



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA



DISSERTAÇÃO

AVALIAÇÃO DO TEOR CRÍTICO DE CLORETOS EM CONCRETO ARMADO EM MEIOS COM A PRESENÇA DE ÁCIDO SULFÚRICO

Mestranda

Kátya Dias Neri

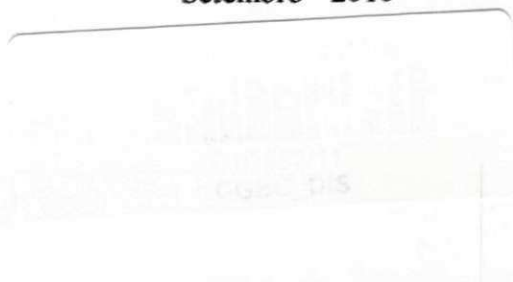
Orientadores

Prof. Dr. Gibson Rocha Meira

Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande – Paraíba

Setembro - 2010



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química
Laboratório de Engenharia Eletroquímica

Avaliação do teor crítico de cloretos em concreto armado em meios com a presença de ácido sulfúrico

Kátya Dias Neri

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Corrosão

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Gibson Rocha Meira
Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Campina Grande – PB
Setembro- 2010



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

N445a Neri, Kátya Dias

Avaliação do teor crítico de cloretos em concreto armado em meios com a presença de ácido sulfúrico / Kátya Dias Neri. – Campina Grande, 2010.

90 f. : il. col.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Gibson Rocha Meira, Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar.

1. Corrosão. 2. Teor Crítico de Cloretos. 3. Despassivação. 4. Concreto Armado. 5. Polarização Linear. I. Título.

CDU – 66.018(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DA ALUNA KÁTYA DIAS NERI**

**Título: Avaliação do teor Crítico de Cloretos em Concreto Armado em
Meios com a Presença de Ácido Sulfúrico**

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)

Aprovado

Eudésio Oliveira Vilar
(Orientador)

Prof. Gibson Rocha Meira (Doutor)

APROVADO

Gibson Rocha Meira
(Orientador)

Prof. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro (Doutor)

APROVADO

Arnaldo Manoel Pereira Carneiro
(Examinador Externo)

Profª Líbia de Sousa Conrado Oliveira (Doutor)

APROVADO

Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(Examinadora Interna)

Campina Grande, 30 de setembro de 2010

Dedico

Aos meus pais, Antonio Domingos Neri e Maria de Lourdes e; às minhas irmãs, Milene, Kalina e Kilma e meu namorado Jucerlândio, o meu eterno agradecimento, pelo apoio e incentivo de vida.

Agradecimentos

A Deus, primeiramente por ter me dado a vida, pelo amor e proteção incondicional, por sua infinita misericórdia, por sempre oferecer um dia melhor e pelo encorajamento de buscar o aprimoramento. Agradeço-o por tudo em minha vida.

Aos professores orientadores, Dr. Gibson Rocha Meira e Dr. Eudésio Oliveira Vilar, pela orientação, ensinamento e companheirismo ao longo da pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho Pablo, Helton e Vanine pelas contribuições diretas na realização desta pesquisa.

Às minhas amigas Clarice da Rocha, Amanda Ramos, Aline Cadigena, Robelsa Fátima, Janaina, Adna, Rebeca e amigo Etimogenes pelas horas de descontração, apoio e incentivo.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho e não tenham sido aqui citadas.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1 IMPORTÂNCIA E JUSTIFICATIVA	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Objetivo Geral	15
1.1.2 Objetivos Específicos	15
CAPÍTULO 2	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 CORROSÃO DAS ARMADURAS EM CONCRETO	16
2.2 INICIAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA CORROSÃO	18
2.3 AMBIENTES AGRESSIVOS	19
2.4 ATAQUE QUÍMICO POR ÁCIDO EM CONCRETO	21
2.5 CORROSÃO DA ARMADURA POR ÍONS CLORETOS	22
2.6 MECANISMOS DE PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO NO CONCRETO	24
2.7 LIMITE CRÍTICO DE CLORETOS	26
2.8 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA O MONITORAMENTO DA DESPASSIVAÇÃO DO AÇO	34
2.8.1 Polarização Linear	35
2.8.2 Potenciais de corrosão	37
CAPÍTULO 3	39
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	39
3.1 VARIÁVEIS DE ESTUDO	39
3.2 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS EMPREGADOS	40
3.3 PREPARAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA	41
3.4 PROCEDIMENTOS DE INDUÇÃO DA CORROSÃO	43
3.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	44
3.6 ANÁLISES QUÍMICAS	46
3.6.1 Determinação do teor de hidroxila (OH ⁻)	46
3.6.2 Determinação do teor de Cloretos totais e livres	47
3.6.3 Determinação dos teores de Ca ⁺² , K ⁺ e Na ⁺	47

3.6.4	Determinação da concentração de sulfato	48
CAPÍTULO 4		51
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
4.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE VAZIOS.	51
4.2	MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO	52
4.2.1	Densidade de Corrente de Corrosão	53
4.2.2	Potencial de Corrosão	59
4.2.3	Verificação visual da corrosão	66
4.3	DETERMINAÇÃO DE PH	69
4.4	DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE CLORETOS LIVRES E TOTAIS	72
4.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SULFATO	76
4.6	DETERMINAÇÃO DO TEOR DOS ÁLCALIS	77
CAPÍTULO 5		80
5	CONCLUSÕES	80
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		83
ANEXO I		87
ANEXO II		88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de Corrosão (GENTIL, 1996)	16
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico. Sistema Fe -H ₂ O a 25° (POURBAIX, 1961)	17
Figura 3 – Modelo de vida útil proposto por TUUTTI (1982)	18
Figura 4 - Efeitos do ataque ácido ao concreto. Fonte: Husni (2003).....	21
Figura 5 - Modelo da célula de corrosão no concreto - adaptado de Andrade (2001)	23
Figura 6 - Esquema da influência de parâmetros relacionados com a qualidade do concreto e umidade ambiental sobre o conteúdo crítico de íons de cloreto (CEB, 1992) apud Vilasboas (2004).....	32
Figura 7 - Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto (Cascudo 1997) ...	33
Figura 8 – Curva do comportamento eletroquímico (passivado) do eletrodo 15 do concreto 0,4	36
Figura 9 – Curva do comportamento eletroquímico (despassivado) do eletrodo 15 do concreto 0,4.....	37
Figura 10 - Representação do método de ensaio para medir o potencial de corrosão. Fonte: Lima (1990).....	38
Figura 11 - Corpos de provas.....	41
Figura 12 - (a) Limpeza das armaduras (b) Delimitação da área de exposição.....	42
Figura 13 - Forma metálica.....	42
Figura 14 - Representação esquemática de um ciclo de secagem/ indução para indução da corrosão.....	43
Figura 15 - Imersão dos corpos de provas nas soluções agressoras. Temperatura = 26±1°C...	44
Figura 16 – Potenciostato.....	44
Figura 17 - Montagem experimental para determinação do potencial de despassivação da armadura através da técnica de polarização linear. Temperatura = 26±1°C.....	45
Figura 18 – (a) CP despassivado; (b) Rompimento do CP; (c) Detecção do pite de corrosão.	46
Figura 19 - Fotômetro de chama	47
Figura 20 - Espectrofotômetro	48
Figura 21- Fluxograma geral da pesquisa.....	50

Figura 22 – Gráfico com os resultados da resistência a compressão (médio) dos concretos (a/c) atacados por soluções agressivas ensaiados com 28 dias.	51
Figura 23 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl.	54
Figura 24 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	54
Figura 25 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	55
Figura 26– Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl	56
Figura 27 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	56
Figura 28 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	57
Figura 29 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl	58
Figura 30 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	58
Figura 31 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	59
Figura 32 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl.....	60
Figura 33 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	60
Figura 34 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	61
Figura 35 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl.....	62
Figura 36 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	62
Figura 37 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	63
Figura 38 – Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl.....	64
Figura 39– Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	64

Figura 40 – Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄ .	65
Figura 41- Monitoramento entre potencial de corrosão com o tempo de exposição das armaduras para cada tipo de concreto (a/c) em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄ .	66
Figura 42 – Corpo de prova do concreto 0,4 em solução de 1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄ .	67
Figura 43 – Corpo de prova do concreto 0,5 em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄ .	68
Figura 44 – Corpo de prova do concreto 0,6 em solução de 1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄ .	68
Figura 45 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,4.	69
Figura 46 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,5.	70
Figura 47 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,6.	70
Figura 48 - Relação do pH dos concretos atacados, no entorno da armadura, com as soluções agressoras.	71
Figura 49 - Teores de Cl ⁻ total massa de cimento em função da relação (a/c) em soluções agressoras.	73
Figura 50 – Concentração de cloreto total em processo de indução de corrosão em solução.	74
Figura 51 - Relação iônica [Cl ⁻]/[OH ⁻] livre médio do concreto em função da relação (a/c) em soluções agressoras.	75
Figura 52- Teores de Cl ⁻ total massa de cimento em função da relação (a/c) em soluções agressoras.	76
Figura 53 - Concentração de sulfatos (ppm) em relação ao fator (a/c) em soluções agressoras.	77
Figura 54 - Concentração de Na ⁺ , K ⁺ e Ca ⁺⁺ (mmol/L) no concreto (0,4) próximo armadura em relação as soluções agressoras.	78
Figura 55 - Concentração de Na ⁺ , K ⁺ e Ca ⁺⁺ (mmol/L) no concreto (0,5) próximo armadura em relação as soluções agressoras.	78
Figura 56 - Concentração de Na ⁺ , K ⁺ e Ca ⁺⁺ (mmol/L) no concreto (0,6) próximo armadura em relação as soluções agressoras.	79
Figura 57 - Curva de calibração obtida para as concentrações de 0,5,10,15,20,25 e 30 ppm de sulfato com comprimento de onda de 420 nm.	89
Figura 58 - Análise Granulométrica do Agregado Miúdo.	90
Figura 59 - Análise Granulométrica do Agregado Graúdo.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores Ccrit. em condições de exposição ao ar livre ou em estruturas reais	28
Tabela 2 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço diretamente imerso em condições de laboratório	29
Tabela 3 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço incorporado no concreto em laboratório	30
Tabela 4 – Teor limite de cloretos (% em relação à massa de cimento)	34
Tabela 5 – Valores de referencias da densidade de corrosão.....	37
Tabela 6 – Critério de avaliação através da medida de potencial de corrosão.....	38
Tabela 7 – Dosagens dos concretos para ensaio	39
Tabela 8 – Resultado dos ensaios de absorção (médio) e índice de vazios (médio) dos concretos	52
Tabela 9 – Característica físico-química dos agregados miúdos	88
Tabela 10 – Característica físico-química dos agregados graúdos.....	88

RESUMO

A corrosão do aço de reforço é de grande preocupação na construção civil, pois é a causa mais comum da degradação no concreto armado. Inicialmente o aço embutido é naturalmente protegido da corrosão pela alta alcalinidade da estrutura de concreto. No entanto, esse estado passivo pode ser rompido pela destruição da película passiva por íons agressivos (cloretos, sulfatos). No presente trabalho, estudamos o comportamento de três tipos de concreto em relação ao fator água/cimento (0,4; 0,5; 0,6) submetidos ao ataque químico de uma solução constituída apenas de cloretos (NaCl) 1M e outras duas acrescidas de 0,4% e 2% de H₂SO₄ respectivamente. Com objetivo de avaliar o teor crítico de cloretos no concreto. Para a realização dos ensaios eletroquímicos utilizamos a técnica de resistência de polarização linear (LPR) para medir potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade da corrente de corrosão (i_{corr}), após sua despassivação os corpos-de-prova foram retirados do ensaio e rompidos para constatação visual da corrosão na armadura e determinações dos teores de OH⁻ e Cl⁻ totais e livres, Na⁺, Ca⁺², K⁺ e SO₄²⁻. O método de lixiviação foi empregado para determinação do pH. A eficiência da lixiviação foi avaliada medindo-se o valor do pH da amostra despassivada e aquele obtido por titulação. Utilizamos a titulação potenciométrica para determinar o teor de cloreto retido no concreto. E com os valores de pH e teores de Cl⁻ determinamos as relações iônicas [Cl⁻]/[OH⁻], referentes aos teores retidos no concreto no processo de indução da corrosão. As concentrações de sulfatos foram determinadas pelo método turbidimétrico e dos álcalis (Na⁺, K⁺, Ca⁺²) por fotometria de chama. Na presente pesquisa pode-se observar que a relação água/cimento e agressividade das soluções foram fatores determinantes para a corrosão do aço. Os concretos de maior relação água/cimento (0,6) submetidos à solução de NaCl + 2% H₂SO₄ foram os primeiros a despassivarem, obtiveram o menor valor de resistência a compressão e maior retenção de cloretos. Obtivemos uma diferença média entre os resultados do pH titulado e pHmetro de aproximadamente 3 % com desvio padrão de ±0,06, um teor Cl⁻ total (1,07 – 2,5) % da massa de cimento e uma relação média iônica [Cl⁻]/[OH⁻] (0,1 – 0,33).

Palavras-chave: Corrosão, teor crítico de cloretos, despassivação, concreto armado, polarização linear.

ABSTRACT

The corrosion of reinforcing steel is of great concern in the construction, because the most common cause of deterioration in reinforced concrete. Initially, the embedded steel from corrosion and naturally protected by high alkalinity of the concrete structure. However, this passive state can be broken by destroying the passive film by aggressive ions (chlorides, sulfates). In this paper, we study the behavior of three types of concrete over the water / cement ratio (0.4, 0.5, 0.6) subjected to chemical attack of a solution consisting of only chloride (NaCl) and two 1M increased by 0.4% and 2% H₂SO₄, respectively. To evaluate the critical chloride content in concrete. For the tests we used the electrochemical technique of linear polarization resistance (LPR) to measure the corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (i_{corr}) after their bodies depassivation proof-of-test and were removed from the ruptured for visual evidence of corrosion in the steel and determination of the levels of OH⁻ and Cl⁻ total and free, Na⁺, Ca⁺², K⁺ and SO₄. The leaching method was employed to determine pH. The leaching efficiency was assessed by measuring the pH of the sample despassivada and that obtained by titration. We used the potentiometric titillation to determine the chloride content retained in the concrete. And with the pH and concentration of Cl determined the ionic relations [Cl⁻] / [OH⁻], referring to the contents retained in the concrete in the induction process of corrosion. The concentrations of sulfate were determined by turbidimetric method and the alkali (Na⁺, K⁺, Ca⁺²) by flame photometry. In this research can be observed that the water / cement ratio and aggressiveness of the solutions were determining factors for the corrosion of steel. The concrete of higher water / cement ratio (0.6) subjected to NaCl solution + 2% H₂SO₄ as the first to despassivarem, had the lowest value of compressive strength and greater retention of chlorides. We obtained an average difference between the results of pH titration and pH meter to about 3% with standard deviation of ± 0.06, a total Cl⁻ content (1.07 - 2.5)% by weight of cement and an average ratio of [Cl⁻]/[OH⁻](0.1-0.33).

Keywords: corrosion, critical content of chloride, depassivation, reinforced concrete, linear polarization.

Capítulo 1

1 Importância e justificativa

Uma das principais causas da degradação das estruturas de concreto é a corrosão das armaduras. Porém, essa armadura encontra-se em ambiente químico favorável ao fenômeno de passivação, devido à alta alcalinidade do concreto, oferecendo uma elevada resistência à oxidação. Todavia, tal resistência tende a diminuir drasticamente quando o meio apresenta teores relativamente elevados de cloretos, ácidos ou carbonatos, provenientes, em particular, de meios circundantes marítimos, industriais, urbanos, solos ou águas. Neste caso, a armadura passa à situação de corrosão ativa com degradação progressiva da estrutura. Assim, os íons agressivos de cloretos (Cl^-) que chegam ao interior do concreto através de processos de difusão ou capilaridade, originam ataques localizados na armadura que se encontra num estado de passivação.

A chegada de cloretos nas proximidades da armadura, por si só, não representa o início do processo de corrosão. É necessário que esteja em quantidade suficiente para desencadear o processo corrosivo (HAUSMANN, 1967; GOUDA, 1970). Essa quantidade, conhecida como limite crítico de cloretos é bastante discutida no meio científico. Embora a maioria das normas e recomendações como CEB e RILEM, adotam o valor 0,4% da massa de cloretos em relação a massa de cimento como valor de consenso. Alguns pesquisadores afirmam que o teor mínimo de Cl^- necessário para despassivação é melhor expresso pela relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$.

De acordo com HAUSSMAN (1967), a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ seria em torno de 0,6 em aço imerso em solução. LAMBERT *et al* (1991) concluíram ser 3 a relação crítica necessária para prover a despassivação do aço em concreto armado exposto a cloretos. Uma relação 50 vezes mais elevado que o observado para o aço imerso em soluções alcalinas estáticas. Para esses autores, o valor mais alto também poderia ser explicado pelo efeito tampão dos produtos da hidratação do cimento que permanecer em íntimo contato com a camada passivante do aço. Para alguns pesquisadores não existe um valor crítico único da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ à corrosão, pois as condições de ensaios influenciam nos resultados. Para GOÑI E ANDRADE (1990), a

relação $[Cl^-]/[OH^-]$ é o único parâmetro que relaciona univocamente com a corrente de corrosão indicando que, quanto maior $[Cl^-]/[OH^-]$, mais alta será a taxa de corrosão.

Diante do cenário de variabilidade do teor limite de cloretos, essa pesquisa busca avaliar o pH da solução dos poros do concreto e teor crítico de Cl^- , com um diferencial, em ambientes com presença de ácido. Para isso, foram realizados monitoramentos eletroquímicos com objetivo de observar o período de iniciação da corrosão.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o teor crítico de cloretos em ambientes com a presença simultânea de $NaCl$ e H_2SO_4 .

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento eletroquímico das armaduras, considerando os diversos ensaios empregados;
- Avaliar a influência da relação água/cimento (a/c) dos concretos no comportamento do processo de indução da corrosão e no teor crítico de Cl^- ;
- Avaliar a alcalinidade do concreto com o método de obtenção da água dos poros por lixiviação, comparando o pH titulado (método volumétrico) com pHmetro (método potenciométrico);
- Avaliar a influência das soluções agressivas estudadas no teor crítico de Cl^- ;
- Avaliar as concentrações de sulfatos e álcalis após despassivação do aço.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Corrosão das armaduras em concreto

A corrosão das armaduras pode ser definida como a deterioração ocasionada por fenômenos químicos ou eletroquímicos com a influência do meio ambiente. Gentil (1996) define corrosão como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Completando esta definição, o autor ainda diz que, em alguns casos, a corrosão pode ser admitida como sendo o inverso do processo metalúrgico, conforme demonstra a Figura 1, em que o material metálico retorna a sua forma mais estável na natureza. Um exemplo de corrosão ocorre quando uma peça de aço corrói o ferro, seu principal componente, retorna a forma de óxidos e hidróxidos de ferro, ou seja, volta a sua condição original de minério de ferro, que é a forma mais estável de ferro na natureza.

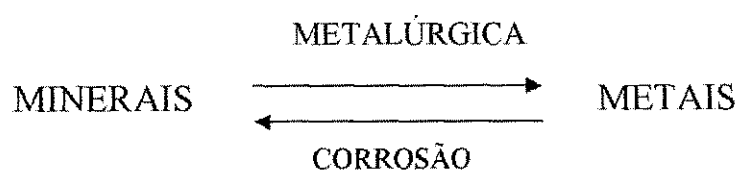


Figura 1 - Processo de Corrosão (GENTIL, 1996)

Para definir a corrosão, Andrade (1992) correlacionou o processo corrosivo com a energia de Gibbs, dizendo que a corrosão é o processo inverso pelo qual o metal volta ao seu estado natural, sendo acompanhado de uma redução da energia de Gibbs. O desencadeamento das reações de redução ou oxidação e sua estabilização dependem do nível de energia associado ao sistema; a energia livre de Gibbs (ΔG , expressa pela equação 1.0) que está

O diagrama está dividido em três zonas: imunidade, passivação e corrosão. Na zona de imunidade, o metal não se corrói, permanecendo estável para qualquer valor de pH. A zona definida como passivação representa as condições em que são formados os estados passivantes, que atuam como uma barreira, impedindo a oxidação posterior. E o estado de corrosão, onde o pH e o potencial eletroquímico estabelecem condições termodinâmicas para que os óxidos da capa passiva não sejam mais estáveis.

No momento em que esta película é rompida dá-se início o processo de corrosão na armadura do concreto. De acordo com Bakker (1988), o rompimento dessa película ocorre em função da penetração de agentes agressivos que atuam, principalmente, através dos seguintes mecanismos: A redução do pH do concreto para valores menores que 9,0 através da ação do gás carbônico, presente na atmosfera (carbonatação), e a presença do íon cloreto Cl^- em quantidade suficiente para romper localmente a barreira da camada passivadora.

2.2 Iniciação e propagação da corrosão

Diversos autores, como Andrade (1992), Fortes (1995), Cascudo (1997), defendem o mecanismo de corrosão do aço no concreto pelo modelo proposto por Tuutti (1982), conforme a Figura 3. Tuutti (1982) divide o processo corrosivo em duas fases: iniciação e propagação. A primeira fase vai da execução da estrutura até o agente agressivo alcançar a armadura e despassivá-la; enquanto que a segunda consiste no desenvolvimento da corrosão até um limite inaceitável.

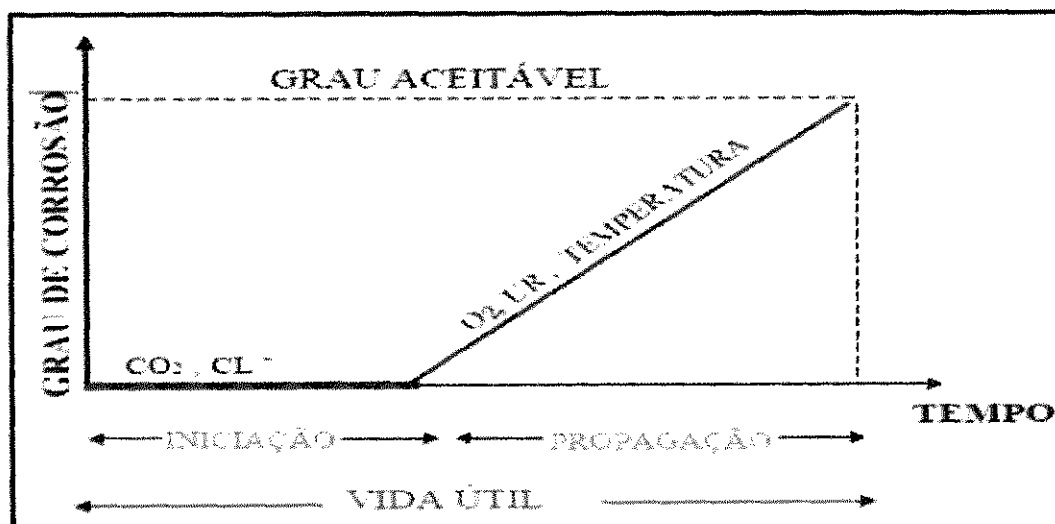


Figura 3 – Modelo de vida útil proposto por TUUTTI (1982)

A fase da iniciação é o período em que os agentes agressivos provocam o início da corrosão nas armaduras. Esses agentes são os dióxidos de carbono e os íons cloretos que penetram desde o exterior avançando progressivamente até a armadura e, quando alcançam um teor crítico, provocam rompimento de sua película protetora. Helene (1993) considera que a duração dessa fase deve corresponder à estimativa da vida útil de projeto da estrutura quanto à corrosão.

A propagação é o período onde acontece a intensificação do processo de corrosão principalmente pela presença de oxigênio, umidade e temperatura. Segundo Helene (1993), nesse período temos duas situações. A primeira é que esse período vai até o momento em que aparecem manchas na superfície do concreto, ou ocorrem fissuras no concreto de cobrimento, ou ainda quando há o destacamento do concreto no cobrimento. A esse período associa-se à vida útil de serviço ou utilização. Na segunda situação, o período de tempo vai até a ruptura e colapso parcial ou total da estrutura. A esse período de tempo associa-se à chamada vida útil total, que corresponde ao período de tempo no qual há uma redução significativa da seção resistente da armadura ou uma perda importante da aderência armadura/concreto.

O concreto pode sofrer diversos tipos de deterioração (processos biológicos, mecânicos, físicos e químicos), diferentes daqueles que ocorrem na armadura (carbonatação e íons cloretos). Porém todos são influenciados pelo meio que estão submetidos.

2.3 Ambientes agressivos

A alta agressividade ambiental está presente em vários tipos de atmosfera, como urbana, marinha, industrial e viciada, conforme descreve Wexler (1976):

- Atmosfera urbana: é a atmosfera de centros populacionais “cidades”, contém normalmente, impurezas em formas de óxidos de enxofre (SO_4), fuligem ácidas e outros agentes agressivos como CO_2 , NO_x , H_2S e SO_4^{2-} . Os teores de SO_2 são decorrentes da queima de combustíveis. O gás sulfídrico (H_2S) é originário da ação bacteriológica de rios e represas. O SO_4^{2-} é resultante basicamente da oxidação do SO_2 . A presença de amônia NH_3 (gás) forma-se um sal (sulfato de amônio – $(NH_4)_2SO_4$) que pode dar origem ao H_2SO_4 , atacando as estruturas de concreto.

- Atmosfera marinha: o efeito da água do mar sobre o concreto é preocupante, pois as estruturas expostas a estes ambientes sofrem efeitos combinados da ação química dos constituintes da água do mar sobre produtos de hidratação do cimento, da pressão de cristalização dos sais, se a face do concreto está sujeita a ciclos de molhagem e secagem, da ação do congelamento em climas frios, da corrosão da armadura e da física devida à variação da maré.
- Atmosfera industrial: contém óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), estes podem penetrar no concreto e reagir com a água, formando ácido sulfúrico. Este ácido reage com o aluminato tricálcio (C_3A) do cimento, formando o sulfo-luminato de cálcio hidratado. Em indústrias que tenham como atividade principal a produção de ácidos ou que utilizam estes compostos como matéria prima para a produção de derivados, as estruturas de concreto são visivelmente atacadas. O H_2SO_4 é um dos ácidos mais utilizados na indústria. Seu maior consumo é na fabricação de fertilizantes, como os superfosfatos e o sulfato de amônio. É consumido em indústrias de automóvel dos acumuladores de chumbo (baterias). É consumido em grandes quantidades nos processos da indústria petroquímica, refinamento de óleos minerais, produção de álcool etílico, na indústria metalúrgica e galvanoplastia, no processo de decapagem das peças, na indústria de cosmético, fabricação de corantes, fabricação de detergente e papel. Os ácidos minerais, como o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e o ácido nítrico, são extremamente agressivos ao concreto porque formam sais de cálcio solúveis, que são lixiviados. Isso aumenta a porosidade e a perda da resistência do material.
- Atmosfera viciada: é o local fechado com baixa taxa de remoção de ar, as estruturas de concreto também sofrem deterioração. O exemplo mais expressivo é a ação do ácido sulfúrico, gerado em coletores de esgotos, a partir da presença de sulfatos. À medida que o esgoto flui, pela rede coletora, a concentração de oxigênio dissolvido gradativamente diminui isso se deve à demanda que é maior que o fornecimento. Em algum ponto do sistema, o oxigênio é esgotado e os sulfetos aparecem (WEXLER, 1976).

2.4 Ataque químico por ácido em concreto

O concreto, em seu estado de equilíbrio, é um material altamente básico, com valores de pH entre 12,5 a 13,5. Porém, este material é desestabilizado quando é atacado por um ácido, que não só a reação de neutralização, ou de alteração do valor do pH, mas também a parte aniônica dos ácidos. Este fato é bastante evidenciado no caso do ácido sulfúrico (H_2SO_4), no qual, além da ação ácida, tem-se a ação do íon sulfato SO_4^{2-} (GENTIL 2006). No ataque ácido ao concreto, observa-se inicialmente a destruição da pasta de cimentícia, em que a superfície do concreto é dissolvida e removida por lixiviação, podendo-se observar o aspecto típico dos agregados. O ácido reage com o $Ca(OH)_2$ do concreto que pode formar sais solúveis (removidos por lixiviação) ou insolúveis (expansivos). A Figura 4 mostra esse efeito do ataque ácido ao concreto.

