



**Universidade Federal de Alagoas**

Instituto de Química e Biotecnologia

***Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia***  
*PPGQB*



## **INIBIÇÃO DE CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO: EFICIÊNCIA E COMPORTAMENTO DO SISTEMA TIOURÉIA/MOLIBDATO DE SÓDIO**

Sílvia Beatriz Beger Uchôa

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia da Universidade Federal de  
Alagoas, para a obtenção do Título de  
Doutor em Ciências, área de concentração  
Físico-Química

Orientador: Prof.Dr.Josealdo Tonholo

Maceió - Alagoas  
Novembro de 2007

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

- U17i Uchôa, Sílvia Beatriz Beger.  
Inibição de corrosão em concreto armado : eficiência e comportamento do sistema tiouréia/molibdato de sódio / Sílvia Beatriz Beger Uchôa. – Maceió, 2007.  
219 f. : il. tabs., graf.
- Orientador: Josealdo Tonholo.  
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Ciências Exatas. Instituto de Química. Maceió, 2007.
- Bibliografia: f. 159-176.  
Anexos: f. 177-219.
1. Concreto – Corrosão das armaduras. 2. Concreto armado – Durabilidade.  
3. Inibidor de corrosão. I. Título.

CDU: 624.012.45:620.19




**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

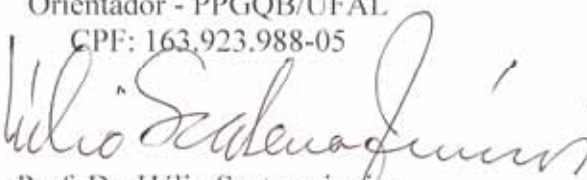
Instituto de Química e Biotecnologia  
Universidade Federal de Alagoas  
Tel. 55 82 3214-1384 Fax.55 82 3214-1384  
www.cppgqb@qui.ufal.br

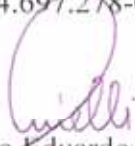
Campus A. C. Simões  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970  
Maceió-AL  
Brasil

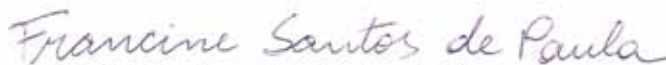
Membros da Comissão Julgadora de Defesa de Tese de Doutorado de Sílvia Beatriz Beger Uchoa: "Inibição de Corrosão em Concreto Armado: Eficiência e Comportamento do Sistema Tiouréia/Molibdato de Sódio", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 26 de novembro de 2007, às 14 horas na sala de reuniões do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.


COMISSÃO JULGADORA

  
Prof. Dr. Josealdo Tonholo  
Orientador - PPGQB/UFAL  
CPF: 163.923.988-05

  
Prof. Dr. Hélio Scatena Junior  
UFRN  
CPF: 394.697.278-00

  
Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli  
UFRN  
CPF: 157.245.208-00

  
Prof. Dr. Francine Santos de Paula  
IQB/UFAL  
CPF: 027.108.104-09

  
Prof. Dr. Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
IQB/UFAL  
CPF: 460.304.255-87

Esta tese foi orientada pelo Professor Dr. Josealdo Tonholo, do IQB da UFAL, tendo a colaboração dos Professores Dr. Julio Davalos e Dr. Indrajit Ray do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade da West Virginia, aos quais agradeço grandemente.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Josealdo Tonholo, cujo conhecimento, incentivo e apoio foram fundamentais.

Aos colegas do IQB, com os quais muito aprendi, especialmente Adriana Ribeiro, Almir Mirapalheta, José Ginaldo, Phabyanno Lima e os Professores Nivaldo Alves Soares e Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta.

Aos professores e funcionários do IQB, pelos ensinamentos em áreas tão diversas como cristalografia, tratamento de amostras, polímeros condutores, físico-química, corrosão e eletroquímica.

Ao Prof. Djalma Ribeiro da Silva, pela disponibilização dos laboratórios da UFRN para análise das amostras de concreto.

Ao Prof. Hélio Scatena Junior, pelos seus ensinamentos na área da espectroscopia de impedância eletroquímica.

Aos meus colegas professores, funcionários e dirigentes do CTEC, pelo incentivo e colaboração, permitindo o meu afastamento, tão necessário para a execução deste trabalho.

Alguns colegas, em especial:

- Prof. Flávio Barboza de Lima, pela idéia inicial da realização deste Doutorado;
- Eng. Antonio Colatino, pelo gentil empréstimo de espaço em sua câmara úmida, para cura dos prismas.
- Prof. Paulo César Correia Gomes, pelo exemplo de dedicação e humanidade.

Aos técnicos e funcionários do LEMA, pelas horas dedicadas de trabalho árduo.

Aos funcionários Sidlei Pimentel e Flabel da Silva, cujo transporte das placas de concreto possibilitou a realização dos experimentos.

Aos bolsistas Luiz Napoleão Casado e Tassyano Amorim e aos ex-alunos Hugo C. Santos e Jose Anilton Torres, pelo apoio na realização dos experimentos.

Aos alunos de Mestrado da WVU: George Parish, Sathish Konduru, Arka Bhattacharya e Santiago Vélez e ao técnico David Turner, pelo grande apoio durante a pesquisa na WVU.

Às instituições: CAPES pela bolsa de PDEE; CNPq; FAPEAL.

Às empresas: Votorantim Cimentos; Braskem; Sika S.A.; Grace Construction Products; Grupo Gerdau.

À minha família, por tudo que sou hoje.

Ao meu marido, por todo o seu amor.

Aos meus filhos, pela compreensão pelas horas a eles roubadas

Aos meus pais, pela minha formação como pessoa.

Aos meus segundos pais, meus sogros, pelo apoio e incentivo em todos os momentos.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	
<b>DEDICATÓRIA</b>	
<b>SUMÁRIO</b>	
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	
<b>LISTA DE TABELAS</b>	
<b>LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	
<b>RESUMO</b>	
<b>ABSTRACT</b>	

### ***CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO***

<b>1.1.</b>	<b>Generalidades.....</b>	<b>19</b>
<b>1.2.</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3.</b>	<b>Estrutura da tese.....</b>	<b>21</b>

### ***CAPÍTULO 2. CONCRETO E CORROSÃO DE ARMADURAS***

<b>2.1.</b>	<b>Composição do concreto de Cimento Portland.....</b>	<b>23</b>
2.1.1.	Cimento Portland.....	24
2.1.2.	Agregados para concreto.....	26
2.1.3.	Água e vazios no concreto.....	26
2.1.4.	Aditivos e adições minerais.....	28
<b>2.2.</b>	<b>Propriedades do concreto.....</b>	<b>30</b>
2.2.1.	Propriedades do concreto fresco.....	30
2.2.1.1.	Trabalhabilidade.....	30
2.2.1.2.	Tempos de início e fim de pega.....	31
2.2.1.3.	Segregação.....	31
2.2.2.	Propriedades do concreto endurecido.....	32
2.2.2.1.	Resistência mecânica.....	33
2.2.2.2.	Módulo de elasticidade.....	35
2.2.2.3.	Absorção de água.....	37
<b>2.3.</b>	<b>Corrosão das armaduras de aço no concreto armado.....</b>	<b>37</b>
2.3.1.	Generalidades.....	37
2.3.2.	Reações.....	38
2.3.3.	Condições para ocorrer corrosão.....	41
2.3.4.	Cloretos no concreto.....	42
2.3.4.1.	Teor de íons cloreto para iniciação da corrosão.....	42
2.3.4.2.	Transporte de gases, água e íons no concreto.....	44
2.3.4.3.	Coeficiente de difusão.....	46
2.3.4.4.	Fatores que afetam a penetração dos íons cloreto.....	48

### ***CAPÍTULO 3. INIBIDORES DE CORROSÃO***

<b>3.1.</b>	<b>Técnicas para melhorar o desempenho do concreto frente à ação de íons cloreto.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.</b>	<b>Inibidores de corrosão.....</b>	<b>53</b>
3.2.1.	Conceitos.....	53
3.2.2.	Classificação.....	55
3.2.2.1.	Mecanismo de ação.....	55
3.2.2.1.1.	Inibidores passivadores (anódicos).....	55
3.2.2.1.2.	Inibidores catódicos.....	56
3.2.2.1.3.	Inibidores mistos.....	57

3.2.2.2.	Inibidores seguros e perigosos.....	57
3.2.2.2.1.	Inibidores seguros.....	57
3.2.2.2.2.	Inibidores perigosos.....	57
3.2.3.	Histórico e patentes.....	58
3.2.4.	Inibidores utilizados neste estudo.....	60
3.2.4.1.	Molibdato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).....	61
3.2.4.2.	Tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ).....	63
3.2.4.3.	Nitrito de cálcio.....	65
3.2.4.4.	Inibidor orgânico comercial.....	67

#### **CAPÍTULO 4. TÉCNICAS PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO CONCRETO FRENTE À CORROSÃO POR ÍONS CLORETO**

<b>4.1.</b>	<b>Técnicas analíticas.....</b>	<b>69</b>
4.1.1.	Célula de difusão.....	69
4.1.2.	Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543).....	70
4.1.3.	Determinação do coeficiente de difusão aparente (Bulk diffusion - ASTM C1556).....	72
<b>4.2.</b>	<b>Técnicas eletroquímicas.....</b>	<b>74</b>
4.2.1.	Resistividade elétrica.....	75
4.2.2.	Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos – RCPT (ASTM 1202).....	79
4.2.3.	Teste rápido de migração de cloretos – RMT (AASHTO TP-64).....	83
4.2.4.	Potencial de circuito aberto - PCA.....	86
4.2.5.	Curvas e Resistência de polarização – Rp.....	89
4.2.6.	Método ASTM G 109-1992.....	91
4.2.7.	Voltametria cíclica – VC.....	93
4.2.8.	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.....	94
<b>4.3.</b>	<b>Observações sobre os métodos.....</b>	<b>98</b>

#### **CAPÍTULO 5. MATERIAIS E MÉTODOS**

<b>5.1.</b>	<b>Experimentos em solução.....</b>	<b>101</b>
5.1.1.	Materiais.....	101
5.1.2.	Descrição da célula eletroquímica.....	102
5.1.3.	Experimentos.....	103
5.1.3.1.	Curvas e resistência de polarização – Rp.....	103
5.1.3.2.	Voltametria cíclica.....	104
<b>5.2.</b>	<b>Experimentos realizados com materiais cimentícios.....</b>	<b>104</b>
5.2.1.	Materiais utilizados.....	105
5.2.1.1.	Cimento Portland.....	105
5.2.1.2.	Agregados.....	106
5.2.1.3.	Inibidores de corrosão.....	106
5.2.1.4.	Aditivos químicos e adição mineral.....	107
5.2.1.5.	Reagentes e água para preparo de soluções e do concreto.....	107
5.2.1.6.	Barras de aço.....	107
5.2.2.	VC com eletrodo de aço recoberto com argamassa.....	108
5.2.2.1.	Moldagem dos eletrodos.....	108
5.2.2.2.	Descrição da célula eletroquímica.....	110
5.2.2.3.	Experimento.....	111
5.2.3.	Ensaio de tempo de pega e água para consistência normal.....	111



5.2.4.	Traços de concreto.....	113
5.2.5.	Mistura do concreto, moldagem e cura dos corpos de prova.....	115
5.2.6.	Preparo dos corpos de prova e ensaios.....	118
5.2.6.1.	Propriedades físicas e mecânicas do concreto endurecido.....	118
5.2.6.2.	Resistividade com a utilização do condutivímetro.....	120
5.2.6.3.	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.....	122
5.2.6.4.	Determinação dos efeitos dos inibidores na corrosão – ASTM G109	123
5.2.6.5.	Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos – RCPT (ASTM 1202).....	125
5.2.6.6.	Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543).....	127

## ***CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES***

<b>6.1.</b>	<b>Ensaio em solução.....</b>	<b>129</b>
6.1.1.	Curvas e resistência de polarização - Rp.....	129
6.1.2.	Voltametria cíclica.....	130
<b>6.2.</b>	<b>Experimentos realizados com materiais cimentícios.....</b>	<b>131</b>
6.2.1.	VC com eletrodo de aço coberto por argamassa.....	131
6.2.2.	Água para consistência normal e tempos de pega.....	132
6.2.3.	Trabalhabilidade.....	134
6.2.4.	Resistência à compressão.....	135
6.2.5.	Resistência à tração por compressão diametral.....	138
6.2.6.	Módulo de Elasticidade.....	138
6.2.7.	Absorção de água e índice de vazios.....	138
6.2.8.	Massas específicas.....	140
6.2.9.	Resistividade elétrica pelo condutivímetro.....	140
6.2.10.	Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.....	142
6.2.11.	Método ASTM G 109-92.....	146
6.2.12.	Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos – RCPT (ASTM 1202).....	147
6.2.13.	Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543).....	152
<b>6.3.</b>	<b>Resumo dos resultados.....</b>	<b>154</b>

## ***CAPÍTULO 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS***

<b>7.1.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>156</b>
<b>7.2.</b>	<b>Oportunidades advindas dessa tese.....</b>	<b>157</b>
7.2.1.	Experimentos em andamento.....	157
7.2.2.	Tópicos promissores.....	158
7.2.3.	Oportunidades de mercado e negócios gerados.....	158

## ***REFERÊNCIAS***

<b>Referências.....</b>	<b>159</b>
-------------------------	------------

## ***ANEXOS***

<b>1</b>	<b>Resumo das principais patentes de inibidores de corrosão.....</b>	<b>177</b>
<b>2</b>	<b>Dados dos agregados utilizados nos concretos sem adições minerais.....</b>	<b>182</b>
<b>3</b>	<b>Dados das curvas de polarização.....</b>	<b>184</b>
<b>4</b>	<b>Voltametria cíclica.....</b>	<b>186</b>

<b>5</b>	<b>Dados de resistência à compressão, absorção, índice de vazios e massas específicas dos concretos.....</b>	<b>197</b>
<b>6</b>	<b>Diagramas de Nyquist obtidos a partir das placas de concreto..</b>	<b>202</b>
<b>7</b>	<b>Potenciais de corrosão dos prismas.....</b>	<b>215</b>
<b>8</b>	<b>Quadros resumo dos resultados obtidos a partir do RCPT e RCPT REF.....</b>	<b>218</b>

## LISTA DE FIGURAS

1.1.	Manchas causadas por corrosão em peças estruturais (afloramento dos produtos de corrosão, esquerda) e armadura de aço carbono corroída exposta (direita).....	20
2.1.	Modelo de estrutura do concreto, à esquerda (adaptado de Takewaka, Yamaguchi e Maeda, 2003).....	23
2.2.	Seções de concreto utilizando como agregados graúdos a brita, à esquerda e o seixo rolado, à direita.....	23
2.3.	Modelo de Feldman-Sereda para a estrutura do C-S-H (Bertolini et al., 2004).....	28
2.4.	Fatores que afetam a resistência do concreto (Mehta e Monteiro, 1994).....	33
2.5.	Detalhes de peças de concreto rompidas à compressão, à esquerda e à tração, à direita.....	34
2.6.	Definição do módulo de elasticidade (Isaia, 2005).....	36
2.7.	Micro célula (acima) e macro célula (abaixo) de corrosão em uma estrutura de concreto (Hansson, Poursaee e Laurent, 2006). ....	39
2.8.	Volumes relativos dos produtos de corrosão (Nielsen citado por Hansson, Poursaee e Jaffer, 2007).....	41
2.9.	Condições para ocorrência de corrosão (Böhni, 2005).....	41
2.10.	Célula de corrosão provocada por contaminação por cloretos (adaptada de VECTOR, 2007).....	42
2.11.	Transporte de água e cloretos no concreto sob diferentes condições (Hunkeler em Böhni, 2005).....	45
2.12.	Esquema representando um segmento de uma solução com três áreas de concentração destacadas (Bockris, 1973).....	46
2.13.	Efeito da estrutura de poros na difusão de íons no concreto (Stanish, Hooton e Thomas, 2004).....	48
2.14.	Movimentação dos íons em pares (Tang e Nilsson, 2002).....	49
3.1.	Barras pintadas com epóxi (esquerda) e edifício garagem nos EUA, utilizando inibidores de corrosão no concreto (direita) (CRSI, 2007; AXIM, 2007).....	53
3.2.	Efeito do uso de inibidores na vida útil das estruturas, adaptado de Fidjestol e Tuuti(1995) e Bolzoni (2004). ....	54
3.3.	Curvas de polarização e o efeito da adição de inibidores: (a) anódico, (b) catódico e (c) misto (Saaoudi, Assouli e Srhiri, 2003; Roberge, 2000).....	55
3.4.	Distribuição de molibdato ao redor de partícula de ferro (Ylmaz, Sagoe-Crentsil e Glasser, 1991/92).....	61
3.5.	Taxas de corrosão do aço no concreto com 2,5% de NaCl adicionado e com diferentes inibidores (adaptado de Ylmaz, Sagoe-Crentsil e Glasser, 1991).....	62
3.6.	Estrutura da tiouréia.....	64
3.7.	Adsorção de um inibidor orgânico à base de aminas (Nmai, 2004).....	68
4.1.	Célula de difusão, à esquerda e evolução da concentração de cloretos, à direita (Pivonka, Hellmish e Smith, 2004).....	70

4.2.	Ensaio de penetração de cloretos conforme ASTM C 1543 (ASTM, 2002).....	71
4.3.	Perfil de cloretos determinado pelos métodos ASTM C1556, acima e ASTM C1543, abaixo (Lane, 2004).....	72
4.4.	Corte do cilindro de concreto para obtenção do corpo de prova, à esquerda, e o mesmo imerso na solução de NaCl, à direita.....	73
4.5.	Arranjo para determinação da resistividade (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).....	76
4.6.	Método dos quatro eletrodos, à esquerda, e utilizando a barra de armadura da própria estrutura, à direita (Polder, 2001).....	78
4.7.	Esquema da montagem do teste segundo ASTM C 1202 (2000).....	79
4.8.	Esquema do Teste Rápido de Migração de Cloretos (Nordest Test, 1999; AASHTO, 2003).....	83
4.9.	Medida da profundidade de penetração de cloretos, à direita (Nordest Test, 1999; AASHTO, 2003).....	84
4.10.	Ensaio de determinação do potencial de circuito aberto (ASTM, 1991).....	87
4.11.	A resistência de polarização é a inclinação da curva de polarização (I-E) ao redor do potencial de corrosão (Bard e Faulkner, 1980).....	89
4.12.	Curvas de polarização anódica e catódica, em diagrama mono logarítmico (adaptado de Wolyneec, 2003).....	90
4.13.	Dimensões dos corpos de prova em centímetros (ASTM, 1992).....	91
4.14.	Variação do potencial com o tempo na VC (Brett e Brett, 1996).....	93
4.15.	Voltamogramas cíclicos obtidos por Qian e Cusson (2004) em estudo sobre inibidores de corrosão.....	93
4.16.	Diferença de fase entre voltagem e corrente.....	95
4.17.	Representação de Nyquist.....	96
4.18.	Diagrama de Nyquist para o concreto (adaptado de Cascudo, 1997 e Song, 2000).....	97
5.1.	Resumo dos experimentos realizados.....	100
5.2.	Célula eletroquímica utilizada.....	102
5.3.	Eletrodos usados na Voltametria Cíclica, evolução dos tamanhos, à esquerda e eletrodo final antes e depois de colocação da argamassa, à direita.....	109
5.4.	Célula eletroquímica.....	110
5.5.	Aparelho de Vicat.....	112
5.6.	Equipamento para determinação do abatimento do tronco de cone, à esquerda e medida do abatimento, à direita.....	116
5.7.	Dimensões dos prismas e localização das barras de aço.....	117
5.8.	Formas para os prismas antes, à esquerda e depois da concretagem, à direita.....	118
5.9.	Corpo de prova cilíndrico sendo capeado, à esquerda e após o rompimento na prensa, à direita.....	119
5.10.	Corpos de prova na estufa, à esquerda e submersos para pesagem, à direita.....	120
5.11.	Arranjo das placas para determinação da resistividade nas placas.....	121

5.12.	Arranjo para determinação da resistividade nas fatias de concreto.....	121
5.13.	Corpos de prova segundo a ASTM G 109-92.....	123
5.14.	Corpos de prova expostos na área industrial da Braskem.....	124
5.15.	Condicionamento dos corpos de prova, à esquerda e célula de ensaio montada, à direita.....	126
5.16.	Placas de concreto após a limpeza, à esquerda e na câmara climatizada, à direita.....	127
6.1.	Eficiência dos inibidores em solução.....	129
6.2.	Potencial de pico anódico para os diversos inibidores em função do teor de cloretos, para o segundo ciclo.....	130
6.3.	Voltametria cíclica com eletrodo de aço coberto com argamassa, 200º ciclo.....	132
6.4.	Água para consistência normal.....	133
6.5.	Tempos de início e fim de pega.....	134
6.6.	Abatimento do tronco de cone.....	135
6.7.	Resistência à compressão dos concretos moldados no LEMA.....	136
6.8.	Resistência à compressão dos concretos moldados na WVU.....	137
6.9.	Absorção de água e índice de vazios.....	139
6.10.	Massas específicas seca $\rho_s$ , saturada $\rho_{sat}$ e real $\rho_r$ .....	140
6.11.	Resistividade elétrica medida pelo condutivímetro, sem cloretos.....	141
6.12.	Resistividade elétrica medida pelo condutivímetro com ciclos de secagem e molhagem com solução de NaCl 3%, após os 28 dias.....	142
6.13.	Diagramas de Nyquist para a idade de 7 dias.....	143
6.14.	Resistividade por impedância, valores calculados a partir do ponto mínimo da impedância imaginária (soma de $R_0$ e $R_1$ ).....	143
6.15.	Diagramas de Nyquist para a idade de 56 dias.....	144
6.16.	Correlações dos resultados de resistividade obtidos por Impedância e por condutivimetria até idade de 28 dias.....	145
6.17.	Correlações dos resultados de resistividade obtidos por Impedância e por condutivimetria até idade de 365 dias.....	146
6.18.	Barra apresentando corrosão antes, à esquerda e depois da limpeza, à direita (concreto com IC 1).....	146
6.19.	Carga para as idades de 28 e 56 dias, experimento normalizado RCPT.....	148
6.20.	Carga para as idades de 28 e 56 dias, experimento normalizado RCPT.....	149
6.21.	Evolução da temperatura durante o experimento para RCPT aos 28 dias....	149
6.22.	Correlação entre o aumento da temperatura e a corrente medida em um minuto, para as idades de 28 e 56 dias.....	150
6.23.	Resistividade segundo os métodos: Impedância, RCPT, Condutivimetria e RCPT REF para os concretos comuns na idade de 56 dias.....	151
6.24.	Resistividade segundo os métodos: Impedância, RCPT, Condutivimetria e RCPT REF para os concretos com adições minerais na idade de 56 dias....	151
6.25.	Perfis de penetração de cloretos.....	152
6.26.	Correlações entre valores obtidos por RCPT e suas modificações e teor de cloretos totais.....	153

