parte II – Estrutura), para habitações, onde esta recomenda que a estrutura seja projetada para uma vida útil mínima (50 anos), bem como as ações a serem tomadas pelos usuários, durante esta, para que se atinja a vida útil projetada. Projetistas estruturais e demais profissionais necessitam de estudos experimentais de durabilidade de concreto armado, em ambientes agressivos, que subsidiem seus projetos e detalhamentos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. C. R. **Avaliação do potencial de corrosão de armadura de concreto com substituição parcial do agregado miúdo pela areia de cinza do bagaço da cana de açúcar.** 2013. 203 p. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ALONSO, C. et al. **Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete.** Cement and Concrete Research. 26 405±416, 1996.

ALVES, Nielsen José Dias et al. **Determinação do Teor de Cloretos em Areias pelo Método de Möhr.** 42 CBC – IBRACON, 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Corrosion of metals in concrete. Report ACI Committee 222. ACI journal. v.82, 32p., Jan/fev. 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: G1/2011.** Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete: C 876: 2009.** Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

ANDRADE, C. et al. **Progresso on Design and Residual Life Calculation with Regard to Rebar Corrosion Concrete.** Techniques to Access the Corrosion Activity of Steel Reinforced Concrete Structures, ASTM STP 1276, 1995.

ANDRADE, Carmen. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras.** São Paulo: Editora Pini Ltda, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12655 – Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 12821 – Preparo de concreto em laboratório - Procedimentos.** Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13276 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência.** Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15575 – Edificações habitacionais — Desempenho Parte 2: Requisitos para os sistemas estruturais.** Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5738 – Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5739 – Concreto: Ensaio de Compressão de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6118 – Projeto de estruturas de concreto: Procedimentos.** Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7214 – Areia normal para ensaios de cimento - Especificação.** Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 33 – Concreto – Amostragem de Concreto Fresco.** Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR NM 68 – Concreto – Determinação da consistência pelo espalhamento na mesa de Graff.** Rio de Janeiro, 1998.

BEDDOE, Robin E.; DORNER, Horst W. **Modeling Acid Attack on Concrete: Part I. The Essential Mechanisms.** Cement and Concrete Research, vol. 35, 2005.

BIGNOZZI, Maria Chiara; BONDUÀ, Stefano. **Alternative blended cement with ceramic residues: Corrosion resistance investigation on reinforced mortar.** Cement and Concrete Research, vol. 41, 2011.

BJEGOVIC, D; MILSIC, B. A. and STEHLY, R. D. **Monitoring of reinforced concrete structures. A Review.** International Journal of Electrochemical science, v. 2, p. 1-28, 2007.

BROOMFIELD, J; DAVIES, K; HLADKY, K; NOYCE, P. **Monitoring of Reinforcement Corrosion Concrete in the Field.** Concrete Solutions, 1st International Conference on Concrete Repair, St-Malo, France, 2003.

BROOMFIELD, J; RODRIGUEZ, J; ORTEGA, L; GARCIA, A. **Corrosion Rate Measurements and Life protection for Reinforced Structures.** Structural Faults and Repair-93. University of Edinburgh, p. 155-164, 1993.

BROOMFIELD, J; RODRIGUEZ, J; ORTEGA, L; GARCIA, A. **Corrosion Rate Measurements in Reinforced Concrete Structures by a Linear Polarization Device.** Symposium on corrosion of steel in concrete, American Concrete Institute Special Publication, Philip D. Cady (Ed.) p. 151, 1994.

BROWN, M. C. **Assessment of commercial corrosion inhibiting admixtures for reinforced concrete.** Tees (Master of Science) – Civil and Environmental Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, 1999.

CARVALHO, Roberto Chust; FIGUEIREDO FILHO, Jasson Rodrigues de. **Cálculo e Detalhamento de Estruturas Usuais de Concreto Armado Segundo a NBR 6118: 2003.** 3. ed. São Carlos/SP: UFSCAR, 2012.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto.** 2^a Ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.

CASCUDO, O. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e Técnicas eletroquímicas.** São Paulo: Editora Pini Ltda, 1994.