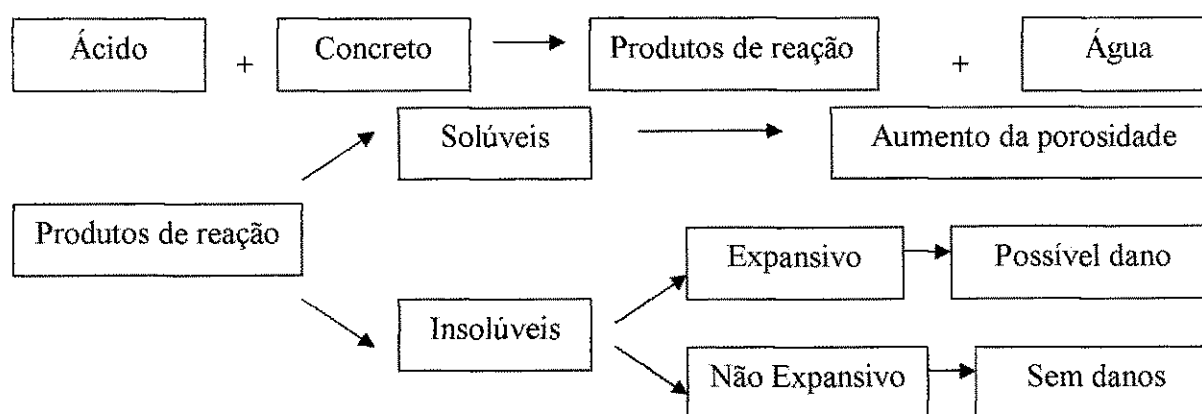
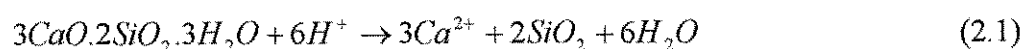
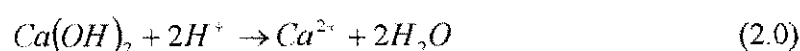


Figura 4 - Efeitos do ataque ácido ao concreto. Fonte: Husni (2003)

No caso do concreto armado, tem-se em seguida ao ataque da pasta, o ataque da armadura, notando-se a formação de coloração castanho-alaranjada característica dos sais de ferro (GENTIL 2006). Podendo-se escrever as equações das reações responsáveis da seguinte forma:

- Ataque da pasta de cimento



(gesso)

- Ataque da armadura



Duning e Hicks (1991 *apud* Cassal, 2000), analisando a deterioração do concreto por ataque ácido, mencionam que os fatores que mais influem na velocidade de deterioração são a porosidade capilar do concreto, a quantidade de material agressivo e solubilidade dos produtos resultantes da reação. Segundo esses autores, em muitos tipos de ataque, a permeabilidade se modifica durante o ataque: a remoção dos compostos solúveis, que vai se formando, aumenta a permeabilidade e, em consequência, a velocidade do ataque.

2.5 Corrosão da armadura por íons cloretos

Os riscos de corrosão aumentam e são mais sérios quando estão presentes no meio íon despassivantes, íons capazes de romper a película de óxidos passivantes. Os íons cloreto (Cl⁻), presentes em quantidades importantes, podem causar a despassivação do aço. Segundo Helene (1993), a ação destes íons é especialmente agressiva, pois a despassivação da armadura pode ocorrer mesmo com pH elevado. Segundo Wee *et al.* (2000), a corrosão das armaduras induzida por íons cloretos é a maior causa de deterioração e degradação prematura de estruturas de concreto construídas em ambientes carregados de sais. Nenhum outro contaminante está tão extensivamente documentado na literatura, como causador de corrosão dos metais no concreto como estão os cloretos.

A introdução de íons cloretos no concreto pode ocorrer por contaminação dos materiais constituintes do concreto (como contaminante do cimento, a água de amassamento, agregados contaminados ou aditivos aceleradores de pega e endurecimento à base de cloreto de cálcio) ou pode-se dar a partir do meio externo (maresia ou névoa do ambiente marinho sais de degelo e salmouras ou efluentes industriais).

Existem algumas teorias que explicam o rompimento da película passivadora pela ação dos cloretos, mas ainda não há um consenso científico sobre o real mecanismo de despassivação, pela ação desses íons. A teoria do filme de óxido, descrita por Cascudo (1997), por exemplo, considera que os cloretos penetram no filme de óxidos passivos que envolvem o aço, através de seus poros ou defeitos, sendo que eles podem dispersar-se coloidalmente no filme tornando-se mais fácil a sua penetração. Outra corrente defende a ocorrência de

acidificação local na superfície metálica, ou seja, a ação dos cloretos promove áreas localizadas de menor pH, que desestabilizam o filme passivo, produzindo a corrosão por pites.

Após o rompimento da película do aço dá-se início o processo de propagação da corrosão na presença de cloretos que envolve a dissolução do metal, na região anódica e redução na região catódica. Vejamos na Figura 5.

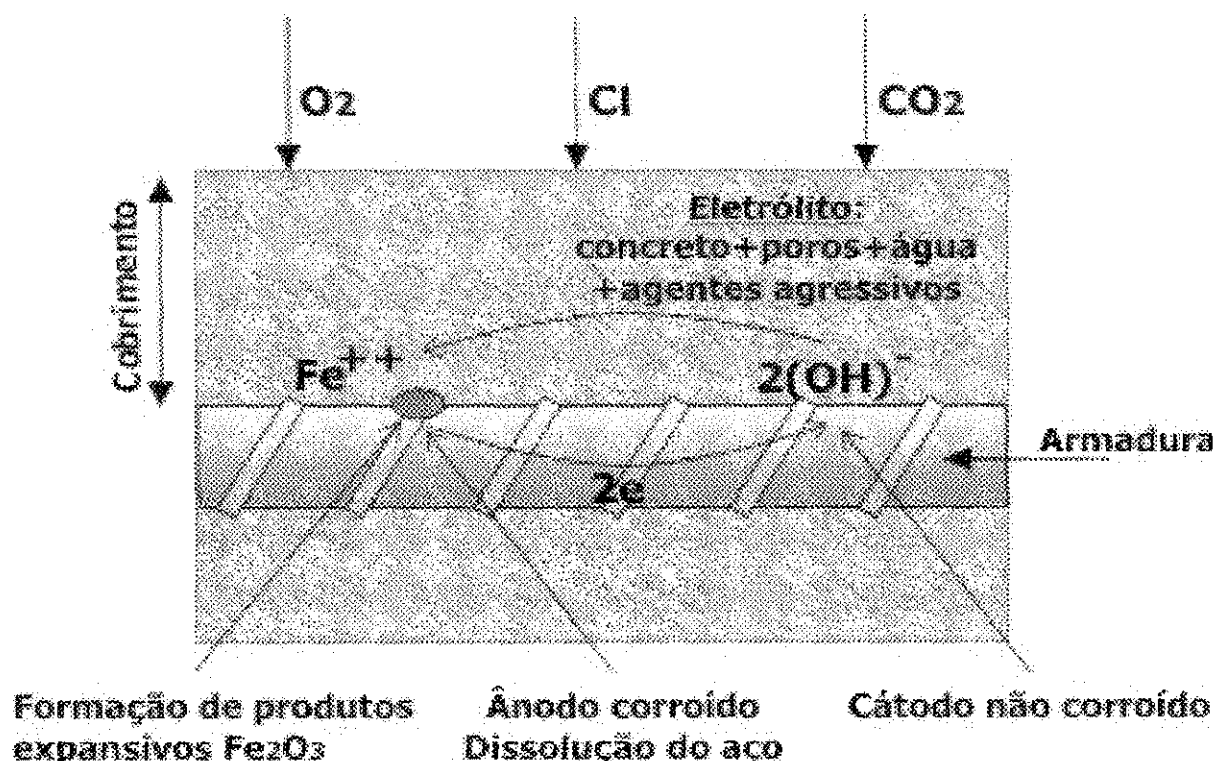


Figura 5 - Modelo da célula de corrosão no concreto - adaptado de Andrade (2001)

As reações que ocorrem, segundo Cascudo (1997), são as seguintes: na *zona anódica*, ocorrem às reações de oxidação do ferro, com perda de elétrons e redução de massa (equação 3.0); na *zona catódica*, ocorre a redução do oxigênio, sem perda de massa do aço (equação 3.1). Normalmente, os elétrons migram via contato direto metal-metal, e os íons por dissolução e migração, via solução.

Segundo Helene (1993), as reações na pilha de corrosão ocorrem da seguinte forma: os íons hidroxila, formados pela reação de oxidação na área catódica, deslocam-se através do eletrólito para a área anódica, combinando-se com os íons Fe^{++} disponíveis na superfície do metal, originando, assim, os produtos de corrosão, cuja reação básica é apresentada na equação (3.2). Esta equação representa a reação que forma o hidróxido de ferro ($Fe(OH)_2$),

um dos produtos da corrosão. São formados também compostos expansivos como o hidróxido de ferro expansivo $\{2Fe(OH)_3\}$ e o óxido de ferro hidratado ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$).

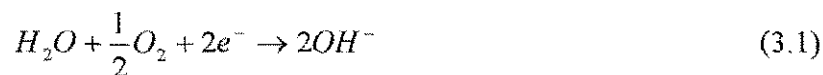
O $Fe(OH)_3$ é menos solúvel que o $Fe(OH)_2$ e se precipita na superfície do aço sob a forma de óxido de ferro γ - Fe_2O_3 , precipitado de cor marrom chamado *ferrugem* (equação 3.3).

Simplificadamente, as reações que ocorrem na presença dos íons cloreto são as seguintes:

- Zona anódica: reação de dissolução do ferro – oxidação.



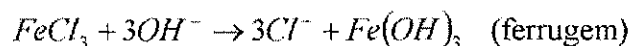
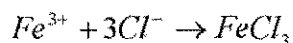
- Zona catódica: reação de redução do oxigênio.



- Pilha de corrosão: os produtos de corrosão são vários, entre eles hidróxido ferroso.



- Precipitação:



2.6 Mecanismos de penetração de íons cloreto no concreto

A penetração de íons cloreto não é visível, não reduz a resistência do concreto e não altera a sua aparência superficial (KROPP *et al.* 1995). Porém, os íons cloreto, que ingressam para o interior do concreto, são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do eletrólito facilitando a corrosão das armaduras. A taxa de penetração de cloreto através do concreto depende de diversos fatores que incluem o local onde esta estrutura de concreto se encontra, tais como: o clima e a situação de contato com o cloreto, a água e o oxigênio, que são os que contribuem para a propagação da corrosão (MEDEIROS; HELENE, 2008).

A penetração dos cloretos na camada de cobrimento se dá através dos mecanismos de penetração da água e transporte de íons. Os quatro mecanismos de penetração tradicionalmente referidos na literatura são os seguintes:

A absorção capilar em geral é o primeiro passo de penetração de íons cloreto na superfície do concreto. Neste caso, quanto menor forem os poros do concreto maior será a ação capilar, devido à ação da tensão superficial das substâncias líquidas contaminadas. Este processo é intensificado pela afinidade dos poros do concreto com a água (hidrofílico), ou seja, “a molhabilidade” do poro. Concretos com poros mais delgados, apesar de apresentarem forças de sucção mais intensas, segundo Cascudo (1997), apresentam absorção total de massa menor.

Difusão iônica é quando ocorre à busca de equilíbrio através da diferença de concentração de cloretos (entre o exterior e interior do concreto), promovendo a movimentação dos íons. Segundo Zhang e Gjorv (1994), a sucção capilar pode dominar a penetração da camada superficial do concreto que é muito porosa e somente parcialmente saturada. Entretanto, se a porosidade for muito pequena ou o concreto for muito úmido, o mecanismo de difusão pode dominar a penetração de íons cloreto.

A permeabilidade ocorre sob pressão externa. Segundo Cascudo (1997), isso ocorre apenas em situações especiais, como na contenção de solos, no contato direto com a ação de águas correntes e estruturas semi-enterradas.

A migração iônica é outro mecanismo existente, que ocorre por afinidade dos íons (carga negativa) a campos elétricos, como o processo de corrosão eletroquímico da armadura (CASCUDO, 1997). Através da corrente elétrica gerada na corrosão ou através de campos elétricos externos, os cloretos podem também ser induzidos a movimentar-se pela rede de poros do concreto.

Ann e Song (2007 *apud* Lima, 2009) comentam que o ingresso de íons cloretos é regido basicamente pelas leis de difusão (Leis de Fick), mas o início do mecanismo aparece por absorção ou sucção capilar (Lei de Jurin), na camada superficial do concreto. A água contendo cloretos é rapidamente absorvida para o interior do concreto, e há então alguns movimentos de capilaridade através dos poros, seguidos pela difusão. Somente nos casos em que há um gradiente de pressão de água, a permeabilidade (Lei de Darcy).

2.7 Limite Crítico de Cloretos

A microestrutura dos cloroaluminatos, segundo Sanjuán (2000), tem um papel importante na fixação dos cloretos. Se a concentração de cloreto aumentar acima da capacidade ligante do concreto, então o íon Cl^- não será mais fixado e se tornará livre para iniciar o processo de corrosão. Este modelo simples originou o conceito de teor limite de cloretos que é definido como a concentração de cloretos na interface aço/concreto que resulta em uma taxa corrosão significativa, levando, segundo Schiessl (1983), à deterioração por corrosão induzida. Este parâmetro é afetado por um número grande de fatores do sistema de aço/concreto, como afirma Montemor (2002):

- A química de solução intersticial e pH;
- Razão água/cimento (a/c);
- Composição do concreto, a saber, tipo dos aditivos usados no cimento, tal como cinzas e outros aditivos minerais;
- Poro e estrutura capilar;
- Período de cura e temperatura exposta na cura e outros.

Trabalhos publicados por Glass et al (1997) trazem uma discussão sobre o teor limite de cloretos. Esses autores informam vários valores obtidos por outros pesquisadores, em condições diferentes: (i) estruturas concretadas ao ar livre e (ii) experimento em laboratório usando argamassa, concreto, pastas e soluções. Entre esses pesquisadores temos: Hausnam (1967) trabalhando em soluções alcalinas e simulando o concreto, observou que mesmo em pH acima de 11,5, o filme protetor do aço pode ser destruído para uma relação superior a 0,6. Gouda (1970) encontrou uma relação linear entre o pH e o logaritmo da concentração de cloreto com uma inclinação de 0,83 o que resulta na relação constante $[\text{Cl}^-]^{0,83}/[\text{OH}^-]$. Li e Sagues (2001) observaram que os valores de $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ aumentam com o pH mais elevado. Andrade (1990), também trabalhando com aço em soluções alcalinas com diversos teores de NaCl e CaCl_2 , obteve valores limites para despassivação numa faixa de (0,25 e 0,8). Alonso *et al.* (2000) encontraram valores entre (0,66 e 1,45) para a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ através de boas correlações entre soluções e corpos de prova de argamassa contaminados com íons cloreto. Esses dados demonstram que não existe um valor fixo do limite de cloretos na literatura. E as várias técnicas utilizadas para realização destes trabalhos, justificam a variação dos valores

obtidos, porém não inviabilizam a sua aceitação por serem técnicas muito utilizadas no meio científico.

Angst et al (2009) também fizeram uma revisão na literatura sobre o valor crítico de cloretos a partir de uma variedade de experimentos, conforme demonstram, a seguir, as Tabelas de 1 a 3. Na Tabela 1, são relatadas amostras submetidas em exposição ao ar livre. Entre os diversos parâmetros que afetam o teor crítico, ao analisar o tipo de cimento, observa-se que os concretos moldados com cimento Portland sem adição obteve uma faixa de teor crítico (0,4 – 1,96)% massa de cimento. Já os concretos moldados com cimento Portland com adição obteve uma faixa menor do teor crítico (0,2 – 1,5)% de massa de cimento. Fato atribuído adição de sílica, que diminui a reserva alcalinidade da matriz cimentícia, e conseqüentemente necessita de menor quantidade de cloretos para despassivar o aço. Já a Tabela 2 contém pesquisas executadas em laboratório com o aço imerso em solução. Observa-se a variação do teor crítico $[Cl^-]/[OH^-]$ em relação as condições do aço. O aço limpo e desengraxado obteve maior teor crítico (0,02 – 1,7). Ao utilizar barras lisas, limpas, desengraxadas e polidas a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ crítica de cloretos diminui (0,27 – 0,6). Resultado do polimento do aço, que favorecer a oxidação. Fato também observado ao utilizar aço pré-enferrujado, que obteve uma faixa menor (0,01 – 0,04) neste caso por existe uma oxidação prévia na superfície do aço sua faixa foi menor. A Tabela 3 demonstra os experimentos em que o aço é incorporado no material cimentante em condições de laboratório. No final da Tabela 3 em **negrito** temos os resultados experimentais realizados nesta pesquisa. E observamos que os valores dos teores de cloretos livres e totais estão dentro do encontrado na literatura para esse tipo de ensaio. Ao analisar o tipo de cimento, observa-se que os concretos moldados com cimento Portland com adição obteve uma faixa menor do teor crítico (0,2 – 2,5)% de massa de cimento, em relação aos concretos moldados sem adição (0,05 – 3,08)% de massa de cimento. Fato atribuído à adição que diminui a reserva alcalina.

Tabela 1 – Valores Ccrit. em condições de exposição ao ar livre ou em estruturas reais

Ccrit. cimento	Detalhes experimentais							
	Cátion	Introdução do cloreto	Espécie e Relação a/c	Tipo de cimento	Condições do aço	Deteção da corrosão	Ano	Referencia
0,2-1,4	Na	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Potencial	1975	Stratfuul et al
0,25-1,5	Na	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Potencial	1984	Vassie
0,1-0,19	Ca, Na	Mixture	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Polida	Polarização linear, impedância, inspeção visual e perda de peso.	1987	Hope e Ip
0,96-1,96	Ca	Mixture.	Concreto (0,6;0,75)	Cimento Portland	Limpas e desengorduradas	Perda de massa	1989	Treadaway et al
0,7	Água do mar	Cap. + Dif.	Concreto (0,32...0,68)	Cimento Portland	Não informa	Perda de massa	1996	Thomas et al
0,2-0,65	-	-	-	Cinzas	Não informa	Perda de massa	1996	Thomas et al
0,4-1,5	Água do mar	Difusão	Concreto (0,3...0,75)	Sílica ativa, Cimento resistente a sulfato	Barras nervuradas	Potencial, polarização linear	1998	Sandberg
0,2-0,4	Na	Difusão	Concreto	Não informar	Não informa	Macro célula- corrente	2000	Zimmermann
0,72	Água do mar	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Inspeção visual	2001	Fluge
0,4-1,3	Na	Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4;0,6)	Cimento Portland	Não informa	Polarização linear e potencial	2004	Morris et al
Faixa (0,1-1,96)								Mim....max

FONTE: Angst et al (2009)

Cap.-Capilaridade, Dif.-Difusão, Mix - Mistura

Tabela 2 – Valores de Crit. obtidos em experimentos com o aço diretamente imerso em condições de laboratório

Crit. cimento		Detalhes experimentais					
Cl ⁻ livre (mol/l)	Cl ⁻ /OH ⁻	Cátion	Condições do aço	Deteção da corrosão	Comentários	Ano	Referencia
0,17-0,34		Na	-	Potencial	Extrato do cimento	1955	Bird, presented
	0,02-0,13	Na	Limpo e desengraxado	Polarização galvonostatica	Solução aerada, pH 12,6	1962	Rajagopalan et al
	1	Na	Limpo e desengraxado	Polarização galvonostatica	Solução agitada com nitrogênio, pH 13	1965	Venu et al
	0,6	Na	Barras lisas, polido e limpo	Potencia e inspeção visual	Solução aerada pH 11,6-13,2	1967	Hausmann
	0,57	Na	Barras lisas, polido, limpo e desengraxados	Galvonostatica, potencial e inspeção visual	pH 11,8	1970	Gouda e Diamond
	0,48	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 12,1	1970	-
	0,29	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 12,6	1970	-
	0,27	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 13,0	1970	-
	0,3	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 13,3		-
0,6		Na	Barras lisas, polido, limpa	Galvonostatica	Suspensão da argamassa-Cimento Portland	1970	Gouda e Halaka
0,3		Na	Barras lisas, polido, limpa	Galvonostatica	Suspensão da argamassa – escoria de alto forno	1970	-
	4,9	Na	Polido	Polarização linear e potencial	Solução aerada pH 13,8	1988	Yonezawa et al
0,14		Na	Limpo e desengraxados	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	1996	Mammoliti
0,28		Na	Barras nervuradas, limpas	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	-	-
0,42		Na	Polido	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	-	-
0,056	0,26	Na	Limpo e desengraxado	Controle potenciostatico	pH 13,5	1998	Breit
	0,7-1,7	Na	Limpo e desengraxados	Potencial e macro célula de corrente	Solução aerada, pH 13,2-13,5	2000	Zimmermann et al
	0,01-0,04	Na	Pré enferrujado	Potencial e impedância	pH 12,6	2001	Li e Sagues
	0,2-0,8	Na	Não informar	Potencial e impedância	pH 13,3		
	1,0-2,5	Na	Não informar	Potencial e impedância	pH 13,6		
0,0056	0,178	Na	Limpo e desengraxados	Polarização potencial dinâmica	pH 12,5	2004	Moreno et al
0,28	0,313	Na	Limpa e desengraxada	Polarização potencial dinâmica	pH 13,9		
0,0056-0,42	0,01-4,9						Mim...max

FONTE: Angst et al (2009)

Tabela 3 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço incorporado no concreto em laboratório

Ccrit. Cimento (%)		Detalhes do Experimento							
Cl ⁻ Total	Cl ⁻ livre	Cl ⁻ /OH ⁻	Introdução do cloreto	a/c	Tipo de cimento	Condições do aço	Deteção da corrosão	Ano	Referencia
0.32			mix	Concreto (não informa)	Não informa	Limpo e desengordurado	Polarização galvanodinamica e inspeção visual	1959	Kaesche
0.57-1.09			mix	Concreto (0,7)	Não informa	Não informa	Potenciodinamica e inspeção visual	1959	Baumel
>0.45			mix	Argamassa (0,45)	Cimento Portland	Barras de aço lisas	Inspeção visual	1969	Richartz
0.15			mix	Concreto (0,6)	Cimento Portland	Barras de aço lisas, polidas e limpas	Polarização galvanostatica	1970	Gouda e Halaka
0.4-0.8			mix	Concreto (0,4)	Cimento Portland	Barras de aço nervuradas e limpas	Polarização linear	1980	Lacke e Siman
0.25-0.5			mix	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Não informa	Impedância	1986	Elsener e Bohni
		>0.69	mix	Cimento pasta	Cimento Portland	Limpo e desengordurado	Polarização linear	1986	Andrade e Page
0.1-0.19			mix	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Polido	Polarização linear e impedância	1987	Hope e Ip
		7 - 45	Mix e Difusão	Argamassa (0,45)	Cimento Portland	Polido	Polarização linear e Potencial	1988	Yonezawa et al
0.2-0.68			Difusão	Argamassa (0,4...0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e cinzas	Barras de aço lisas e nervuradas	Potenciostatica, potencial e Polarização linear	1990	Hansson e Sarensen
0.48-2.02			Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4..0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e Cinzas	Não informa	Corrente- Macro-celula	1990	Schiessl e Raupach
1.5-2.5		3 - 20	Cap.+ Dif.	Cimento pasta, concreto (0,5)	Cimento Portland e cimento Portland resistente a sulfato	Barras de aço lisas e limpas	Polarização Linear, potencial e perda de peso	1991	Lambert, Page et al
0.5-1.8	0.36-3.22 mol/l		Mix, Cap. + Dif.	Argamassa (0,4..0,6)	Cimento Portland, Sílica e cinzas	Polido	Polarização linear	1992	Pettersson
	0.14-1.83 mol/l	2.5-6	Cap.+ Dif. e Mix	Argamassa, concreto (0,3..0,75)	Cimento Portland e Sílica ativa	Barras de aços nervuradas	Polarização Linear	1995	Pettersson

0.5-1.0			Mix e Difusão	Concreto (0,5..0,7)	Cimento Portland	Barras de aços lisas	Macro-celula corrente	1996	Schiessl e Breit
	0.44-0.65 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,75)	Cimento Portland	Não informa	Potencial	1997	Elsener et al.
0.25-0.75	0.1 mol/l		Difusão	Argamassa (0,5..0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e cinzas	Não informa	Inspeção visual e potenciostática	1998	Breit
1.24-3.08	0.39-1.16 %bw	1.17-3.98	Mix	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Barras de aço nervuradas e lisas	Polarização linear e Potencial	2000	Alonso et al.
0.25-1.25	0.045-0.55 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,6)	Cimento Portland	Não informa	Potencial e corrente-macro-celula	2000	Zimmermann et al.
0.735	0.51%bw		Cap. + Dif.	Argamassa (0,5)	Cimento Portland, escoria de alto forno e sílica	Barras de aço nervuradas	Polarização potenciostática	2002	Alonso et al.
0.62	0.36 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,37)	Cimento Portland resistente a sulfato	Barras de aço nervuradas	Polarização linear e Potencial	2002	Castellote et al.
	0.4%bw		Cap. + Dif.	Argamassa (0,58)	Cimento Portland, sílica e cinzas	Não informa	Polarização Linear e Potencial	2002	De Rincón et al.
0.04-0.24			Migração	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Límpo e desengordurado	Polarização Linear	2003	Trejo e Pillai
0.68-0.97	0.07-0.13%bw		Mix	Concreto (0,35..0,55)	Cimento Portland e cinzas	Barras de Aço lisas	Potencial e inspeção visual	2003	Oh et al.
0.4-1.3			Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4, 0,6)	Cimento Portland	Não informa	Polarização linear e potencial	2004	Morris et al
0.52-0.75			Cap. + Dif.	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Barras de aço lisas	Potenciostático	2005	Nygaard e Geiker
0.05-0.15			Migração	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Não informa	Polarização Linear	2005	Trejo e Monteiro
	0.4-0.8 %bw		Cap. + Dif.	Concreto (0,5)	Cimento Portland	Polido e Pré enferrujado	Polarização linear, potencial, inspeção visual e potenciostática	2006	Mohammed e Hamada
1.1-2.0			Mix	Concreto (0,6)	Cimento Portland	Barras de aço lisas e nervuradas	Polarização linear e potencial	2008	Manera et al.
1,07-2,5	0,6-1,7	0,1-0,35	Cap. + Dif.	Concreto (0,4;0,5;0,6)	Cimento Portland	Barras de aço nervuradas e limpas	Polarização linear, potencial e inspeção visual.	2010	Resultados Experimentais desta pesquisa

FONTE: Angst et al (2009) **Cap.-Capilaridade, Dif.-Difusão, Mix – Mistura. OBS: Os valores em negrito descreve os resultados experimentais desta pesquisa**

Analisando essas tabelas, percebe-se uma grande dispersão na literatura, relacionada aos diferentes procedimentos experimentais e aos numerosos parâmetros (condições do aço, potencial eletroquímico do aço, tipo de cimento e outros) que afetam a corrosão induzida por cloretos no concreto. Estas divergências mostraram a dificuldade de se estabelecer um parâmetro seguro para o limite de quantidade de íons cloreto, principalmente pela dificuldade de se determinar a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ nos concretos em estruturais reais.

A norma brasileira NBR 6118 (2003) estipula um teor máximo de cloretos de 500 mg/l, em relação ao peso de água de amassamento. Em geral, as maiorias das normas e das recomendações, como as do CEB e RILEM, adotam o valor de 0,4% da massa de cloreto em relação à massa de cimento como valor de consenso, embora possa variar com a qualidade do concreto e a carbonatação.

O CEB (1983) expressa de maneira mais adequada, o teor crítico de cloreto, uma vez que leva em conta a qualidade do concreto e a umidade do ambiente, como pode ser observado na Figura 6.