## LISTA DE TABELAS

2.1	Tipos de cimento Portland comercializados no Brasil (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2002).....	24
2.2	Aditivos para concreto de cimento Portland (ABNT, 1992).....	29
2.3	Classificação segundo a resistência à compressão (ABNT, 1992).....	35
2.4	Classificação segundo a porosidade e a absorção de água (Helene em Levy, 2004).....	37
2.5	Teor máximo de íons cloreto no concreto (ABNT, 2006).....	44
2.6	Mobilidade de íons em diluição infinita e temperatura 298 K (Bard e Faulckner, 1980).....	50
3.1	Teor de nitrito de cálcio e conseqüente aumento no teor máximo de cloretos (Berke e Hicks, 2004).....	66
4.1	Relação entre resistividade do concreto e probabilidade de corrosão das armaduras (Ramniceanu, 2004).....	78
4.2	Penetrabilidade de íons cloreto baseada na carga passante (ASTM, 2000).....	80
4.3	Recomendações para a Taxa de Penetração de Cloretos correspondente aos Níveis de Desempenho do FHWA HPC (AASHTO, 2003 e Federal Highway Administration, 2005).....	85
4.4	Probabilidade de ocorrência de corrosão segundo a ASTM C876 (ASTM, 1991).....	87
5.1	Teores de inibidores de corrosão nas soluções.....	102
5.2	Dados do cimento Portland CP II Z 32.....	105
5.3	Composição potencial do cimento Tipo I da ASTM.....	105
5.4	Composição química média do aço.....	107
5.5	Composição granulométrica da areia (ABNT, 1982).....	108
5.6	Traços de concreto com inibidores de corrosão, consumo por m <sup>3</sup> .....	114
5.7	Traços de concreto com inibidores de corrosão e adições minerais, consumo por m <sup>3</sup> .....	115
6.1	Valores de potenciais e de corrente para os picos anódico e catódico.....	132
6.2	Resistência à tração por compressão diametral, em MPa.....	138
6.3	Módulo de elasticidade, em GPa.....	138
6.4	Profundidade relativa a 0,1% de cloretos e teores de cloreto para 90 dias de exposição.....	152
6.5	Efeito dos inibidores de corrosão molibdato de sódio e tiouréia nas propriedades de pastas, argamassas e concretos.....	154
6.6	Efeitos dos inibidores molibdato de sódio e tiouréia nas propriedades relativas à resistência a corrosão.....	155

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- A - área da seção transversal do corpo de prova
- AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials
- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Abs* – Absorção de água
- ADE – Ânodo dimensionalmente estável
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- BS – British Standard
- C – concentração dos íons na solução
- CA – concreto armado
- $C_d$  - concentração de cloretos no ponto onde a coloração muda
- CI-1 e CI-2 – concreto solução ou concreto contendo dosagem especificada dos inibidores propostos
- $C_o$  - concentração de cloretos na solução catódica
- CP – Cimento Portland
- CRSI – Concrete Reinforcing Steel Institute
- C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
- CTEC – Centro de Tecnologia
- D* - coeficiente de difusão
- DCI - inibidor comercial a base de aminoálcool
- $D_{nss}$  - coeficiente de difusão em estado não estacionário
- E – potencial elétrico
- $E_{fic}$  = Eficiência do inibidor, em porcentagem
- EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy
- erf - função erro
- EUA – Estados Unidos da América
- F - constante de Faraday
- FHWA - Federal Highway Administration
- FRA – Frequency Response Analyzer
- HPC – High Performance Concrete
- I - corrente elétrica

IC 1 – solução ou concreto contendo o inibidor comercial a base de nitrito de cálcio

IC 2 - solução ou concreto contendo o inibidor comercial a base de aminoálcool

$i_{corr}$  - corrente de corrosão, em mA.cm<sup>2</sup>

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Nacional

IQB – Instituto de Química e Biotecnologia

ISO - International Organization for Standardization

$j$  – fluxo de corrente

$J$  – fluxo de matéria

$K$  – condutância

$L$  - espessura do corpo de prova

LEMA – Laboratório de Estruturas e Materiais

$ME_R$  - Massa específica seca

$ME_S$  – massa específica seca

$ME_{SAT}$  - massa específica saturada

MO 1, MO 2, MO 3 e MO 4 - solução ou concreto contendo dosagem especificada de molibdato de sódio

MOTI 1, MOTI 2, MOTI 3 e MOTI 4 – solução ou concreto contendo dosagem especificada dos inibidores propostos

$M_s$  – massa seca

$M_{sat}$  – massa saturada com superfície seca

$M_{sub}$  – massa submersa

NAC – concreto contendo aditivos químicos, sem inibidores de corrosão

NBR - Norma brasileira da ABNT

NBR NM - Norma brasileira da ABNT com validade no Mercosul

NC – concreto sem aditivos químicos, inibidores de corrosão ou sílica ativa

NT – NordTest

PA – para análise

PCA – potencial de circuito aberto

$R$  - resistência elétrica

$R$  - constante dos gases

RCPT – rapid chloride permeability test

RCPT REF – mesmo experimento RCPT utilizando água de condicionamento como solução



REF – concreto ou solução sem inibidores de corrosão

RMT – Rapid Migration Test

Rp – Resistência de polarização

$\rho$  - resistividade elétrica

SF5 e SF10 – concretos contendo sílica ativa na dosagem especificada

SF5%+CI e SF10%+CI – concreto contendo sílica ativa e dosagem especificada dos inibidores propostos

t – tempo, duração do teste

T - média das temperaturas inicial e final na solução anódica

TC – corrente total integrada

U - valor absoluto da voltagem aplicada

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

UR – Umidade relativa do ar

VC – voltametria cíclica

X - distância até a superfície

$x_d$  - média das profundidades de penetração

WV – West Virginia

WVU – West Virginia University

z - valor absoluto da valência do íon

Z – impedância

## RESUMO

A corrosão de armaduras de concreto armado em pontes, viadutos e edifícios tem preocupado o meio técnico, pois além do custo de manutenção, há o custo indireto devido à quedas de estruturas, interdições e incômodos causados aos usuários. Entre os métodos para minimizar a corrosão, podem ser citados os inibidores de corrosão, os quais são adicionados ao concreto e atuam na interface concreto/aço, diminuindo a taxa de corrosão. Neste trabalho, são relatados os estudos do comportamento de inibidores de corrosão à base de molibdato de sódio e tiouréia, aplicados em concretos submetidos à ação de íons cloreto e comparados a dois inibidores comerciais. Foram realizados estudos em solução e em pastas, argamassas e concretos, com dois cimentos diferentes, sem e com adição de 5 e 10% de sílica ativa. A determinação das dosagens de inibidores foi feita em solução saturada de hidróxido de cálcio, utilizando técnicas eletroquímicas como polarização em estado quase-estacionário e voltametria cíclica. Foram estudados os efeitos dos inibidores propostos, em várias dosagens, e de dois inibidores comerciais, nas propriedades de pastas e concretos sem e com sílica ativa. Além da trabalhabilidade e da resistência à compressão, foi testada a resistência à penetração de cloretos pelos métodos ASTM C 1202 e ASTM C 1543. A avaliação da eficiência frente à corrosão provocada por íons cloreto seguiu a norma ASTM G 109. A resistividade elétrica foi determinada utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica e condutivimetria. Os inibidores propostos, nas concentrações de 2% de molibdato de sódio e 0,67% de tiouréia, mostraram resultados bastante promissores, tanto na avaliação quanto à influência sobre as propriedades físicas e mecânicas do concreto, quanto à diminuição da penetração de cloretos e eficiência na inibição da corrosão.

Palavras-chave: corrosão das armaduras, durabilidade do concreto armado, inibidores de corrosão

## ABSTRACT

Rebar corrosion in reinforced concrete structures is a big issue to technical studies, because it has, besides the maintenance costs, indirect costs which affect bridges and building users. Corrosion inhibitors are chemical substances that added to concrete reduce or retard rebar corrosion.

In this thesis we described the behavior of sodium molybdate and thiourea used as corrosion inhibitors (CI) for concrete mixes submitted to chloride medium. Calcium hydroxide solution, cement paste, mortar and concrete were used to understand corrosion inhibitors effects on their properties. Dosage study was performed using solutions, with and without the CI, applying cyclic voltammetry and steady-state polarization. Effects on cement paste and concrete were studied using four different dosages of the proposed CI and two commercial products, two different cements and silica fume as supplementary cementitious material. Concretes mixes were tested by workability, compression strength and resistance to chloride penetration, using ASTM C 1202 and ASTM C 1543. ASTM G 109 was used as standard to determine CI efficiency on corrosion inhibition and two techniques were used to determine concrete electrical resistivity: electrochemical impedance spectroscopy and conductivimetry. The proposed inhibitors showed, in 2% sodium molybdate and 0,67% thiourea, slight effects on concrete properties and good effects on improving the resistance to chloride penetration and to corrosion due chloride ions.

Key-words: rebar corrosion, reinforced concrete durability, corrosion inhibitors.

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Generalidades**

O concreto armado é o material de construção mais amplamente utilizado em todo o mundo. Sua versatilidade e facilidade de manuseio o tornaram um material aplicado nas mais diversas estruturas, sejam elas pontes, superestruturas de edifícios, fundações, entre outras. O concreto é o segundo material mais consumido pela humanidade, atrás apenas da água (Isaia, 2005) e o de maior quantidade feito pelo homem (Ramachandran e Beaudoin, 2001). Este material pode ser encontrado nos mais diversos ambientes, sujeito a agentes agressivos tais como a névoa marinha, sais de degelo, gás carbônico presente nas áreas industrializadas e outros tantos que podem prejudicar o seu desempenho e diminuir a sua durabilidade.

Na cidade de Maceió, com orla marítima contada e cantada em verso e prosa, inúmeras estruturas de concreto armado necessitaram de reparos para continuar desempenhando o seu papel. Entre estas pode se citar: o Emissário Submarino, recuperado entre 2000 e 2001; pontes como a Divaldo Suruagy, recuperada entre 2003 e 2004 e sobre o Riacho Águas de Ferro, recuperada em 2003 e a Escola de Ciências Médicas de Alagoas, recuperada em 2000 (Almeida, 2004).

O custo de uma intervenção para recuperação estrutural vai muito além do custo dos serviços de reparo, pois envolve também a interdição do local, quando necessário, transferência de atividades para outro local, além do risco que uma estrutura danificada oferece às pessoas, materiais e equipamentos.

Para garantir a vida útil de projeto, é essencial que uma estrutura de concreto armado seja projetada e construída de forma a considerar todos os parâmetros que possam interferir na previsão de sua vida útil. Podem ser citados casos de estruturas em que foram detectados problemas de corrosão das armaduras, muito antes do previsto para manutenção corretiva ou logo após terem sido reparadas. As fotos da Figura 1.1 são do prédio do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, com visíveis problemas de corrosão iniciada, com cerca de dez anos de idade e da estrutura do emissário submarino de Maceió, localizado na região de marés, uma das situações de grande agressividade ao concreto.



**Figura 1.1.** Armadura de aço carbono corroída exposta do prédio do CTEC, à esquerda e concreto manchado e fissurado de um pilar do emissário submarino, à direita.

Para diminuir ou retardar os efeitos da corrosão das armaduras em peças de concreto armado, pode-se utilizar concretos com menor permeabilidade, respeitando o cobrimento adequado para as armaduras e tratar as superfícies expostas. Também se utiliza o aço galvanizado (mais resistente à corrosão) ou com pintura epóxi, os siloxanos como impermeabilizantes de superfície, as adições minerais e os aditivos químicos para melhorar as características do concreto. Entre estes aditivos químicos estão os inibidores de corrosão, que são adicionados à mistura do concreto ou então impregnados na superfície do concreto endurecido. Algumas dessas soluções, ou desses procedimentos, podem ser caros e nem sempre apresentam a eficiência esperada.

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que retardam o início e diminuem a taxa de corrosão do material. São muito utilizados em dutos de resfriamento, oleodutos para gasolina ou outros produtos de petróleo, para a proteção temporária de componentes ferrosos, entre outras aplicações. No concreto são adicionados em pequenas quantidades na massa durante o amassamento, apresentando a vantagem de estar distribuído nesta massa.

Este estudo trata do comportamento de inibidores de corrosão à base de molibdato de sódio e tiouréia adicionados à massa de concreto quanto à sua influência nas propriedades do concreto e eficiência frente à corrosão provocada

por íons cloreto. Estes inibidores de corrosão foram inicialmente estudados em solução pelo grupo de Eletroquímica do IQB da UFAL, mostrando haver sinergia entre eles e um promissor desempenho em meio básico, com pH semelhante ao do concreto (Mirapalheta, 2005).

## 1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o estudo do comportamento de inibidores à base de molibdato de sódio e tiouréia adicionados ao concreto.

Como objetivos específicos têm-se:

- Utilizar técnicas eletroquímicas para o estudo do comportamento dos referidos inibidores em solução, comparando-os a soluções sem inibidor e com inibidor comercial, com variação das concentrações dos inibidores e de íons cloreto.
- Avaliar a influência dos inibidores propostos sobre as propriedades do concreto através de ensaios no concreto fresco e no concreto endurecido.
- Avaliar os efeitos dos inibidores de corrosão sobre a resistência do concreto a penetração de íons cloreto.
- Prospectar a eficiência dos inibidores em corpos de prova de concreto com barras de aço submetidas à corrosão acelerada por íons cloreto através de ciclos de molhagem e secagem e também por exposição natural.
- Comparar diferentes métodos de determinação da resistividade elétrica do concreto.

## 1.3. Estrutura da tese

No primeiro capítulo estão a introdução, os objetivos do trabalho e a descrição do conteúdo da tese. A revisão bibliográfica está desenvolvida em três capítulos, sendo no segundo conceitos sobre concreto, suas propriedades e corrosão das armaduras de concreto armado. No terceiro capítulo são abordados conceitos

sobre inibidores de corrosão em geral e sobre os inibidores utilizados nesta pesquisa. No quarto capítulo estão descritos os métodos para avaliação de propriedades do concreto frente à corrosão. A metodologia e os materiais empregados na fase experimental estão descritos no capítulo cinco.

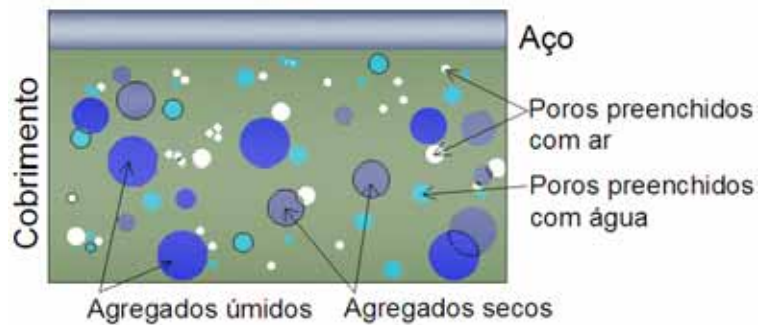
Os resultados e as análises destes se encontram no capítulo seis e as considerações finais no capítulo sete. Em seguida são apresentadas as referências.

Nos anexos encontram-se: tabelas sobre as patentes de inibidores de corrosão, dados dos agregados usados na confecção dos concretos sem adições minerais, dados obtidos das curvas de polarização, voltamogramas dos estudos em solução, dados de resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios, massas específicas e diagramas de Nyquist dos concretos sem adições minerais e resultados do RCPT e RCPT REF para os concretos com adições minerais.

## CAPÍTULO 2. CONCRETO E CORROSÃO DE ARMADURAS

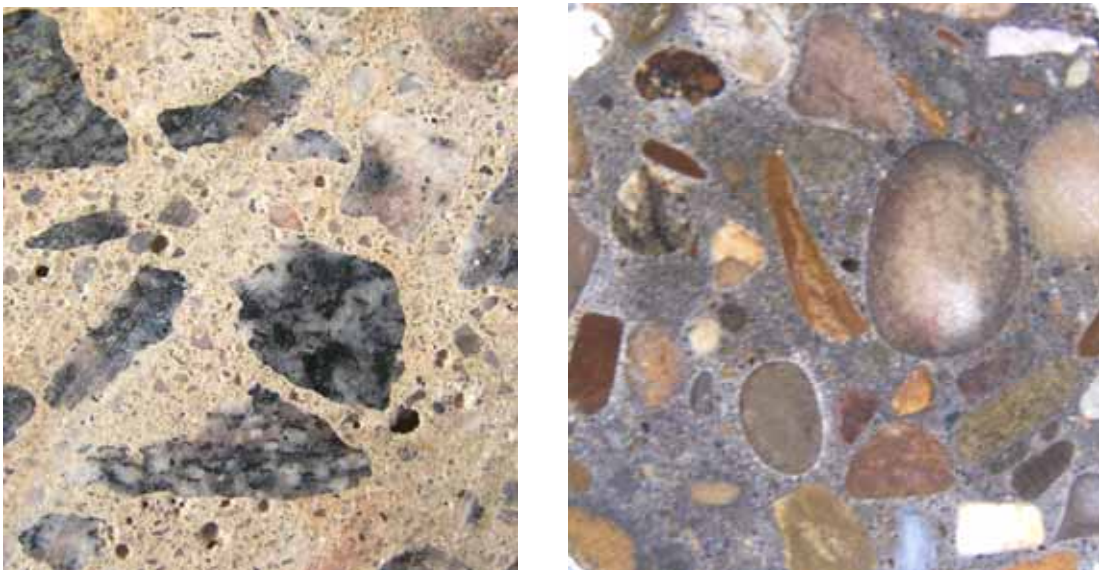
### 2.1. Composição do concreto de Cimento Portland

O concreto é um material composto, consistindo em uma matriz de agregados envolvida pela pasta de cimento Portland, que é o meio de união destes agregados (Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Modelo de estrutura do concreto (adaptado de Takewaka, Yamaguchi e Maeda, 2003).

Nas seções de concreto da Figura 2.2, podem ser vistos agregados graúdos de diversos tamanhos e ao redor destes, a argamassa, formada por cimento, água e agregados miúdos.



**Figura 2.2.** Fotos de seções de concreto utilizando como agregados graúdos a brita, à esquerda e o seixo rolado, à direita.



O concreto endurecido também contém vazios estruturados, além da fase sólida. Entre os agregados graúdos e a pasta forma-se uma camada chamada zona de transição, com espessura de cerca de  $20\mu\text{m}$  e caracterizada por apresentar maior volume de vazios do que o restante da pasta (Mehta e Monteiro, 1994). Entre os constituintes sólidos do concreto, é a zona de transição que possui maior influência na resistência do concreto, módulo de elasticidade e permeabilidade. Nas primeiras idades, a etringita e o hidróxido de cálcio formados na zona de transição tornam esta fina camada mais porosa e fraca (Žemajtis, 1998; Neville, 1997).

### 2.1.1. Cimento Portland

O cimento Portland é composto principalmente de silicatos de cálcio:  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , aluminato de cálcio:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  e ferroaluminato tetracálcico:  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . É resultante da moagem do clínquer com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio, para regular o tempo de pega. Pode receber adições que definem os diversos tipos de cimento comercializados no Brasil, conforme Tabela 2.1. A proporção entre os diversos compostos varia de cimento para cimento, mas grande parte é formada pelos silicatos de cálcio (Mehta e Monteiro, 1994; Neville, 1997).

**Tabela 2.1.** Tipos de cimento Portland comercializados no Brasil (Associação Brasileira de Cimento Portland, 2002).

Tipo de Cimento	Sigla	Composição (% em massa)			
		Clínquer + gesso	Escória granulada	Material pozolânico	Material carbonático
Comum	CP I	100			
	CP I-S	99-95		1-5	
Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10
	CP II-Z	94-76		6-14	0-10
	CP II-F	94-90			0-10
Alto-Forno	CP III	65-25	35-70		0-5
Pozolânico	CP IV	85-45		15-50	0-5
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	100-95			0-5

Além destes cimentos ainda podem ser citados os cimentos Portland: Resistente a Sulfatos, de Baixo Calor de Hidratação, Brancos: Estrutural e não Estrutural e Cimentos para Poços Petrolíferos.

A resistência à compressão do cimento determina a classe a que ele pertence. As classes 25, 32 e 40 correspondem a resistência à compressão mínima de uma argamassa normalizada aos 28 dias de idade de 25, 32 e 40 MPa, respectivamente, para todos os cimentos, com as exceções: CP V-ARI, branco não estrutural e para poços petrolíferos.

Os compostos do cimento, ao serem misturados com água, formam a pasta e esta, quando endurecida, é composta por aproximadamente 50% de silicatos de cálcio hidratados, 25% de hidróxido de cálcio formado na hidratação dos silicatos de cálcio e o restante, sulfoaluminatos e grãos de clínquer que não conseguiram se hidratar (Mehta e Monteiro, 1994).

O hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do silicato de cálcio é o elemento mais solúvel da pasta endurecida, sendo mais suscetível ao ataque de águas puras e ao processo de carbonatação, através da reação com gás carbônico do ar.

Além da resistência à compressão aos 28 dias, a norma referente a cada tipo de cimento traz outras exigências físicas e mecânicas, tais como finura, tempo de pega, expansibilidade e resistência à compressão aos 3, 7 e 91 dias.

A finura do cimento diz respeito ao tamanho máximo dos grãos e à superfície específica dos mesmos. Quanto mais fino o cimento, mais rapidamente ocorrerão as reações de hidratação.