CHAUSSADENT, Thierry et al. **Effectiveness Conditions of Sodium Monofluorophosphate as a Corrosion Inhibitor for Concrete Reinforcements.** Cement and Concrete Research, n.36, 2006, p. 556-561.

COUTO, Adriane B. Paula et al. **Influência das Condições de Cura na Durabilidade de Diferentes Concretos.** 45 CBC – IBRACON, 2003.

DUTRA, Aldo Cordeiro; NUNES, Laerce de Paula. **Proteção Catódica: Técnicas de Combate à Corrosão.** 3. ed. Rio de Janeiro/RJ: Interciência, 1999.

EDEN, D. A.; ROTHWELL, A. N. **Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation**. Conference on Corrosion 92, NACE International, paper 292, Houston, TX, 1992.

ERDOGDU, S.; KONDRATOVA, I. L.; BREMNER, T. W. **Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements**. Cement and Concrete Research, vol. 34, 2004.

FIGUEIREDO, Eni J. Pazini; HELENE, Paulo; ANDRADE, Carmen. **Fatores Determinantes da Iniciação e Propagação da Corrosão da Armadura do Concreto**. BT/PCC/121, São Paulo: EPUSP, 1993.

FLIS, J. et al. **Condition Evaluation of concrete bridges relative to reinforcement corrosion**. Method for Measuring corrosion rate of the reinforcing steel, v. 2, 1992.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. Dissertação de mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais) - UFPR, Curitiba. 2005.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização**. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., 2001.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., 2003.

GRIFFIN, D. F. **Corrosion inhibitors for reinforced concrete**. Corrosion of metals in Concrete. ACI, USA, 1978.

Guide to Durable Concrete: reported by ACI Committee 201. **ACI Materials Journal**. v.88, n.5, p.544-82, Sept./Oct. 1991.

GUIMARÃES, André Tavares da Cunha; HELENE, Paulo Roberto do Lago. **Influência do Grau de Saturação do Concreto Sobre a Difusão de Íons Cloreto**. 43 CBC – IBRACON, 2001.

GUIMARÃES, André Tavares da Cunha; HELENE, Paulo Roberto do Lago. **Modelos para Previsão de Vida Útil em Ambiente Marítimo**. 42 CBC – IBRACON, 2000.

HANSSON, C. M; MAMMOLITI, L. e HOPPE, B. B. **Corrosion Inhibitors in Concrete – Part 1: The Principles**. Cement and Concrete Research. Canada. v.28, p. 1775-1781, 1998.

HECK, Luciana Correa. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em solução salina utilizados em aço estrutural**. 2014. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - UNESC, Criciúma.

HELENE, Paulo R. L. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. 2. ed. São Paulo: Editora Pini Ltda, 1992.

HELENE, Paulo R. L.; TERZIAN, Paulo. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: Editora Pini Ltda; Brasília, DF: SENAI, 1992.

HELENE, Paulo. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado**. Tese de Livre Docência, São Paulo: Universidade de São Paulo USP/PCC, 1993.

HELENE, Paulo. ANDRADE, Tibério. **Concreto de Cimento Portland. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Ibracon, 2007.

HOPE, B. B; IP, A. K. C. **Corrosion inhibitors for use in concrete**. ACI Materials Journal, p.602-8, Nov/Dez.1989.

JEWED, I; SKALNY, J; YOUNG, J. F. **Hydration of Portland Cement**. In: P. Barnes (Ed.), Structure and Performance of cement, 1983.

JONES, Denny A. **Principles and prevention of corrosion**. Macmillan Publishing Company, New York: 1992.

LEGGERINI, Maria Regina Costa; FILHO, Américo Campos. **A Verificação do Estado Limite de Serviço de Aberturas das Fissuras Conforme a NBR 6118/2003**. 46 CBC – IBRACON, 2004.

LIMA, Rosele Correia de. et al. **Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em Reparo de Estruturas de Concreto Armado**. São Paulo: EPUSP, 2001.

LYRA, J. S. **Estudo da influência de policarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. Dissertação Mestrado, EPUSP, SP, 2010.