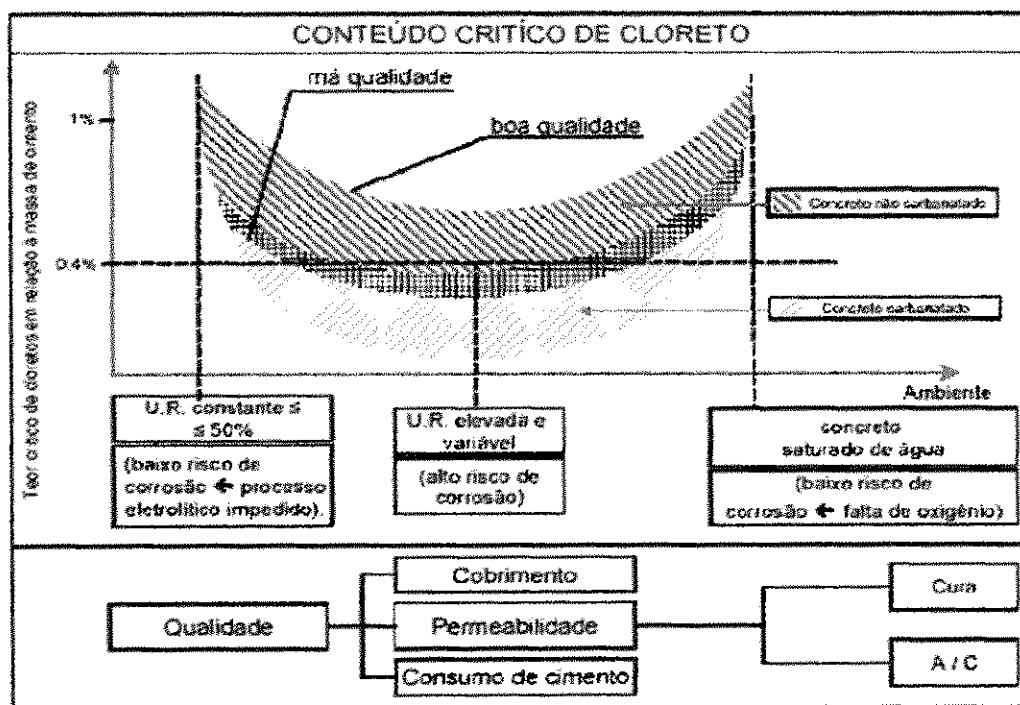


Figura 6 - Esquema da influência de parâmetros relacionados com a qualidade do concreto e umidade ambiental sobre o conteúdo crítico de íons de cloreto (CEB, 1992) apud Vilasboas (2004)

Segundo Mehta e Monteiro (1994), dependendo da relação $[Cl^-]/[OH^-]$, o filme protetor pode ser destruído mesmo para valores de pH muito acima de 11,5. Quando esta

relação é maior do que 0,6, o aço parece não estar mais protegido contra corrosão, provavelmente porque o filme de óxido se torna permeável ou instável nestas condições.

Vários autores concordam que, para que certa quantidade de cloretos livre chegue até a armadura, diversos fatores devem estar relacionados, como por exemplo: o tipo de cátion associado aos cloretos; tipo de acesso ao concreto; presença de outro ânion como o sulfato; tipo de cimento; relação água/cimento; estado de carbonatação; produção; cura; umidade contida nos poros; consumo de cimento; concentração de cloretos no meio externo; temperatura; abertura e quantidade de fissuras.

A fixação de cloretos também tem sido apontada como relevante no valor limite de cloretos. Isto porque os cloretos podem estar sob três formas no concreto: quimicamente ligado ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloro aluminato de cálcio adsorvido na superfície dos poros; e sob a forma de íons livres. Por maior que seja a capacidade de um dado concreto de ligar-se quimicamente ou adsorver fisicamente íons cloreto, haverá sempre um estado de equilíbrio entre as três formas de ocorrência desses íons, de forma que sempre existirá certo teor de Cl livre na fase líquida do concreto, conforme afirma Daveer (1975). Esses cloretos livres são os que efetivamente causam preocupação. É sob a forma de íons que os cloretos são capazes de iniciar e participar da corrosão, embora, segundo Isaia (1995), os combinados possam reverter-se em livres por carbonatação ou outras situações particulares. Dessa forma, conforme Hussain *et al.* (1995), todos os fatores que afetam a capacidade de fixação de cloretos, como teor de aluminatos no cimento, temperatura de exposição e carbonatação, têm influência no teor limite $[Cl^-]/[OH^-]$. Tang e Nilson (1991) também afirmam que a agressividade dos íons cloreto está associada ao teor de íons cloreto livres. A Figura 7 ilustra as três possibilidades de ocorrência de Cl^- (NEVILLE, 1997).

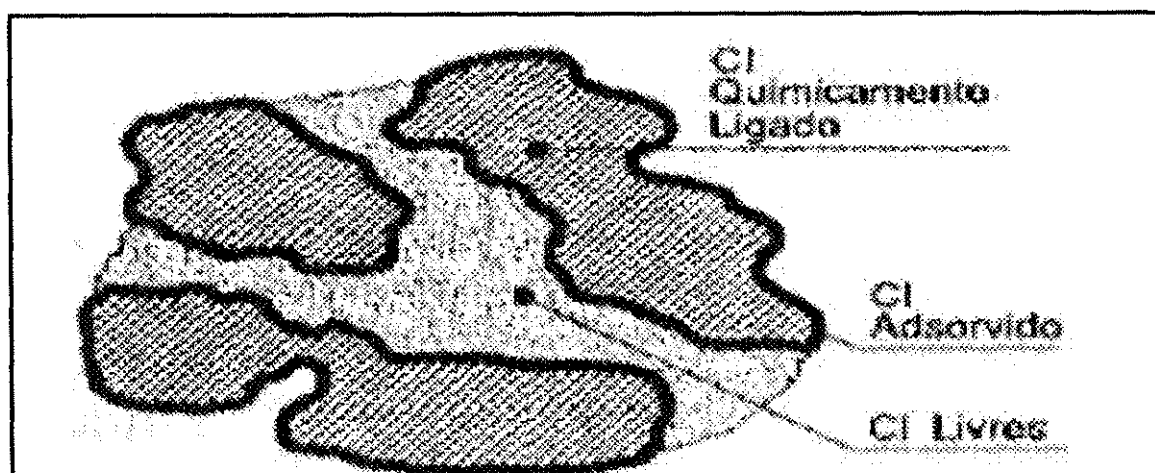


Figura 7 - Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto (Cascudo 1997)

Ainda não há um consenso na comunidade científica a respeito dos limites aceitáveis de cloretos para o concreto. Algumas normas ou recomendações apresentam valores orientativos para esses limites como apresentado na Tabela 4, na qual é apresentado um esquema de variação do teor crítico de cloretos em função do tipo de concreto.

Tabela 4 – Teor limite de cloretos (% em relação à massa de cimento)

Norma	Concreto massa	Concreto armado	Concreto protendido
EH – 88 ¹	1,5 – 2	0,4	-
EM 206 ²	1	0,4	0,2
BS-8110 ³	-	0,2 – 0,4 *	0,1
ACI-222R ⁴	-	0,08 – 0,25 **	0,06 – 0,08 **
ABNT ⁵	-	-	-

Fonte: Andrade, 1992

* O limite varia em função do tipo de cimento

** O limite varia em função das condições de exposição

¹ Comisión permanente Del Hormigón

² Comitê Européen de Normalization

³ British Standards

⁴ American Concrete Institute

⁵ Associação Brasileira de Normas Técnicas (as normas NBR 6118 e NBR 14931 não permitem o uso de aditivos que contenha cloretos em sua composição e a NBR 9062 limita o teor de cloretos em 500mg/l nas estruturas de concreto pré-moldado, em relação a água de amassamento, incluindo contribuições dos agregados. Para uma relação a/c = 0,40 com consumo de 400kg/m³ o limite passa a ser de 0,02% em relação à massa de cimento.

2.8 Técnicas utilizadas para o monitoramento da despassivação do aço

As técnicas de resistência de polarização, potencial de corrosão e impedância eletroquímica são as mais usuais. Porém cada uma possui suas vantagens e desvantagens.

A técnica de potencial de corrosão consiste em medir a diferença de potencial de um eletrodo de trabalho (armadura) e um eletrodo de referencia (ex. cobre sulfato de cobre) através de um voltímetro de alta impedância de entrada. Este método apresenta resultados na

forma de linhas equipotenciais sobre a estrutura de concreto armado, conhecida como mapeamento de potenciais.

Segundo Macdonald (1987) a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou moveis nas regiões de volume ou interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido. Embora seja considerada uma técnica mais completa, são poucos trabalhos publicados, sendo necessário maior aprofundamento da técnica.

A técnica de polarização linear quantifica a velocidade de corrosão. Além de analisar a corrosão como um fenômeno eletroquímico apresenta maior confiabilidade e vantagem por ser rápida, e principalmente por não acarreta sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação. Nesta pesquisa foram utilizadas as técnicas de polarização linear e potencial de corrosão, devido a sua praticidade e confiabilidade. As duas técnicas são descritas nos próximos subitens.

2.8.1 Polarização Linear

Utiliza-se a técnica eletroquímica de resistência de polarização (R_p) ou técnica de polarização linear (LPR) para quantificar a velocidade de corrosão das armaduras do concreto. Tal resistência representa o processo de transferência de carga elétrica no metal, ante uma polarização imposta, sendo que se maior for a resistência, menor será sua intensidade de velocidade de corrosão, portanto esta é uma técnica que permite que se calcule uma velocidade de corrosão instantânea de um metal.

De acordo com Wolynec (2003), a resistência à polarização (R_p) de um sistema corrosivo é definida como a declive da curva de polarização do potencial elétrico da armadura ou metal em função da intensidade da corrente de polarização ao potencial de corrosão da armadura, ou seja:

$$R_p = \lim_{\Delta I \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (4.0)$$

A equação (4.0) é conhecida como equação de Stern-Geary e a R_p é designada como resistência de polarização. R_p é a inclinação, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus Δi . A R_p também pode ser representada pela equação (4.1).

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 A i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (4.1)$$

Onde:

A= área da armadura

β_a e β_c = parâmetros de Tafel

$\beta_a \cdot \beta_c / 2,3 / (\beta_a + \beta_c) = B = 26mV$

De acordo com Stern-Geary, $\beta_a \cdot \beta_c / 2,3 / (\beta_a + \beta_c)$ é uma constante denominada B, que através de ensaios experimentais foi estabelecido no valor de 26mV. Através da constante B e o valor de R_p , calcula-se a corrente de corrosão através da equação (4.2).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

Wolyneec (2003) afirma que os valores de R_p tendem a diminuir conforme o avanço da corrosividade, ou seja, se a R_p diminui significa que a corrosividade do meio aumentou.

Nos ensaios realizados em laboratório permitiram identificar graficamente uma fronteira das áreas de oxidação e redução do aço e quantificar a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}). Ver Figura 8 e 9.

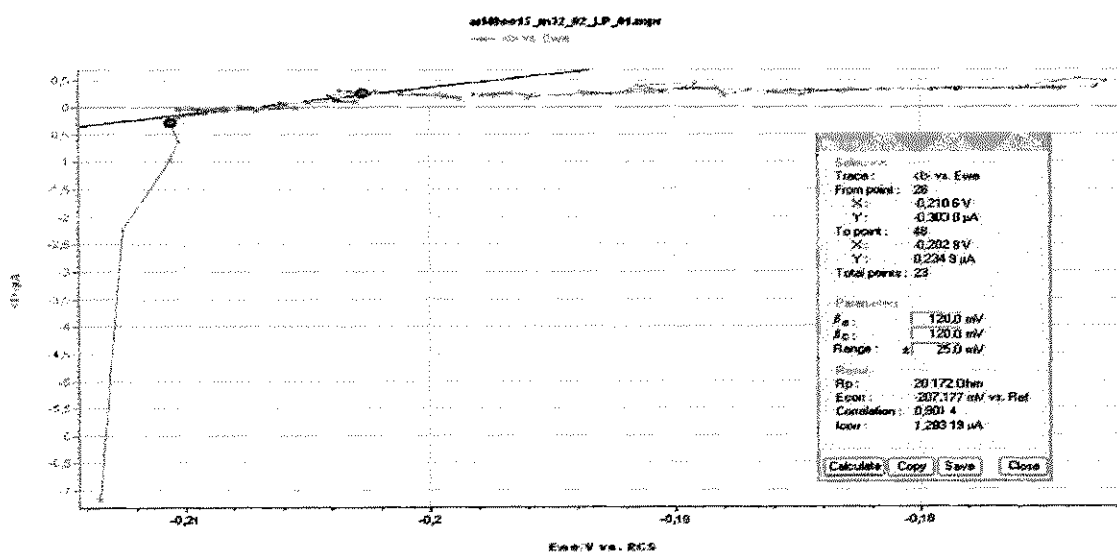


Figura 8 – Curva do comportamento eletroquímico (passivado) do eletrodo 15 do concreto 0,4

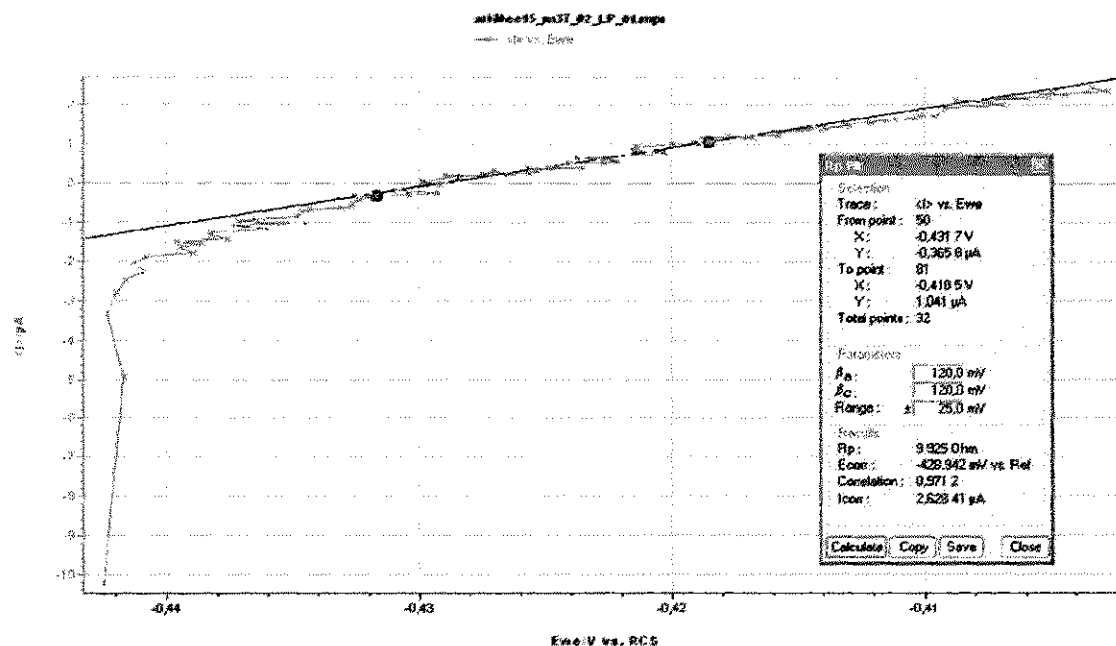


Figura 9 – Curva do comportamento eletroquímico (despassivado) do eletrodo 15 do concreto 0,4.

A densidade de corrente de corrosão, por sua vez, pode ser classificada em faixas que identificam o grau de importância da corrosão, conforme demonstra a Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de referências da densidade de corrosão

Densidade de Corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nível de Corrosão
< 0,1	Desprezível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 – 1	Moderado
>1	Elevado

Fonte: Andrade e Alonso (2001)

2.8.2 Potenciais de corrosão

O potencial eletroquímico de corrosão é uma grandeza que indica possibilidade a situação de corrosão ou passividade das armaduras. Esse potencial fornece informações qualitativas que devem ser utilizadas como complementação de outros ensaios e nunca de forma isolada ou absoluta, tal como afirma Oliveira (2000).

A medida determina a diferença de potencial elétrico entre a armadura e um eletrodo de referência, no qual se coloca em contato com a superfície do concreto. Essa medida tem a vantagem de ser uma técnica não destrutiva e fácil aplicação, empregando um equipamento de baixo custo.

Segundo Lima (1990) escreve o método de ensaio para obter potenciais de corrosão em concreto, podendo ser ensaiado no laboratório ou “in loco”. Ver figura 10.

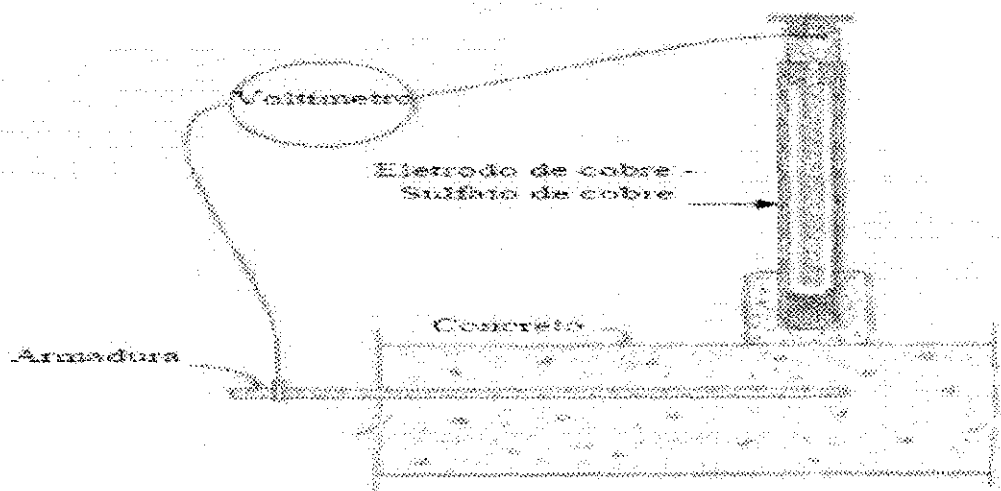


Figura 10 - Representação do método de ensaio para medir o potencial de corrosão. Fonte: Lima (1990)

O critério de avaliação, dos valores obtidos na medida de potencial de corrosão, está descrito conforme a norma ASTM C – 876 (1991), e indica a probabilidade de ocorrência da corrosão, conforme descrito na Tabela 6.

Tabela 6 – Critério de avaliação através da medida de potencial de corrosão

Potencial de Corrosão Relativo ao Eletrodo de Referência de Cobre-Sulfato de Cobre	Probabilidade de Corrosão
< -350 mV	>95%
Entre (-200 e -350) mV	50%
> -200mV	<5%

Fonte: Norma A ASTM C – 876 (1991)

Capítulo 3

3 Programa Experimental

Para realização deste trabalho, o programa experimental incluiu a realização de uma seqüência de etapas, as quais envolveram a definição das variáveis de estudo, os materiais empregados, a preparação dos corpos de prova, os ensaios de caracterização, indução da corrosão, monitoramento eletroquímico e a realização das análises químicas.

3.1 Variáveis de estudo

As variáveis envolvidas estão divididas em três grupos. O primeiro se refere a variáveis independentes e os dois últimos às variáveis dependentes. No conjunto das dependentes, as variáveis relacionadas ao monitoramento eletroquímico serão empregadas como indicadores da despassivação do aço nas diversas matrizes de concreto.

a) Variáveis relacionadas às características do concreto

Este grupo de variável busca analisar a relação água/cimento com o teor crítico de cloretos e concentrações de álcalis e sulfatos conforme se expõe na Tabela 7.

Tabela 7 – Dosagens dos concretos para ensaio

a/c	Cimento (Kg/m ³)	Areia (Kg/m ³)	Brita (Kg/m ³)	Água (Kg/m ³)	Slump (mm)
0,4	1	1,57	1,94	0,4	75
0,5	1	1,96	2,24	0,5	110
0,6	1	2,59	2,71	0,6	120

b) Variáveis relacionadas ao monitoramento eletroquímico (variáveis dependentes)

- Densidade de corrente de corrosão (i_{corr} .)
- Potencial de corrosão (E_{corr} .)

Essas variáveis permitiram monitorar o processo de corrosão nas barras de aço e identificar o comportamento passivo ou ativo do aço, em função dos cloretos que chegam à armadura.

c) Variáveis relacionadas aos agentes agressivos (variáveis dependentes)

- Teor de cloretos totais (solúveis em ácido),
- Teor de cloretos livres (solúveis em água),
- pH,
- Teores OH^- ,
- Íons SO_4^{2-} ,
- Íons Ca^{+2} , Na^+ e K^+ .

O teor de cloretos totais representa a quantidade total de cloretos que chegam às proximidades da armadura. Contudo, apenas os cloretos livres participam do processo corrosivo. Nesse sentido, faz-se necessário a medida do teor de cloretos livres nas proximidades do aço, o qual dependerá das características do cimento e da capacidade da matriz de concreto em fixar cloretos à sua estrutura.

3.2 Características dos materiais empregados

O aço empregado nesse trabalho foi CA-50 de 6,3mm de diâmetro, proveniente na siderúrgica AÇONOBRE-GERDAU, Recife PE.

O agregado miúdo utilizado foi a areia média lavada. O agregado graúdo foi pedra britada. Os agregados foram caracterizados de acordo com os procedimentos tradicionais

normalizados pela NBR 9776 (ABNT, 1987). Os resultados dos ensaios de caracterização dos agregados miúdo e graúdos são apresentados no ANEXO II.

Os resultados do ensaio de granulometria da areia e da brita mostraram que as propriedades físicas das mesmas encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela NBR NM 248. As curvas granulométricas dos agregados miúdos e graúdos são apresentadas no ANEXO II.

A água empregada foi proveniente da rede de abastecimento local da cidade de João Pessoa - PB.

Foram investigados concretos fabricados com apenas 1 tipo de cimento, tipo Portland (classificado como CP - V - ARI). A escolha do tipo de cimento baseou-se no fato de que o mesmo não contém adições pozolânicas. As características físico-químicas desse cimento foram fornecidas pelo fabricante e são apresentadas no ANEXO I.

Foram utilizados como soluções agressoras nos ensaios de corrosão acelerado 1M de NaCl, 1M de NaCl + 0,4% H_2SO_4 e 1M de NaCl + 2% H_2SO_4 . Simulando o meio agressivo da indústria.

3.3 Preparações dos corpos de prova

Foram moldados seis corpos-de-prova na forma cúbica com 8x8x8cm, com a incorporação de duas armaduras de 6,3mm (aço CA 50) para cada relação água/cimento, como mostra a Figura 11. Antes da sua incorporação aos corpos de prova, a superfície do aço foi escovada para retirar qualquer sujeira que iniciasse a oxidação prévia, tal como demonstra a Figura 12 (a). Além disso, as extremidades inferiores e superiores das barras foram isoladas com fita isolante, delimitando uma área constante de exposição, como se observa na Figura 12 (b).

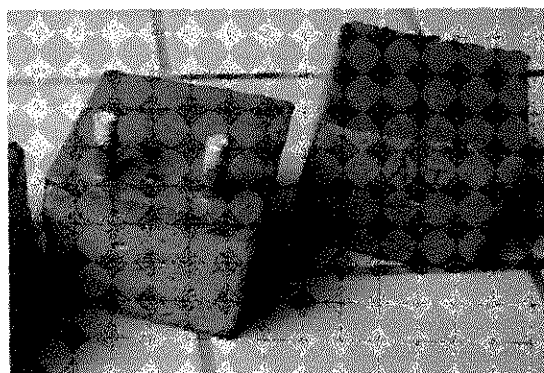


Figura 11 - Corpos de provas

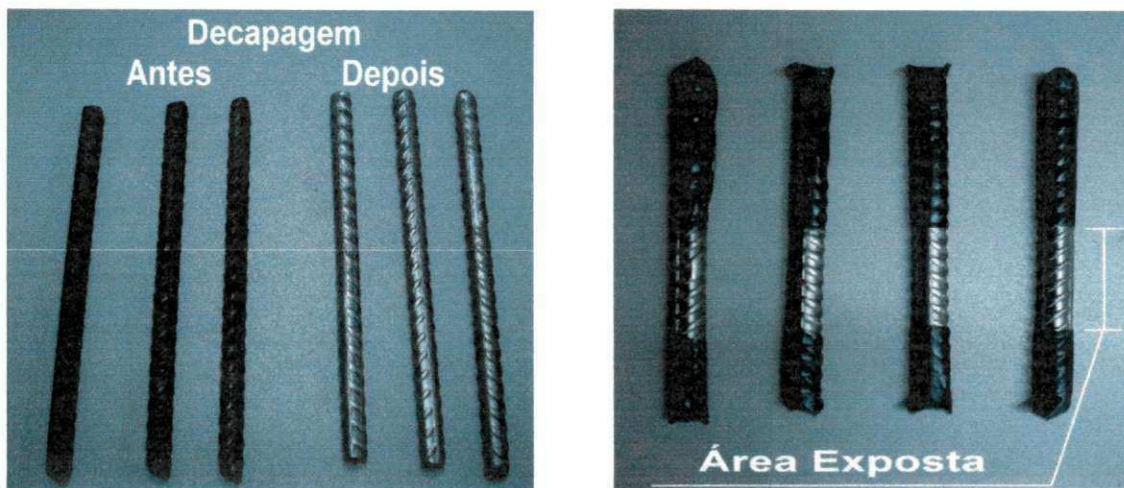


Figura 12 - (a) Limpeza das armaduras

(b) Delimitação da área de exposição

Para as dosagens dos concretos, foram empregadas três relações água/cimento com o intuito de se obter diferentes níveis de porosidade nos concretos moldados. O concreto com relação (0,4) é considerado o menos poroso, o com relação (0,5), intermediário em termos de porosidade e o concreto com relação (0,6) o mais poroso de todos. Esta variação na relação água/cimento possibilita uma comparação do desempenho dos concretos frente à penetração de íons cloretos e ataque por ácido.

Os corpos de prova foram moldados em formas metálicas, como mostra a Figura 13, e desmoldados depois de 24 horas de concretagem e, em seguida, sofreram uma cura úmida até o sétimo dia. Na seqüência, os corpos de provas permaneceram em ambiente de laboratório por um período de 90 dias, com o objetivo de atingir uma microestrutura mais estável antes dos ensaios de indução da corrosão. A moldagem e o processo de cura seguiram a NBR 5739 (ABNT, 1994).



Figura 13 - Forma metálica

Também foram moldados corpos de prova cilíndricos com as dimensões de 10 x 20 cm² para os ensaios de resistência à compressão e absorção capilar. E foram ensaiados na idade de 28 dias.

3.4 Procedimentos de indução da corrosão

Para a indução da corrosão, foram realizados semiciclos de secagem e imersão parcial, em soluções contendo agentes agressivos, como ilustrado no esquema da Figura 14. No final de cada semiciclo as medições eletroquímicas foram realizadas com o objetivo de verificar o potencial e corrente de corrosão da armadura.

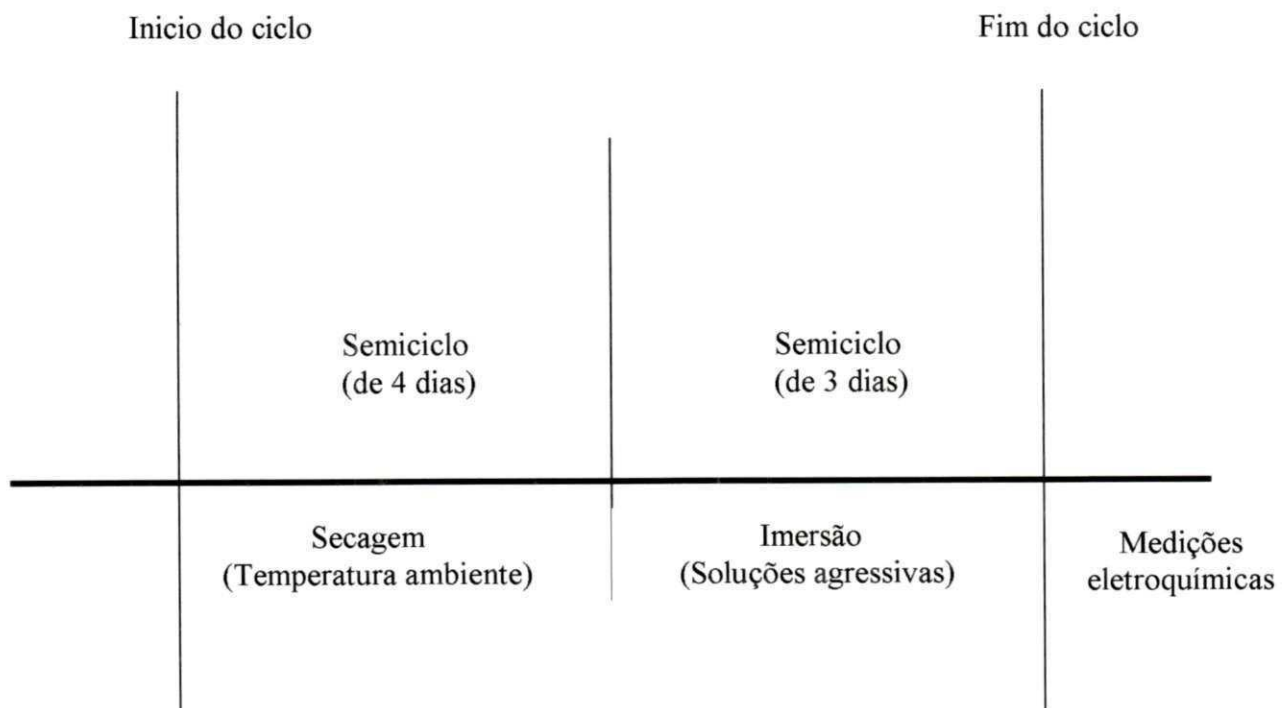


Figura 14 - Representação esquemática de um ciclo de secagem/ indução para indução da corrosão.