A pega do cimento é o termo utilizado para se referir a um aumento na consistência da pasta, correspondente à mudança do estado fluido para um estado rígido. São definidos os tempos de início e fim de pega, como estados determinados dessa perda de fluidez. Não deve ser confundida pega com endurecimento, o qual ocorre após a pega e se refere a um aumento na resistência da pasta de cimento (Neville, 1997). A importância do tempo de pega está no tempo que se tem para trabalhar com o material, antes de ocorrer o endurecimento.

A expansão da pasta pode ocorrer por hidratação ou outra reação de compostos como a cal, óxido de magnésio e o sulfato de cálcio livres. Estes compostos são limitados para evitar a ocorrência de expansão, que pode acontecer em períodos de meses e até anos (Neville, 1997).

A escolha do cimento adequado para cada aplicação deve ser feita avaliando todas as propriedades e as necessidades da obra.

### **2.1.2. Agregados para concreto**

Os agregados são materiais granulosos, que ocupam cerca de 70 % do volume dos concretos e influenciam várias de suas propriedades.

São classificados segundo a sua granulometria em graúdos, como a brita e o seixo rolado, e miúdos, como a areia e o pó de brita. Os agregados graúdos são aqueles cujos grãos passam na peneira de abertura 152 mm e pelo menos 85% ficam retidos na peneira com abertura de 4,75 mm. Os agregados miúdos têm 85% de seus grãos passando na peneira de abertura 4,75 mm e ficando retidos na peneira de abertura de 0,075 mm.

Em Alagoas, é comum utilizar agregado graúdo resultante da britagem de rochas graníticas ou basálticas. Algumas das propriedades dos agregados são definidas pela rocha que lhes deu origem, como densidade, composição mineralógica, dureza, estabilidade química, entre outras. O seixo rolado é muito pouco utilizado. A forma e o tamanho das partículas do agregado influenciam na trabalhabilidade do concreto, no consumo de água e na resistência do concreto. A textura superficial influencia na aderência da pasta ao agregado e no consumo de água, principalmente nos agregados miúdos. A figura 2.2 mostra as seções de dois concretos, sendo um feito com brita e outro com seixo rolado.

Os agregados para uso em concreto devem obedecer a critérios de granulometria, teor de cloretos, material pulverulento, materiais argilosos, impurezas orgânicas conforme a NBR 7211 (ABNT, 2004) e, em alguns casos específicos, a não reatividade com os álcalis do cimento e resíduos industriais (Isaia, 2005).

### **2.1.3. Água e vazios no concreto**

A qualidade da água usada no concreto deve ser tal que não prejudique a resistência mecânica e a durabilidade do concreto. Impurezas presentes na água de amassamento, como matérias orgânicas, sais e sólidos em suspensão, devem obedecer a certos limites.

A água de amassamento deve ser suficiente para a hidratação do cimento e para propiciar a trabalhabilidade adequada ao concreto. Em concretos sem aditivos plastificantes, normalmente se utiliza mais água do que o necessário para as reações de hidratação. Esse excesso de água forma capilares e a água ao evaporar, deixa vazios. Além destes vazios capilares, também há vazios menores, resultantes do volume não ocupado pelos produtos de hidratação.

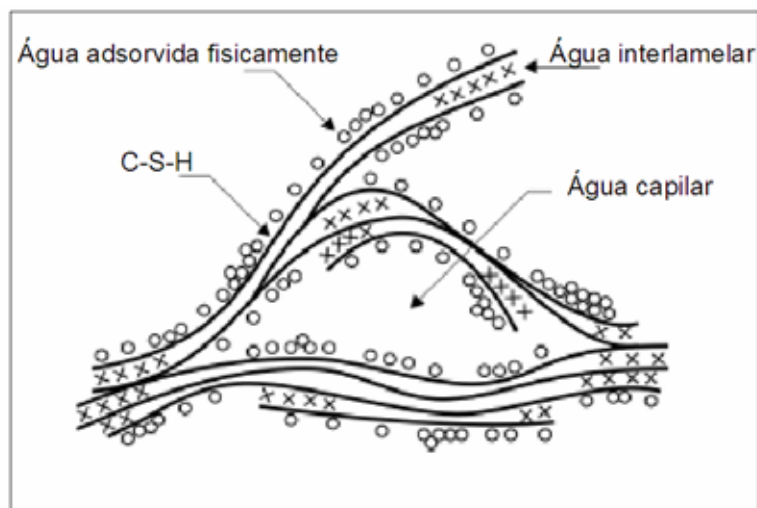
Os vazios na pasta hidratada de cimento variam de 0,003  $\mu\text{m}$  a 5000  $\mu\text{m}$ , sendo que os poros menores (diâmetro médio < 50 nm) influenciam a retração por secagem e a fluência, e os maiores reduzem a resistência e aumentam a permeabilidade. O número e o tamanho dos poros aumentam com o aumento do fator água/ cimento. A porosidade, ou a distribuição dos poros, determina a taxa de penetração de substâncias deletérias como dióxido de carbono e íons cloreto no concreto. A distribuição dos poros depende principalmente do fator água /cimento e do grau de hidratação do cimento (Žemajtis, 1998; Mehta e Monteiro, 1994; Neville, 1997).

A água pode se acumular nos poros e capilares do concreto. A quantidade de água depende da distribuição e tamanho dos poros e da umidade relativa (UR) do ar. Esta água, também chamada de solução aquosa dos poros, ou solução dos poros, pode ser classificada em diferentes tipos, de acordo com a dificuldade para sua retirada do concreto. Assim, tem-se (Žemajtis, 1998; Neville, 1997; Mehta e Monteiro, 1994):

- Água capilar: presente em capilares maiores que 5nm; se o capilar for menor que 50 nm, ela pode ser retida por tensões capilares e para os maiores é considerada água livre, pois sua remoção não causa retração no concreto;
- Água adsorvida: está presente na superfície dos sólidos e sofre atração dos mesmos; é perdida quando a pasta é seca a UR de 30% ou menos. Pode apresentar mais de uma camada de moléculas adsorvidas, dependendo da energia superficial do sólido;
- Água interlamelar: camada monomolecular de água que se encontra entre as camadas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), só sendo perdida por secagem forte, abaixo de 11 % de UR;

- Água quimicamente combinada: existente nos produtos de hidratação do cimento, não sendo perdida por secagem.

Na Figura 2.3, pode ser visualizado um modelo da estrutura do C-S-H e as diversas formas de apresentação da água na pasta de cimento.



**Figura 2.3.** Modelo de Feldman-Sereda para a estrutura do C-S-H (Bertolini et al., 2004).

A água dos poros contém diversos íons dissolvidos, sendo os principais  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e, dependendo da mobilidade na matriz, pode constituir um efetivo eletrólito, agente ativo do processo de corrosão das armaduras.

#### 2.1.4. Aditivos e adições minerais

Além do cimento Portland, água e agregados, o concreto pode conter aditivos químicos e adições minerais.

Os aditivos químicos são utilizados na confecção de concretos, em pequenas quantidades, para modificar alguma propriedade, como trabalhabilidade, teor de ar e tempo de pega, sendo indispensáveis quando se utiliza concretos de alto desempenho ou concretos auto-adensáveis. Entre estes podem ser citados os aditivos aceleradores e retardadores de pega, plastificantes, superplastificantes e incorporadores de ar, podendo haver combinações entre eles, como plastificante retardador de pega, por exemplo. Na Tabela 2.2 está um resumo dos principais aditivos. Além dos aditivos listados, também devem ser citados os inibidores de

corrosão, redutores de retração, aditivos para concretagens subaquáticas e modificadores de viscosidade.

**Tabela 2.2.** Aditivos para concreto de cimento Portland (ABNT, 1992).

Aditivo		Ação
Modificadores de pega	Acelerador – Tipo A	Acelera a pega
	Retardador –Tipo R	Retarda a pega
Redutores de água	Plastificante – Tipo P	Aumenta a fluidez
	Superplastificante –Tipo SP	Aumenta a fluidez intensamente
Incorporador de ar	Tipo IAR	Incorpora pequenas bolhas de ar

As adições minerais são adicionadas em quantidades maiores do que os aditivos e podem ser ativas, quando apresentam propriedade cimentícia e/ou pozolânica, como a sílica ativa, escória granulada de alto forno, cinzas volantes, metacaulim e pozolanas naturais ou artificiais, e não ativas, como o filer não calcário (Neville, 1997; Isaia, 2005). As adições ativas desenvolvem reações pozolânicas, reagindo com o hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado, ou cimentícias, formando silicatos de cálcio hidratados. As não ativas agem apenas no preenchimento dos vazios por terem pequeno tamanho.

A sílica ativa é um subproduto de fornos a arco e de indução das indústrias de obtenção de silício metálico e ferro silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão. O óxido de silício, desprendido na forma de gás, sofre oxidação e se condensa na forma de esferas extremamente pequenas de sílica amorfa. Devido à sua elevada finura e alto teor de sílica, apresenta propriedades pozolânicas e, acrescida ao concreto, densifica a pasta através do preenchimento de vazios entre os grãos de cimento pelas suas partículas de pequeno tamanho (Neville, 1997; Mehta e Monteiro, 1994). O uso de sílica ativa no concreto aumenta a demanda por água, na razão aproximada de um litro por quilograma de adição utilizada (Sirivivatnanon, 2006). Esta desvantagem é facilmente contornada pela utilização de aditivos químicos plastificantes e superplastificantes. Usualmente, emprega-se entre 8 a 15% de sílica ativa, em substituição ao cimento Portland, obtendo-se melhoria nos resultados de resistência e durabilidade do concreto.

A escória granulada de alto forno é um resíduo não metálico proveniente da produção de ferro gusa, possuindo uma propriedade cimentícia latente. Quando a

escória é resfriada bruscamente, o material resultante é predominantemente amorfo e potencialmente reativo, com grãos do tamanho de areia, que são finamente moídos para serem utilizados em concreto (Isaia, 2005, Mehta e Monteiro, 1994). Apresenta propriedades cimentícias e a influência nas propriedades mecânicas depende da finura da escória. A finura também influencia na demanda por água, podendo haver diminuição em seu consumo (Mehta e Monteiro, 1994, Sirivivatnanon, 2006).

A cinza volante é um subproduto da queima de carvão pulverizado em usinas termoelétricas, composta por alumino-silicatos finamente divididos que apresentam propriedades pozolânicas. Suas partículas têm a forma esférica e podem ter baixo ou alto teor de cálcio. No Brasil usa-se mais frequentemente a de baixo teor de cálcio, denominada Classe C pela ABNT, a qual apresenta características cimentícias (Isaia, 2005; Thomas et al., 2003; American Coal Ash Association, 2003).

As adições minerais e os aditivos químicos estão sendo cada vez mais utilizados em concretos, na busca de materiais com trabalhabilidade adequada, mais resistentes mecanicamente, mais duráveis e ecologicamente adequados. Este último aspecto pode ser contemplado ao se substituir parcialmente o cimento Portland pelas adições minerais.

## **2.2. Propriedades do concreto**

As propriedades do concreto podem ser agrupadas em propriedades do concreto fresco e propriedades do concreto endurecido. Neste capítulo serão abordadas propriedades gerais do concreto, sendo as propriedades relativas à durabilidade abordadas no Capítulo 4.

### **2.2.1. Propriedades do concreto fresco**

#### **2.2.1.1. Trabalhabilidade**

A propriedade mais importante do concreto no estado fresco é a trabalhabilidade. Esta é uma propriedade subjetiva, pois pode se dizer que um concreto é trabalhável quando ele pode ser misturado, transportado, lançado e adensado com facilidade e sem sofrer segregação. Assim, cada caso pode requerer

concretos com trabalhabilidade diferente, em função dos materiais e dos equipamentos disponíveis. A propriedade física relacionada à trabalhabilidade e que pode ser medida é a consistência do concreto.

A consistência pode ser medida por ensaios de abatimento, como o de abatimento do tronco de cone NBR NM 67 (ABNT, 1998), o espalhamento na mesa de Graff NBR NM 68 (ABNT, 1998), ou ainda por ensaios de penetração, escorregamento, adensamento ou remoldagem.

De acordo com Neville (1997) e Isaia (2005), o principal fator que influencia a trabalhabilidade é o teor de água na mistura, em seguida a granulometria, forma e textura dos agregados, o consumo de cimento e a utilização de aditivos e adições minerais que alteram a granulometria dos materiais finos do concreto.

Com a evolução dos concretos também houve a necessidade de desenvolver métodos para avaliação da trabalhabilidade, por exemplo, de concreto auto-adensável, como os testes no funil em V, fluxo no cone de Abrams e fluxo na caixa em L (Isaia, 2005).

### **2.2.1.2. Tempos de início e fim de pega**

Mesmo utilizando o mesmo cimento, o tempo de pega do concreto pode ser diferente do ensaio feito com a pasta. O tempo de início de pega é definido como o tempo a partir do qual não se pode manusear o concreto e é determinado utilizando concreto peneirado na peneira de abertura 4,8 mm. O início da pega é dado quando a resistência a penetração da agulha de Proctor for igual a 1,5 MPa e o final quando atinge 27,6 MPa. Este tempo varia com o tipo de cimento, fator água/cimento, temperatura e aditivos utilizados (Isaia, 2005; Mehta e Monteiro, 1994).

### **2.2.1.3. Segregação**

A segregação pode ser definida como a separação dos componentes da mistura, de forma a alterar a sua homogeneidade. De acordo com Mehta e Monteiro (1994), há duas formas de segregação, uma ligada a concretos secos, que é a separação dos agregados da argamassa e a outra, chamada exsudação, ocorre em concretos mais fluidos, havendo uma ascensão de água após o lançamento do concreto.



A segregação ocorre devido a diferenças nas massas específicas e nos tamanhos das partículas dos constituintes do concreto.

Alguns cuidados são essenciais para evitar a segregação do concreto, utilizando dosagem, transporte, lançamento e adensamento adequados. No caso de dosagem, podem ser citados concretos com pouca coesão, nos quais os agregados têm facilidade de se deslocar em relação à pasta. A adição de finos, seja na forma de cimento ou de adições, pode tornar o concreto mais coeso e menos propenso à segregação (Isaia, 2005). Deve-se evitar transporte por grandes distâncias no canteiro de obras, excesso de adensamento e lançamento de grandes alturas, ou ainda lançar o concreto em um local e arrastá-lo para outro.

A exsudação ocorre pela subida da água, por esta ser o componente mais leve da mistura, resultando da inabilidade dos outros componentes em reterem-na em estado disperso (Mehta e Monteiro, 1994). Esta água pode carrear partículas de cimento dissolvidas, formando na superfície uma nata de cimento com alto fator água/cimento e que ao secar pode formar material pulverulento. São causas da exsudação: consistência inadequada, agregado graúdo em excesso e em forma lamelar, falta de finos, lançamento e adensamento inadequados (Isaia, 2005).

Da mesma forma como deve ser feito para evitar a segregação, pode-se evitar a exsudação, ou pelo menos diminuí-la, utilizando maior teor de cimento ou cimentos mais finos, uso de adições, ar incorporado, aditivos superplastificantes e, principalmente, tomando cuidado com o excesso de adensamento e com o lançamento de grandes alturas (Isaia, 2005).

### **2.2.2. Propriedades do concreto endurecido**

Após o processo de endurecimento, espera-se que o concreto apresente resistência mecânica e durabilidade compatíveis com o especificado no projeto estrutural. De acordo com Mehta e Monteiro (1994) e Neville (1997), a resistência é a propriedade mais valorizada pelos engenheiros projetistas e de controle de qualidade, pois está diretamente relacionada com a estrutura da pasta de cimento hidratada. A durabilidade das estruturas foi, durante muito tempo, relegada a um segundo plano, mas com o aumento de obras que necessitaram reparos, o meio técnico começou a despertar para mais esta necessidade em uma estrutura de concreto armado.

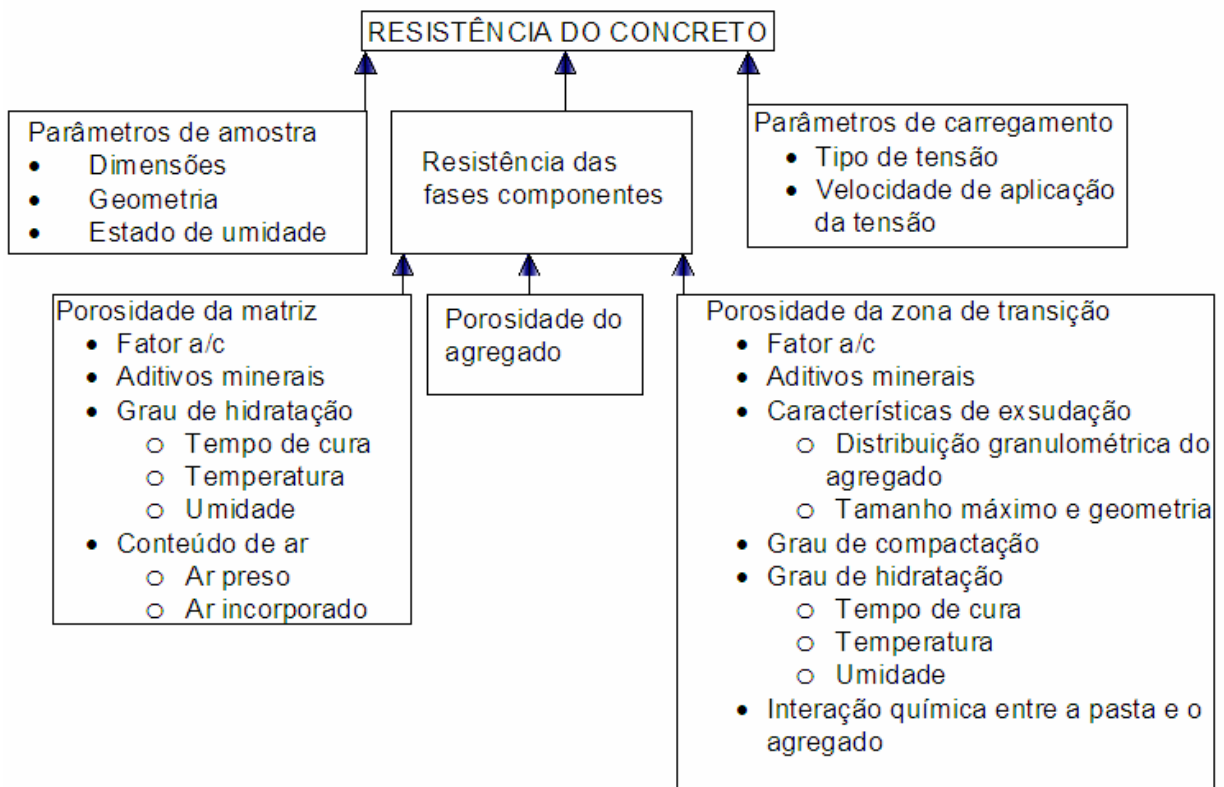
### 2.2.2.1. Resistência mecânica

Segundo Neville (1997), na prática de engenharia é considerado que a resistência de um concreto a uma certa idade e curado em água, a uma temperatura estabelecida, depende de apenas dois fatores: a relação água/cimento e o adensamento.

Nos sólidos existe uma relação fundamental e inversa entre resistência e porosidade. Embora em pastas e argamassas a porosidade possa ser relacionada à resistência, nos concretos a presença da zona de transição, que apresenta microfissuras, torna o comportamento deste material muito complexo para ser aplicada uma relação porosidade-resistência (Mehta e Monteiro, 1994).

A resistência à compressão é a propriedade utilizada no projeto da maioria das peças estruturais, pois é muitas vezes maior que as outras resistências (Mehta e Monteiro, 1994).

Os fatores que afetam a resistência mecânica são diversos, incluindo as características e proporções dos materiais, condições de cura e de ensaio. Na Figura 2.4 pode-se ver um resumo destes fatores.



**Figura 2.4.** Fatores que afetam a resistência do concreto (Mehta e Monteiro, 1994).

Segundo Isaia (2005), a resistência pode ser definida como a tensão última aplicada ao elemento que provoca a desagregação do material que o compõe. A ruptura ocorre na matriz para os concretos comuns e nos agregados graúdos para os concretos de alta resistência. Na Figura 2.5, à esquerda, pode ser observada uma seção após a ruptura onde podem ser vistos alguns agregados graúdos rompidos e pontos onde a zona de transição rompeu. A ruptura do corpo-de-prova de concreto comprimido ocorre por colapso interno das ligações, podendo, às vezes, nem ocorrer a ruptura externa. A resistência a tração é definida pela ruptura das ligações entre os materiais que compõem o concreto, principalmente da matriz de cimento (Isaia, 2005).



**Figura 2.5.** Detalhes de peças de concreto rompidas à compressão, à esquerda e à tração, à direita.

A norma brasileira classifica os concretos segundo a resistência à compressão em dois grandes grupos, conforme pode ser visto na Tabela 2.3. A classe C, seguida de um número, significa que o concreto deve apresentar resistência à compressão mínima designada por este número, aos 28 dias de idade.

A NBR 6118 (ABNT, 2003) indica o uso de concreto de classe C20 ou superior em estruturas de concreto armado e classe C25 ou superior para concreto protendido. A classe C15 somente pode ser utilizada em estruturas de fundações ou estruturas provisórias.

Para os concretos do Grupo I, são utilizados critérios de projeto da NBR 6118, mas para os do Grupo II devem ser adotados critérios diferentes.

**Tabela 2.3.** Classificação segundo a resistência à compressão (ABNT, 1992).

<b>Grupo</b>	<b>Classificação</b>	<b>Resistência característica à compressão (MPa)</b>
<b>GRUPO I</b>	C10	10
	C15	15
	C20	20
	C25	25
	C30	30
	C35	35
	C40	40
	C45	45
	C50	50
<b>GRUPO II</b>	C55	55
	C60	60
	C70	70
	C80	80

A resistência à tração do concreto é bem menor que à compressão, cerca de uma ordem de grandeza. Esta diferença é explicada pela hipótese de Griffith, a qual sugere que a presença de falhas conduz a tensões muito grandes em pequenos volumes do material (Neville, 1997).