LYRA, J. S; ROMANO, R. C. O; PILEGGI, R. G; GOUVÊA, D. **Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico**. Cerâmica SciELO, 58, 2012

MEDEIROS, Marcelo; HELENE, Paulo. **Proteção Superficial para Concreto Armado: Estudo da sua Capacidade de Redução na Penetração de Íons Cloretos**. 48 CBC – IBRACON, 2006.

METHA, Povindar Kumar. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Editora Pini Ltda, 2006.

MONTICELLI, C; FRIGNANI, A; TRABANELLI, G. **A study on corrosion inhibitors for concrete application**. Cement and Concrete Research; 2000.

MOON, Han Young; SHIN, Kook Jae. **Evaluation on steel bar corrosion embedded in antiwashout underwater concrete containing mineral admixtures**. Cement and Concrete Research, n.36, 2005, p. 521-529.

MOREIRA, Heloísa Pimentel; FIGUEIREDO, Eni J. Pazini; HELENE, Paulo. **Avaliação da Influência de Alguns Agentes Agressivos na Resistência à Compressão de Concretos Amassados com Diferentes Tipos de Cimentos Brasileiros**. BT/PCC/286, São Paulo: EPUSP, 2001.

NEVILLE, Adam Matthew. **Propriedades do concreto**. São Paulo: Editora Pini Ltda, 1997.

NMAI, C. K; KRAUSS, P. D. **Comparative evaluation of corrosion-inhibiting chemical admixtures for reinforced concrete**. Durability of Concrete, v. SP- 145, p. 245-262. 1994 Detroit, ACI. 1994.

NÜRNBERGER, Ulf; BEUL, Willibald. **Corrosion of Stainless Steel Reinforcement in Cracked Concrete**. Otto-Graf-Journal, Vol. 10, 1999.

ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement**. In: P. C. Hewllet (Ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4Ed., Arnold, Londres, Inglaterra, 1998.

OLIVEIRA, Manuela Queiroz. **Estudo da Eficiência dos Silanos Aplicados em Estruturas de Concreto Armado com corrosão de Íons Cloreto**. Pernambuco/ PE: Escola Politécnica de Pernambuco, 2005.

RAHARINAIVO, A; BOUZANNE M; MALRIC, B. **Influence of concrete aging on the effectiveness of monofluorophosphate for mitigating the corrosion of embedded steel**. In: Proc Eurocorr 97, Trondheim, Norway, 22±25 Set, 1997.

RAMANATHAN, Lalgudi V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 2004.

RASHEEDUZZAFAR, Fahd H.; DAKHIL, A.; Al-GAHRANI, Saad S.; Al-SAADOUN S.; MAHER, A. BaderShiyuan. **Influence of Cement Composition on the Corrosion of Reinforcement and Sulfate Resistance of Concrete**. Materials Journal, Vol. 87, n.2, 1990.

RIBEIRO, D. V; et al. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Método de análise**. 1 ed. 272 p. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

SILVA, Djalma Ribeiro. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. 190 fl. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal/RN, 2006.

SOUZA, Vicente Custódio; RIPPER, Thomaz. **Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto, Ensino, Pesquisa e Realização**. São Paulo: Editora Pini, 1998.

STERN, M; GEARY, A. L. **Electrochemical polarization a theoretical analysis of shape of polarization curves**. Journal of Electrochemical Society, v. 104, 1, p. 56-63, 1957.

TAKAGI, Emilio Minoru; JUNIOR, Waldomiro Almeida. **Utilização de Tecnologias de Injeção para o Aumento da Durabilidade das Estruturas de Concreto Armado**. 44 CBC – IBRACON, 2002.

TANG, Yuming; ZHANG, Guodong; ZUO, Yu. **The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution**. Construction and Building Materials, vol. 28, 2012.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Academic Press Ltd., Londres, Inglaterra, 1990.

TREVISOL, César Augusto Madeira. **Análise do desempenho de ânodo de sacrifício para proteção de estruturas de concreto armado contra corrosão**. 2012. 90 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) - UNESC, Criciúma.

VIEIRA, Daniel Vieira. **Análise do Desempenho de Aditivos Inibidores de Corrosão em Concreto Armado**. 2007. 119 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) - UNESC, Criciúma.