Para simular um meio agressivo industrial, foram utilizados três tipos de soluções agressivas: a primeira NaCl 1M (solução de referencia), a segunda NaCl 1M + H_2SO_4 0,4% e a terceira NaCl 1M + H_2SO_4 2%, como se observa na Figura 15.

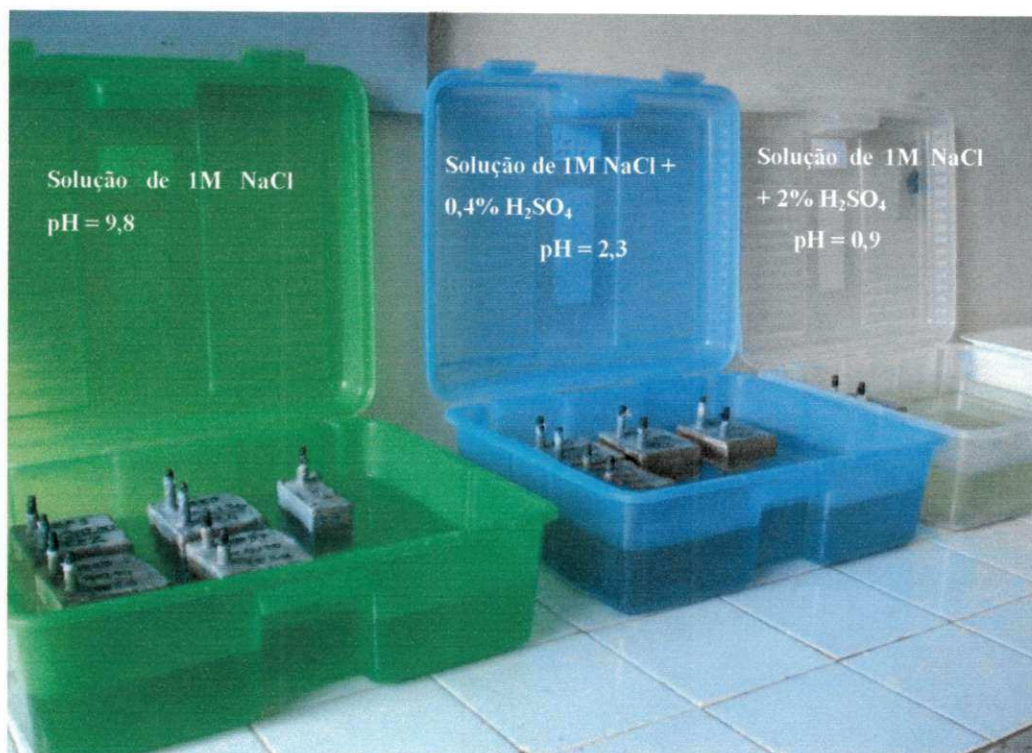


Figura 15 - Imersão dos corpos de provas nas soluções agressoras. Temperatura = 26±1°C

3.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizados em um potenciostato modelo VMP3 da PAR (Princeton Applied Research – USA), tal como apresentado na Figura 16.



Figura 16 – Potenciostato.

Medidas de E_{corr} e i_{corr} foram realizadas variando o potencial da armadura entre -10 mV a +10 mV, utilizado um eletrodo de Cu/CuSO₄ como eletrodo de referência, uma chapa de aço inox como contra eletrodo e o aço da armadura como eletrodo de trabalho, conforme demonstra a Figura 17.

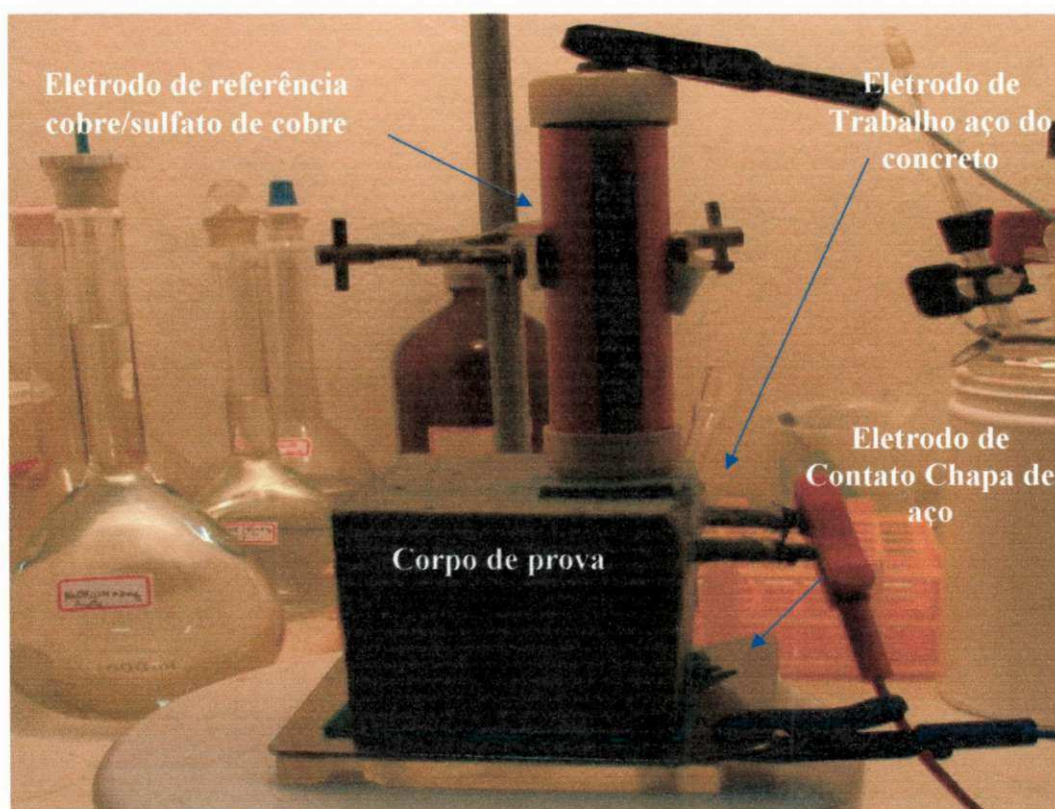


Figura 17 - Montagem experimental para determinação do potencial de despassivação da armadura através da técnica de polarização linear. Temperatura = $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

As medidas eletroquímicas foram feitas até que se mantivesse uma tendência dos potenciais assumirem valores mais eletronegativos que -350 mV e as medidas de i_{corr} superassem a faixa de $(0,1 - 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2)$ conforme indicado por Andrade e Gonzáles (1981). Assim, ao detectar a despassivação, os corpos de prova eram imediatamente retirados do ensaio e rompidos para constatar, identificar e localizar a corrosão na armadura para, em seguida, extrair uma amostra: o mais próximo da armadura para determinação da OH⁻. Ver Figuras 18 (a), (b) e (c).

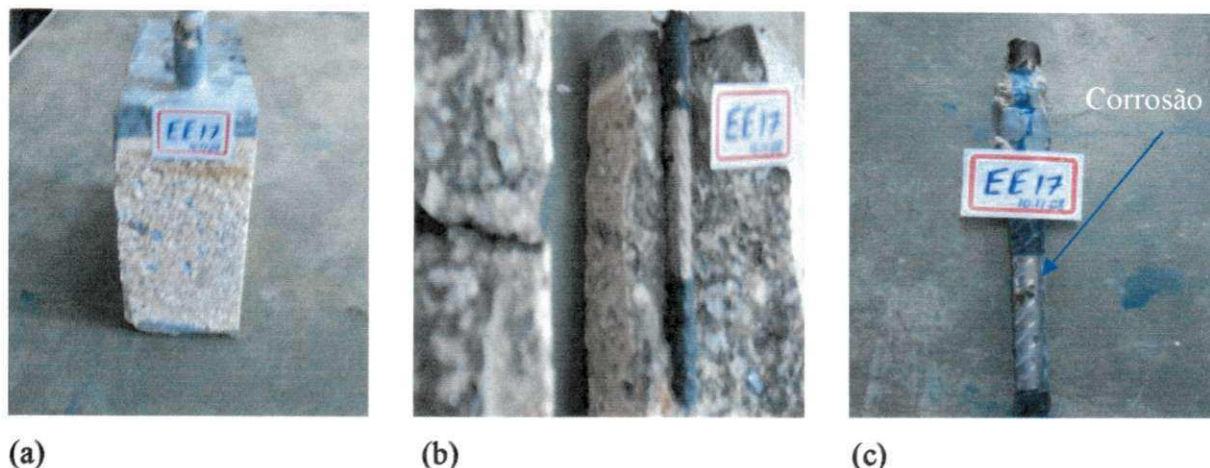


Figura 18 – (a) CP despassivado; (b) Rompimento do CP; (c) Detecção do pite de corrosão.

3.6 Análises químicas

No final do ensaio de corrosão, os corpos de prova foram rompidos para extração de amostras e realização das análises químicas como teor de hidroxilas, teor de cloretos livres e totais, com o objetivo de avaliar o teor crítico de Cl^- para iniciar o processo de corrosão no meio estudado.

3.6.1 Determinação do teor de hidroxila (OH^-)

A medida potenciométrica do pH foi feita com pHmetro da MICRONAL, modelo B474, calibrado com duas soluções tampão fabricada pela ANALION® e um eletrodo de Ag/AgCl , modelo DM21, da marca comercial DIGIMED. As medidas foram feitas em temperatura 25°C . Para determinação da concentração de íons OH^- , foi utilizada uma bureta digital de 25 ml da BRAND. Para pesagem das amostras, uma balança de precisão de (4) casas decimal da SCIENTECH, modelo AS210.

As medidas de alcalinidade foram realizadas com amostras extraídas próximo das armaduras. Nesta pesquisa, foi adotado o método de lixiviação proposto por Castellote et al. (2002), que indicam a concentração de íons OH^- dissolvidos nos poros do concreto. Desta forma, pesou-se 1g da amostra de concreto granulado e adicionou 1ml de água deionizada deixando lixiviar por 24hs, em seguida a amostra foi filtrada e verificada o pH para depois

titular com HCl a 0,01N utilizando dois indicadores: a fenolfataleína 1% e alaranjado de metila 0,1% para determinação da concentração de OH⁻.

Avaliamos a alcalinidade do concreto endurecido pela água de equilíbrio comparando os resultados do pH calculado (método potenciométrico) e o pH medido (pHmetro).

3.6.2 Determinação do teor de Cloretos totais e livres

A determinação do teor de cloretos no concreto foi realizada por titulação potenciométrica com nitrato de prata (0,05N), segundo a seção 19 da norma ASTM C 114. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

Para determinação dos teores de cloretos livres e totais foram utilizadas amostras pulverizadas localizadas o mais próximo da armadura oxidada.

Com os valores de pH e de teores de Cl⁻, foram determinadas as relações [Cl⁻]/[OH⁻], referentes aos teores efetivamente retidos no concreto pelo ensaio de penetração.

3.6.3 Determinação dos teores de Ca⁺², K⁺ e Na⁺

Foi utilizado para a realização das análises, um fotômetro de chama da MICRONAL modelo 474, calibrado com duas soluções tampão fabricada pela ANALION® Ver Figura 19.



Figura 19 - Fotômetro de chama

As medidas foram realizadas com amostras pulverizadas extraídas o mais próximo da armadura. Essas medidas identificam a quantidade de material lixiviado de acordo com o avanço do ataque ácido. Nesta pesquisa, foi adotado o método de lixiviação, pesando 1g da amostra e adicionada 10 ml de água destilada, deixando lixiviar por 24hs. Em seguida, a amostra foi filtrada e verificada as concentrações de cálcio (Ca^{+2}), potássio (K^{+}) e sódio (Na^{+}).

3.6.4 Determinação da concentração de sulfato

Foi utilizado o método turbidimétrico (ASTM -D516-B) em que o íon sulfato é convertido a sulfato de bário em suspensão; e sua turbidez e medida em valores de absorvância na faixa de onda de (380 a 425 nm) indicando as concentrações de íons de sulfatos em ppm. Para a realização das análises, esse trabalho utilizou um espectrofotômetro da HITACHI modelo U-1800 UV-VIS, como pode ser visto na Figura 20.



Figura 20 - Espectrofotômetro

Inicialmente, foi preparada uma curva de calibração, apresentada no ANEXO II, com as soluções de sulfato de sódio ($100\text{mgSO}_4/\text{L}$), 50% de glicerina, 0,3 gramas de sulfato de bário e uma solução de cloreto de sódio (240 gr/L) contendo 20 ml de ácido clorídrico concentrado.

As medidas foram realizadas com amostras pulverizadas extraídas o mais próxima das armaduras. Pesando 1 grama da amostra e foi adicionada 1 ml de água deionizada, deixando lixiviar por 24hs. Posteriormente, a amostra foi filtrada e adicionada 10 ml de glicerina, 5 ml de cloreto de sódio (com a finalidade de estabilizar a suspensão de partículas e minimizar as interferências) e 0,3 gramas de cloreto de bário com agitação por um minuto, depois repousou por 4 minutos. Para finalizar, a amostra foi agitada por 15 segundos e em seguida feita a leitura de absorvância.

A Figura 21 apresenta o fluxograma geral das principais atividades realizadas durante a pesquisa.

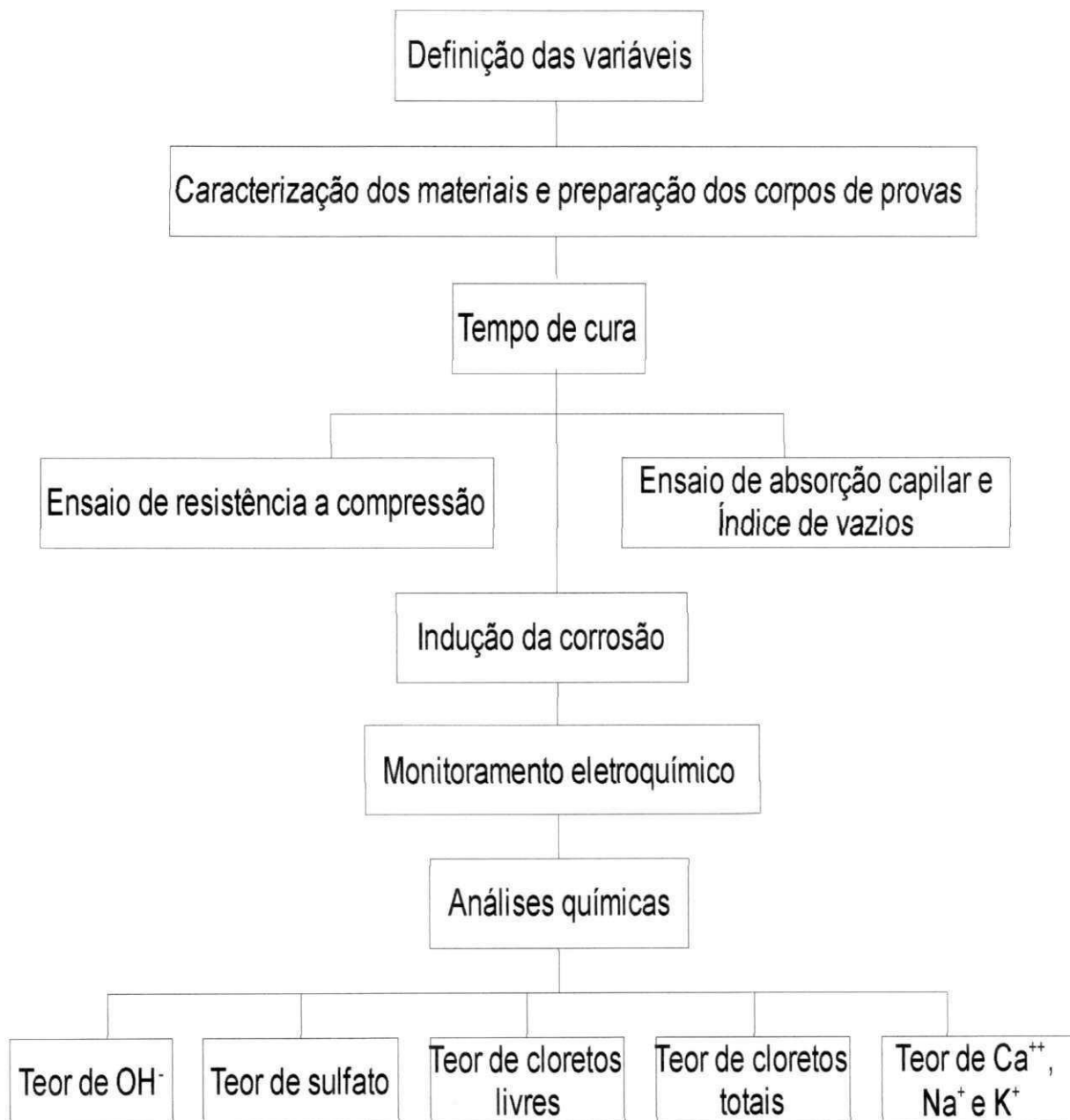


Figura 21- Fluxograma geral da pesquisa

Capítulo 4

4 Apresentação e discussão dos resultados

4.1 Resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e índice de vazios.

A Figura 22 apresenta os resultados dos ensaios de resistência à compressão (médio) segundo a NBR 5739 (ABNT,2007) dos concretos (0,4), (0,5) e (0,6) submetidos ao ataque químico. Os resultados mostram que a resistência à compressão dos concretos diminui conforme aumenta a relação água/cimento e agressividade da solução. Ao submeter-se os corpos de prova as soluções agressoras observamos uma diminuição dos valores de resistência, tendo como referencia a solução de 1M NaCl. Observamos que a solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄ obtiveram uma redução média de 10% e os concretos atacados com 1M NaCl + 2% H₂SO₄ obtiveram uma redução média de 16%. O que se explica pelo aumento da porosidade dos materiais.

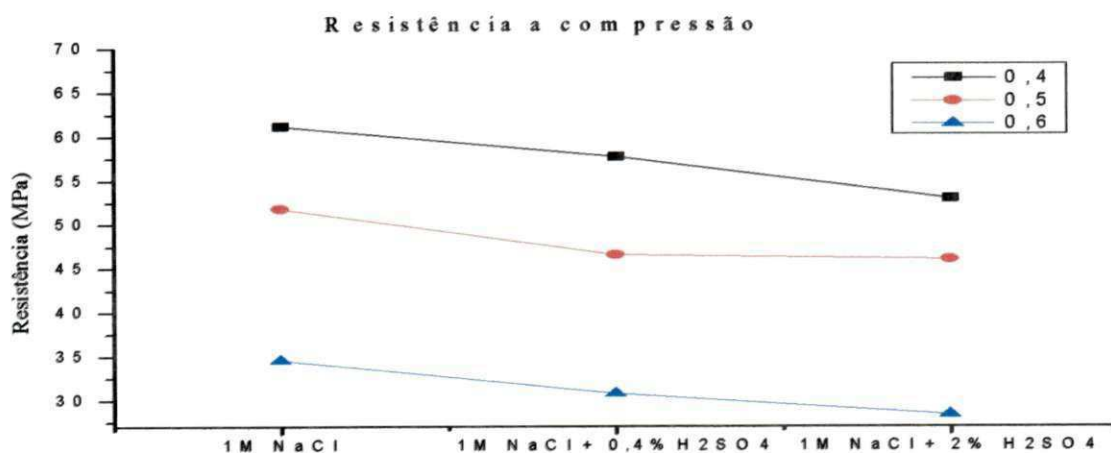


Figura 22 – Gráfico com os resultados da resistência a compressão (médio) dos concretos (a/c) atacados por soluções agressivas ensaiados com 28 dias.

A Tabela 8 apresenta, resumidamente, os resultados médios dos ensaios de absorção de água por imersão (%) e índice de vazios dos concretos, segundo procedimentos de ensaio normalizados pela NBR 9778 (ABNT, 2005).

Tabela 8 – Resultado dos ensaios de absorção (médio) e índice de vazios (médio) dos concretos

Solução Agressiva	a/c = 0,4		a/c = 0,5		a/c = 0,6	
	Índice de Vazios (%)	Absorção (%)	Índice de Vazios (%)	Absorção (%)	Índice de Vazios (%)	Absorção (%)
1M NaCl	10,54	4,63	10,66	4,67	12,34	5,81
1M NaCl + 0,4% H ₂ SO ₄	10,79	4,75	10,89	4,72	13,17	6,30
1M NaCl + 2% H ₂ SO ₄	11,09	4,98	11,21	5,04	14,11	6,90

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que os menores valores de índice de vazios e absorção de água foram de acordo com a menor relação água/cimento, isto é o concreto (0,4) possui estrutura mais compacta (menor índice de vazios) conseqüentemente absorve menos água que o concreto (0,6) de estrutura mais porosa.

Observamos também que esses valores de índice de vazios e absorção foram aumentando para cada tipo de concreto (a/c) de acordo com a agressividade das soluções, ou seja, todos os concretos atacados com 1M NaCl + 2% H₂SO₄ obtiveram resultados maiores em relação a solução 1M NaCl (referencia), isto devido ação do ácido sulfúrico que ataca a matriz do concreto tornando-a mais porosa.

4.2 Monitoramento eletroquímico

Antes de serem submetidos aos ensaios de indução da corrosão, os corpos de prova, apresentaram valores de potenciais superiores a (-90 mV), indicando que em todos eles há película passivadora.

O monitoramento da despassivação do aço foi realizado através de ensaios eletroquímicos feitos duas vezes por semana, ao final de cada semiciclo empregado para acelerar a corrosão. Ao atingirem potenciais com valores mais negativos que (-350 mV) e

densidade da corrente de corrosão acima da faixa limite de $(0,1 - 0,2\mu A/cm^2)$ os eletrodos de trabalho eram tidos como despassivados.

4.2.1 Densidade de Corrente de Corrosão

As Figuras 23 a 25 mostram os resultados obtidos no monitoramento eletroquímico da armadura até atingir sua despassivação, para o concreto 0,4 submetidos ao ataque das soluções agressivas. A Figura 23 são apresentados os resultados do concreto 0,4 submetidos à solução agressora 1M NaCl para os eletrodos 14 e 15 fixados em corpos de prova diferentes. Neste caso apenas um eletrodo despassivou, o outro denominado na pesquisa de eletrodo irmão permanece em ensaio. Por este motivo observa-se a diferença do tempo de exposição, em que o eletrodo 15 despassivou em 280 dias, e o eletrodo 14 com 465 dias. As Figuras 24 e 25 são apresentados os resultados do concreto 0,4 atacados com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ eletrodos irmãos 17 e 18 fixados no mesmo corpo de prova e 1 M NaCl + 2% H₂SO₄. que mostra a despassivação dos eletrodos irmãos 21 e 22 e os eletrodos irmãos 23 e 24. Observa-se que os valores da densidade de corrente de cada corpo de prova aumentam ao longo dos ensaios corrosivos.

De acordo com Monteiro (2002) a densidade de corrente é o principal indicador da reação de corrosão nos metais. Liu (1996) também considera a densidade de corrente como um fator decisivo na despassivação e afirma que o início da despassivação das armaduras corresponde à faixa de $0,1$ a $0,2\mu A/cm^2$ e o início da moderada para alta taxa de corrosão corresponde à faixa de $0,5$ a $1,0\mu A/cm^2$, conforme indicados nas Figuras 23 a 25.

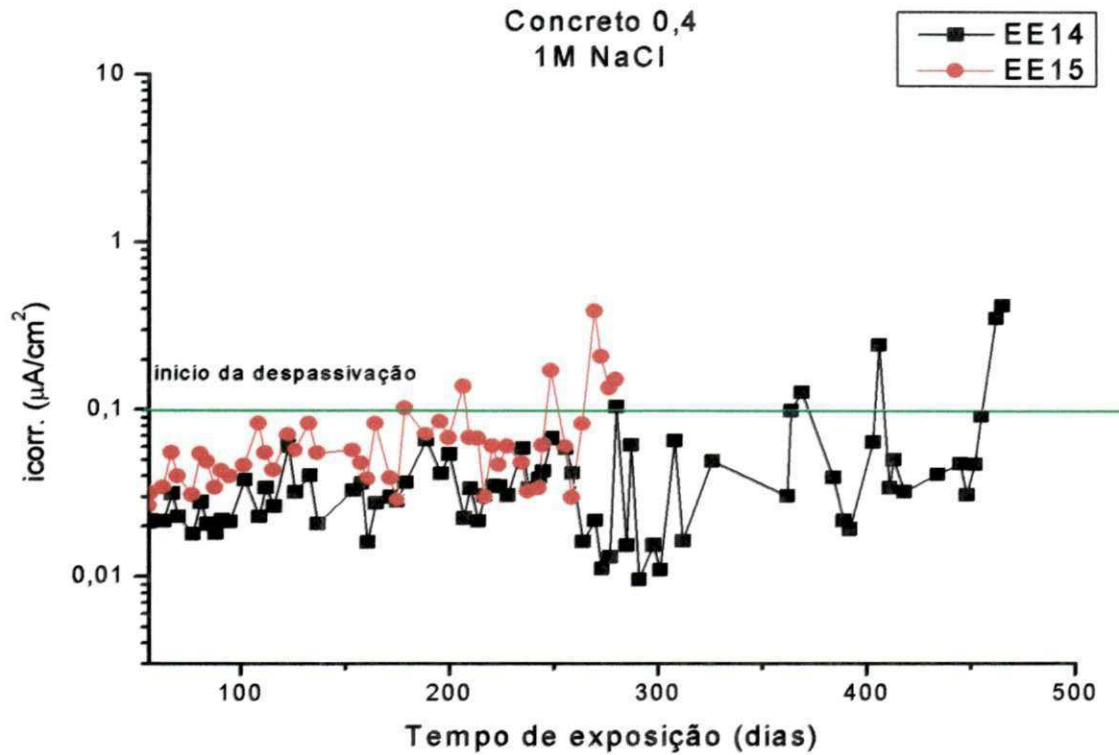


Figura 23 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl.

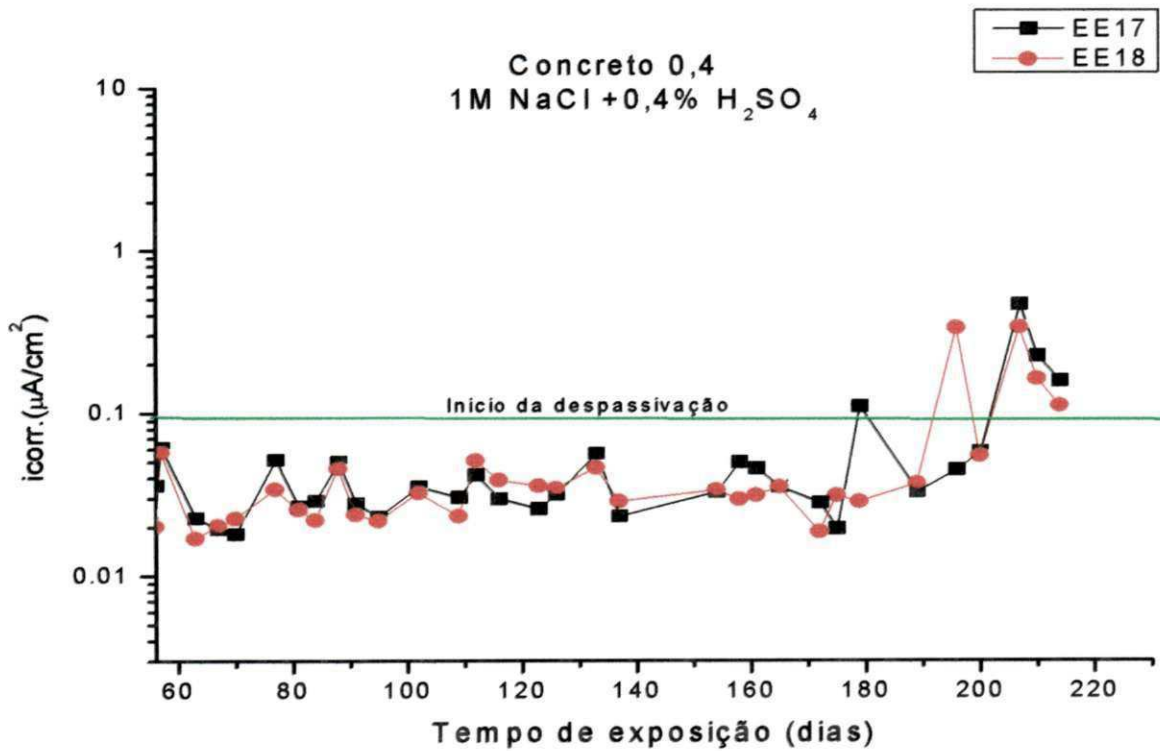


Figura 24 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄.