#### **2.2.2.2. Módulo de elasticidade**

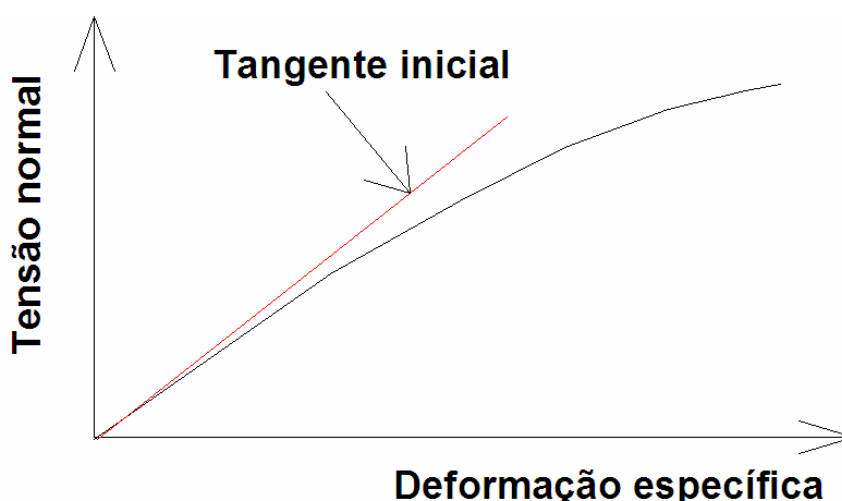
Pode-se conhecer a rigidez de um material através de suas características elásticas. A estimativa do módulo de deformação do concreto, apesar deste não apresentar um comportamento linear, é necessária para determinação das tensões induzidas por deformações causadas por fatores ambientais, para calcular as tensões de projeto em estruturas simples e para calcular momentos e deformações em estruturas mais elaboradas. A causa da não linearidade está na presença da zona de transição, que apresenta microfissuras mesmo antes da aplicação de uma carga externa e, a partir de 30% da carga última, essas começam a aumentar em comprimento, largura e número (Mehta e Monteiro, 1994).

Levy (2001) conclui que, uma vez conhecido o módulo de elasticidade, o engenheiro poderá calcular as flechas máximas das peças estruturais sem que haja fissuração do concreto, sendo fundamental para o cálculo estrutural.

Podem ser obtidos diferentes diagramas de tensão-deformação para um concreto em determinada idade, de acordo com o tipo de corpo de prova e com o método de ensaio utilizado (Isaia, 2005).

O módulo de deformação pode ser estático, compreendendo os módulos tangente, secante e corda, obtidos na compressão ou na tração, e os módulos: dinâmico de deformação e de deformação à flexão (Mehta e Monteiro, 1994).

O módulo de elasticidade determinado segundo a NBR 8522 (ABNT, 2003), utiliza os procedimentos de cálculo do módulo tangente inicial (Figura 2.6). Antes do ensaio para determinação do módulo, é feita a determinação da resistência à compressão, pois somente é utilizado o carregamento até 30% desta resistência.



**Figura 2.6.** Definição do módulo de elasticidade (Isaia, 2005).

Levy (2001) cita a importância do conhecimento do módulo de elasticidade em estudos de durabilidade, pois 11% de patologias em obras de concreto armado no país podem ser atribuídas a fissuras e deformações excessivas.

De Shuter e Luo (2004) verificaram pouca variação do módulo de elasticidade com uso de inibidores a base de nitrito de cálcio, aminoésteres e aminoálcool em conjunto com cimento Portland. Já com a adição de escória de alto forno, o inibidor a base de aminoálcool apresentou uma leve redução aos 28 dias de idade.

### 2.2.2.3. Absorção de água

Através da absorção de água pode ser medido o volume dos poros do concreto, não havendo uma relação entre estes e a facilidade de penetração de fluidos no concreto. Apesar das críticas ao método, considera-se que um concreto de boa qualidade apresenta absorção inferior a 10% (Neville, 1997).

Levy (2001) cita uma proposta de classificação feita por Helene, relacionando a porosidade ou o índice de vazios e a absorção de água com a qualidade do concreto, apresentada na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Classificação dos concretos segundo a porosidade e a absorção de água (Helene em Levy, 2004).

Classificação do concreto	Porosidade	Absorção de água
Durável	< 10%	< 4,2 %
Normal	10 a 15%	4,2 a 6,3 %
Deficiente	> 15%	> 6,3 %

A determinação é feita através da secagem dos corpos de prova até massa constante e em seguida, submergindo-os e determinando o aumento de massa sofrido, considerado como uma medida do volume de vazios em relação à massa seca. Também são determinadas as massas do material submerso e saturado, podendo ser calculadas as massas específicas do concreto endurecido.

## 2.3. Corrosão das armaduras de aço no concreto armado

### 2.3.1. Generalidades

O aço encontra-se protegido no interior do concreto, seja fisicamente pela presença da camada de cobrimento, como também quimicamente através da reação do hidróxido de cálcio com a camada superficial de óxido presente ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nas barras das armaduras, chamada capa passivadora (Ramachandran e Beaudoin, 2001). Esta fina camada, com cerca de 4 nm (Wolyneq, 2003) até 10 nm (Hartt et al., 2004), protege o aço da corrosão enquanto o concreto preservar sua qualidade, mantendo um pH superior a nove, não apresentando fissuras ou mudanças em suas características físicas ou mecânicas.

Montemor, Simões e Ferreira (2003) citam diversas pesquisas sobre a natureza desta camada passivadora, atribuindo-a a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e/ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou à presença de  $\gamma\text{-FeOOH}$ ; outros pesquisadores citados pelos mesmos sugerem que a proteção é devida à presença de uma camada, rica em  $\text{Ca(OH)}_2$ , aderida à superfície da barra de aço. Concluem com uma pesquisa própria, na qual identificam diferentes regiões, sendo a mais externa rica em  $\text{Ca(OH)}_2$  e a mais interna rica em óxidos e hidróxidos de ferro, iniciando mais rica em  $\text{FeOOH}$  e à medida que se aproxima da barra, aumentando a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^0$ . Citam ainda que a presença de cloretos resulta em camadas mais finas, com maior concentração de  $\text{FeOOH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

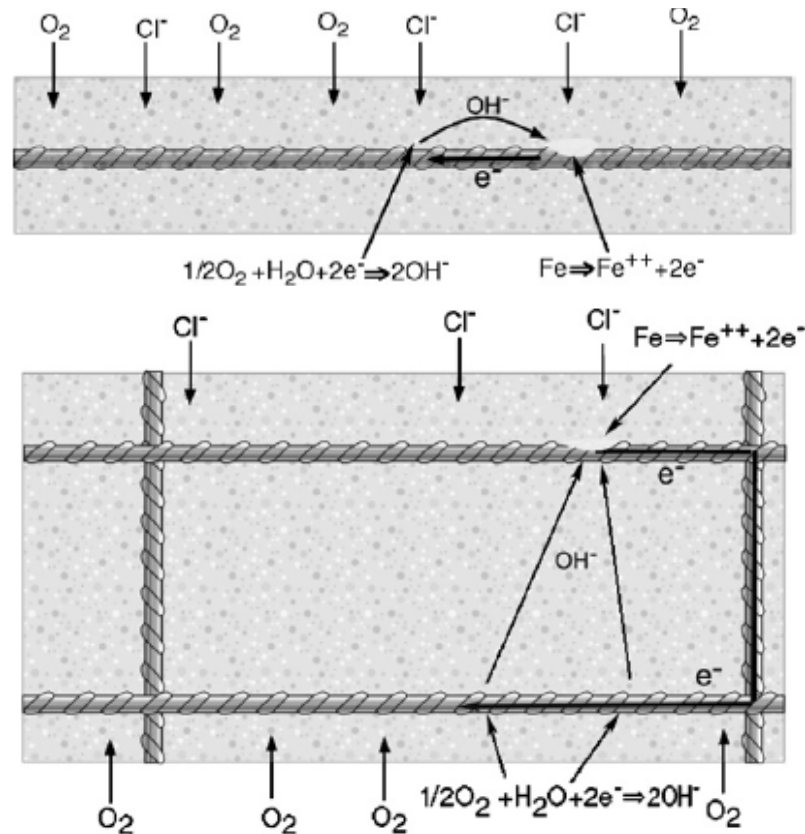
A corrosão das armaduras é considerada a principal forma de deterioração das estruturas de concreto armado (Yeau e Kim, 2005; Montemor, Simões e Ferreira, 2003; Helene, 1986). Esta corrosão pode se instalar quando existem algumas condições, como a penetração de íons cloreto e/ou a carbonatação do concreto. O início deste processo tanto pode ocorrer pela presença de uma quantidade suficiente de íons cloreto que penetram através dos poros do concreto e causam a ruptura da camada passivadora, como também por consequência do processo de carbonatação do concreto, o qual diminui o pH do concreto, tornando-o mais susceptível à instalação do processo de corrosão da armadura (Böhni, 2005).

A penetração de íons cloreto é considerada por diversos autores como a principal causa de corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado (Buenfeld et al., 1998; Andrade e Whiting, 1996; Mangat e Molloy, 1994). Uma particularidade da ação destes íons, que os distingue de outros mecanismos de deterioração do concreto armado, é que eles causam a corrosão das armaduras e somente como consequência desta corrosão, acontecem os danos no concreto (Neville, 1995).

### 2.3.2. Reações

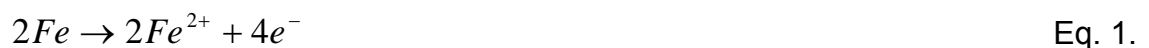
A corrosão das armaduras tem natureza eletroquímica, isto é, existe a transferência de cargas através de um eletrólito, em função de uma diferença de potencial. Forma-se uma pilha ou célula de corrosão, em que parte da armadura funciona como ânodo e parte como cátodo e a solução aquosa, presente nos poros do concreto, funciona como eletrólito.

Podem ser identificadas microcélulas de corrosão, quando as reações de dissolução do ferro e a reação catódica correspondente ocorrem em partes adjacentes da mesma barra metálica, sendo que este processo é dominante na prática. A macrocélula ocorre quando a barra em estado de corrosão está ligada a outra passivada ou com menor taxa de corrosão, como por exemplo, em aços com diferentes composições ou em ambientes diferentes, como uma região contaminada por cloretos e outra livre. A Figura 2.7 exemplifica essas duas células de corrosão.



**Figura 2.7.** Microcélula (acima) e macrocélula (abaixo) de corrosão em uma estrutura de concreto (Hansson, Poursaee e Laurent, 2006).

A zona anódica é a parte da armadura que perde massa através da dissolução do ferro (Equação 1).



Os íons ferrosos migram pelo eletrólito em direção à zona catódica.

Na região catódica ocorre a redução do oxigênio, formando os íons hidroxila (Equação 2).





Em uma região intermediária ocorre o encontro entre estes íons e a reação resultante mostrada na Equação 3.



Este produto é o hidróxido ferroso, podendo ser formado em regiões bem próximas do cátodo, pois o íon ferro possui maior mobilidade iônica que o íon hidroxila. O hidróxido ferroso pode sofrer outras transformações, gerando diversos produtos de corrosão, conforme se tenha meios mais aerados, ou com maior teor de íons cloreto, ou variando a temperatura do meio (Cascudo, 1997).

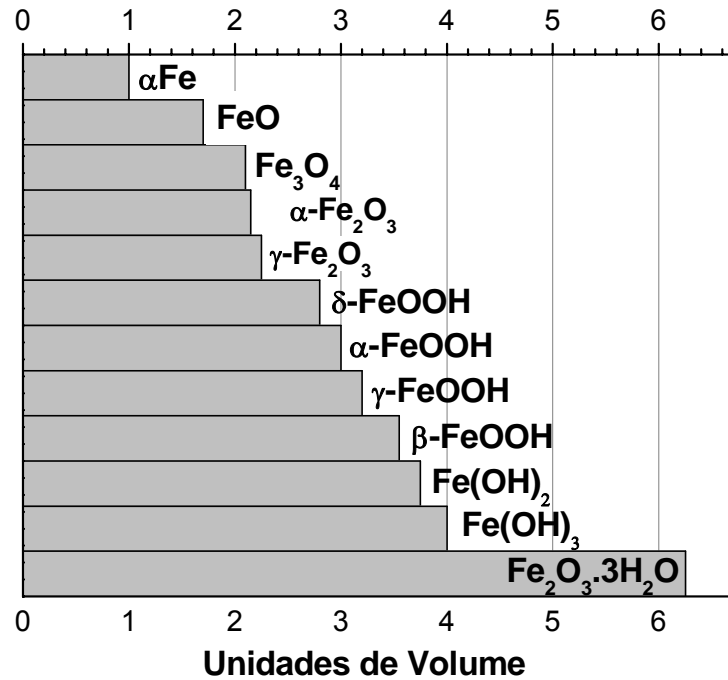
Pode ocorrer a formação de um produto insolúvel em água, de cor avermelhada, de acordo com a reação da Equação 4.



Outros produtos podem ser formados: ferrugem negra,  $Fe_3O_4$ , ferrugem verde,  $FeCl_2$  e ainda óxidos férricos e ferrosos, hidróxidos, cloretos e hidratos (Žemajtis, 1998).

Os produtos da corrosão são perigosos, pois o seu volume é muito maior que os do ferro metálico. A ferrugem negra possui um volume duas vezes maior e a vermelha quatro vezes. Este aumento de volume causa tensões tão elevadas no concreto de cobrimento, que leva à fissuração e, posteriormente, à ruptura desta camada, expondo a armadura corroída (Montemor, Simões e Ferreira, 2003; Žemajtis, 1998).

A Figura 2.8 ilustra os volumes relativos dos produtos formados na corrosão do ferro.

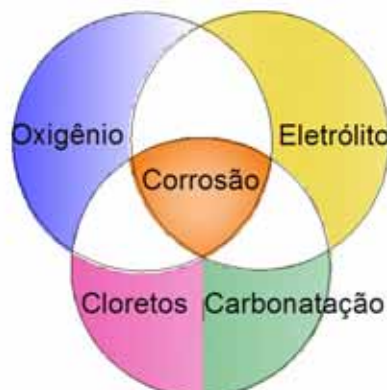


**Figura 2.8.** Volumes relativos dos produtos de corrosão (Nielsen citado por Hansson, Poursaeed e Jaffer, 2007).

### 2.3.3. Condições para ocorrer corrosão

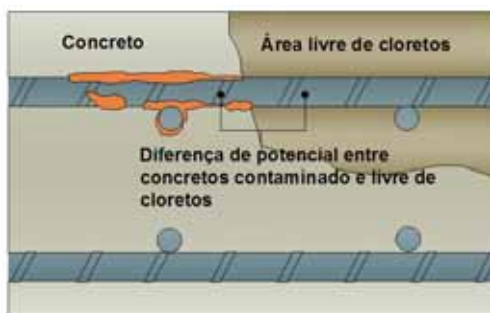
Para que a corrosão possa ocorrer é necessário que (Böhni, 2005):

- haja uma diferença de potencial suficiente entre dois pontos da armadura, possibilitando o fluxo de elétrons;
- o concreto esteja úmido garantindo a existência de um eletrólito;
- o oxigênio esteja presente possibilitando a reação catódica;
- ocorra o rompimento da camada passivadora da armadura, podendo ser pela ação de íons cloreto ou pela carbonatação do concreto.



**Figura 2.9.** Condições para ocorrência de corrosão (Böhni, 2005).

A diferença de potencial pode ser ocasionada por diversos fatores, tais como: aeração diferencial, tensões na armadura, penetração de agentes agressivos como os íons cloreto, a umidade, a carbonatação e as diferenças na composição do aço das armaduras (Neville, 1995). A figura 2.10 ilustra a diferença de potencial criada pela contaminação por cloretos.



**Figura 2.10.** Célula de corrosão provocada por contaminação por cloretos (adaptada de VECTOR, 2007).

Esta é uma situação que pode ocorrer na prática, por deficiência de adensamento ou de cura, resultando em vazios e/ou fissuras que propiciam a penetração dos íons cloreto em uma região, enquanto outra adjacente, com concreto intacto, não está contaminada.

### 2.3.4. Cloretos no concreto

#### 2.3.4.1. Teor de íons cloreto para iniciação da corrosão

Os íons cloreto podem estar presentes nos materiais constituintes do concreto ou podem penetrar no material após a sua colocação em uso (Böhni, 2005; Ramachandran e Beaudoin, 2001).

Esses íons, quando presentes na confecção do concreto, tendem a aumentar o tamanho dos poros, devido à aceleração da pega do cimento. Por outro lado, é possível que íons cloreto que penetrem no concreto do ambiente possam diminuir a porosidade por precipitação de cloroaluminato,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (sal de Friedel) ou  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , mas ainda não está bem confirmado. Íons cloreto tendem a ser higroscópicos, aumentando a absorção de água (Casculo, 1997; Saaoudi, Assouli e Srhiri, 2003; Böhni, 2005).

Os íons cloreto agressivos podem ser encontrados na natureza, dissolvidos em água. Quando sólidos, podem depositar-se na superfície do concreto. Em solução aquosa, por intermédio de chuvas ou da umidade e através da rede de poros, os agentes agressivos, tanto para o concreto quanto para a armadura, entre eles os íons cloreto, atingem as regiões mais internas do concreto armado. Os cloretos podem permanecer livres na solução dos poros ou podem estar quimicamente combinados e fisicamente adsorvidos na superfície dos poros (Ramachandran e Beaudoin, 2001). Somente os íons livres podem provocar corrosão, no entanto o teor de cloretos do concreto, usualmente, refere-se ao teor total.

Considerando que cada concreto apresenta um comportamento diferente em relação à fixação dos cloretos e a grande variabilidade de valores do teor limite de cloretos para iniciar o processo de corrosão encontrada na literatura, não se pode utilizar um valor único para prever que abaixo desse valor o concreto se encontra livre da corrosão. Este teor depende do tipo de cimento e uso de adições, do tempo de cura, da umidade do concreto, da profundidade de carbonatação e da penetração de oxigênio (Böhni, 2005; Montemor, Simões e Ferreira, 2003).

Page e Vennesland (1983) consideram com baixo risco de corrosão um concreto com teor até 0,4% e com alto risco, acima de 1% em relação à massa de cimento. Este valor de 0,4% também é citado na BS 8110 em Neville (1995). Alonso et al. (2000) e Böhni (2005) citam valores limites obtidos de diversos autores, variando em até uma ordem de magnitude: de 0,15 a 2,5% da massa de cimento, enfatizando que foram utilizados diferentes metodologias e critérios para considerar o início da corrosão.

Orlova et al. (1999) citam o valor de 0,25% em relação à massa de cimento para concretos comuns em clima temperado, já Ramachandran e Beaudoin, (2001) se referem a 0,2% em relação à massa de cimento. A Norma Brasileira, NBR 6118 (ABNT, 1978), limitava o teor máximo de íons cloreto em 500 mg/L em relação à água de amassamento do concreto. Na versão atual da NBR 6118 (ABNT, 2003) não há citação de valor, apenas a proibição do uso de aceleradores de pega contendo íons cloreto. A condição de teor máximo de íons cloreto visando à proteção das armaduras do concreto está contida na NBR 12655 (ABNT, 2006), sendo expressa em porcentagem sobre a massa de cimento (Tabela 2.5).

**Tabela 2.5.** Teor máximo de íons cloreto no concreto (ABNT, 2006).

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

A obediência a estes valores máximos não pode, por si só, garantir que não ocorra corrosão nas armaduras, mas deve ser utilizado como orientação para se evitar e/ou limitar a presença destes agentes agressivos no interior da peça estrutural. Caso não possam ser seguidos estes valores limites, outras medidas de proteção devem ser adotadas. Alguns autores sugerem utilizar a relação entre íons cloreto e hidroxila e não somente o teor de cloretos, sendo quase unanimidade o valor de 0,6 para esta relação (Hunkeler em Böhni, 2005; Ramachandran e Beaudoin, 2001; Hausman e Gouda em Alonso et al., 2000; Glass e Buenfeld, 1995; Hausman em Sagoe-Crentzil, Yilmaz e Glasser, 1991/92).

#### **2.3.4.2. Transporte de gases, água e íons no concreto**

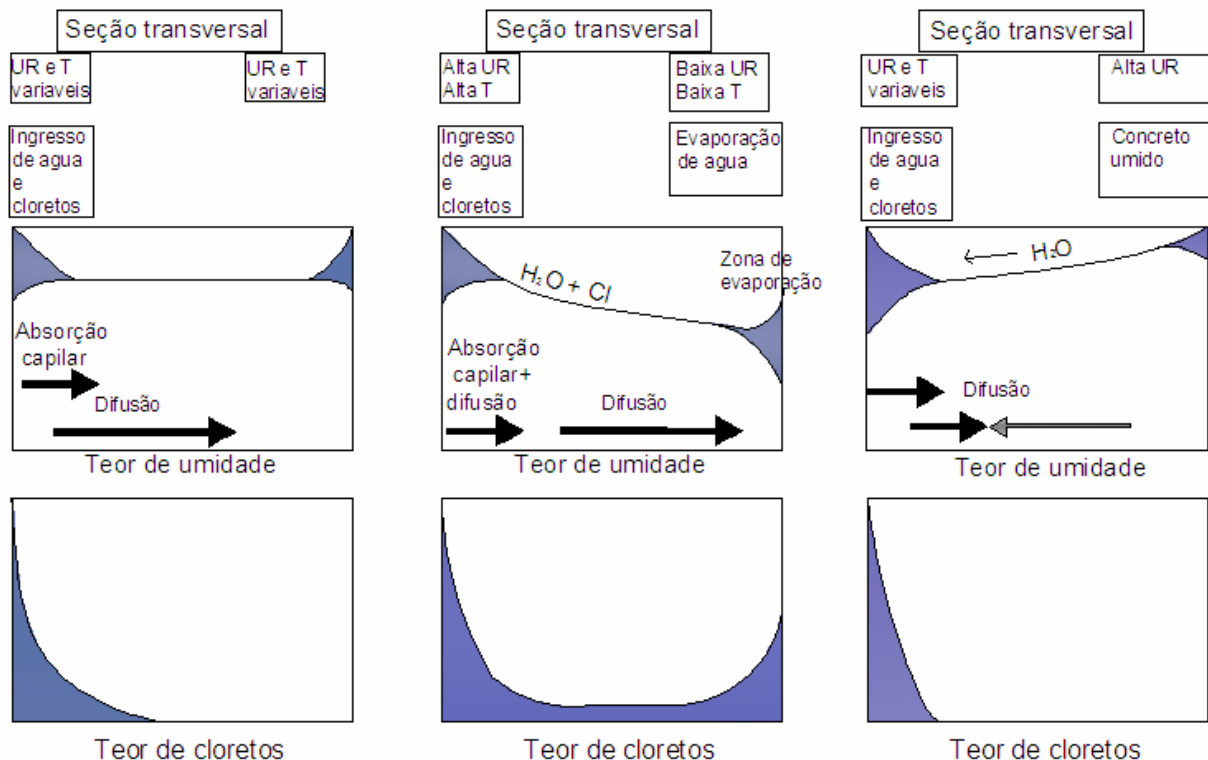
O transporte de gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), água e íons (cloreto, hidroxila) no concreto somente é possível em fissuras, em vazios dos agregados e no sistema de poros. Esse transporte ocorre devido à capilaridade, gradientes de pressão (água, gases) ou de concentração (íons), diferença absoluta de pressão (água, gases) e migração (Böhni, 2005). Na maioria das condições práticas, os cloretos são transportados no concreto por absorção capilar e difusão. A absorção capilar ocorre na superfície do material, através da absorção de água que arrasta consigo íons dissolvidos, como o cloreto. No interior do material predomina a difusão, dependendo do teor de umidade dos poros (Stanish, Hooton e Thomas, 2004; Andrade, 1993). A penetração de cloretos por permeação sob pressão hidrostática pode ocorrer pela ação constante de marés ou pela presença de um volume de água retido, como em barragens, píers

e pontes em ambientes marinhos (Chin, Muszinski e Hicks (2003) citados por Vivas, Boyd e Hamilton III (2007)).