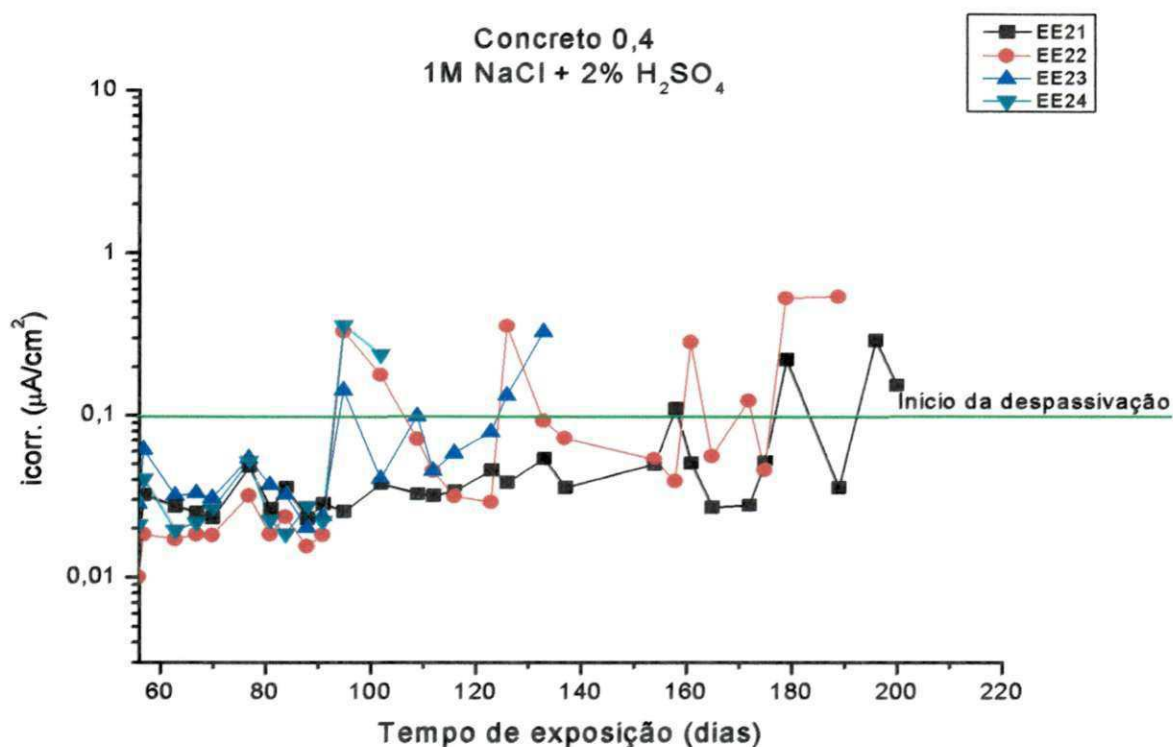


Figura 25 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

As Figuras 26 a 28 mostram os resultados obtidos no monitoramento eletroquímico da armadura até atingir sua despassivação, para o concreto 0,5 submetidos ao ataque das soluções agressivas. A Figura 26 são apresentados os resultados do concreto 0,5 submetidos à solução agressora 1M NaCl dos eletrodos irmãos 25 e 26 e nas Figuras 27 e 28 são apresentados os resultados do concreto 0,5 atacados com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (29 e 30) e (31 e 32) e 1 M NaCl + 2% H₂SO₄ para os eletrodos irmãos (33 e 34) e (35 e 36).

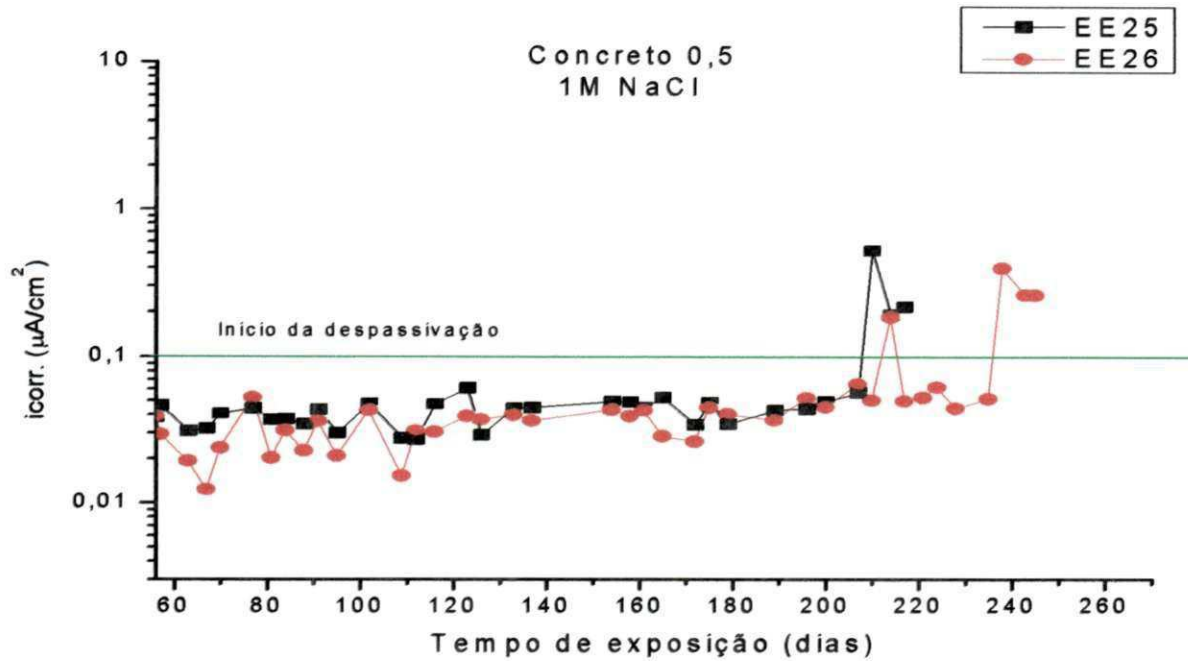


Figura 26– Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl

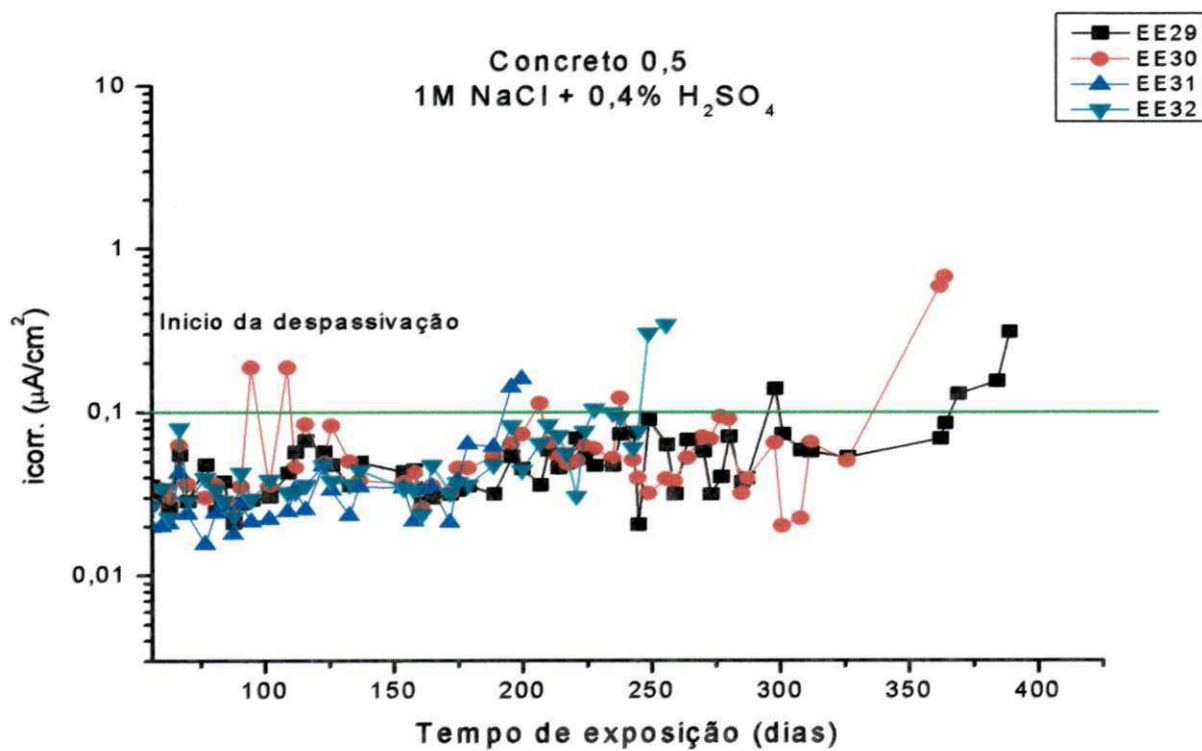


Figura 27 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 0,4% H_2SO_4 .

Observamos no monitoramento eletroquímico alguns saltos na densidade de corrente de corrosão, a exemplo o comportamento do eletrodo EE22 (Figura 25) e o eletrodo EE30 (Figura 27). Fato que podem ser atribuído aos ciclos de secagem e imersão adotado no ensaio e concentração de cloretos, que não foi o suficiente para manter o estado de despassivação, isto devido às reações de oxi-redução serem muito rápidas, provocando a passivação da armadura, ou seja, a reconstituição da película passivadora.

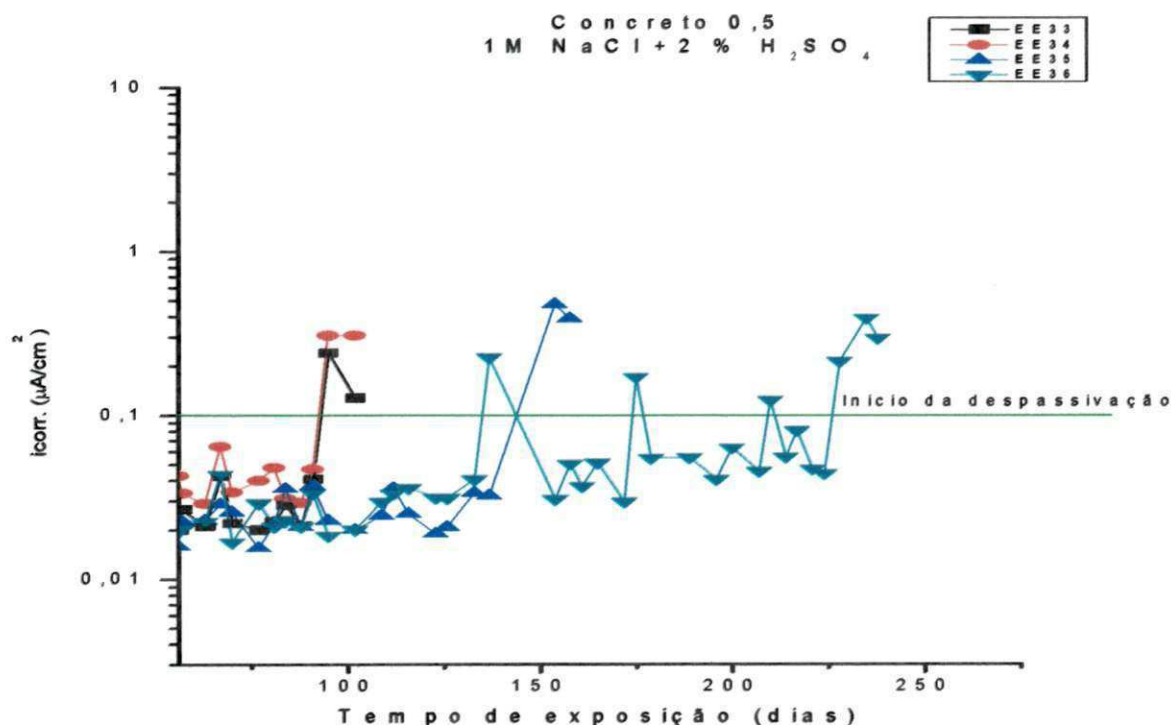


Figura 28 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

As Figuras 29 a 31 mostram os resultados obtidos no monitoramento eletroquímico da armadura até atingir sua despassivação, para o concreto 0,6 submetidos ao ataque das soluções agressivas. Na Figura 29 são apresentados os resultados do concreto 0,6 submetidos à solução agressora 1M NaCl eletrodos irmãos (49 e 50) e (51 e 52) e nas Figuras 30 e 31 são apresentados os resultados do concreto 0,6 atacados com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (53 e 54) e (55 e 56) e 1 M NaCl + 2% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (57 e 58) e (59 e 60)

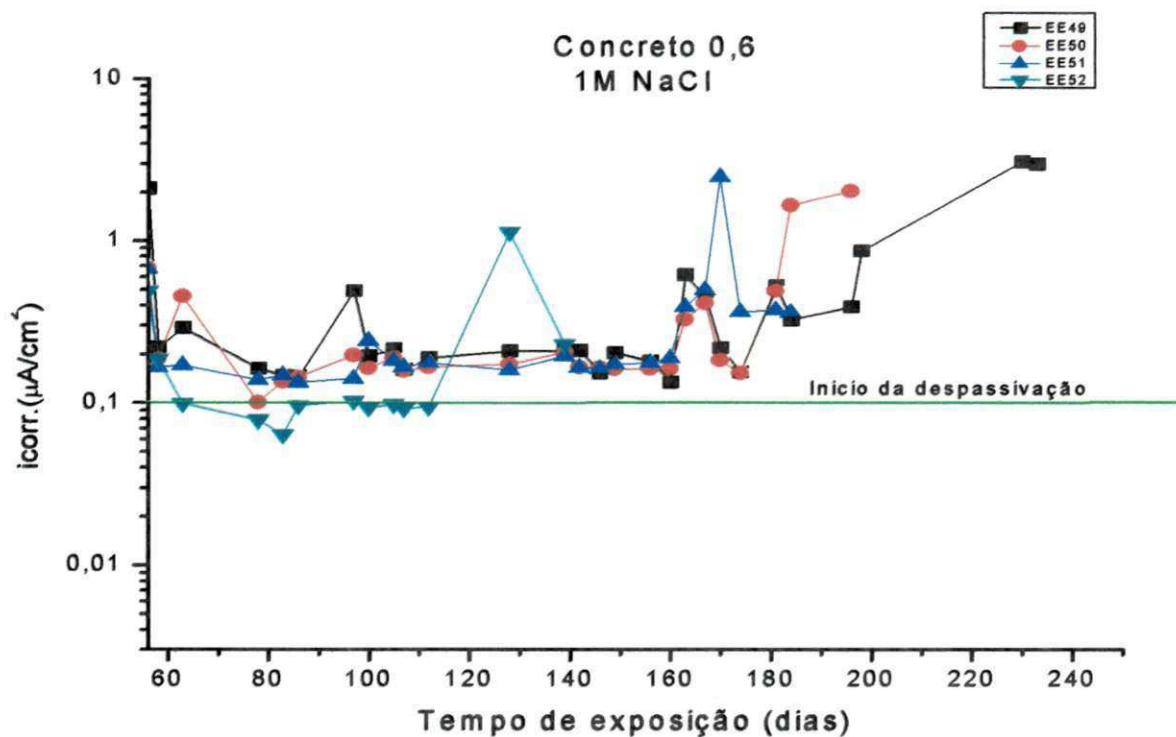


Figura 29 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl

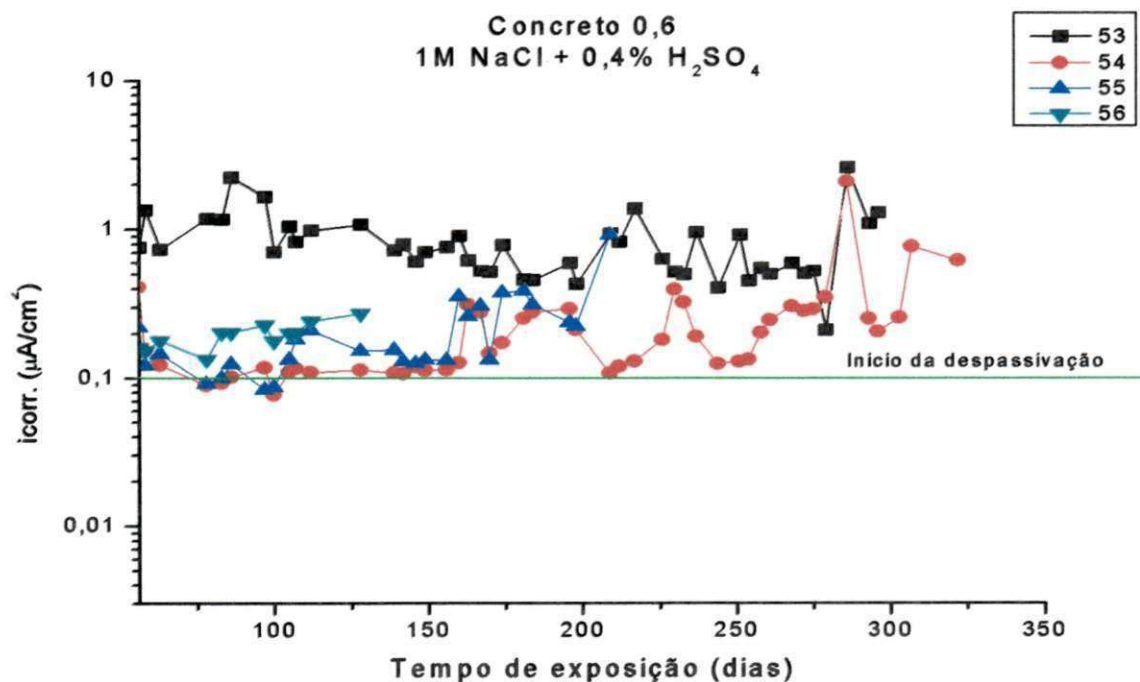


Figura 30 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 0,4% H_2SO_4

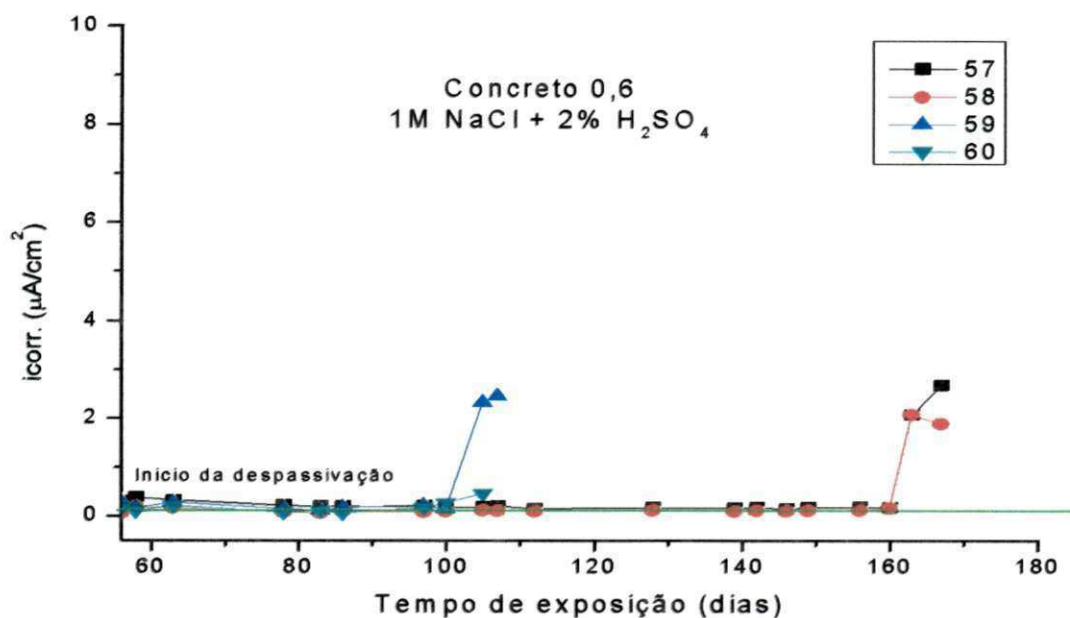


Figura 31 – Densidade de corrente de corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

Observamos que o concreto de maior relação a/c (0,6) logo passou a uma faixa moderada de corrosão, isso devido a sua alta porosidade, que promove maior presença de eletrólito. Já os concretos de relações água/cimento (0,4) e (0,5) foram atingindo faixa de corrosão mais elevada com o avanço dos ensaios de indução da corrosão.

Nas três soluções agressivas o concreto com maior relação a/c (0,6) foi o primeiro a despassivar, isto devido a sua maior porosidade, facilitando o transporte dos íons Cl⁻. Já os concretos com relações a/c (0,4) e (0,5) com menor porosidade, despassivaram a uma menor velocidade em soluções agressivas.

4.2.2 Potencial de Corrosão

As Figuras 32 a 34 mostram o comportamento do potencial de corrosão para as armaduras para o concreto 0,4. Na Figura 32 são apresentados os resultados dos potenciais submetidos à solução agressora 1M NaCl para os eletrodos não irmãos (14 e 15) e nas Figuras 33 e 34 são apresentados os resultados do concreto 0,4 atacados com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ eletrodos irmãos (17 e 18) e 1 M NaCl + 2% H₂SO₄ eletrodos irmãos (21 e 22) e (23 e 24). Observa-se que os potenciais tendem a ficar mais eletronegativos ao longo dos ensaios de

corrosão. A disparidade no tempo de ensaio da Figura 32 dos eletrodos 14 e 15 são atribuídas ao fato que os eletrodos não são irmãos.

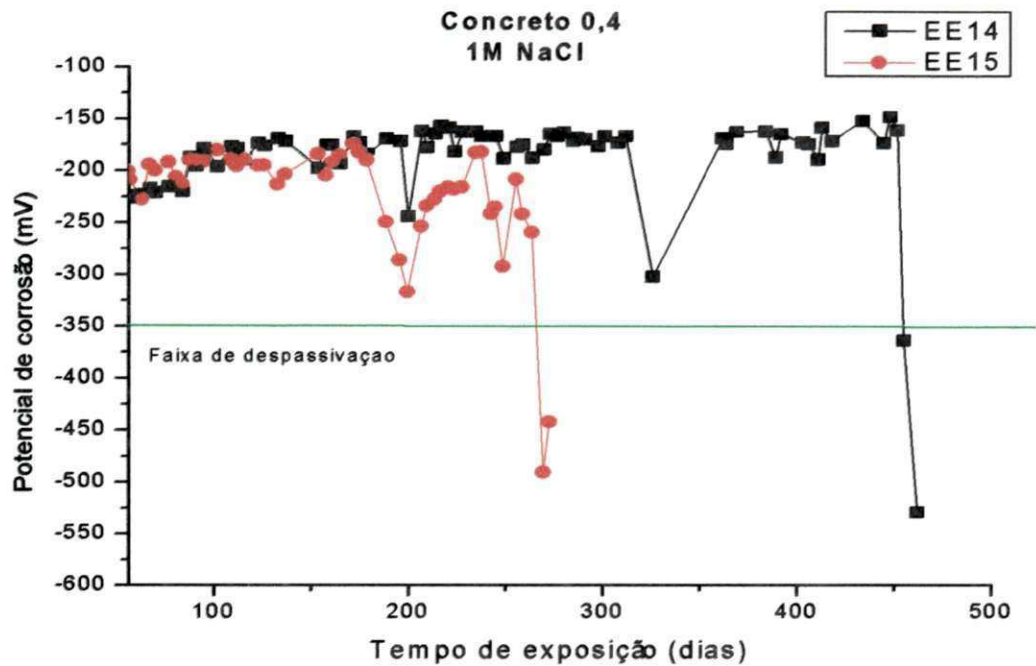


Figura 32 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl.

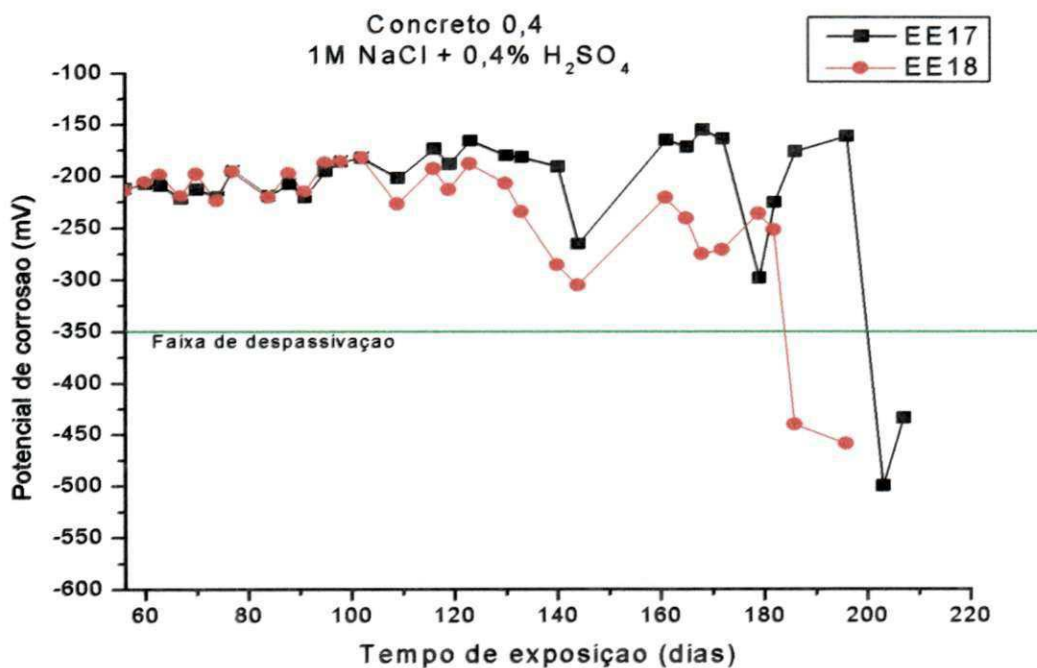


Figura 33 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄.

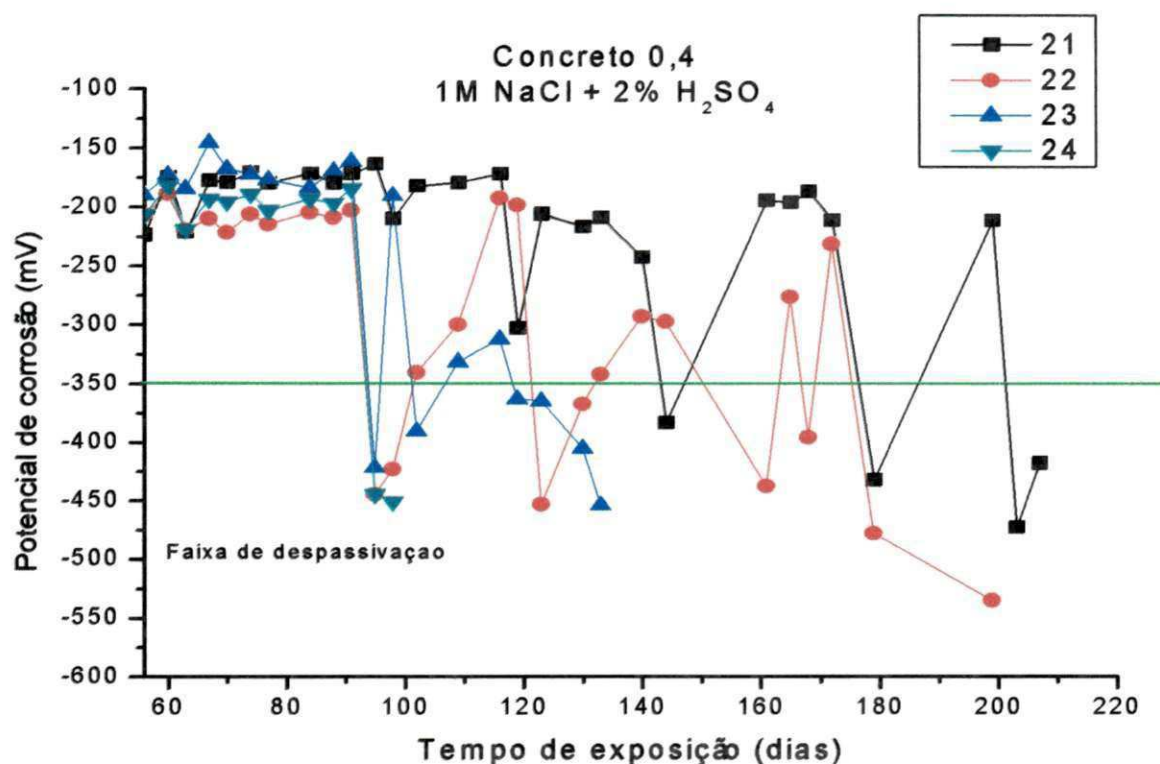


Figura 34 – Potencial da corrosão para o concreto (0,4) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

As Figuras 35 a 37 mostram os potenciais de corrosão do concreto 0,5. A Figura 35 mostra os valores de potenciais do concreto atacado com a solução de referência 1M NaCl dos eletrodos irmãos (25 e 26). Observe que para essa solução despassivaram apenas dois eletrodos de corpo de prova diferentes. Os seus irmãos ainda permanecem no ensaio de indução de corrosão. A Figura 36 mostra os valores dos potenciais atacados com 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (29 e 30) e (31 e 32) e a Figura 37 são apresentados os potenciais de corrosão submetidos ao ataque 1 M NaCl + 2% H₂SO₄ para os eletrodos irmãos (33 e 34) e (35 e 36). Observa-se que os eletrodos fixados no mesmo corpo de prova obtiveram um comportamento semelhante.