Dependendo das condições do ambiente e do concreto, podem ocorrer diversas situações, conforme ilustrado na Figura 2.11.

Estas situações podem ser exemplificadas em um tabuleiro de uma ponte, recebendo umidade na face inferior e insolação na superior, ou na estrutura de um edifício com o exterior úmido e o interior seco, ou ainda em estruturas na região de marés. Os gradientes de concentração de umidade e íons cloreto são os vetores que irão definir o sentido de movimentação destes elementos.

O concreto apresenta facilidade para absorver água, mas não para devolvê-la ao ambiente, logo com ciclos de molhagem e secagem sempre haverá um pequeno aumento na umidade do material. Os poros poderão estar parcial ou totalmente preenchidos pela umidade e íons dissolvidos, possibilitando a difusão de íons, como os cloretos.

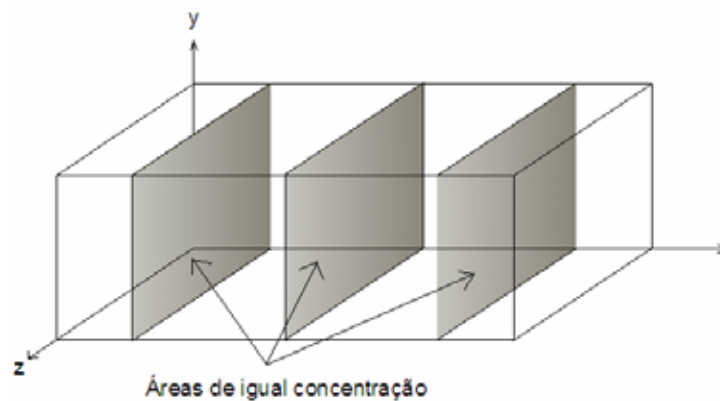


**Figura 2.11.** Transporte de água e cloretos no concreto sob diferentes condições (Hunkeler em Böhni, 2005).

Como no interior do concreto saturado há predominância da difusão, a caracterização do ingresso de cloretos no concreto tem sido feita nos últimos anos pela medida do coeficiente de difusão, tomando-o como o parâmetro determinante de todo o processo (Friedman et al., 2004; Li, Zheng e Shao, 2003; Andrade, 2002; Boddy et al., 1999; Tang, 1999; Shi, Stegemann e Caldwell, 1998; Andrade e Whiting, 1996). Apesar de serem utilizadas aproximações com o processo de difusão em soluções, o concreto apresenta peculiaridades na movimentação de íons em seu interior, as quais serão expostas mais adiante.

### 2.3.4.3. Coeficiente de Difusão

O processo de difusão ocorre quando existe um gradiente de concentração. Considerando uma solução eletrolítica, em um elemento de volume, com concentração constante nas direções  $y$  e  $z$ , mas variando na direção  $x$ , tem-se um fluxo de matéria que se difunde paralelamente a este eixo e é proporcional à derivada primeira da concentração  $C$  (Figura 2.12).



**Figura 2.12.** Esquema representando um segmento de uma solução com três áreas de concentração destacadas (Bockris, 1973).

A proporcionalidade entre o fluxo de matéria  $J$  e o gradiente de concentração é dada pela Primeira Lei de Fick (Equação 4)

$$J(x) = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Eq. 4.}$$

Essa proporcionalidade  $D$  é o coeficiente de difusão. O sinal negativo significa um deslocamento do ponto de maior concentração para o de menor concentração (Atkins e Paula, 2002; Bockris, 1973; Crank, 1975). A Equação 4 é utilizada na prática quando existe um estado estacionário, isto é, não há mudança na concentração com o tempo.

No caso de haver variação na concentração, usa-se a segunda lei de Fick (Equação 5).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 5.}$$

Esta equação mostra que a velocidade de variação da concentração é proporcional à segunda derivada da concentração em relação a uma coordenada de distância (Atkins e Paula, 2002; Crank, 1975).

A solução da equação utiliza as condições de contorno  $C_{(x=0, t>0)}=C_0$  (a concentração na superfície é constante), a condição inicial  $C_{(x>0, t=0)}=0$  (a concentração inicial no concreto é nula) e a uma distância infinita  $C_{(x=\infty, t>0)}=0$  (distante da superfície, a concentração sempre será zero). A solução é dada na Equação 6 (Crank, 1975; Hooton, Thomas e Stanish, 2001; Ramachandran e Beaudoin, 2001; Böhni, 2005).

$$\frac{C(x,t)}{C_o} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{Eq. 6.}$$

Onde:

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

$C_o$ : concentração de cloretos na superfície;

$D$ : coeficiente de difusão de cloretos no concreto;

$x$ : distância em relação à superfície;

$t$ : tempo de exposição; e

$\text{erf}$ : função erro definida na Equação 7.

$$\text{erf}(z) = 2/\sqrt{\pi} \cdot \int_0^z \exp(-u^2) du \quad \text{Eq. 7.}$$

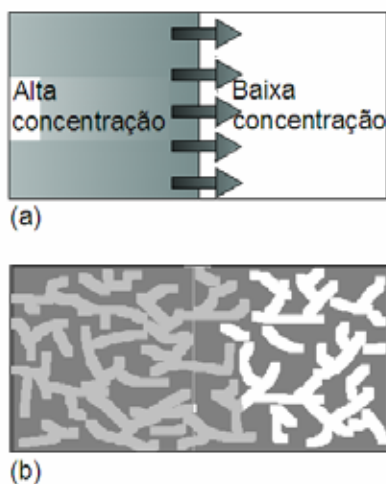


Na equação 6 utiliza-se um coeficiente de difusão aparente, pois são usados os valores de teor de cloreto total, enquanto as equações de Fick são relativas somente à difusão efetiva dos íons livres na solução (Evans, 1997).

Essas equações, válidas para soluções, no concreto sofrem influência de uma série de fatores (Khitab, 2005; Andrade, 2002). Primeiro, os íons não estão se difundindo em uma solução homogênea, pois o concreto tem componentes líquidos e sólidos, e a difusão ocorre de forma predominante através dos poros do material, parcial ou totalmente preenchidos com água e íons dissolvidos. Segundo, a estrutura do concreto está sempre em evolução, havendo mudanças na estrutura dos poros com o tempo, e o coeficiente de difusão depende das condições ambientais a que o concreto está sujeito. A seguir são explicadas algumas influências do material sobre esse coeficiente.

#### 2.3.4.4. Fatores que afetam a penetração dos íons cloreto

A estrutura de poros do concreto é um dos fatores que afetam a difusão de íons no interior do concreto. Stanish, Hooton e Thomas (2004) explicam que “em solução as partículas estão livres para se movimentar em todas as direções, podendo migrar da esquerda para a direita. Em um meio poroso, como o concreto, o movimento é restrito e mais complicado. Portanto, os íons obedecem as Leis de Fick em **a**, mas não em **b** (Figura 2.13)”.

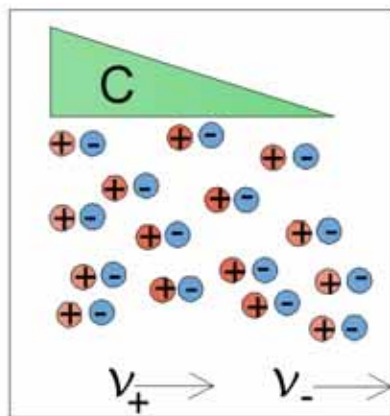


**Figura 2.13.** Efeito da estrutura de poros na difusão de íons no concreto (Stanish, Hooton e Thomas, 2004).

Este efeito é denominado por alguns autores de tortuosidade, representando o intrincado percurso que os íons percorrem em um material poroso como o concreto (Samson, Marshand e Snyder, 2003; Buenfeld et al., 1998), sendo influenciado pelo fator água cimento, pelo uso de adições minerais que podem refinar os poros, pela ação pozolânica e/ou de preenchimento e pela idade do concreto, através da contínua hidratação da pasta (Sengul, Tasdemir e Tasdemir, 2005; Suryavanshi, Swamy e Cardew, 2002; Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

A taxa de penetração dos cloretos também é afetada pela capacidade do concreto em fixar os íons cloreto que podem estar livres na água dos poros ou fixados. A fixação dos cloretos quimicamente, reagindo com o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e fisicamente, adsorvendo na superfície dos poros, faz com que seja diminuída a taxa de penetração destes íons. Este efeito é função do fator água/cimento, do tempo e do tipo de cimento e adições minerais utilizados (Böhni, 2005; Buenfeld et al., 1998).

A concentração de íons na solução dos poros também influencia a difusão dos cloretos, pelo efeito de fricção. Para manter a neutralidade elétrica o movimento dos ânions deve ser acompanhado pelo dos cátions, ou seja, a movimentação é feita em pares, conforme ilustrado na Figura 2.14.



**Figura 2.14.** Movimentação dos íons em pares (Tang e Nilsson, 2002).

Além disso, há cátions com menor mobilidade dissolvidos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) e estes tendem a formar um campo elétrico contrário ao movimento dos cloretos, diminuindo a sua mobilidade (Samson, Marshand e Snyder, 2003; Tang e Nilsson, 2002; Tang, 1999; Buenfeld et al., 1998). Segundo Andrade (1993), os cátions  $Na^+$  e  $K^+$ , com pequeno raio iônico difundem ou migram solvatados, tornando o seu movimento mais difícil.

A Tabela 2.6 ilustra as mobilidades de íons presentes na água dos poros do concreto, em uma solução de diluição infinita.

**Tabela 2.6.** Mobilidade de íons em diluição infinita e à temperatura de 298 K (Bard e Faulckner, 1980).

Íon	Mobilidade ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ) $\times 10^{-4}$
$K^+$	7,619
$Na^+$	5,193
$1/2 Ca^{2+}$	6,166
$OH^-$	20,5
$1/2 SO_4^{2-}$	8,27
$Cl^-$	7,912

Variações de temperatura de acordo com a época do ano ou durante um dia tem seu impacto sobre a movimentação dos íons, havendo um aumento no valor do coeficiente de difusão com o aumento da temperatura (Nguyen, Lorente e Carcasses, 2006; Julio-Betancourt e Hooton, 2004).

A temperatura de cura do concreto também tem sua influência, pois concretos curados a temperaturas mais elevadas têm maior resistência à penetração dos íons cloreto nas primeiras idades. No entanto, em idades mais avançadas, o concreto curado a temperaturas normais terá tempo de se hidratar, enquanto o curado a altas temperaturas apresenta uma estrutura mais grosseira, devido à sua rápida hidratação inicial, além da possibilidade de apresentar microfissuras e, portanto, este último apresenta menor resistência à penetração de cloretos (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

De acordo com o método e as condições utilizadas, podem ser obtidos diferentes valores para o coeficiente de difusão de cloretos no concreto. Dessa forma, Andrade (2002) sugere a seguinte nomenclatura:

- $D_s$ : valor calculado a partir de um experimento em estado estacionário e com concentração de cloretos expressa em g/L ou mol/L de solução;
- $D_e$ : valor em condições estacionárias e com concentração de cloretos expressa em % do peso de cimento ou concreto;
- $D_{ns}$ : valor obtido a partir de condições não estacionárias utilizando a solução da segunda Lei de Fick para amostras de laboratório e concentração de cloretos expressa em % do peso de cimento ou concreto;

- $D_{ap}$ : valor obtido a partir de condições não estacionárias utilizando a solução da segunda Lei de Fick para amostras de estruturas existentes e concentração de cloretos expressa em % do peso de cimento ou concreto;
- $D_{rep}$ : valor a ser utilizado em modelos de previsão da vida útil de uma estrutura.

Os valores de D calculados em regime estacionário não consideram o efeito de fixação dos íons cloreto por adsorção ou reação química.

A determinação de um coeficiente de difusão de íons cloreto pode ser uma ferramenta útil para comparar o comportamento de diferentes misturas de concreto. No entanto, para se fazer a previsão da vida útil de uma estrutura deve ser considerada a evolução do concreto com o tempo, e conseqüentemente dos parâmetros de difusão, bem como a variação da concentração de cloretos na superfície do concreto (Andrade, 2002; Castellote, Andrade e Alonso, 2001; Andrade e Whiting, 1996).

## **CAPÍTULO 3. INIBIDORES DE CORROSÃO**

### **3.1. Técnicas para melhorar o desempenho do concreto frente à ação de íons cloreto**

Para evitar a ocorrência de corrosão, deve-se utilizar um concreto de boa qualidade e cobrimento adequado da armadura. No entanto, técnicas complementares podem ser utilizadas para melhorar o desempenho das estruturas em ambientes agressivos, como por exemplo, o ambiente costeiro, submetido à névoa salina, que transporta íons agressivos, bem como umidade. Böhni (2005) cita que o problema da corrosão provocada pela carbonatação pode ser evitado pela adoção de cobrimento adequado e concreto suficientemente denso, seguindo recomendações normalizadas, mas que não há consenso quanto à melhor técnica para se evitar a corrosão provocada por íons cloreto.

Em um projeto, além do custo de construção, também deve ser considerado o custo de manutenção e de reabilitação das estruturas. Para estruturas nas quais se deseja um custo ínfimo de manutenção dentro do seu período de vida útil, algumas medidas complementares podem ser adotadas para aumentar a durabilidade frente aos agentes agressivos. Diversas técnicas têm sido estudadas para retardar a instalação da corrosão, podendo ser divididas em técnicas que aumentam a resistência do concreto à penetração dos íons cloreto e aquelas que aumentam a resistência da armadura à corrosão.

Entre estas técnicas podem ser citados os inibidores de corrosão, as adições minerais, os aditivos químicos para reduzir o fator água cimento, a galvanização, a pintura epóxi e a proteção catódica das armaduras e até mesmo a utilização de aço inoxidável e a proteção superficial do concreto (Figura 3.1). O uso de inibidores de corrosão apresenta a vantagem de poderem ser adicionados à massa de concreto, proporcionando uma distribuição homogênea, devendo ser analisados os seus efeitos nas propriedades do concreto e sua eficiência ao longo do tempo. Quando são utilizados os inibidores migratórios, estes podem ser aplicados em estruturas com a corrosão instalada e mitigar este processo.



**Figura 3.1.** Barras pintadas com epóxi, à esquerda e edifício garagem nos EUA, utilizando inibidores de corrosão no concreto, à direita (CRSI, 2007; AXIM, 2007).

Há uma diversidade de substâncias que vem sendo utilizadas com o intuito de inibir o processo corrosivo nas armaduras de aço, sendo os mais conhecidos: nitrito de sódio, nitrito de cálcio, molibdato de sódio, benzoato de sódio, além de inibidores à base de aminoálcool e outras substâncias orgânicas.

## 3.2. Inibidores de corrosão

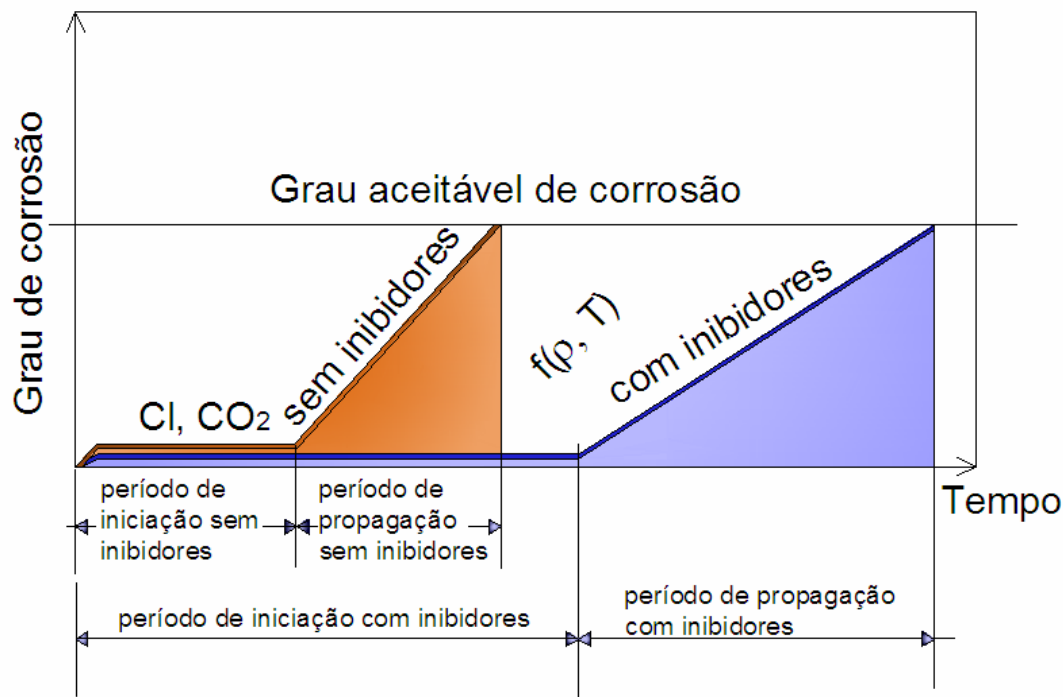
### 3.2.1. Conceitos

De acordo com Brett e Brett (1996), “inibidores de corrosão são espécies orgânicas ou inorgânicas adicionadas à solução em baixa concentração, que reduzem a velocidade da corrosão”. No caso do concreto deve-se considerar a influência dessas substâncias nas propriedades do concreto.

Considerando essa observação, pode-se citar como uma das definições mais aceitas, a de Hope e Ip (citado por Hansson, Mammoliti e Hope, 1998 e Batis, Sideris e Pantazopoulou, 2004): “um inibidor de corrosão ideal é aquele que, adicionado em quantidades adequadas ao concreto, pode prevenir a corrosão das armaduras e não tem efeitos adversos nas propriedades do concreto”. Os efeitos adversos sobre as propriedades do concreto podem fazer com que uma determinada substância se torne proibitiva para uso em estruturas.

A definição proposta pela ISO (International Organization for Standardization) é: “substância química que diminui a taxa de corrosão, quando presente em certa concentração no sistema corrosivo, sem mudar significativamente a concentração de qualquer outro agente corrosivo” (Brown, 1999).

A Figura 3.2 ilustra a ação de inibidores, prolongando o período de iniciação da corrosão e diminuindo a taxa de corrosão, conseqüentemente aumentando a vida útil da estrutura (Bolzoni et al., 2004).



**Figura 3.2.** Efeito do uso de inibidores na vida útil das estruturas, adaptado de Fidjestol e Tuuti(1995) e Bolzoni et al.(2004).

Não são consideradas inibidores de corrosão as substâncias que diminuem a taxa de corrosão atuando no mecanismo de transporte dos agentes agressivos, como, por exemplo, as adições minerais (Büchler em Böhni, 2005; Gaidis, 2004). Este conceito também foi adotado neste trabalho.

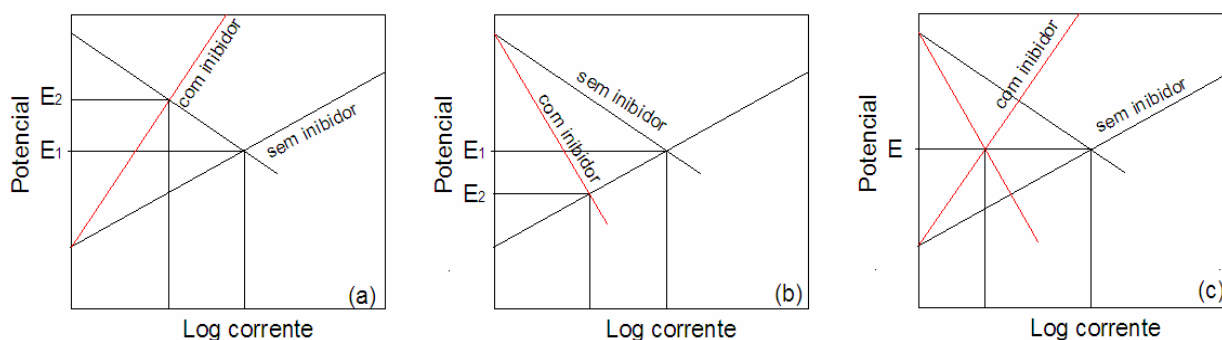
Deve ser observado que, nas definições acima, os inibidores têm a função de diminuir a taxa ou velocidade de corrosão ou prevenir a corrosão, e não evitar totalmente a sua ocorrência. Ao contrário do que poderia se pensar, os inibidores não são uma fórmula mágica que pode ser acrescentada ao concreto e com isso ser eliminada a possibilidade de ocorrerem danos à armadura, provocados pela corrosão. Eles são coadjuvantes a uma boa técnica de construção que compreende desde a fase de projeto, passando pela escolha de materiais, pela execução e mesmo na manutenção preventiva da estrutura de concreto armado. Sendo utilizados corretamente, esses inibidores vão poder retardar a necessidade de intervenção em construções.

### 3.2.2. Classificação

Autores diversos classificam os inibidores de diferentes maneiras, como por exemplo, de acordo com a sua funcionalidade química (Roberge, 2000) em inorgânicos, orgânicos aniônicos e orgânicos catiônicos. No entanto, a classificação apresentada a seguir é a mais popular.

#### 3.2.2.1. Mecanismo de ação

Dependendo da forma como os inibidores atuam sobre o processo de corrosão, eles podem ser classificados como passivantes (anódicos), catódicos e orgânicos (mistos). A seguir é ilustrado o efeito sobre o processo de corrosão, traduzido em gráficos de polarização (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Curvas de polarização e o efeito da adição de inibidores: (a) anódico, (b) catódico e (c) misto (Saaoudi, Assouli e Srhiri, 2003; Roberge, 2000).

#### 3.2.2.1.1. Inibidores passivadores (anódicos)

Estes inibidores provocam um grande deslocamento anódico do potencial de corrosão, fazendo com que a superfície do metal fique na faixa de passivação. Há dois tipos de inibidores anódicos: ânions oxidantes como cromato, nitrato e nitrito, que podem passivar o aço na ausência de oxigênio e os íons mono-oxidantes como fosfato, tungstato e molibdato que requerem oxigênio para passivar o aço. Na indústria em geral, esses são os inibidores mais efetivos e, conseqüentemente, mais utilizados (Roberge, 2000).

Funcionam pela sua capacidade de receber elétrons. Os ânions resultantes podem migrar para as regiões anódicas e causar passivação da superfície, através



da formação de uma camada iônica aderida (Vaysburd e Emmons, 2004; Saaoudi Assouli e Srhiri, 2003; Lima, 1996).

Sua principal desvantagem é a necessidade de utilizar quantidades adequadas do inibidor, pois abaixo de certas concentrações, podem levar ao aparecimento de corrosão por pites. Nas estruturas de concreto armado a dosagem do inibidor pode ser determinada, considerando o nível de íons cloreto a que o concreto vai estar exposto (Vaysburd e Emmons, 2004; Elsener, 2001).

Apesar dessa restrição, os inibidores à base de nitrito de cálcio e de sódio estão entre os mais utilizados e estudados. Entre alguns estudos podem ser citados: Mammoliti, Hanson e Hope (1999); Batis et al. (2004); Berke & Hicks (2004); Kondrotova et al. (2003); Montes, Bremner e Lister (2003) e no Brasil: Lima (1996); Lima (2000); Ribeiro e Figueiredo (2001) e Silva (2006), entre outros.

Outros inibidores anódicos são: molibdato de sódio e de potássio, benzoato de sódio, cromatos de sódio e de potássio, orto-fosfatos, silicatos, sulfóxidos (Chambers, Taylor e Lane, 2003; Lima, 1996).

### **3.2.2.1.2. Inibidores catódicos**

Estes inibidores tanto diminuem a reação catódica como precipitam na superfície catódica, aumentando a impedância da superfície e limitando a difusão de espécies redutíveis para esta região (Roberge, 2000). Deslocam o potencial de corrosão para regiões mais catódicas (Lima, 2000; Gentil, 2003). Seus íons metálicos podem reagir com as hidroxilas, formando compostos insolúveis que envolvem a área catódica, impedindo a difusão de oxigênio e a reação catódica. São considerados inibidores seguros, pois mesmo com dosagens pequenas, reduzem a taxa de corrosão.

São inibidores catódicos: sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel, cujos íons  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  formam hidróxidos insolúveis, aumentando o pH e diminuindo a dissolução do ferro (Gentil, 2003; Lima, 2000). Podem ser citados ainda: hidróxido de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de amônia (Lima, 2000),  $\beta$ -glicero fosfato (Chambers, Taylor e Lane, 2003) e os inibidores à base de aminoálcoois: etanolamina e dimetil-etanolamina (Gaidis, 2004).

### 3.2.2.1.3. Inibidores mistos

São substâncias que deslocam o potencial tanto para o lado catódico quanto para o lado anódico, atuando de maneira ativa através da formação de uma película sobre o metal (parte catódica) e de maneira passiva reduzindo a permeabilidade e, conseqüentemente, a penetração de íons cloreto.

Os inibidores à base de aminoálcool são classificados por Chambers, Taylor e Lane (2003) como inibidores mistos, formando um filme sobre as áreas catódica e anódica, o qual produz inibição principalmente por deslocar os íons cloreto da superfície metálica. Esses autores também classificam desta forma o ácido fosfônico. Substâncias com o grupo hidrofóbico contendo um grupo polar, tal como N, S, OH são efetivas como inibidores mistos (Saaoudi, Assouli e Srhiri, 2003).

No concreto, tem se a predominância de microcélulas de corrosão, portanto os inibidores mistos são mais interessantes, pois se torna difícil delimitar as áreas catódicas e anódicas (Vaysburd e Emons, 2004).

### 3.2.2.2. Inibidores seguros e perigosos

Nesta classificação é considerado o efeito das concentrações do inibidor sobre o processo de corrosão.

#### 3.2.2.2.1. Inibidores seguros

Os inibidores seguros, quando utilizados em concentrações inferiores ao necessário para proteger o aço da corrosão, provocam uma corrosão uniforme, semelhante ao que ocorreria com um sistema em que a inibição não ocorreu (Lima, 1996). Por exemplo: benzoato de sódio e inibidores orgânicos, que não dependem da concentração de íons cloreto para serem eficazes (Lima, 2000; Gaidis, 2004 e Saaoudi, Assouli e Srhiri, 2003).

#### 3.2.2.2.2. Inibidores perigosos

É considerado perigoso aquele inibidor que, em concentrações abaixo da necessária, leva a uma forma de corrosão localizada, a corrosão por pites, e em

alguns casos, podem até ocorrer danos superiores ao que aconteceria em um sistema sem inibidor. São exemplos de inibidores perigosos: cromatos, sulfato de zinco, nitrito de sódio e molibdato de sódio (Lima, 2000).

### 3.2.3. Histórico e patentes

Inibidores de corrosão não são produtos novos e têm sido utilizados em diversas áreas, como no tratamento de água, em dutos, na indústria do petróleo e de seus derivados, e em outras indústrias químicas. Entretanto, o seu uso em concreto é relativamente recente.

Em 1957, na Rússia, Moskvina e Alexeev (em Vaysburd e Emmons, 2004) pesquisaram a ação de agentes fortemente oxidantes, como nitrato de bário, nitrito de sódio, nitrito de potássio, cromato e dicromato de potássio, encontrando melhora na resistência à corrosão, sendo o nitrito de sódio o melhor entre todos. Posteriormente, encontraram efeitos adversos quanto à reação álcali-agregado e perda de resistência mecânica com o uso de sais sódico e potássico de cromatos e benzoatos. Esses autores citam os anos 60 como o início do uso do nitrito de cálcio.

No Japão, a necessidade de utilizar areia de praia contaminada com sais, levou ao desenvolvimento e uso do nitrito de sódio como inibidor de corrosão, tendo sido patenteado em 1958 (Soeda e Ishimura, 2003; W.R. Grace, 1978). Ao mesmo tempo foi mudada a tolerância ao teor de cloretos, desde que fosse adotada alguma medida para reduzir os efeitos dos íons, como o uso de inibidores de corrosão (Soeda e Ishimura, 2003).

Nos EUA, o diformato de cálcio e o nitrito de cálcio inicialmente foram patenteados como aceleradores de pega, sendo considerados secundários os efeitos de inibição da corrosão (W.R. Grace, 1965 e 1969). Somente em 1978 foi patenteado o uso do nitrito de cálcio como inibidor de corrosão para uso em tabuleiros de pontes e depois em 1981 para estruturas em geral (W.R. Grace, 1978 e 1981). Isso se deu pela busca de produtos que pudessem diminuir os efeitos da corrosão em tabuleiros de pontes e viadutos, construídos a partir dos anos 40 com a aprovação do Sistema Nacional de Rodovias Interestaduais e que começaram a apresentar problemas de corrosão, detectados na década de 60 (Brown, 2004; Brown, 1999). No Brasil a patente de um inibidor à base de nitrito de cálcio foi depositada em 1983 pela WR Grace (INPI).

Testes em laboratório nos EUA, no final dos anos 60 e início dos anos 70, com formulações envolvendo nitrito de sódio, dicromato de potássio, benzoato de sódio e cloreto de estanho, não mostraram resultados encorajadores. No início dos anos 80 começou a utilização de inibidores à base de aminoálcool (Montani, 1997).

Nos anos 90 intensificou-se a pesquisa e desenvolvimento de inibidores orgânicos incluindo várias aminas, alcanolaminas, seus sais com ácidos orgânicos e inorgânicos e misturas emulsificadas de ésteres, álcoois e aminas (Qian e Cusson, 2003). A seguir são destacadas algumas patentes.

A Ciba Geigy patenteou em 1992, na Grã-Bretanha, um inibidor à base de ácido fosfônico, justificando a necessidade de encontrar um inibidor sem nitrito, por este produto ser caro e trazer problemas ambientais e toxicológicos (Ciba Geigy, 1992).

O nitrito de cálcio foi novamente objeto de patente em 1996, inclusive no Brasil, misturado a um estearato de cálcio ou outro ácido graxo, para contemplar tanto o aspecto da inibição anódica como da catódica (WR Grace, 1996). Em 1997 foi patenteado um inibidor à base de uma mistura de ácido benzóico ou benzoato de amônia, ácido aldônico ou glucoheptanato de sódio e benzotriazol ou toliltriazol (Cortec Corporation, 1997; Trabanelli et al., 2005).

Em 1998, essa mesma empresa patenteou, nos EUA e na Europa, um inibidor à base de gluco-heptonato de sódio e molibdato de sódio numa razão do primeiro para o segundo entre 66 e 90%, encontrando bons resultados no retardo da corrosão (Cortec Corporation, 1998 e 1997).

Na década seguinte continuou-se a verificar a busca de inibidores mais complexos, que não afetassem as propriedades do concreto. Em 2002, há o registro do uso de uma mistura de aminas e nitritos, com relação 1,5 a 2,5 entre estes, para haver sinergia entre os compostos, de forma a diminuir a corrosão (Tomahawk Inc., 2002) e de diversas aminas, alquilaminas e alquildiaminas, com seus sais (MBT Holding, 2002; Sika Technology AG, 2002).

O monofluorofosfato de potássio foi patenteado no Brasil em 2002, como sendo melhor do que o monofluorofosfato de sódio, e nos EUA em 2003 (Domtar Inc., 2003). Ainda neste ano, houve a patente de um produto à base de cobre metálico ou de compostos de cobre, os quais adicionados ao concreto reagiriam com os íons cloreto, formando sais de baixa solubilidade, diminuindo o teor de cloretos livres que atacariam a camada de passivação do aço (Kukkonen e Mannonen, 2003).

Ainda podem ser citadas as patentes dos silanos e siloxanos, tanto misturados à massa de concreto como aplicados na superfície de concreto da estrutura (Degussa AG, 2004) e a do nitrato de lítio, o qual, acrescido ao concreto, mostrou melhor desempenho frente à corrosão do que o nitrito de cálcio (University of Virginia Patent Foundation, 2005; Chambers, Taylor e Lane, 2003).

Misturas de nitratos de sódio, alumínio ou lítio com sais de gluconato e aminas ou ácido benzóico são patenteadas em 2006 (Cortec Corporation, 2006) e também ácidos fosforosos e grupos alcoóxi (Sika Technology AG, 2006).

Muitas das patentes americanas citadas também estão registradas como patentes mundiais, européias, canadenses, japonesas, chinesas e brasileiras. Um quadro resumo de patentes é apresentado no Anexo 1.

Verifica-se a tendência de utilização dos inibidores orgânicos misturados aos inorgânicos e tendo composição mais elaborada. No entanto, somente o nitrito de cálcio apresenta histórico de utilização de longo tempo, havendo a necessidade de se conhecer o comportamento dos inibidores mais recentes ao longo do tempo, quanto a sua permanência no concreto e efeitos de longa duração. A razão de misturar inibidores à base de nitrito com outros de base orgânica está na necessidade de haver uma concentração adequada dos nitritos, ou outro inibidor anódico, para evitar a corrosão, havendo o risco de ocorrer o efeito contrário em caso da dosagem ser inferior ao necessário; no caso da presença do inibidor orgânico, este complementa o anódico (Sika Technology AG, 2006).

#### **3.2.4. Inibidores utilizados neste estudo**

De acordo com Hope e Ip, (1987), para aplicações práticas, um inibidor de corrosão para aplicação em concreto deve ser avaliado observando os seguintes aspectos:

1. Grau de solubilidade;
2. Compatibilidade com o cimento utilizado;
3. Relação entre a inibição fornecida e a quantidade de inibidor utilizada;
4. Taxa de consumo do inibidor;
5. Efeito nas propriedades do concreto fresco e endurecido.

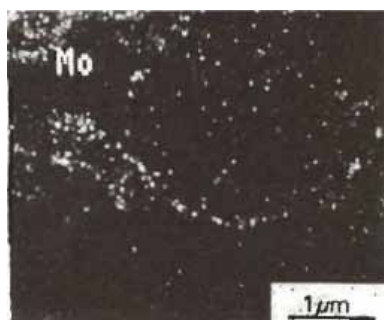
A seguir é feita uma revisão sobre os inibidores utilizados na presente pesquisa.

### 3.2.4.1. Molibdato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

O uso do molibdato de sódio como inibidor de corrosão em metais é bastante antigo, havendo notícias de seu uso no ano de 1939. Sua utilização vem crescendo, principalmente em fluidos de refrigeração (Vukasovich e Farr, 1986 citados por Lima, 1996).

A sua ação ocorre por adsorção na interface metal-eletrólito, diferentemente do nitrito que atua por oxidação, e a eficiência é determinada pelas propriedades dos íons complexos formados (Robertson, 1951 e Cartledge, 1968 citados por Lima, 1996). Assim, na presença de íons cloreto, a concentração necessária do inibidor pode ser explicada pelo fenômeno de troca iônica na interface do metal, pois o cloreto desloca os íons do inibidor formando um complexo com o ferro e acelerando a corrosão. Deve-se aumentar a concentração do molibdato até uma concentração ótima, para evitar que isto ocorra. Este aumento deve ser feito com critério, pois este inibidor tem um comportamento peculiar que é o de apresentar uma concentração ideal para a inibição, mostrando comportamentos diferenciados acima e abaixo desta concentração (Lima, 1996). E acima do teor ótimo pode haver a aceleração do processo corrosivo, devido à dissolução do filme passivador para a formação de compostos complexos de molibdato (Cartledge, 1968 citado por Lima, 1996).

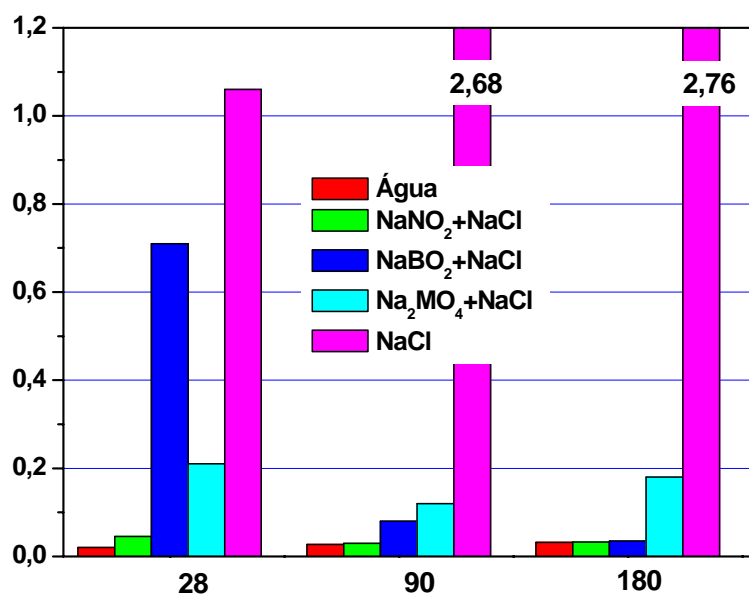
Ylmaz, Sagoe-Crentsil e Glasser (1991/92) reportam o uso de 2,5% de molibdato de sódio em relação à massa de cimento, resultando em um decréscimo na taxa de corrosão em cinco vezes relacionado ao concreto sem inibidor e esta diferença se acentua aos 90 dias. A incorporação do molibdato na camada passivadora foi evidenciada através da análise de micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de transmissão, a qual mostra a formação de um anel rico em molibdato ao redor da partícula de ferro (Figura 3.4).



**Figura 3.4.** Distribuição de molibdato ao redor de partícula de ferro (Ylmaz, Sagoe-Crentsil e Glasser, 1991/92).

Este trabalho cita a redução em 5 vezes na taxa de corrosão provocada por cloretos, como pode ser visto na Figura 3.5.

Hope e Ip (1990) utilizaram nitrito de cálcio e molibdato de sódio na proporção 5:1 em um estudo em solução e obtiveram maior eficiência de inibição do que o uso do nitrito de cálcio sozinho, em solução de hidróxido de cálcio e com várias adições de cloreto de sódio.



**Figura 3.5.** Taxas de corrosão do aço no concreto com 2,5% de NaCl adicionado e com diferentes inibidores (adaptado de Ylmaz, Sagoe-Crentsil e Glasser, 1991/92).

Outra observação em relação à adsorção do molibdato é que, para que esta ocorra, a superfície do aço deve estar razoavelmente limpa e livre de produtos de corrosão (Yuzwa, 2000).

Para evitar problemas em relação à dosagem, cita-se o uso conjunto do molibdato com outros inibidores como nitritos (Lima, 1996), tiouréia e seus derivados (Mirapalheta e Silva, 2001) e glucoheptonato de sódio (Cortec Corporation, 1998), havendo sinergia entre eles. A sinergia é um ponto positivo, pois podem ser usadas dosagens menores de ambos os inibidores para obter o mesmo efeito de inibição e, no caso do molibdato, isto é ainda melhor, tendo em vista que altas dosagens podem ter efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas do concreto (Lima, 1996).

Outro ponto positivo é que o molibdato de sódio é menos tóxico que outros inibidores passivadores, como nitritos e cromatos (Cortec Corporation, 1998).

Esta também foi a idéia de utilização do molibdato de sódio em conjunto com a tiouréia, visando utilizar uma dosagem menor de ambos os inibidores.

O molibdato de sódio, quando utilizado no concreto, forma um composto de baixa solubilidade, o molibdato de cálcio, tornando disponível menor quantidade de molibdato para a adsorção. O glucoheptonato forma um complexo com o cálcio, evitando o consumo do molibdato e assim tornando-o disponível para a inibição da corrosão (Cortec Corporation, 1998).

Lima (1996) cita que, pela literatura, este inibidor pode diminuir a resistência à compressão do concreto, reduzir a consistência de argamassas e aumentar a tendência à ocorrência da reação álcali-agregado e ao aparecimento de eflorescências. No entanto, resultados obtidos pela autora mostram que dosagens de até 4%, em relação à massa de cimento, não apresentaram perda na resistência à compressão, havendo um pequeno acréscimo para as dosagens de 1 e 4% e um ganho significativo para 2%. O teor de 6% apresentou queda significativa na resistência, aceleração dos tempos de início e fim de pega, aumento significativo no índice de vazios e na absorção de água e todos os teores apresentaram um aumento na resistência à corrosão provocada por cloretos, mas com pequenos pites nas barras (Lima, 1996).

Zhao e Zuo (2002) pesquisaram o efeito do molibdato na propagação de corrosão por pites e citam que a superfície de aço adsorvida com o inibidor possui uma forte seletividade catiônica, repelindo íons cloreto e sulfato, protegendo a superfície. O molibdato pode reagir com os íons ferrosos dissolvidos no interior dos pites, inibindo a corrosão. Os estudos foram feitos em pH 8,5.

#### **3.2.4.2. Tiouréia ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ )**

É um inibidor que tem a capacidade de formar uma película protetora sobre as áreas anódica e catódica, interferindo na ação eletroquímica (Gentil, 2003).

Esse inibidor orgânico e seus derivados são utilizados para inibir a corrosão do aço carbono em ambientes com pH ácido (Gopi et al, 2000).

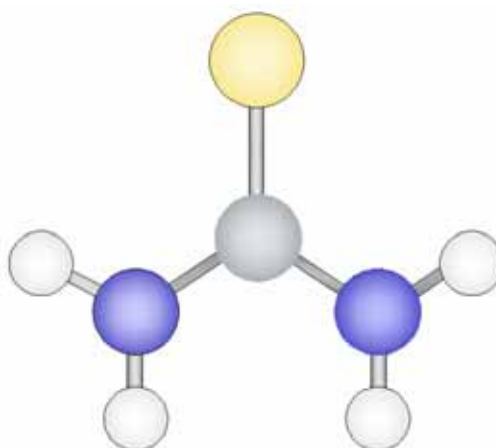
Neste trabalho ele está sendo utilizado em conjunto com o molibdato de sódio no concreto, após resultados de estudos prévios em solução de hidróxido de cálcio,



apresentando um efeito sinérgico na inibição da corrosão (Mirapalheta, 2005). Não foi estudado o efeito da tiouréia isolada, pois se pretendeu verificar o efeito de sinergia entre os dois inibidores, principalmente na possibilidade de utilização de menores dosagens de molibdato de sódio.

Somente um artigo foi encontrado referente à utilização deste inibidor em concreto. Não foi explicado o seu mecanismo de ação, mas a partir dos cálculos de energia livre foi suposto que há adsorção do inibidor na superfície metálica. A eficiência encontrada para seu uso foi de 26% em concentração  $10^{-2}$  molar em relação ao consumo de cimento (Roy, Mitra e Paul, 2002).