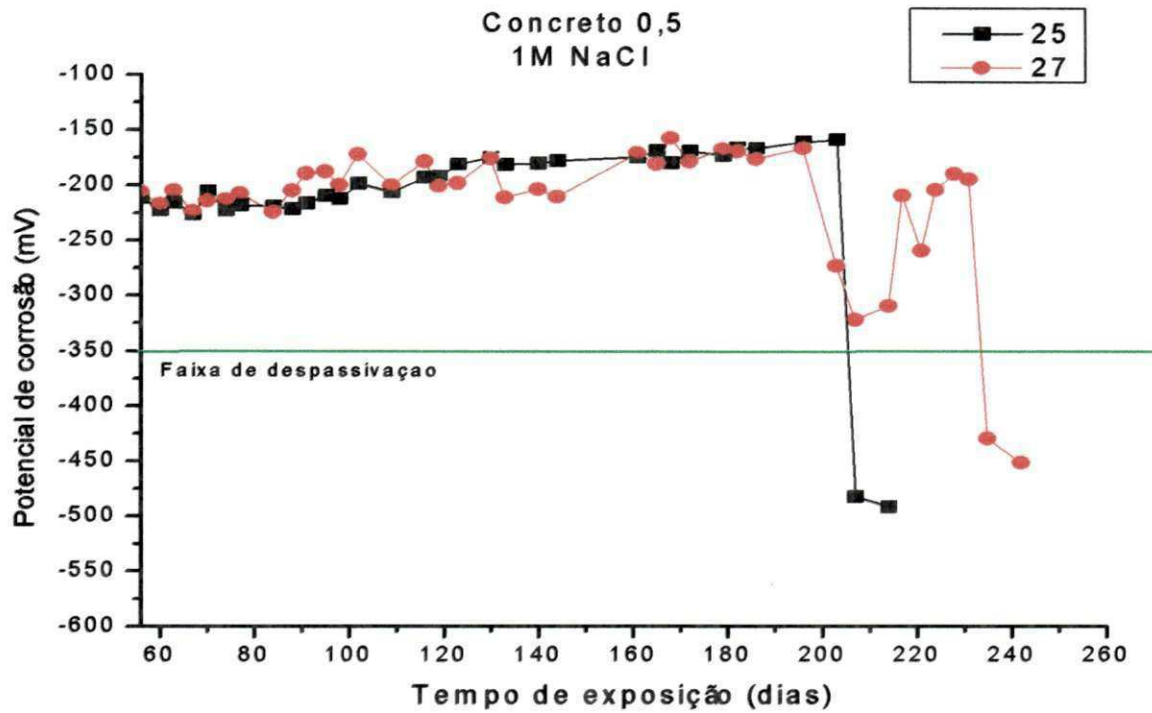


Figura 35 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl.

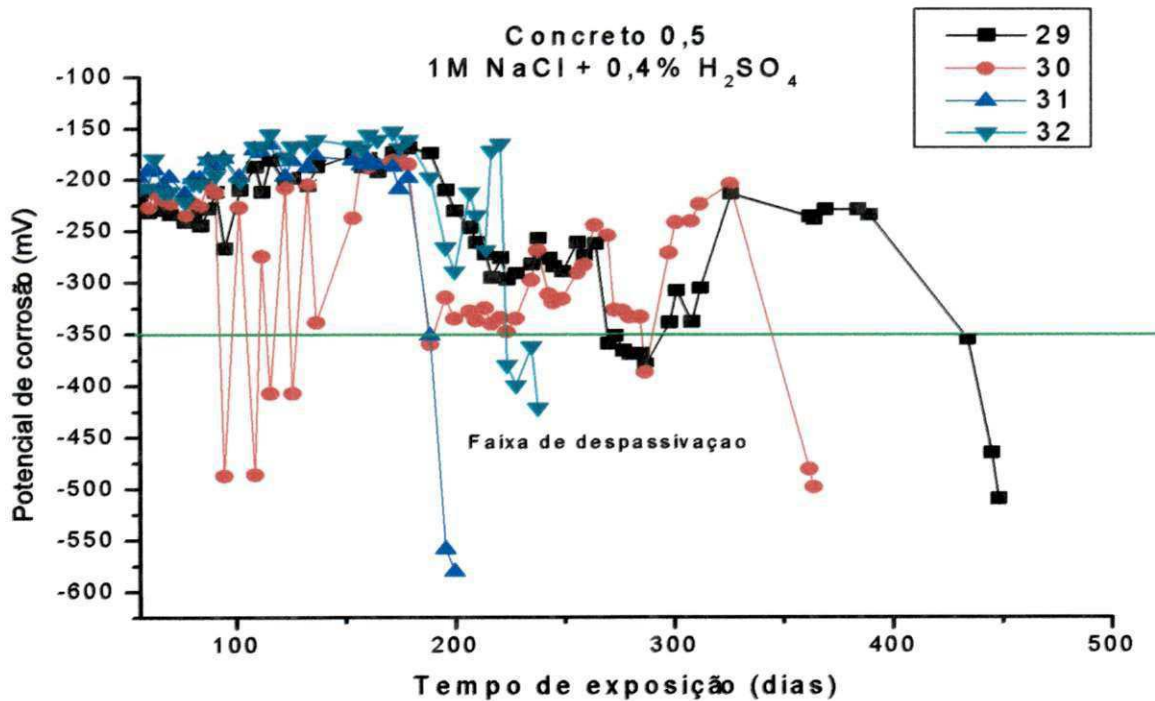


Figura 36 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄.

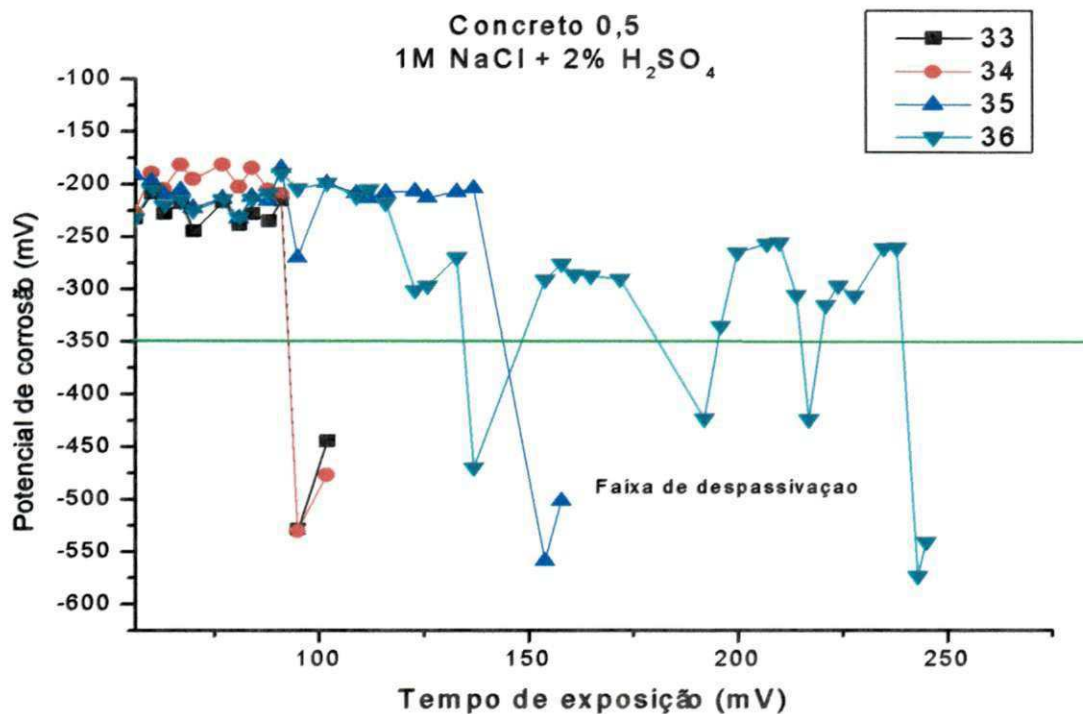


Figura 37 – Potencial da corrosão para o concreto (0,5) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

As Figuras 38 a 40 mostram os potenciais de corrosão do concreto 0,6. A Figura 38 mostra os valores de potenciais do concreto atacado com a solução de 1M NaCl eletrodos irmãos (49 e 50) e (51 e 52) e nas Figuras 39 e 40 são apresentados os resultados do concreto 0,6 atacados com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (53 e 54) e (55 e 56) e 1 M NaCl + 2% H₂SO₄ dos eletrodos irmãos (57 e 58) e (59 e 60).

Observa-se que os eletrodos fixados no mesmo corpo de prova obtiveram um comportamento semelhante. Embora alguns despassivaram em dias diferentes.

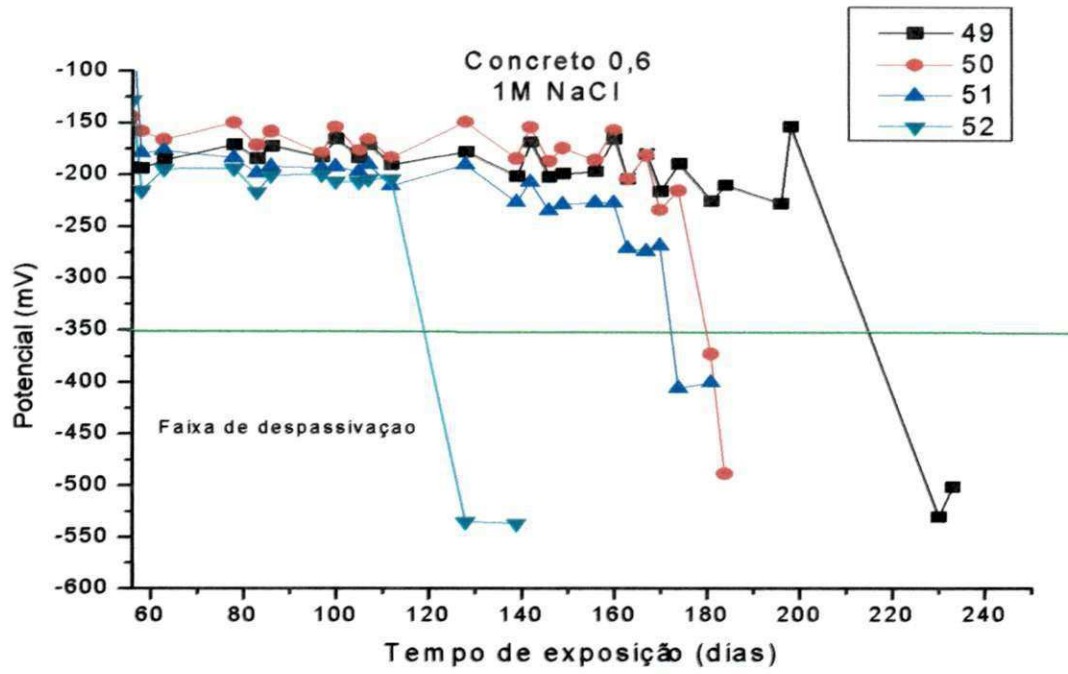


Figura 38 – Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl.

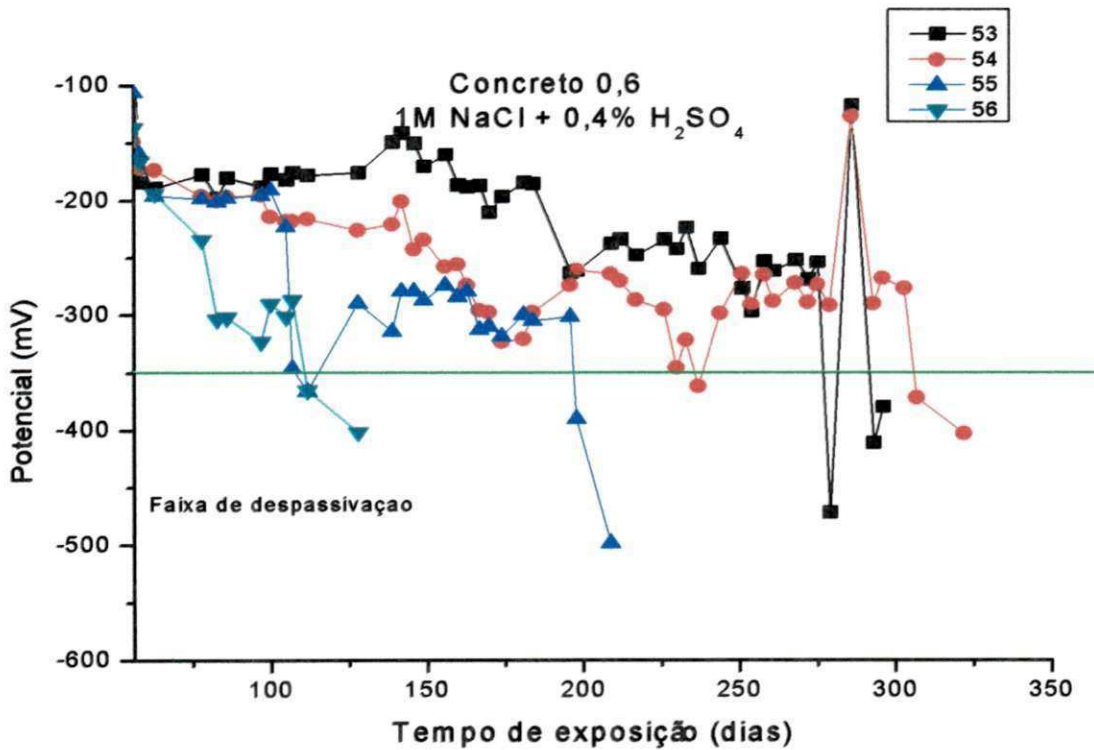


Figura 39– Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄.

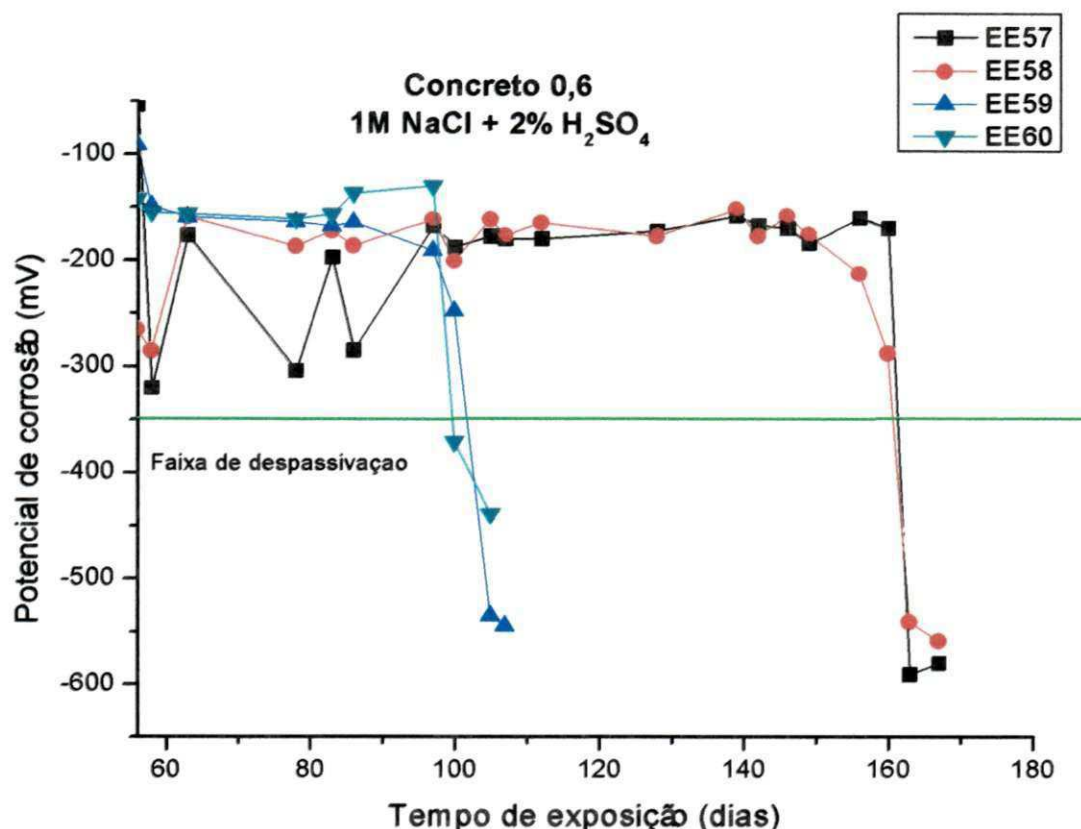


Figura 40 – Potencial da corrosão para o concreto (0,6) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

Certificamos que a solução mais agressiva (1M NaCl + 2% H₂SO₄) despassivou em menor tempo os concretos que os concretos 0,6 despassivaram em 90 dias para os eletrodos 59 e 60, atingindo potencial - 550 mV. Os concretos 0,4 oxidaram com 250 dias com potencial - 450 mV, ou seja, quanto maior a relação água/cimento mais rápido será a despassivação do aço.

Em todos os casos os valores dos potenciais de corrosão das armaduras despassivadas passaram de valores mais negativos que (-350 mV).

A Figura 41 mostra uma média da relação entre o tempo de exposição para despassivação dos concretos e o tipo de solução agressora. As relações água/cimento apresentaram resultados que conferem com dados da literatura. Quanto maior a relação água/cimento mais propensão ao ataque de agentes agressivos, pois mais porosa é a estrutura interna do concreto, como é o caso da relação (0,6) que foi a que apresentou maior nível de corrosão das armaduras.

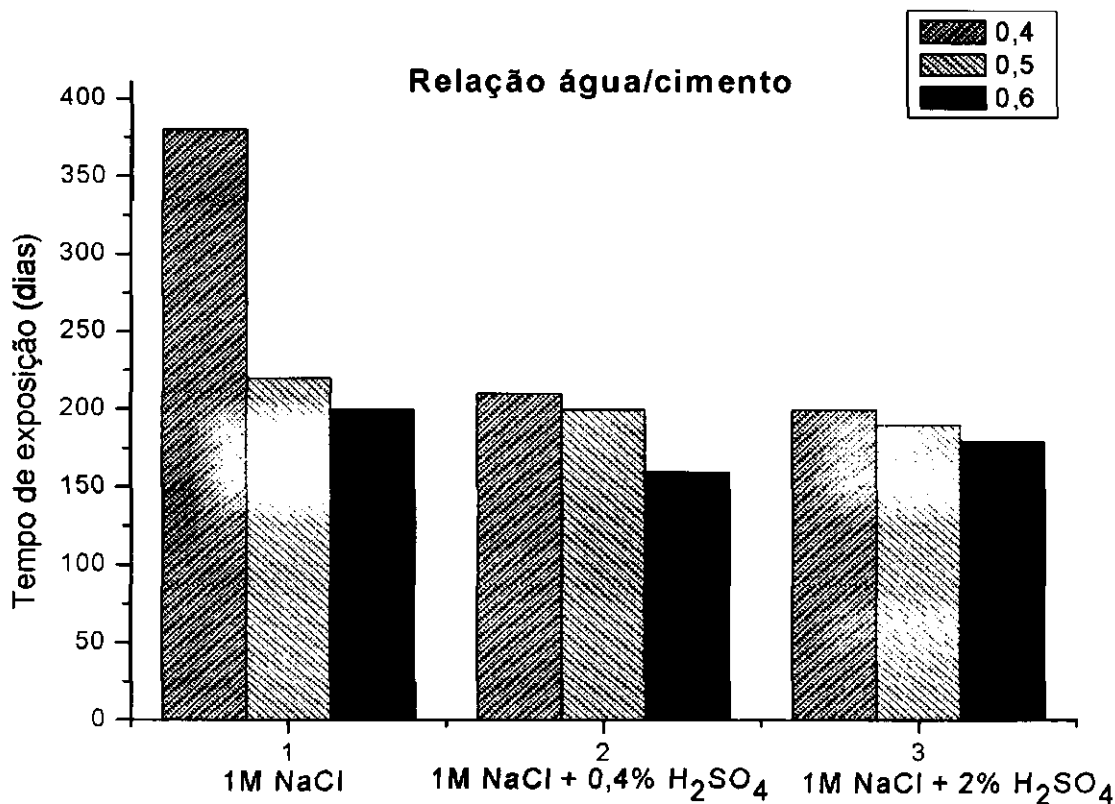


Figura 41- Monitoramento entre potencial de corrosão com o tempo de exposição das armaduras para cada tipo de concreto (a/c) em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄.

Observamos na Figura 41 que o tipo de solução agressiva foi fator importante para despassivação da armadura. O concreto (0,4) atacado com 1M NaCl despassivou com 375 dias de ensaio. O mesmo concreto (0,4) atacado com 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄ reduziu 60% os dias de ataque, ou seja, oxidou em 220 dias, certificando em que o ataque ácido contribui para penetração dos Cl⁻ na matriz do concreto, chegando a armadura com maior velocidade.

As relações água/cimento (0,5) e (0,6) obtiveram o mesmo perfil, diminuindo os dias de exposição conforme agressividade exposta.

4.2.3 Verificação visual da corrosão

Após a realização dos ensaios de corrosão, todos os corpos-de-prova foram rompidos para a observação dos produtos de corrosão formados, os quais foram registrados fotograficamente para a análise visual.

Foi adicionada fenolftaleína 1% com objetivo de certificarmos a alcalinidade entorno da armadura.

A Figura 42 mostra a armadura despassivada do concreto (0,4) atacado com 1 M NaCl + 0,4% H₂SO₄ observa-se o início da formação dos produtos de corrosão (pite) em uma área reduzida da armadura, indicado pela seta. Esta corrosão apresenta coloração escura, característica da formação da magnetita (Fe₂O₄) produzida a partir do hidróxido de ferro (II) Gentil (2003).

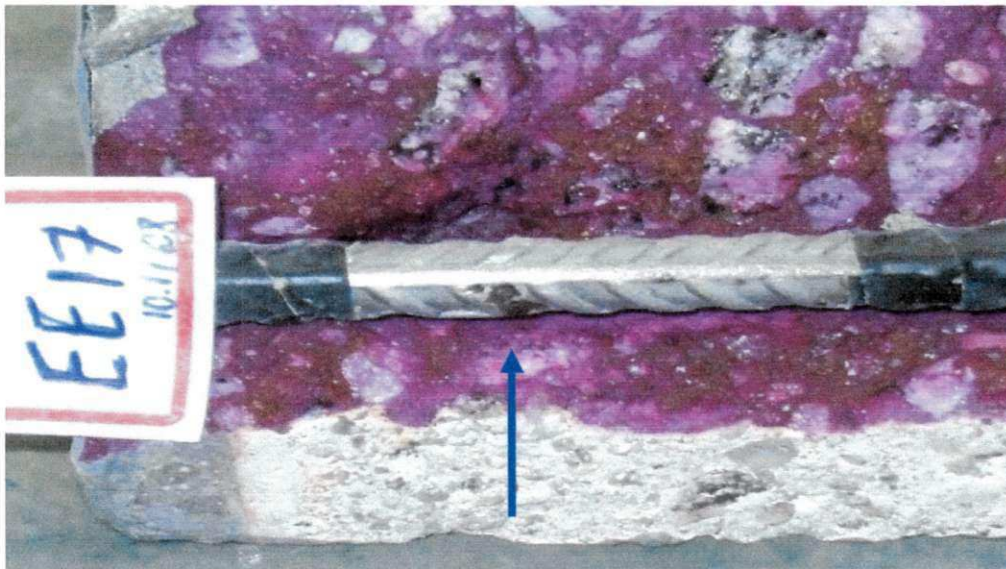


Figura 42 – Corpo de prova do concreto 0,4 em solução de 1M NaCl + 0,4% H₂SO₄

As Figuras 43 e 44 mostram a oxidação das armaduras submetidas ao ataque 1M NaCl + 2% H₂SO₄.



Figura 43 – Corpo de prova do concreto 0,5 em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄



Figura 44 – Corpo de prova do concreto 0,6 em solução de 1M NaCl + 2% H₂SO₄

No caso das armaduras dos concretos 0,5 (Figura 43) e 0,6 (Figura 44) observam-se a formação predominantemente dos produtos de corrosão com coloração castanho-alaranjada, na área indicada pela seta, característica da formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4.3 Determinação de pH

A determinação de pH foi realizada pelo método de lixiviação. O valor do pH medido foi confrontado com o pH titulado com objetivo de avaliar o método adotado na pesquisa.

Nas figuras 45 a 47 mostram as variações dos valores do pH titulado e pH medido. Observa-se que a Figura 45, solução 1M NaCl o valor do pH medido foi o mesmo do pH calculado. Porém na maioria, os valores do pH titulado foram menores em relação ao medido, uma diferença média de 3 % com desvio padrão de $\pm 0,06$, isto provavelmente devido ao efeito da carbonatação, especificadamente no momento da titulação.

Com esses valores obtidos entre pH medido e pH titulado consideramos uma variação pequena e certificamos o método lixiviação.