Awad (2004) pesquisou a eficiência de inibidores à base de tiouréia e de seus derivados sobre o aço em soluções ácidas, tentando encontrar a explicação para a perda de eficiência em concentrações mais elevadas. Este autor sugere que a adsorção ocorre através do átomo altamente negativo de enxofre e não através dos átomos de nitrogênio, ocorrendo um enfraquecimento da ligação C-S (Figura 3.6). A tiouréia tem um grande dipolo e o seu átomo de enxofre atua como a parte negativa, doadora de elétrons e pode interagir com a superfície do aço (Ren et al., 2004). A queda na sua eficiência pode ser devido à modificação ocorrida na tiouréia adsorvida na superfície, a qual apresenta grande polaridade e sofre protonação, através da ligação de um próton ao átomo de enxofre, altamente negativo (Awad, 2004).



**Figura 3.6.** Estrutura da tiouréia.

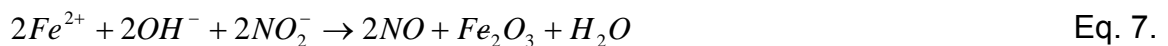
Gürten, Kayakirilmaz e Erbil (2007) pesquisaram a tiosemicarbazida, com bons efeitos na redução da corrosão, e citam que, compostos contendo os átomos de nitrogênio e enxofre, frequentemente são melhores inibidores do que os compostos

que só possuem um destes átomos. Isto também pode ser extrapolado para a tiouréia.

Este inibidor não é usualmente utilizado no concreto, portanto não há dados sobre a sua influência nas propriedades deste material.

### 3.2.4.3. Nitrito de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ )

Aplicado neste estudo em uma formulação comercial, foi usado inicialmente como acelerador de pega do concreto em substituição a outros produtos que continham cloreto, como o cloreto de cálcio (WR Grace, 1969). É proposto o mecanismo de ação através do qual o nitrito de cálcio reage com os íons ferrosos para formar um filme de óxido férrico,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ao redor do ânodo, de acordo com as Equações 7 e 8 (Vaysburd e Emmons, 2004; Elsener, 2001).



O efeito do nitrito em aumentar a passividade do aço está relacionado à sua habilidade em oxidar íons ferrosos para íons férricos que são menos solúveis em soluções alcalinas e desta forma bloquear o transporte destes íons para o eletrólito. O filme passivador não incorpora o nitrito, este apenas reage com os produtos anódicos da corrosão em um estágio inicial competindo com os íons cloreto.

A partir das reações das Equações 7 e 8, Elsener (2001) e Nmai (2004) concluem que os nitritos devem estar presentes em concentração suficiente em relação aos íons cloreto e que parte desses é consumida quando a passivação ocorre. Em resumo, na solução comercial que contém 30% de nitrito de cálcio, devem ser adicionados até 30 litros de inibidor para cada metro cúbico de concreto. Outro problema apontado em relação ao nitrito de cálcio é a lixiviação que pode ocorrer caso haja fissuras no concreto (Vaysburd e Emmons, 2004).

Elsener (2001) cita como limite máximo da relação  $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ , para evitar a ocorrência de corrosão, valores variando entre 0,7 e 1,5 e sugere que esta variação é decorrente das diversas maneiras de determinar esta razão, utilizando

experimentos em solução e em argamassas e concretos com diferentes composições, além de diferentes métodos de determinação do teor de cloretos.

Berke e Hicks (2004) apresentam valores obtidos por Rosenberg e Gaidis, com teores máximos de cloreto em função da proteção oferecida pelo inibidor de corrosão (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1.** Teor de nitrito de cálcio e conseqüente aumento no teor máximo de cloretos admissível (Berke e Hicks, 2004).

<b>Nitrito de cálcio em solução a 30% (L/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Teor máximo de íons cloreto (kg /m<sup>3</sup>)</b>	<b>Relação Cloreto/Nitrito</b>
10	3,6	1,3
15	5,9	1,5
20	7,7	1,4
25	8,9	1,3
30	9,5	1,2

Os autores citam que a relação apresentada na Tabela 3.1 é uma ferramenta útil para projetistas, pois variando a dosagem do inibidor, a qualidade do concreto e o cobrimento, a vida útil esperada para a estrutura pode ser atingida mesmo com teores relativamente elevados de íons cloreto (Berke e Hicks, 2004).

Diversos estudos mostrando a eficiência do inibidor são apresentados por Ann et al. (2006), Sideris e Savva (2005), Qian e Cusson (2004), Al-Amoudi et al (2003), Hope e Ip (1987), Saricimen et al. (2002) e Elsener (2001) e citam trabalhos de diversos autores com resultados positivos para este inibidor.

Em algumas pesquisas, esse inibidor não mostrou um desempenho tão positivo, como relatado por Chambers, Taylor e Lane (2003), cuja pesquisa encontrou outros inibidores com melhor desempenho, tais como di-sódio β-glicero fosfato, nitrato de lítio, meta-silicato de sódio, aminoetiletanoamina e di-n-butil sulfóxido. Husain et al. (2004) também apresentaram o nitrito de cálcio com pior desempenho do que o concreto sem inibidor e com escória de alto forno. Montes, Bremner e Lister (2004) citam que este inibidor sozinho não proporcionou proteção contra corrosão, no entanto, em concretos de boa qualidade e com cinzas volantes, apresentou bom desempenho.

Li et al. (2000) estudaram a microestrutura e a resistência ao sulfato de concretos de alto desempenho com sílica ativa e cinzas volantes, concluindo que o

uso do nitrito de cálcio diminui o efeito de refinamento dos poros, aumentando a quantidade e o tamanho dos mesmos e enfraquecendo a resistência aos sulfatos.

Em relação a outras propriedades do concreto, o nitrito de cálcio acelera a pega do cimento e aumenta a resistência à compressão (Elsener, 2001; Lima, 1996).

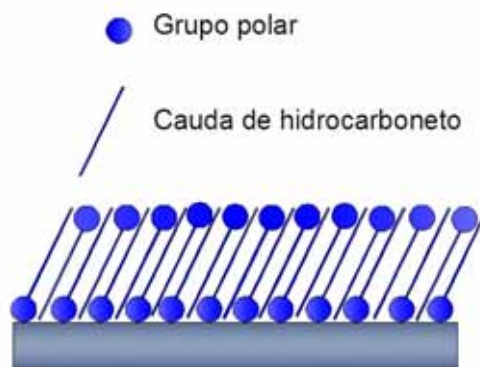
#### **3.2.4.4. Inibidor orgânico comercial**

O segundo inibidor comercial utilizado é considerado misto e o fabricante não revela a sua formulação. A máxima informação que se obtém é que se trata de um inibidor à base de aminoálcool.

Através das fichas de segurança do produto comercializado em Portugal (Sika Portugal S.A., 2004) com a mesma denominação, foram encontradas informações sobre alguns componentes: ácido benzóico (10-25%), ácido bórico (1-2,5%), 2-dimetilaminoetanol (10-25%) E 2,2'-metiliminodietanol (1-2,5%). Nas fichas de outros países, como Brasil e EUA, encontra-se a informação de que se trata de segredo industrial, na da Suíça apenas é citado o 2-dimetilaminoetanol e na da Austrália a composição declarada é de mais de 30% de compostos de amônia, entre 2,5 e 10% de 2-dimetilaminoetanol e menos de 10% de um sal de melamina formaldeído polimérico. A composição na ficha do produto de Portugal condiz com patentes que citam a composição do inibidor como o produto da reação de aminas e ácidos (Sika AG, 1994 e 1999).

Gaidis (2004) explica a ação de aminoalcoóis, como etanolamina e dimetiletanolamina, os quais atacam a atividade catódica, bloqueando os locais onde o oxigênio tomaria elétrons e se reduziria para íons hidroxila e também sendo adsorvidos nas áreas anódicas, formando um filme protetor.

Nmai (2004) estudou um inibidor orgânico à base de aminas e ésteres de ácidos graxos dissolvidos em água, salientando a dupla ação deste produto, primeiro através da atividade hidrofóbica dos ácidos graxos e segundo pela formação de uma película protetora sobre o aço, formada tanto pelas aminas como pelos mesmos ácidos graxos (Figura 3.7). A atividade hidrofóbica não é considerada como um efeito inibidor, como já estabelecido anteriormente (Büchler em Böhni, 2005; Gaidis, 2004).



**Figura 3.7.** Adsorção de um inibidor orgânico à base de aminas (Nmai, 2004).

Kondrotova, Montes e Bremner (2003) relatam o efeito de bloqueio do inibidor orgânico à base de aminas e ésteres, através da diminuição do teor de cloreto no concreto, após 12 meses de exposição, enquanto os concretos comuns e com nitrito de cálcio apresentaram teores mais elevados. Também foi mais eficiente na redução da taxa de corrosão em concretos não fissurados.

Jamil et al. (2004) estudaram o mesmo inibidor orgânico utilizado nesta pesquisa, através de técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e verificaram que logo ao ser imerso o aço na solução, ocorreu alguma atividade anódica randomicamente distribuída, mas que foi sendo reduzida com o passar do tempo, até ser nula. Sugerem que isto é devido à formação da película protetora sobre o aço e que, no início as moléculas do inibidor deslocam algumas camadas hidratadas da superfície do aço, para procurar pontos de ancoragem mais favoráveis para a formação de sua camada protetora.

No Brasil, Bastos et al. (2001) monitoraram o uso deste inibidor em reparos para pilares de edifícios situados na orla marítima do estado de São Paulo e no final de um ano de observação, os resultados foram promissores.

O inibidor à base de aminoálcool não produz alterações nas propriedades de resistência à compressão do concreto e resistividade elétrica, aumentando a plasticidade e com isso possibilitando a redução do fator água-cimento (Collins et al., 1993 e Figueiredo et al. 1998, citados por Bastos et al., 2001). No entanto, De Schutter e Luo (2004) encontraram: redução na resistência à compressão de aproximadamente 10%, contrariando dados da literatura; um leve aumento no teor de ar incorporado e um aumento grande no valor da consistência pelo tronco de cone.

## **CAPÍTULO 4. TÉCNICAS PARA AVALIAR O DESEMPENHO DO CONCRETO FRENTE À CORROSÃO POR ÍONS CLORETO**

Estas técnicas devem ser abordadas considerando dois aspectos: primeiro, a avaliação das propriedades do concreto, tanto na prevenção da corrosão, pois com estes dados pode ser feita a previsão da vida útil da estrutura, como na avaliação das condições de uma estrutura existente (Hooton, Thomas e Stanish, 2001). No segundo aspecto é avaliado o comportamento conjunto da armadura e do concreto frente à corrosão. No primeiro caso, as propriedades do concreto dizem respeito à capacidade do material em proteger a armadura da penetração de íons cloreto, sendo a resistividade elétrica e a resistência à penetração de cloretos as mais utilizadas. No segundo caso, são mais utilizadas as técnicas de determinação do potencial de circuito aberto, da resistência de polarização, dos declives de Tafel e da espectroscopia de impedância eletroquímica, que também pode ser utilizada na determinação de propriedades do material, como a resistividade elétrica.

Neste capítulo foram divididas em técnicas analíticas e técnicas eletroquímicas.

### **4.1. Técnicas analíticas**

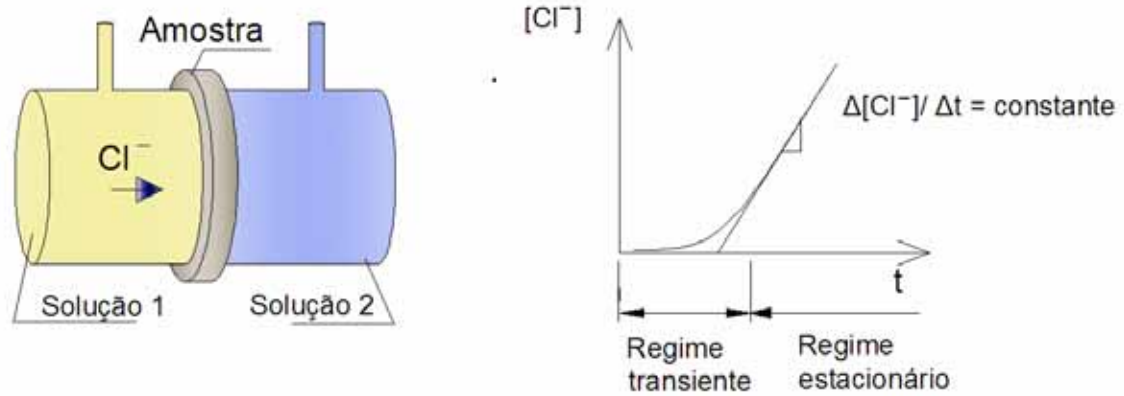
As propriedades do concreto em resistir à penetração de íons cloreto são importantes, tanto para a previsão da vida útil da estrutura na fase de projeto quanto para o controle de qualidade do material.

#### **4.1.1. Célula de difusão**

Neste método utiliza-se uma fatia de pasta, argamassa ou concreto, posicionada entre dois compartimentos, um contendo solução com íons cloreto e outra livre destes íons. No compartimento inicialmente livre de cloretos é feito o monitoramento da concentração destes íons, até ser atingido o regime estacionário. A partir deste momento pode ser utilizada a primeira Lei de Fick para calcular o coeficiente de difusão (Calçada, 2004).

Andrade (1993) aponta algumas desvantagens do método: normalmente é utilizada uma fatia de pasta e não de concreto, o que pode levar a resultados diferentes do que seria obtido no concreto; pode demorar semanas para a obtenção

do resultado e deve ser mantida constante a concentração de cloretos na solução 1 da Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Célula de difusão, à esquerda e evolução da concentração de cloretos, à direita (Pivonka, Hellmish e Smith, 2004).

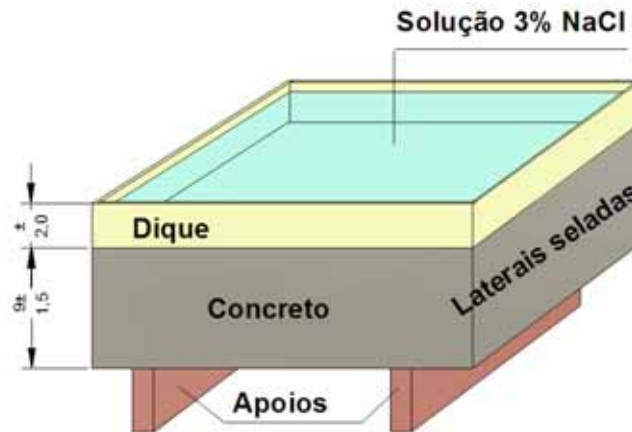
Com o tempo longo de ensaio, os íons cloreto têm a possibilidade de reagir com os compostos do cimento e ao ser atingido o regime estacionário, o coeficiente de difusão obtido passa a ser apenas função da distribuição de poros da amostra, sendo chamado de efetivo (Calçada, 2004).

#### 4.1.2. Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543)

Este teste é considerado de longa duração, pois não é utilizado nenhum processo para acelerar a penetração dos íons cloreto no concreto, permanecendo a solução sobre a superfície do concreto por, no mínimo, 90 dias.

As placas de concreto devem ter uma superfície mínima de  $0,030 \text{ m}^2$  e espessura de  $90 \pm 15 \text{ mm}$ , e após a cura de 28 dias, ter as laterais seladas. Um pequeno tanque deve ser posicionado na face superior, para conter a solução de NaCl a 3% e a placa deve ser apoiada de forma a permitir a circulação de ar sob a face inferior (Figura 4.2).

O conjunto deve ser armazenado em um ambiente com umidade relativa de 50% e temperatura  $23 \pm 2^\circ \text{ C}$ . Para evitar a evaporação da solução utiliza-se uma placa ou filme plástico.



**Figura 4.2.** Ensaio de penetração de cloretos conforme ASTM C 1543 (ASTM, 2002).

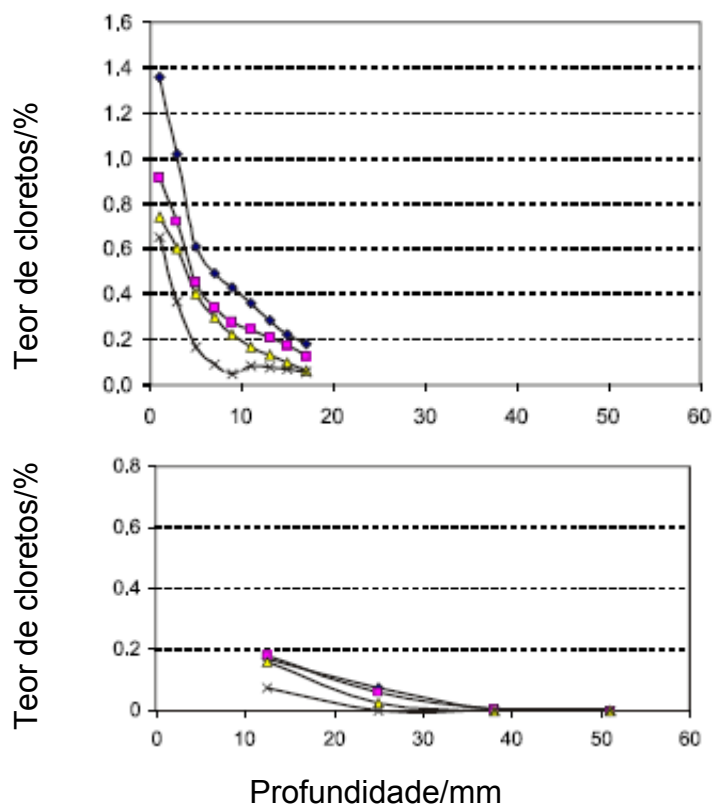
As críticas a este método são referentes primeiro em relação à duração do teste, pois a norma recomenda uma primeira amostragem aos três meses e, se necessário, amostragens aos seis e doze meses de exposição (Yang, 2005). Além disso, a penetração dos cloretos ocorre inicialmente por absorção e na face inferior pode haver evaporação, acelerando a penetração da umidade e dos íons da parte superior, sendo diferente do processo de difusão (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

O processo de amostragem e os intervalos de profundidade também são questionados, pois a norma recomenda os intervalos de 10 a 20 mm, 25 a 35 mm, 40 a 50 e 55 a 65 mm, podendo ser feita pela retirada de um cilindro e depois o fatiando nestas espessuras ou utilizando uma furadeira de impacto nas profundidades indicadas (McGrath e Hooton, 1999). O teor de cloreto determinado é o teor total em cada faixa, não se obtendo um valor para cada profundidade (ASTM C1543, 2002). Deve ser determinado o teor de cloretos em uma amostra de concreto sem exposição, e este valor ser subtraído dos teores determinados para cada faixa de profundidade.

A norma ASTM C 1543 oferece a opção de se fazer a determinação milimétrica do teor de cloretos, por outro processo de amostragem, e obter um perfil de cloretos mais acurado para aplicar a Segunda Lei de Fick e calcular o coeficiente de difusão. Ainda assim, a penetração dos cloretos sofre os efeitos de absorção e capilaridade já citados acima.



Lane (2006) comparou o perfil obtido por este método e o que utiliza o concreto totalmente imerso na solução, descrito no item a seguir, e encontrou maior penetração para o primeiro, como pode ser visto na Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Perfil de cloretos determinado pelos métodos ASTM C1556, acima e ASTM C1543, abaixo (Lane, 2006).

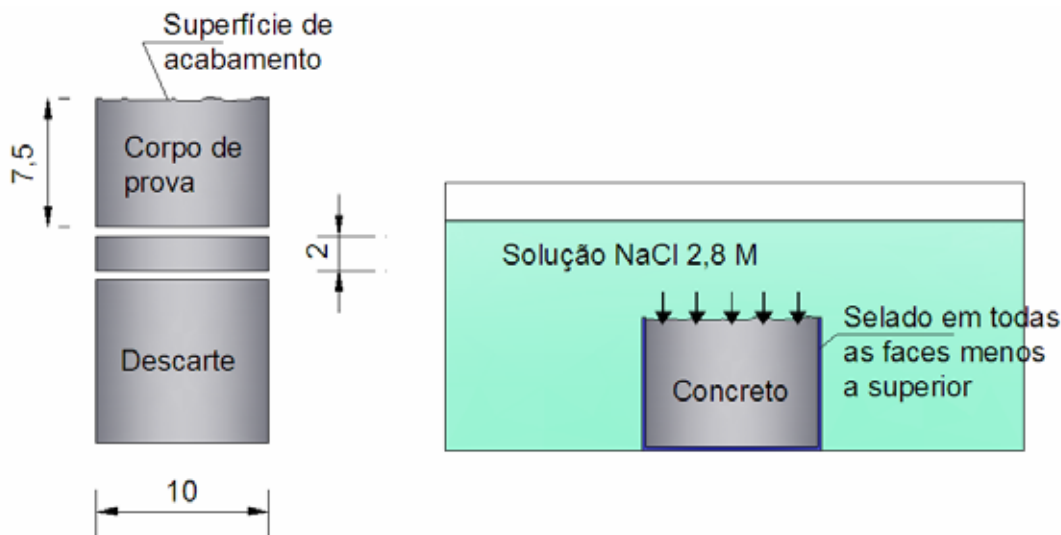
Isto pode ser explicado pelo fato exposto anteriormente, em que a face inferior da placa de concreto fica exposta a um ambiente com temperatura de 23° C e umidade relativa de 50%, provocando a evaporação da umidade e a sucção da umidade que carrega os íons cloretos.

Este método atualmente é pouco utilizado, principalmente pelo tempo necessário, no entanto é citado como referência por outro método, o teste rápido de permeabilidade aos cloretos da ASTM C 1202 (ASTM, 1997).

#### 4.1.3. Determinação do coeficiente de difusão aparente (Bulk diffusion - ASTM C1556)

O método utiliza um corpo de prova cilíndrico com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, cortado na parte superior, correspondendo à face de acabamento do corpo de

prova, com uma altura de 7,5 cm. Para a determinação do teor de cloreto inicial deve ser cortada mais uma fatia de 2 cm de espessura, conforme Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Corte do cilindro de concreto para obtenção do corpo de prova, à esquerda, e o mesmo, imerso em solução de NaCl, à direita.

Após o corte, o corpo de prova deve ser selado, deixando apenas a face superior exposta. Em seguida, é submerso em solução saturada de hidróxido de cálcio até atingir massa constante. Retirado e lavado, é submerso na solução de cloreto de sódio, por no mínimo 35 dias para concretos comuns, podendo chegar aos 90 dias para concretos de alta qualidade.