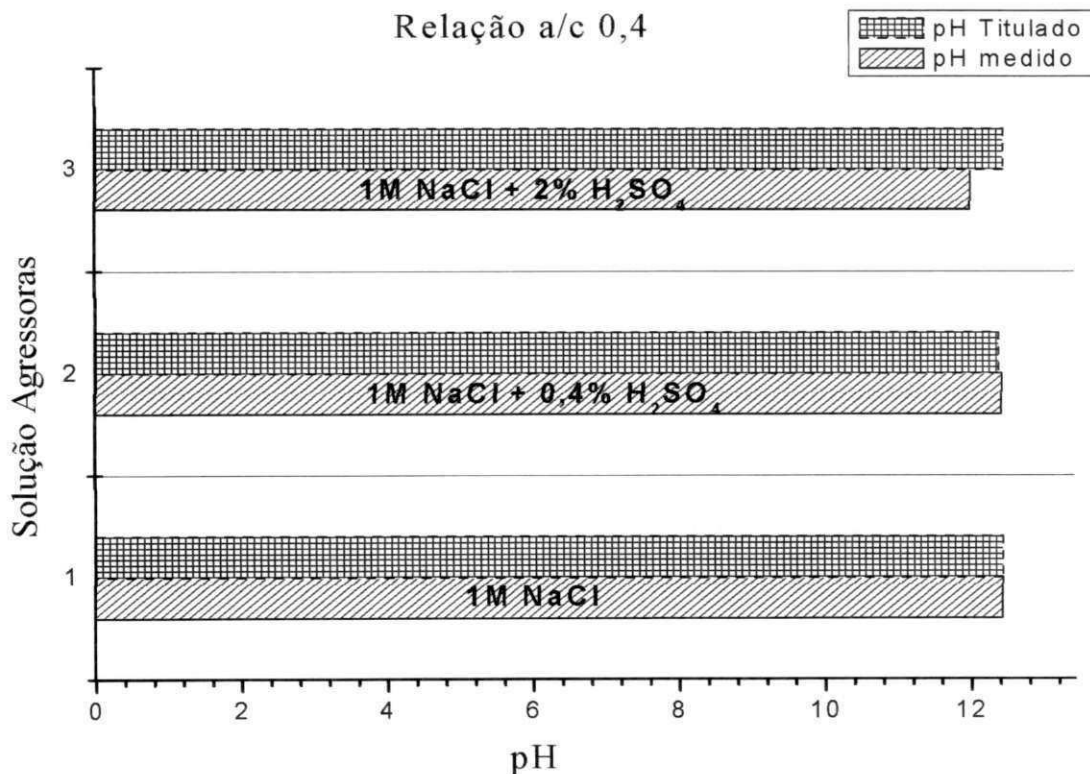


Figura 45 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,4

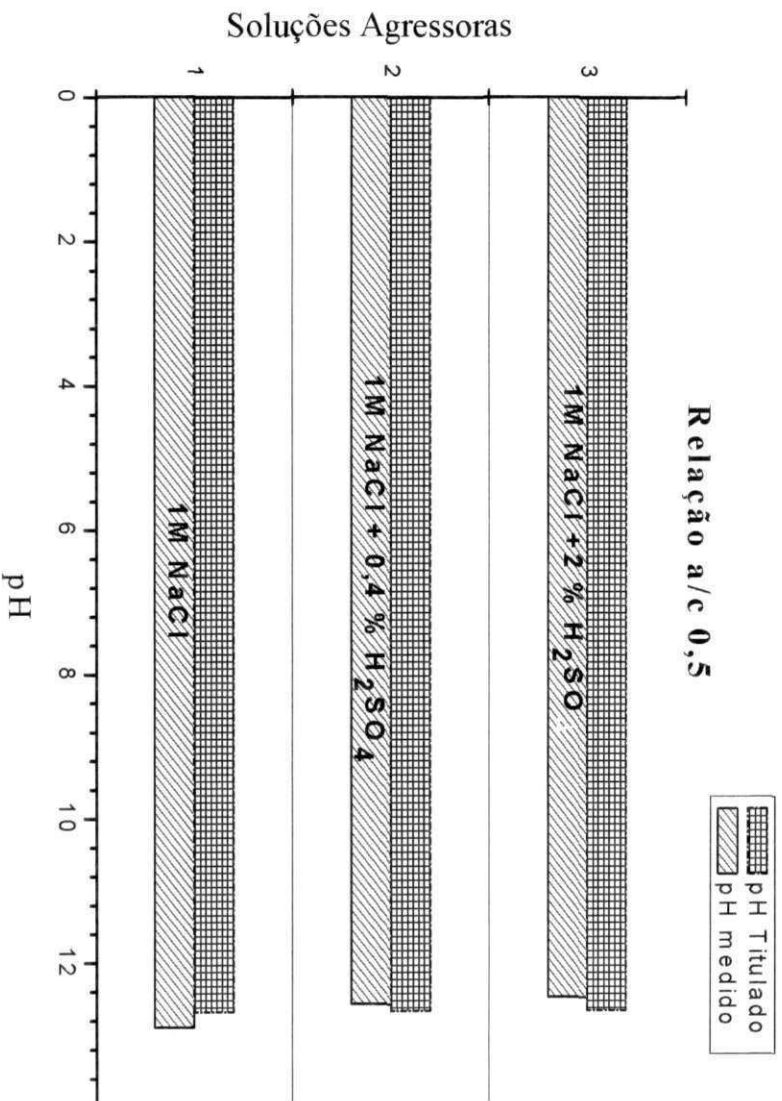


Figura 46 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,5

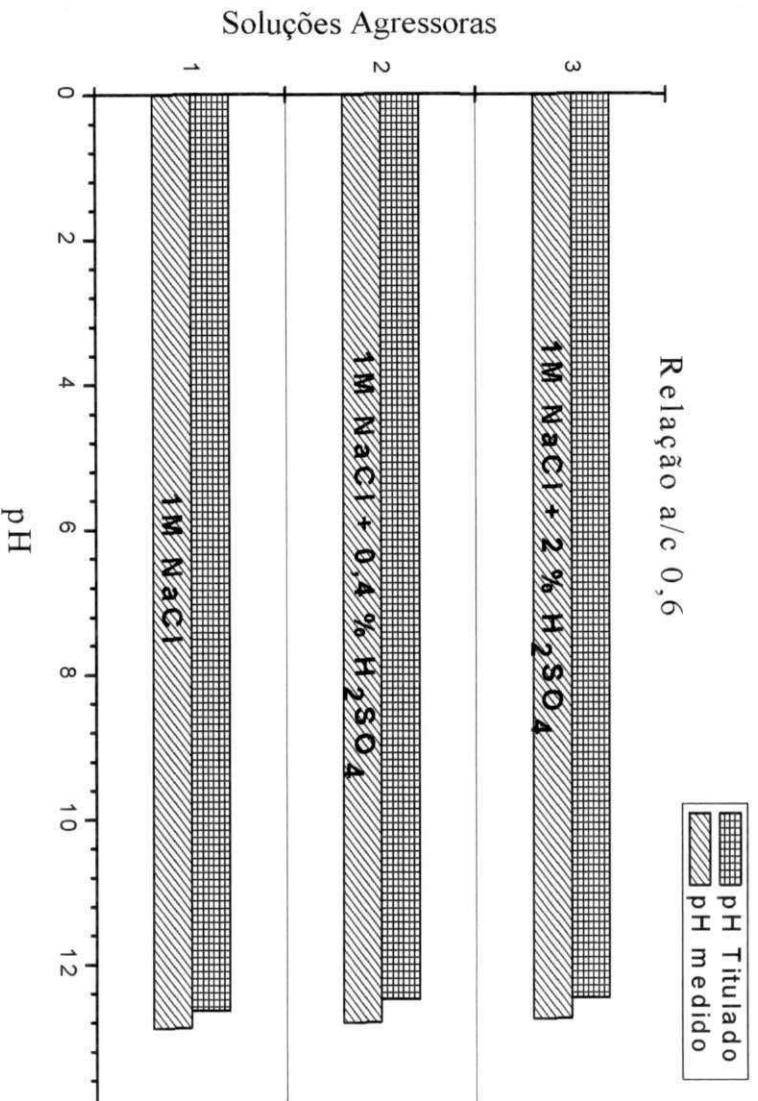


Figura 47 - Relação do pH titulado com o pH medido da relação água/cimento 0,6

A Figura 48 mostra que foram dois fatores que controlaram os pH's dos concretos: relação água/cimento e concentração do ácido sulfúrico nas soluções agressoras. Observamos o decréscimo da alcalinidade conforme a agressividade das soluções agressoras.

Todos concretos expostos a agressividades de 1M NaCl + 2% H₂SO₄ foram os primeiros a despassivarem, ou seja, os primeiros a saírem dos ensaios corrosivos. Este fato é explicado devido a maior concentração de (H₂SO₄) que, além de diminuir o pH, tem-se a ação do íon sulfato que provoca a expansão e dissolução da matriz cimentante facilitando a entrada do íon cloreto na estrutura de concreto. Devido os íons cloretos serem mais velozes que os íons sulfatos os concretos de maior relação água/cimento (0,6), mais porosos, permaneceram por menos tempo em contato com a solução agressora em relação ao concreto (0,4), menos poroso.

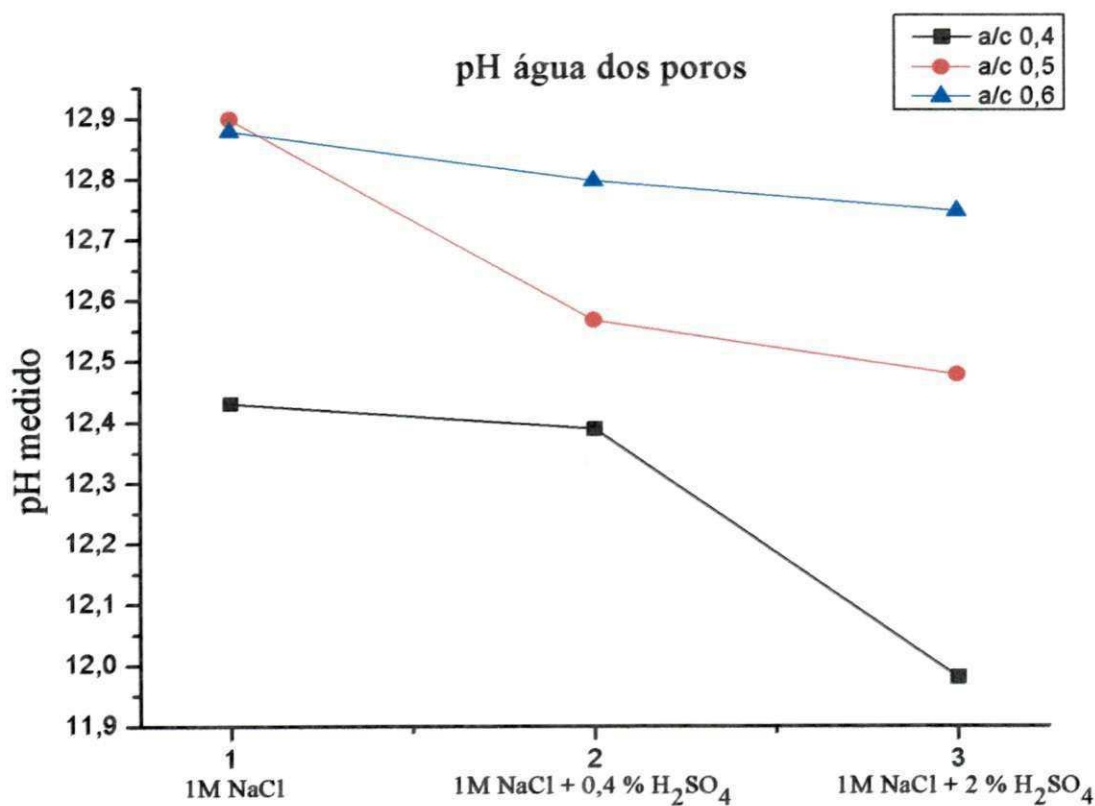


Figura 48 - Relação do pH dos concretos atacados, no entorno da armadura, com as soluções agressoras

4.4 Determinação dos Teores de Cloretos Livres e Totais

Obtivemos uma faixa (0,15 – 0,35) % de cloretos livres em relação à massa de concreto e de (0,6 – 1,7) % de cloretos livres em relação a massa do cimento. Helene (1993) cita de 0,3% e Andrade (1992) 0,4% ambos de Cl⁻ livres em relação a massa do cimento para despassivação da armadura. Foi encontrada uma proporção de 75% de cloretos livres em concreto e 67,5% de cloretos livres cimento no total de íons.

A Figura 49 mostra os valores encontrados dos teores críticos de cloretos totais dos concretos submetidos ao ataque das soluções agressoras. Obtivemos um perfil crescente com faixa de (1,07 – 2,5)% em cimento e (0,2 – 0,4)% em concreto. Observamos que os maiores desvios foram para os concretos 0,5 e 0,6 de maior porosidade.

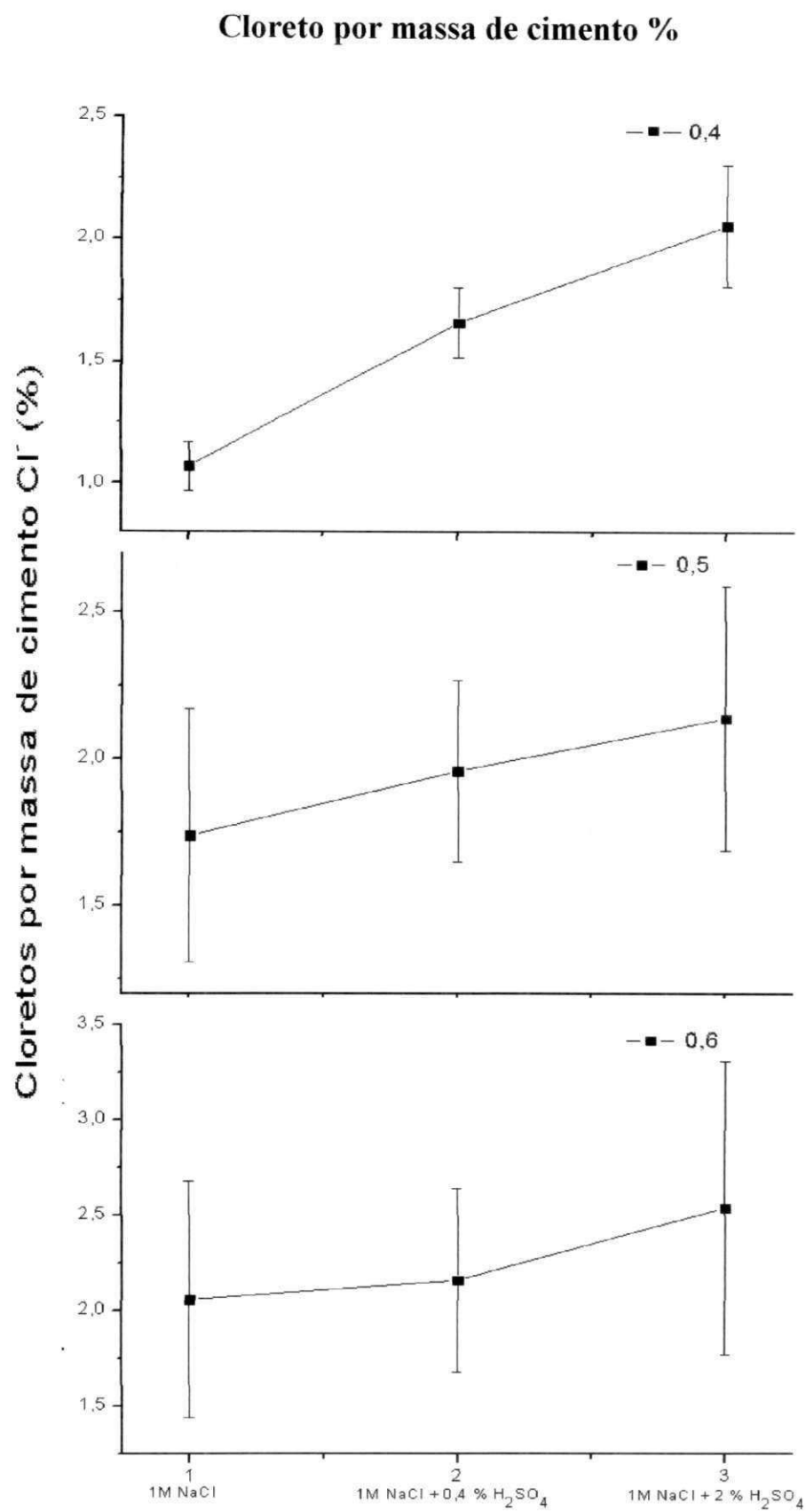


Figura 49 - Teores de Cl^- total massa de cimento em função da relação (a/c) em soluções agressoras.

Na presente pesquisa, obteve-se um teor crítico acima das normas e recomendações, como as do CEB e RILEM que adotam o valor de 0,4% da massa de cloreto em relação à massa de cimento. E percebemos que os resultados dos teores de cloretos totais em concreto, obtiveram um comportamento inverso (perfil decrescente) quando comparado aos resultados obtidos na indução de corrosão em aço imerso nas soluções agressoras. Ver Figura 50. Fato atribuído ao ácido sulfúrico que ao entrar em contato com o concreto (eletrólito pseudo-poroso) seu comportamento é diferenciado em relação a solução (eletrólito líquido), pois além de baixar o pH e lixívia a matriz cimentícia, o ácido permitiu um arraste de moléculas de água para o interior do concreto, fato provavelmente atribuído a uma característica do H_2SO_4 (higroscópio) que permite uma retenção de umidade nas proximidades da armadura e conseqüentemente maior concentração de cloretos.

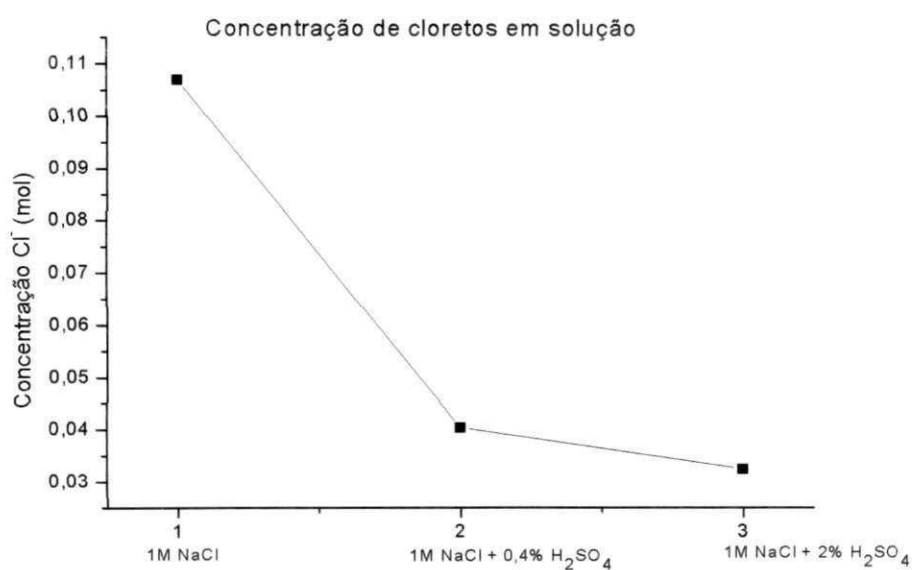


Figura 50 – Concentração de cloreto total em processo de indução de corrosão em solução.

Segundo Isaia e Helene (1995) o teor mínimo de Cl^- necessário para despassivar a armadura é melhor expresso pela relação entre a concentração iônica cloreto/hidroxila da solução dos poros.

De acordo com HAUSSMAN (1967), a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ crítica seria ao redor de 0,6. Nesta pesquisa, observamos uma relação $[Cl^-]/[OH^-]$ (0,1 – 0,35) variando conforme os valores do pH a maior relação foi do concreto a/c (0,6) com pH (11,86) e a menor relação foi

o concreto a/c (0,4) com pH (12,90). Fato este também confirmado por Li e Sagués (2001) que observaram que a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ variava conforme o valores de pH.

A Figura 51 mostra a relação média $[Cl^-]/[OH^-]$ para os concretos estudados. Observa-se o mesmo perfil para os três tipos de concreto. A relação foi crescente conforme o aumento da concentração de ácido sulfúrico na solução agressora e, portanto, diminuição do pH.

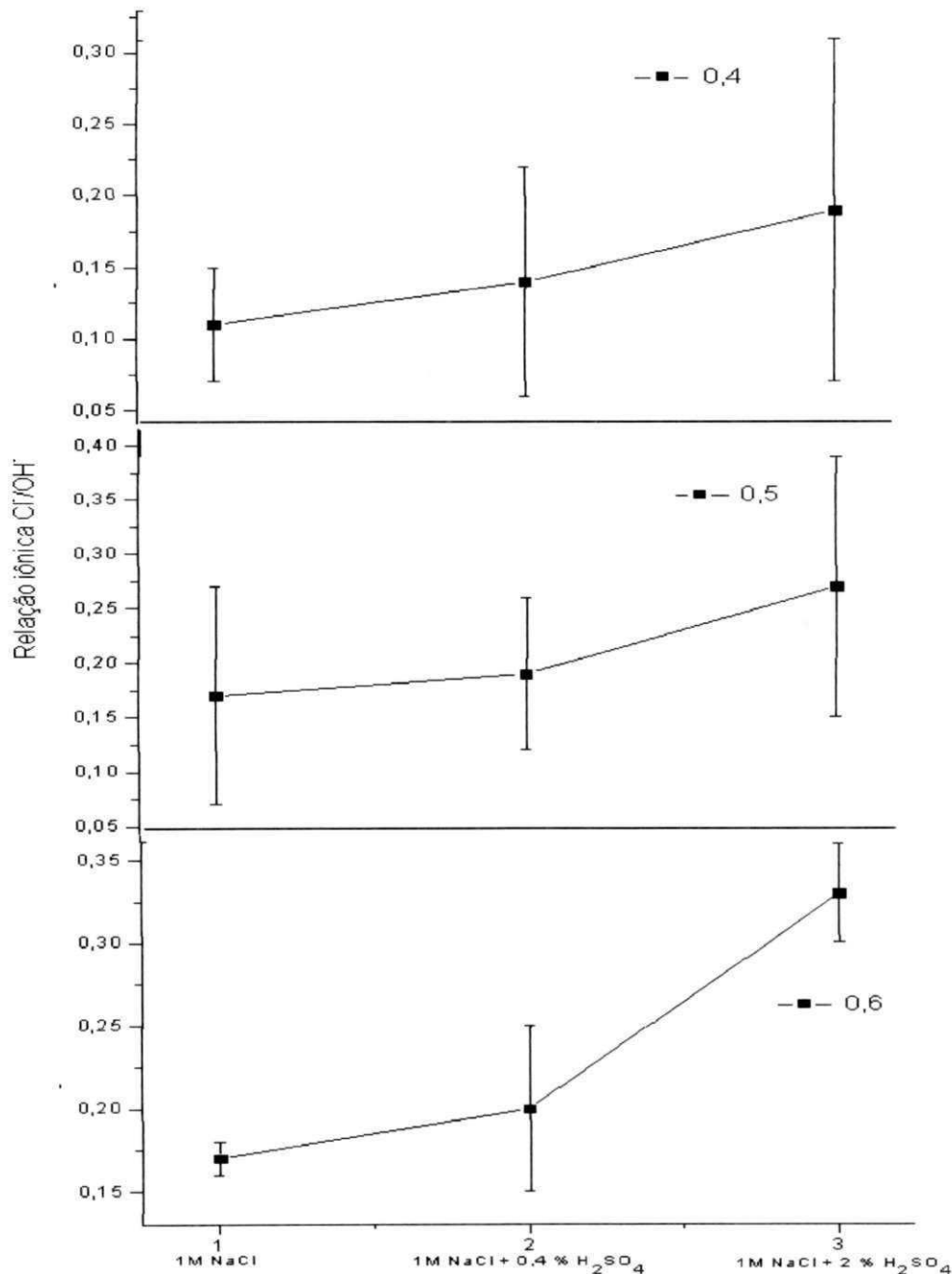


Figura 51 - Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ livre médio do concreto em função da relação (a/c) em soluções agressoras.

A Figura 52 mostra os resultados encontrados na literatura representados na Tabela 3 dos valores críticos de cloretos para concretos moldados com cimento Portland. Observamos que os resultados experimentais desta pesquisa permaneceram dentro da faixa do teor de cloretos encontrados na literatura.

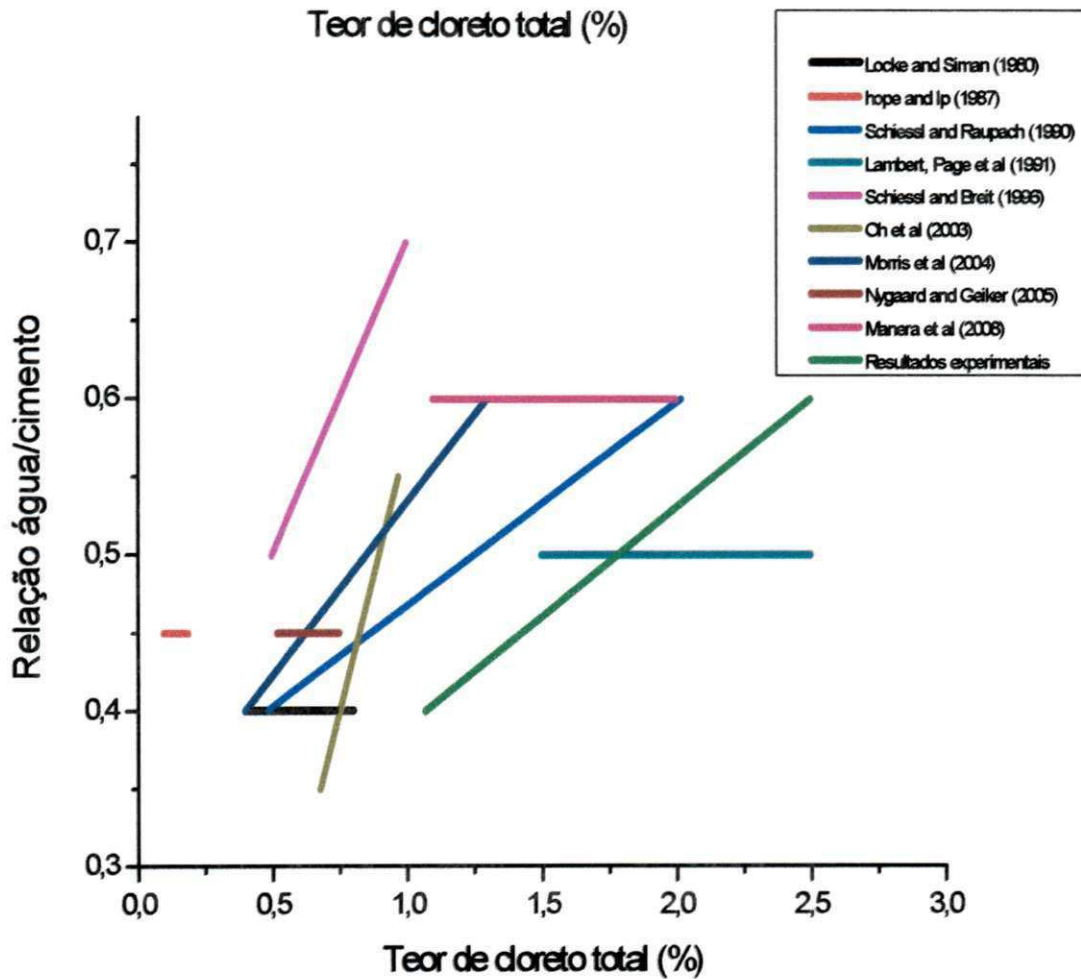


Figura 52- Teores de Cl- total massa de cimento em função da relação (a/c) em soluções agressoras.

4.5 Determinação do teor de sulfato

A ação do ácido sobre o concreto endurecido se dar através da conversão dos compostos de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H e aluminato de cálcio hidratado] em sais de cálcio do ácido que promove o ataque. O ácido sulfúrico gera o sulfato de cálcio, o qual precipita como gesso (gipsita) na superfície do concreto.

A Figura 53 mostra as concentrações médias dos sulfatos em (ppm) próximo à armadura dos concretos atacados. Observa-se que as concentrações de sulfatos foram aumentando de acordo com as relações água/cimento e as concentrações de ácido sulfúrico.

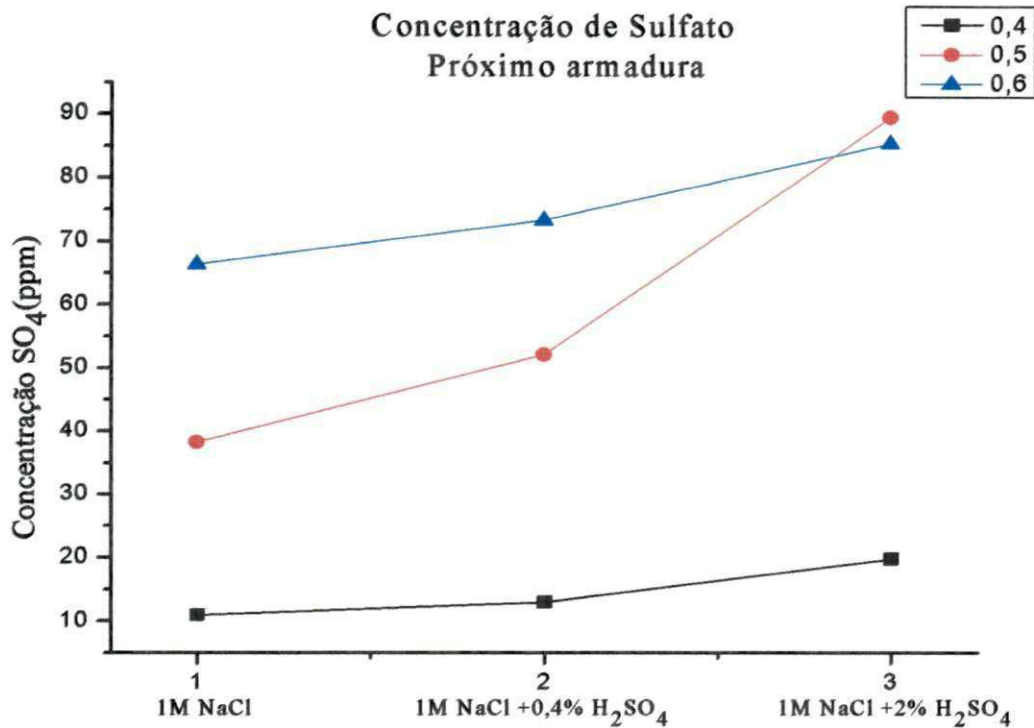


Figura 53 - Concentração de sulfatos (ppm) em relação ao fator (a/c) em soluções agressoras.

4.6 Determinação do teor dos álcalis

Os hidróxidos alcalinos de cálcio, sódio e de potássio geradores de hidroxilas, são os compostos decisivos para assegurar o nível básico da solução aquosa dos poros do concreto, necessário a passivação do aço. Ao ser atacado com ácido sulfúrico o cimento reage formando sais de cálcio facilmente solúveis, que podem ser carreados pela água.

Nas Figuras 54 a 56 temos as concentrações dos íons Ca^{++} , K^+ e Na^+ para os três tipos de concretos estudados com relação às soluções agressivas. Constatamos um mesmo perfil para os três tipos de concreto, onde as concentrações foram diminuindo conforme a agressividade das soluções, ou seja, à medida que aumentamos o teor de ácido aceleramos o processo de lixiviação dos íons Ca^{++} , K^+ e Na^+ .

Observamos que as menores concentrações iniciais foram para os íons de Ca^{++} , isto é porque o hidróxido de cálcio é o mais vulnerável ao ataque de íons sulfatos. E as maiores concentrações foram registradas para os íons de Na^+ , isto é devido aos concretos serem atacados por uma solução de NaCl que agrega mais íons de sódio a estrutura.

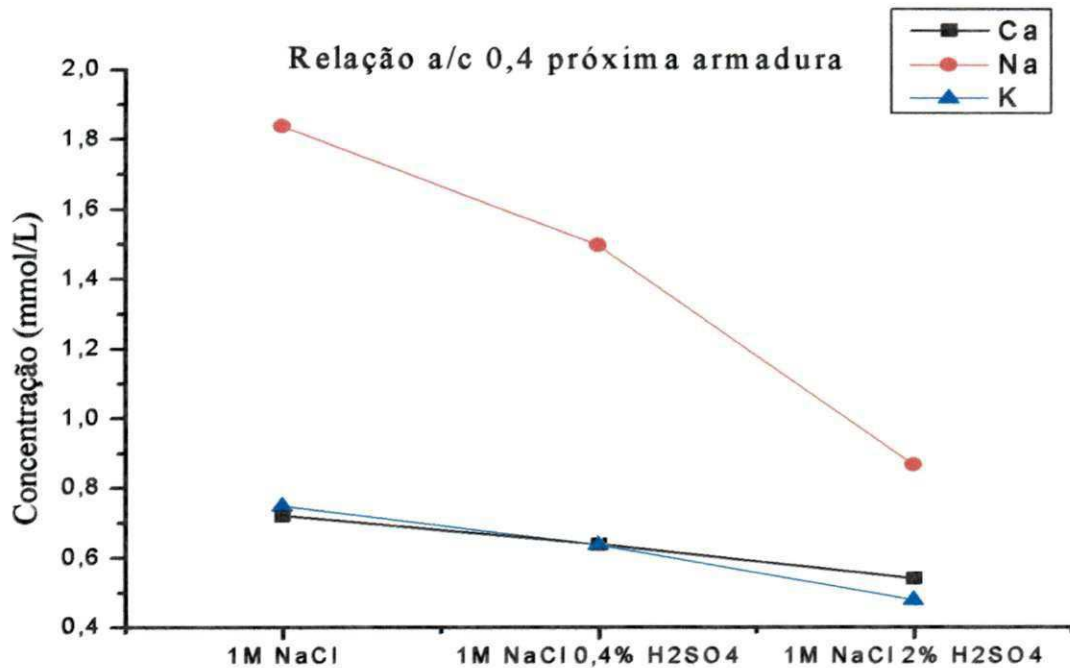


Figura 54 - Concentração de Na^+ , K^+ e Ca^{++} (mmol/L) no concreto (0,4) próximo armadura em relação as soluções agressoras.

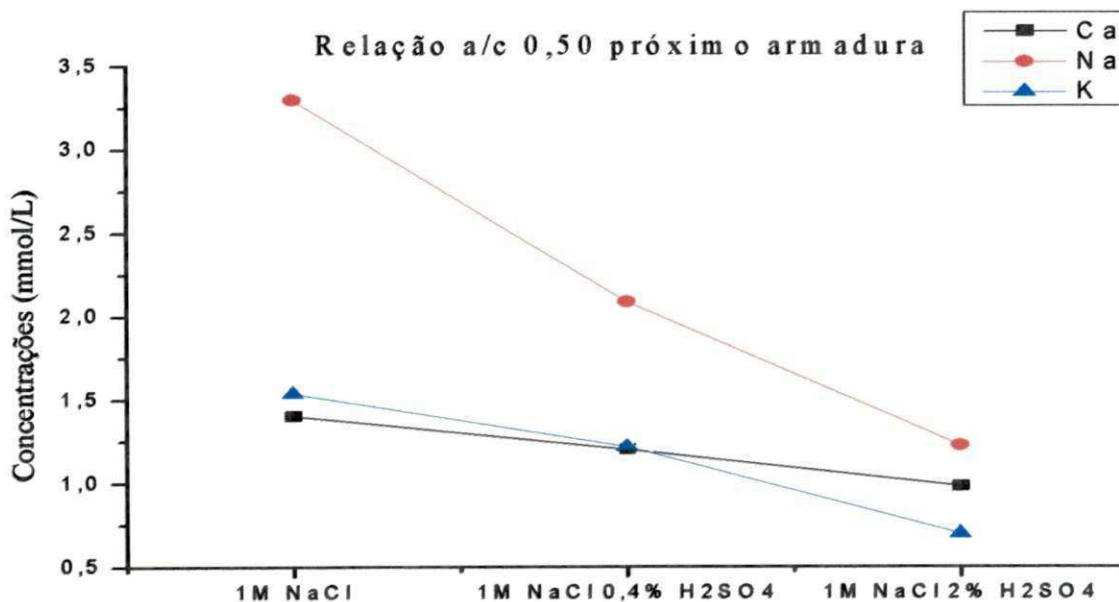


Figura 55 - Concentração de Na^+ , K^+ e Ca^{++} (mmol/L) no concreto (0,5) próximo armadura em relação as soluções agressoras

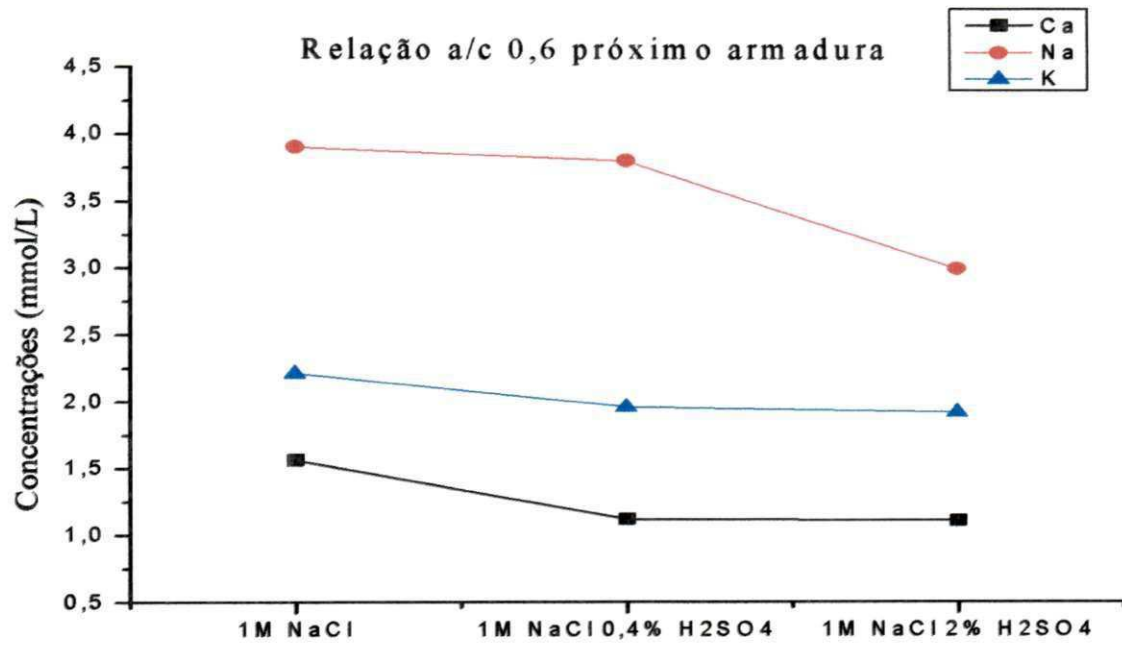


Figura 56 - Concentração de Na^+ , K^+ e Ca^{++} (mmol/L) no concreto (0,6) próximo armadura em relação as soluções agressoras

Capítulo 5

5 Conclusões

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que:

- Para cada corpo de prova constituído por dois eletrodos, os valores da densidade de corrente de corrosão aumentaram ao longo dos ensaios. O comportamento eletroquímico na maioria dos eletrodos foi similar.
- A relação água/cimento e tipo de solução agressora foram fatores determinantes para corrosão do aço. Os concretos 0,6 de maior relação água/cimento (a/c) foram os primeiros a saírem do ensaio de corrosão induzida, devido a alta difusividade dos íons cloretos no interior da matriz ocasionada pela sua grande porosidade.
- Os corpos de prova submetidos ao ataque da solução 1M NaCl + 2% H₂SO₄ foram os primeiros a despассивarem, devido a redução do pH da solução no interior dos poros.
- Na determinação do limite crítico dos cloretos os valores obtidos da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ média (0,1 – 0,35) e um teor de Cl⁻ total médio (1,07 – 2,5) % da massa de cimento, obedeceram ao mesmo perfil de concentrações, crescente, à medida que aumenta a concentração de ácido nas soluções. Porém esses perfis pode mudar, devido à permanência de alguns eletrodos em ensaio corrosão induzida. Com relação aos valores do teor de Cl⁻ total obtidos na pesquisa, estes encontram-se de acordo com os encontrados na literatura para esse tipo de ensaio. Por outro lado, os valores encontrados abaixo dos limites críticos da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ podem ser explicados pelo ação do ácido sulfúrico na redução do pH do concreto e modificação de sua porosidade.

- A determinação das concentrações de sulfatos, confirmaram a entrada do ácido na matriz cimentícia de acordo com a relação água/cimento (a/c) e agressividade das soluções.
- A degradação do concreto por ação do ácido sulfúrico com a os resultados analíticos da lixiviação da pasta de cimento em termos de Ca^{++} , Na^+ e K^+ .

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do presente estudo, convém que haja continuidade do trabalho sobre os assuntos aqui abordados, dos quais sugerimos os seguintes temas.

- Avaliar o desempenho para outros tipos de cimento com relação ao ingresso de íons Cl^- .
- Avaliar o valor do teor crítico de cloretos com adição de pozolanas.
- Analisar o comportamento da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ com outros tipos de ácidos.
- Quantificar o coeficiente de difusão dos cloretos em concreto armado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, C. *et al.* **Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar.** Cement and Concrete Research, USA: Pergamon, v. 30, p. 1047- 1055, 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 222R-96, Corrosion of metals in concrete. Detroit, 1997.

ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. **Non-steadystate chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests - Part I: Comparison between several methods of calculation.** Materials and Structures, v. 33, p. 21-28, 2000.

ANDRADE, C., ALONSO, C., e MOLINA, F. J. (1993): **Cover cracking as a function of bar corrosion: Part 2. Numerical model.** Materials and Structures, Vol. 26, 1993, p. 532- 548.

ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J. A. **Técnicas electroquímicas cuali y cuantitativas para medir los efectos de las adiciones sobre la corrosión de las armaduras.** Materiales de Construcción, n 182,p. 69 – 78.1981.

ANDRADE, Maria Del Carmen. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras.** São Paulo: PINI, 1992. 104 p.

ANGST, U.,ELSENER, B; LARSEN. C, K; VENNESLAND. O. **Critical chloride content in reinforce concrete – a review.** Cement and Concrete e Research 39 (2009) 1122 – 1138.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: concreto: ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

_____. NBR 6118; Projeto de estrutura de concreto: Procedimentos. Rio de Janeiro; ABNT, 2004, p.221.

_____. NM 67: Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento de tronco de cone. Rio de Janeiro, ABNT, 1996.

_____. NBR 9776: Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio de frasco de Chapman. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.

_____. NBR NM 248: Agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, ABNT, 2003.

_____. NBR 9778: Ensaio de absorção de água por imersão e índice de vazios. Rio de Janeiro, ABNT, 2005.

_____. NBR 5739: Ensaio de resistência à compressão. Rio de Janeiro, ABNT, 2007.

BAKKER, R. F. M. Initiation Period. **Corrosion of Steel in Concrete**. Rilem TC-60 CSC. Editor Peter Schiessl. Ed. Chapman e Hall. 1988.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto**. 1. ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.

DAVEER, V. **Techniques for evaluating reinforced concrete bridge decks**. Journal of the American Concrete Institute, v. 75, n. 12, p. 697-704, Dec. 1975.

FORTES, L. R.; ANDRADE, J.C. **Corrosão na armadura do concreto armado e sua avaliação pela técnica do potencial do eletrodo**. Ceará. Fortaleza: UFC, 1995. 19 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

_____. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

_____. **Corrosion**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

GOUDA, V.K., HALAKA, W.Y., **Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel Embedded in Concrete**”, British Corrosion, nº 5, pp 204-208, 1970

GLASS GK, BUENFELD NR. **Chloride penetration in concrete**. Paris: Pub. RILEM; 1997. p.429.

GLASS, G.K.; HASSANEIN, A .M.; BUENFELD, N.R.; **Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection.**; Corrosion Science; 1997; 39:1001.

HAUSMAN, D.A. **Steel Corrosion in Concrete; How does it occur?** Materials Protection, v.6, n.19, p.19-23.Nov.1967.

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

HELENE, Paulo R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: PINI, 1986. 46 p.

HUSSAIN, S.E. et al. **Effect of temperature on pore solution composition in plain cements**. Cement and Concrete Research, v. 23, p. 1357-1368.USA: Pergamon Press, LT, 1993.

ISAIA, G. C. **Efeitos das Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: um estudo de Durabilidade com vistas à Corrosão da**

Armadura. 1995, 280f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

KROPP, J *et al.* **Transport mechanisms and definitions** . In: Performance and concrete criteria as a criterion of its durability, 1995, London: Chapman Hall, RILEM Technical committee TC-116.

LAMBERT, P.; PAGE C.L; VASSIE, P.R.W. **Investigations of reinforcement corrosion – electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete.** Materials and structures, v 24, p. 351-358, 1991.

LIMA M. G., **Influência dos componentes do concreto na corrosão das armaduras**, 1990. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.

LIU, Youping. **Modeling the Time-to-Corrosion Cracking of the Cover Concrete in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures.** Out de 1996, Tese de doutorado: Virginia Polytechnic Institute and State University, 128p.

LIMA, M. B.; Dissertação. **Avaliação da capacidade de proteção contra a corrosão da armadura induzida por cloretos de concretos com adições minerais e inibidores de corrosão.** Universidade Federal de Goiás (2009).

L. L.I.A.A. SAGUES. **Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions – open-circuit immersion tests.** Corrosion 57 (2001) 19-28.

MEDEIROS H. F.HELENE P.; **Estimativa da elevação da vida útil do concreto armado através do coeficiente de difusão de cloretos;** 2008 Boletins Técnicos da Escola Politécnica da USP, São Paulo.

MEHTA, P.K. **Concrete in the marine environment.** Taylor & Francis e-Library, 2003. 206p.

MEHTA. P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais.** 2. ed. São Paulo: Ed. Pini, 1994. 573p.

MONTEIRO, Eliana Cristina Barreto. **Avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras.** 2002. 211 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2002.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. **Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques**. Cement & Concrete Composites. v. 25 1-12, 2003.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 2 ed. Trad. De Salvador E. Giammusso, São Paulo, PINI, 1997.

OLIVEIRA, C, T,A. **Água do poro da pasta de cimento de escoria**. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 162, 2000. São Paulo.

PETTERSON, K. **Chloride threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. Corrosion and Corrosion protection of steel in Concrete**. Sheffield Academic Press, 1992. p.461-474.

POURBAIX, Maciel. **Lições de corrosão eletroquímica**. Bruxelas: CEBELCOR 1981, p 421.

SANJUÁN, M.A. **Electrochemical method to assess the absorption of NaCl solution OPC and SRPC mortars**, building and Environment.v.35, n.7, p.595-601, 2000

SCHIESSL. P. **Corrosion of reinforcement**. In: Rostan S. (ed). CEB-RILEM International Workshop on durability of concrete structures, 1983. Proceeding. p. 73-93.

TANG, L.; NILSSON, L. -O. **Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field**. ACI Materials Journal, v. 89, n. 1, p. 49-53, 1992.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Sweden: CBI, 1982, p.468.

VILASBOAS. J,M,L. Dissertação – **durabilidade dos edifícios de concreto armado em Salvador: uma contribuição para a implementação da NBR 6118.2003**. Universidade Federal da Bahia. 2004.

WEE, T.H.; SURYAVANSHI, A.K.; TIN, S.S. **Evaluation of Rapid Chloride Permeability Test (RCPT) results for concrete containing Mineral Admixtures**. ACI Materials Journal, USA: American Concrete Institute, v. 97, p. 221 -232, 2000.

WEXLER, S.B et al. **Manual de proteção contra corrosão durante armazenamento e transporte**. São Paulo; Instituto de pesquisa tecnológico – IPT. Publicação nº 1099.1976. 105p

WOLYNEC, Stephan – **Técnica eletroquímica em corrosão** – São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ANEXO I

Composição do cimento

1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA		
Ensaio	Resultados (%)	Limites da NBR 5733/91
Perda ao Fogo - PF	1,15	≤4,5%
Dióxido de Silício - SiO ₂	18,96	
Óxido de Alumínio - Al ₂ O ₃	3,92	
Óxido de Ferro - Fe ₂ O ₃	2,95	
Óxido de Cálcio Total - CaO	61,06	
Óxido de Magnésio - MgO	3,08	
Anidrido Sulfúrico - SO ₃	3,19	3,5 a 4,0%
Óxido de Sódio - Na ₂ O	0,15	
Óxido de Potássio - K ₂ O	1,03	
Anidrido Carbônico - CO ₂	-	
Resíduo Insolúvel - RI	0,67	≤1,0%
Óxido de Cálcio Livre - CaO Livre	2,96	
2 - ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS		
Ensaio	Resultados	Limites da NBR 5733/91
Finura - Resíduos na peneira de 75mm (%)	0,1	≤8,0%
Finura - Resíduos na peneira de 44mm (%)	2,2	
Massa específica (g/cm ³)	3,14	
Área específica - Blaine (m ² /kg)	402	≥300 (m ² /kg)
Água da pasta de consistência normal (%)	29,0	
Tempo de início de pega (h:min)	02h40	≥1 h
Tempo de fim de pega (h:min)	03h18	h (facultativo)
Expansibilidade de Le Chatelier a quente (mm)	0,56	≤5 mm
Resistência à compressão na idade de 1 dia (MPa)	20,0	
Resistência à compressão na idade de 3 dias (MPa)	27,1	≥11 MPa
Resistência à compressão na idade de 7 dias (MPa)	36,3	≥24 MPa
Resistência à compressão na idade de 28 dias (MPa)	47,9	≥34 MPa

ANEXO II**Tabela 9 – Característica físico-química dos agregados miúdos**

Ensaio	Resultados
Massa específica (g/cm ³)	2,58
Massa unitária (g/cm ³)	1,71
Modulo de finura (%)	3,03
Dimensão máxima (mm)	4,80

Tabela 10 – Característica físico-química dos agregados graúdos

Ensaio	Resultados
Massa específica (g/cm ³)	2,63
Massa unitária (g/cm ³)	1,20
Modulo de finura (%)	6,95
Dimensão máxima (mm)	19

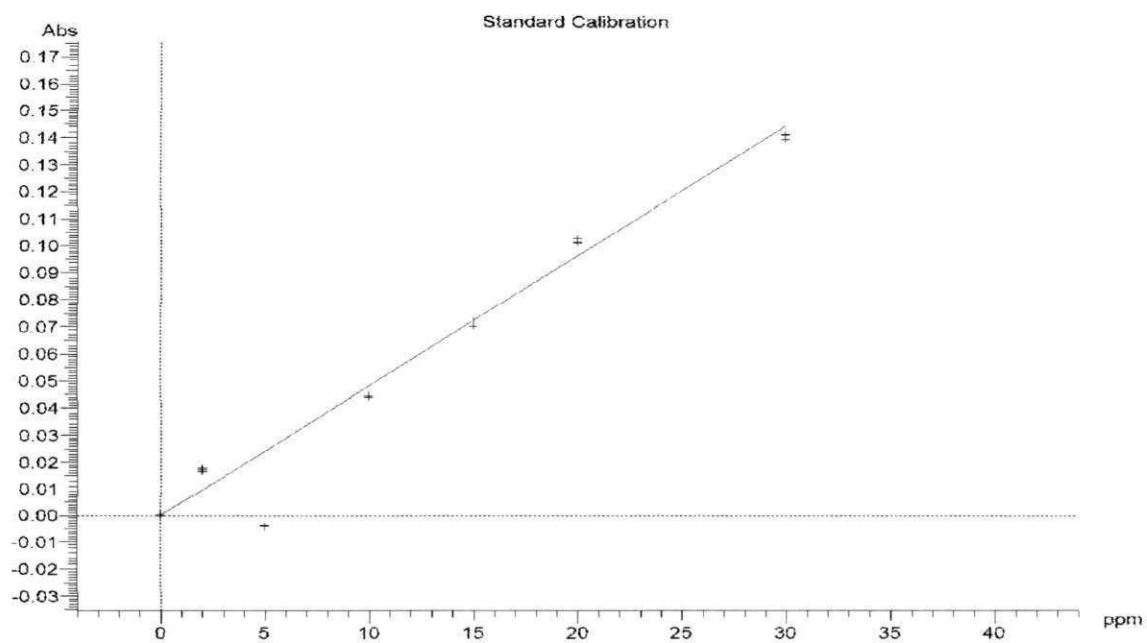


Figura 57 - Curva de calibração obtida para as concentrações de 0,5,10,15,20,25 e 30 ppm de sulfato com comprimento de onda de 420 nm.

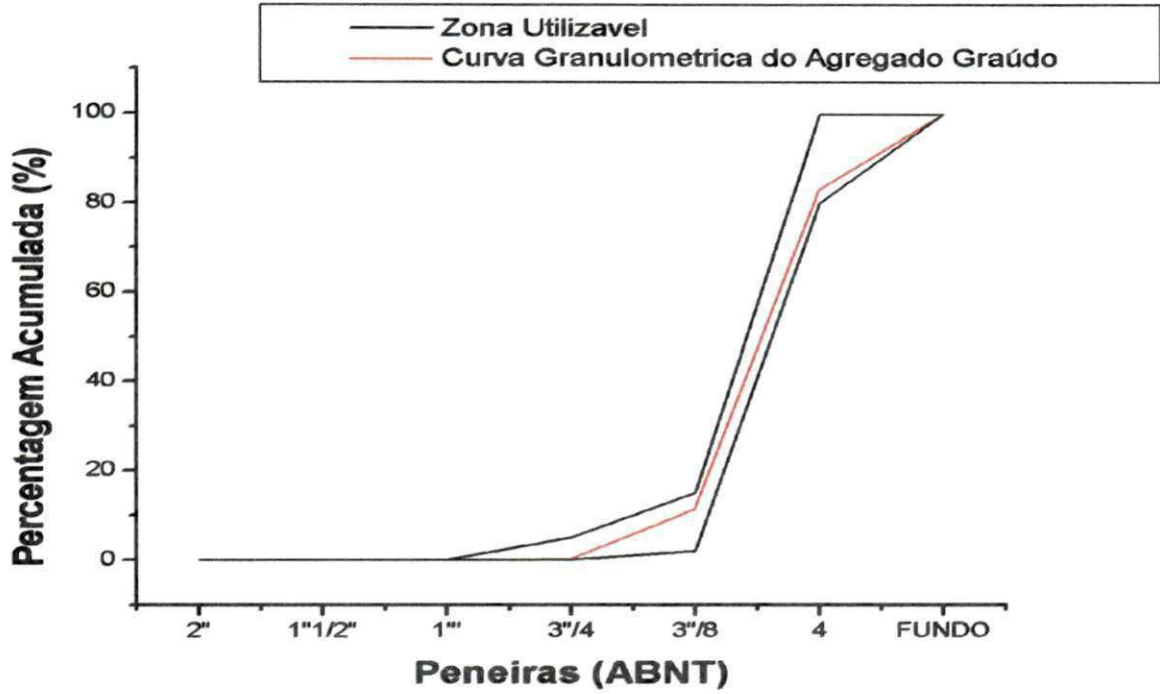


Figura 58 - Analise Granulométrica do Agregado Miúdo

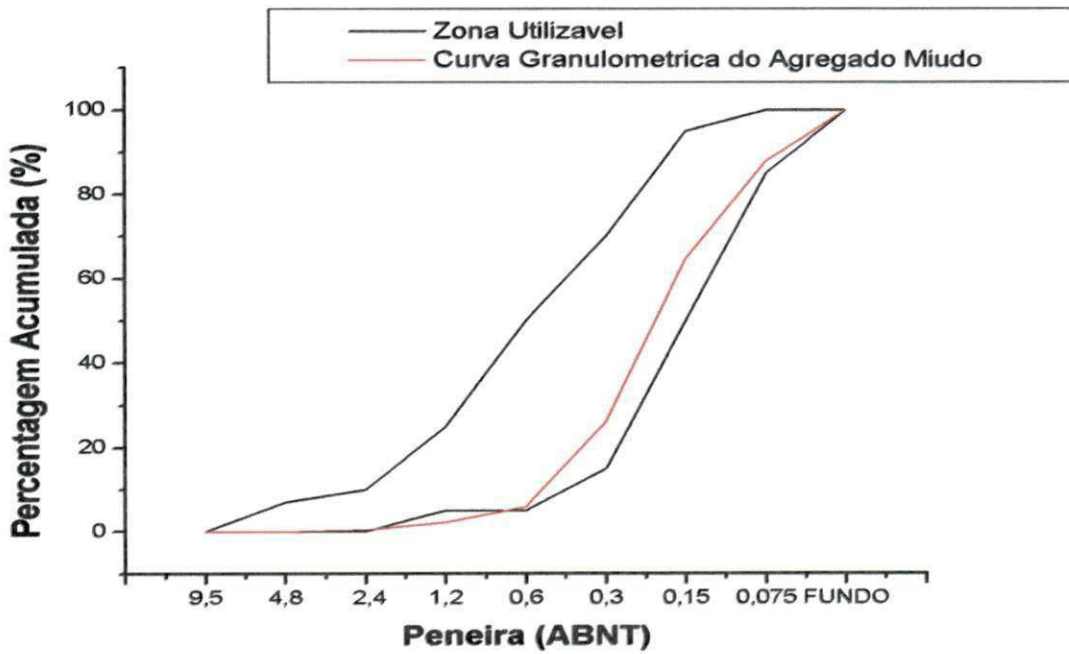


Figura 59 - Analise Granulométrica do Agregado Graúdo

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. **Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques.** Cement & Concrete Composites. v. 25 1-12, 2003.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto.** 2 ed. Trad. De Salvador E. Giammusso, São Paulo, PINI, 1997.

OLIVEIRA, C, T,A. **Água do poro da pasta de cimento de escoria.** Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 162, 2000. São Paulo.

PETTERSON, K. **Chloride threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. Corrosion and Corrosion protection of steel in Concrete.** Sheffield Academic Press, 1992, p.461-474.

POURBAIX, Maciel. **Lições de corrosão eletroquímica.** Bruxelas: CEBELCOR 1981, p 421.

SANJUÁN, M.A. **Electrochemical method to assess the absorption of NaCl solution OPC and SRPC mortars,** building and Environment. v.35, n. 7, p.595-601, 2000

SCHIESSL, P. **Corrosion of reinforcement.** In: Rostan S. (ed). CEB-RILEM International Workshop on durability of concrete structures, 1983. Proceeding. p. 73-93.

TANG, L.; NILSSON, L. -O. **Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field.** ACI Materials Journal, v. 89, n. 1, p. 49-53, 1992.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete.** Sweden: CBI, 1982, p.468.

VILASBOAS, J,M,L. **Dissertação – durabilidade dos edifícios de concreto armado em Salvador: uma contribuição para a implementação da NBR 6118.2003.** Universidade Federal da Bahia. 2004.

WEE, T.H.; SURYAVANSHI, A.K.; TIN, S.S. **Evaluation of Rapid Chloride Permeability Test (RCPT) results for concrete containing Mineral Admixtures.** ACI Materials Journal, USA: American Concrete Institute, v. 97, p. 221 -232, 2000.

WEXLER, S.B et al. **Manual de proteção contra corrosão durante armazenamento e transporte.** São Paulo; Instituto de pesquisa tecnológico – IPT. Publicação nº 1099.1976. 105p

WOLYNEC, Stephan – **Técnica eletroquímica em corrosão** – São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.