Terminada a exposição, o corpo de prova é triturado em finas camadas, de aproximadamente 1 mm de espessura, com uso de equipamento abrasivo e os teores de cloreto são determinados de forma a obter um perfil de penetração destes íons. A partir deste perfil, pode ser calculado o coeficiente de difusão utilizando a Segunda Lei de Fick.

A principal diferença entre este método e o descrito no item anterior está na saturação do corpo de prova antes de ser exposto aos cloretos e a completa submersão com apenas uma face exposta, o que elimina os processos de absorção e migração capilar, sendo a penetração por difusão (Hooton, Thomas e Stanish, 2001). Apesar disso, o coeficiente calculado ainda é chamado aparente, pois na determinação do teor de cloretos total, estão incluídos aqueles que haviam reagido com os materiais cimentícios e os adsorvidos fisicamente (Castellote, Andrade e Alonso, 2001). Estas autoras observam ainda que o tempo necessário para a

realização do ensaio é bastante longo e o valor calculado do coeficiente de difusão depende da concentração de cloretos na solução, obtendo valores superiores com uma solução de NaCl 3 M por 35 dias, em relação aos valores obtidos com uma solução de NaCl 0,5 M por 90 dias.

Evans (1997) cita ser bastante trabalhoso o processo de trituração do concreto por abrasão, tornando difícil a repetição de amostras.

Bleszynski et al. (2002) e Papadakis (2000) utilizaram este método e o da ASTM C 1202, encontrando resultados coerentes para qualificar concretos com adições minerais binárias e ternárias.

Hooton, Thomas e Stanish (2001) encontraram melhores correlações entre resultados obtidos neste teste e o da ASTM C 1202 modificado, em relação ao teste padrão.

Este método também é normalizado, com poucas modificações, nos países nórdicos: Finlândia, Islândia, Dinamarca, Noruega e Suécia, como NT Build 443 (NordTest, 1995). A principal modificação é em relação à face exposta, que passa a ser uma das faces cortadas, permitindo que sejam retirados corpos de prova de estruturas existentes para serem testados.

Devido ao longo tempo requerido pelos testes de penetração natural de íons cloreto no concreto, a aplicação de um campo elétrico passou a ser utilizada para acelerar a taxa de penetração destes íons (Andrade, 1993). A seguir são descritos alguns métodos que utilizam este artifício.

#### **4.2. Técnicas eletroquímicas**

O processo de penetração de íons cloreto no concreto é um processo lento, que inviabilizaria um método que utilizasse a janela de tempo do processo natural, levando a utilizar a aceleração através da aplicação de um campo elétrico ou mesmo através de medidas indiretas.

O potencial elétrico aplicado não acelera o mecanismo de difusão, sendo o fluxo de íons acelerado pelo mecanismo de condução. Nos testes em que há aplicação de um campo elétrico o fluxo iônico é acelerado até 100 vezes, sendo considerados testes de condução, com a difusão tendo um papel negligível (Streicher e Alexander, 1995).

A seguir são expostos alguns métodos visando determinar o comportamento do concreto quanto à penetração de íons cloreto utilizando técnicas eletroquímicas.

#### 4.2.1. Resistividade elétrica

A resistividade do concreto é uma propriedade intrínseca do material, independente da geometria, que define a resistência do material à passagem de uma corrente elétrica, sendo usualmente dada em unidades de  $\Omega.m$  no sistema internacional. Os valores de resistividade elétrica do concreto podem variar de  $10^1$  a  $10^5 \Omega.m$ , influenciados por diversos fatores como umidade do concreto, porosidade, tipo de cimento e presença de adições minerais como sílica ativa e escória de alto forno, fator água/cimento e grau de hidratação (Polder, 2001).

Inicialmente, a corrente elétrica é resultado da livre migração de íons através do sistema de poros e, em seguida, há um rearranjo dos íons, com posicionamento de cátions e ânions em lados opostos dos poros, criando um campo elétrico oposto e diminuindo a corrente. A magnitude deste processo é determinada pelo campo elétrico e pela mobilidade dos íons (Hugues et al, 1985 citado por Bryant Jr., 2001).

Andrade (2004) lembra a relação entre a resistividade e a microestrutura do concreto, sendo a primeira uma medida indireta da conectividade dos poros do concreto e em concretos não saturados, também é uma medida do grau de saturação destes poros.

A resistividade elétrica da pasta de cimento é muito menor que a dos agregados, com valores da ordem de  $13 \Omega.m$  e  $1000 \Omega.m$ , respectivamente (Bryant Jr., 2001) enquanto a solução dos poros apresenta valores de  $0,30$  a  $1 \Omega.m$  e o concreto alcança em alguns dias várias centenas  $\Omega.m$  (Andrade, 2004). Assim, o concreto pode ser associado a um material composto de partículas isolantes de pequeno volume imersas em uma matriz condutora de pasta de cimento (Wilson et al, 1985 citado por Bryant Jr., 2001).

De acordo com Østvik et al. (2006), Shi (2004) e Papadakis (2000), a resistividade elétrica do concreto saturado depende não apenas da estrutura de poros, mas também da composição química da solução dos poros, enquanto a permeabilidade depende somente da estrutura de poros. Dessa forma, a condutividade, ou a resistividade, elétrica do concreto não poderia ser usada como indicação de sua permeabilidade, entretanto pode ser usada como um indicador de

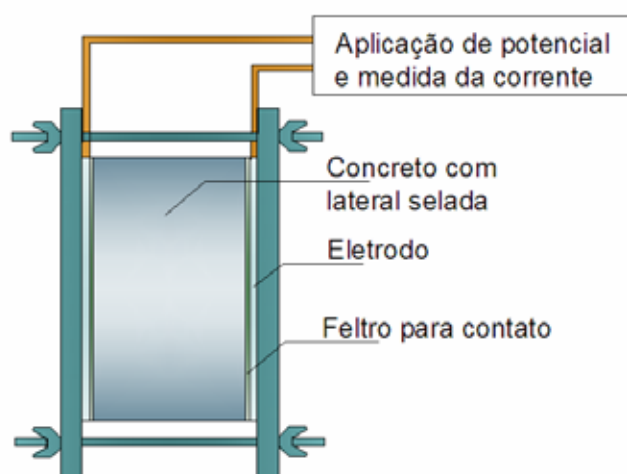
controle de qualidade para concretos com mesma proporção e componentes (Shi, 2004).

Gilleece, Basheer e Long (1995) argumentam que, desde que a corrosão é um processo eletroquímico, que depende da movimentação iônica nos poros do concreto, a medida da resistividade elétrica fornece uma medida da facilidade de ocorrência deste processo corrosivo.

De acordo com Østvik et al. (2006), a resistividade elétrica do concreto provavelmente é o melhor parâmetro disponível para prever a durabilidade de uma estrutura de concreto no que se refere à corrosão. Andrade (2004) e Morris et al. (2002) argumentam que a resistividade provou ser um parâmetro efetivo para avaliar o risco de corrosão, independente da mistura e das condições de exposição.

Polder (1995) sugere que o coeficiente de difusão de cloretos de um determinado concreto pode ser calculado a partir de uma medida simples de resistividade com razoável precisão.

Há dois tipos de métodos para determinação da resistividade elétrica do concreto, envolvendo corrente contínua ou corrente alternada. Utilizando corrente alternada, uma peça de concreto é colocada entre dois eletrodos e aplicada uma voltagem alternada, monitorando a corrente (Figura 4.5). Aplicando corrente contínua, é formado um sanduíche do concreto com os eletrodos e, para evitar o efeito de polarização, são aplicados dois valores de voltagem diferentes, sendo calculado o valor da resistência com as correntes medidas (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).



**Figura 4.5.** Arranjo para determinação da resistividade (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

Polder (2001) cita que o concreto neste método deve estar saturado, sendo o resultado obtido chamado de resistividade potencial.

O cálculo da resistência a partir deste último método é feito utilizando a Equação 9 (Monfore, 1968 citado por Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

$$R = \frac{E_1 I_2 - E_2 I_1}{I_1 - I_2} \quad \text{Eq. 9.}$$

Onde:

- $R$ : resistência elétrica;
- $E_1$  e  $E_2$ : potenciais aplicados;
- $I_1$  e  $I_2$ : correntes medidas.

A resistividade pode ser calculada pela Equação 10.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 10.}$$

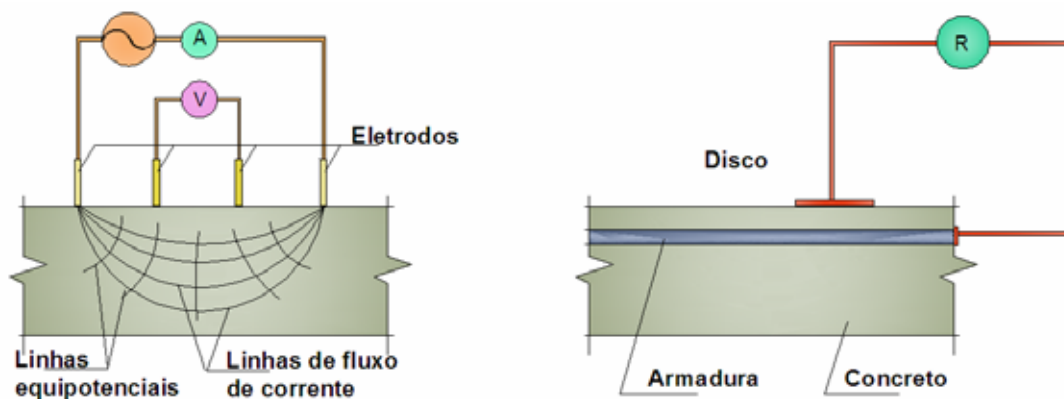
Onde:

- $\rho$ : resistividade elétrica;
- $A$ : área da seção transversal do corpo de prova;
- $L$ : espessura do corpo de prova.

O método dos quatro eletrodos é outra técnica para determinar a resistividade do concreto, sem a necessidade de retirar uma amostra da estrutura (Hooton, Thomas e Stanish, 2001). Adaptado a partir do método proposto para medidas em solos pela ASTM G 57 (ASTM, 1978), também chamado método de Wenner, utiliza uma sonda com quatro eletrodos alinhados e equidistantes que são pressionados contra a superfície do concreto. Os dois eletrodos externos induzem uma corrente e os dois internos medem a diferença de potencial. A razão entre esta diferença de potencial e a corrente aplicada é a resistência. Também pode ser feito um arranjo utilizando um eletrodo na superfície de concreto e uma barra da armadura ou dois eletrodos aplicados na superfície (Figura 4.6). Na maioria dos métodos utiliza-se corrente alternada com frequência variando entre 50 e 1000 Hz (Polder, 2001).

O método dos dois eletrodos não é recomendado devido à sua grande variabilidade. Em relação aos quatro eletrodos é citada uma variação de até 25% em

relação à resistividade real do material, sendo atribuída esta diferença às heterogeneidades do concreto armado (Polder, 2001).



**Figura 4.6.** Método dos quatro eletrodos, à esquerda, e utilizando a barra de armadura da própria estrutura, à direita (Polder, 2001).

Uma alta resistividade diminui o fluxo de corrente e diminui a probabilidade de ocorrência de corrosão (Ramniceanu, 2004).

Alguns autores definiram valores para correlacionar a resistividade com a probabilidade de ocorrência de corrosão. Pela Tabela 4.1 pode ser observado que não há consenso entre estes valores, devendo ser considerados também os métodos utilizados para a determinação da resistividade.

**Tabela 4.1.** Relação entre resistividade do concreto e probabilidade de corrosão das armaduras (Ramniceanu, 2004).

Probabilidade de corrosão	Resistividade ( $\Omega.m$ ) <sup>(1)</sup>	Resistividade ( $\Omega.m$ ) <sup>(2)</sup>	Resistividade ( $\Omega.m$ ) <sup>(3)</sup>
Baixa	>200	>1000-2000	
Baixa à moderada	100-200	500-1000	>120
Alta	50-100	100-500	50-120
Muito alta	<50	<100	<50

- 1- Bungey, J. H., 1989;
- 2- Feliu, S. et al., 1996;
- 3- Manning, D.G., 1985.

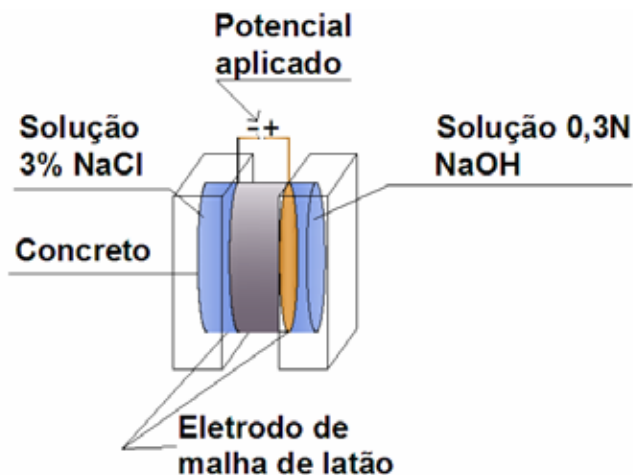
O método dos quatro eletrodos é bastante útil para a avaliação de peças estruturais, sendo também bastante rápido. Devem ser tomados alguns cuidados, como providenciar o contato elétrico dos eletrodos com o concreto, evitar áreas densamente armadas e concreto com alto grau de carbonatação.

A resistividade é controlada pelo teor de umidade do concreto, teor de cloretos e sulfatos no concreto (Salem et. al., 1996; Böhni, 2005). Estes são fatores que devem ser considerados ao se determinar esta propriedade do concreto.

#### 4.2.2. Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos - RCPT (ASTM C1202)

Este método é um dos mais utilizados nos EUA para determinação de características de condutividade elétrica do concreto. O objetivo é proporcionar uma rápida indicação da resistência do concreto à penetração de íons, considerando que quanto mais resistente a essa penetração, menor será a probabilidade de ocorrência de corrosão por ação de íons cloreto nas armaduras imersas neste material.

O teste consiste no monitoramento da corrente elétrica que passa através de fatias de 2 polegadas (51 mm) de espessura e 4 polegadas (102 mm) de diâmetro de cilindros de concreto, durante o período de 6 horas (Figura 4.7). É aplicado um potencial de 60 V (corrente contínua), mantido durante 6 horas através das faces da amostra. Uma das faces está em contato com uma solução de cloreto de sódio e a outra com uma solução de hidróxido de sódio. A carga total que passa, em Coulombs, está relacionada à resistência da amostra à penetração de íons cloreto (ASTM, 2000).



**Figura 4.7.** Esquema da montagem do teste segundo ASTM C 1202 (ASTM, 2000).



Inicialmente, o teste foi desenvolvido para avaliar comparativamente a permeabilidade aos cloretos de diversos concretos. Posteriormente, ele passou a ser empregado com finalidade de especificação, de acordo com a quantidade de carga que passa durante as 6 horas de aplicação da diferença de potencial (Andrade e Whiting, 1996).

A classificação dos concretos segundo os valores obtidos por este método é dada na Tabela 4.2. Estes valores são utilizados como especificação por diversos departamentos de transporte nos EUA, sendo bastante comum para tabuleiros de pontes e viadutos a especificação do valor máximo entre 750 e 1000 Coulombs.

**Tabela 4.2.** Penetrabilidade de íons cloreto baseada na carga passante (ASTM, 2000).

<b>Carga passante (Coulombs)</b>	<b>Penetrabilidade de íons cloreto</b>
> 4000	Alta
2000-4000	Moderada
1000-2000	Baixa
100-1000	Muito baixa
<100	Negligível

Também é chamado Teste Rápido de Permeabilidade aos Cloretos – Rapid Chloride Permeability Test – RCPT. No entanto, este nome é inadequado, pois não se mede a permeabilidade e sim a movimentação iônica (Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

Apesar de ser chamado rápido, este ensaio dura cerca de seis horas, apenas com aplicação da diferença de potencial. Com a aplicação do potencial, ocorrem mudanças na condutividade do fluido dos poros devido ao aquecimento provocado pelo efeito Joule (Bockris, 1973; Snyder et al., 2000; Julio-Betancourt e Hooton, 2004), além de que a passagem da corrente também afeta a estrutura dos poros (Lane, 2005).

Outras desvantagens citadas (Andrade, 1993; Shi, Stegemann e Caldwell, 1998; Lane, 2005).

- A corrente está relacionada com todos os íons, não somente com os íons cloreto;
- As medidas são feitas sem atingir o estado estacionário;

- A carga que passa não é uma medida da permeabilidade do concreto aos íons cloreto;
- A presença de materiais eletricamente condutores, como barras de aço ou fibras de aço ou carbono, produz valores inválidos para caracterização do concreto;
- Concretos contendo o inibidor nitrito de cálcio apresentam valores inferiores de resistência à penetração de cloretos do que os obtidos em concretos semelhantes sem o inibidor;
- A aplicação do método, em concretos contendo sílica ativa e outros materiais pozolânicos, leva a resultados 5 a 10 vezes menores do que em concretos comuns, enquanto em testes de longa duração este resultado é de apenas 1 a 2 vezes menor;
- Há evolução de gases devido à eletrólise da água e oxidação do  $Cl^-$ .

Evans (1997) observa que este teste retrata a realidade do concreto na data de ensaio, e que as condições podem mudar com a idade e com a conseqüente hidratação. Alguns departamentos de transporte dos EUA estudam a possibilidade de utilizar como idade de ensaio 56 dias, principalmente quando são utilizadas adições pozolânicas.

Apesar de todas as críticas, há sugestões de mudanças para poder continuar a utilizar este método, considerando que há inúmeras instituições no mundo inteiro que adquiriram o equipamento e o utilizam. Além disso, Hooton, Thomas e Stanish (2001) sugerem que este método pode qualificar um concreto, mas não o desqualificar, servindo para um controle de qualidade.

McGrath e Hooton (1999) propõem a medida em 30 minutos da carga que passa para evitar o aquecimento do concreto e a realização do teste na idade de 56 dias. Lane (2005) e Feldman, Prudêncio Jr. e Chan (1999) sugerem que se faça a medida da condutividade em até 10 minutos de aplicação do potencial, com o mesmo equipamento e a mesma montagem preconizada na norma citada. Os resultados obtidos por estes autores foram comparados com os do ensaio de 6 horas, encontrando boa correlação. Já Julio-Betancourt e Hooton (2004) propõem que a medida da condutividade seja feita com 1 minuto de teste. Outra sugestão é o uso de solução de hidróxido de sódio nas duas faces, para diminuir os danos causados pela solução de cloreto de sódio (Lane, 2005). Tong e GjØrv (2001) aplicaram 12 V

durante 30 horas e afirmam que tanto a condutividade inicial, como a carga que passou durante as 30 horas, podem ser utilizadas para estimar a difusividade dos cloretos e para a avaliação da qualidade do concreto.

Snyder et al. (2000) argumentam que a carga total que passa durante as 6 horas não é uma indicação correta da condutividade da amostra, e que o uso da corrente inicial, ou nos primeiros minutos, proporciona uma estimativa da condutividade compatível com resultados obtidos por impedância. Os autores alertam para as condições da superfície dos eletrodos, as quais devem ser monitoradas para aquisição destes dados.

Yang, Cho e Huang (2002) utilizaram um grande volume de solução, 4750 mililitros ao invés de 300 mililitros para diminuir o aumento da temperatura e permitir a medida da concentração de cloretos durante o experimento e concluíram que a carga medida apresenta boa correlação com a concentração, após atingir o estado estacionário.

Sirivivatnanon, Meck e Cao, (s/d) sugerem o teste de dois pares de peças de concreto, sendo um par testado segundo a norma americana e o outro par seguindo os mesmos procedimentos, mas trocando as soluções de cloreto de sódio e hidróxido de sódio pela água utilizada para condicionar as peças de concreto. Para obter o resultado referente somente à migração dos cloretos, o resultado final seria o valor obtido no método padrão subtraído do valor obtido com a utilização apenas de água, contendo íons provenientes do próprio concreto, dissolvidos durante o condicionamento. Isto seria uma forma de se diminuir a influência dos demais íons no resultado de carga que passa.

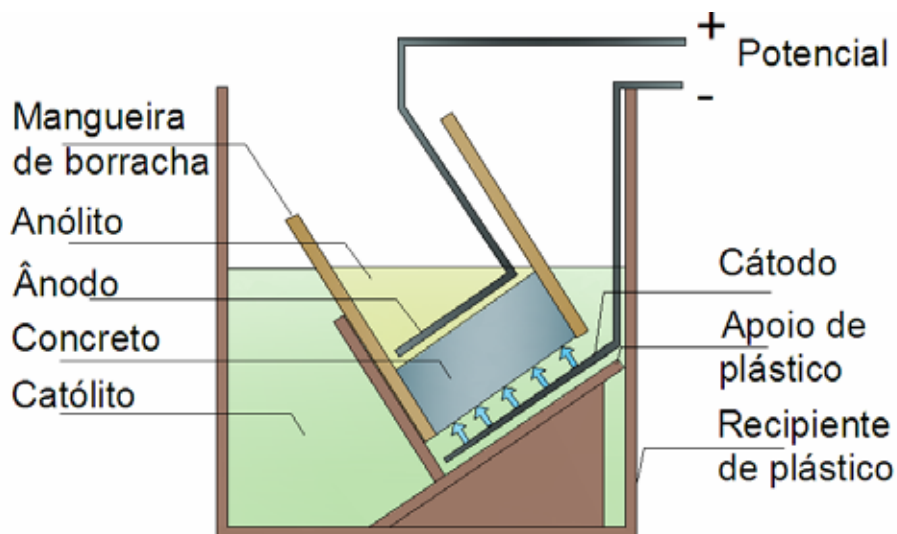
Bassuoni, Nehdi e Greenough (2006) sugerem que, após o término do teste, a fatia seja rompida e determine-se a profundidade de penetração dos cloretos, aumentando a especificidade para estes íons.

Hoppe, Lundy e Schinkel (2007) relatam a conclusão de um projeto de automação do teste para uso simultâneo em até 32 amostras, para suprir a demanda de análise de concretos do Departamento de Transportes do Estado da Virgínia nos EUA, comprovando que este teste ainda está sendo utilizado em larga escala. Citam ainda que o pagamento do concreto executado deve ser reduzido a cada Coulomb que excede o valor especificado e que o concreto que exceder 1000 Coulombs ao especificado, pode ser rejeitado.

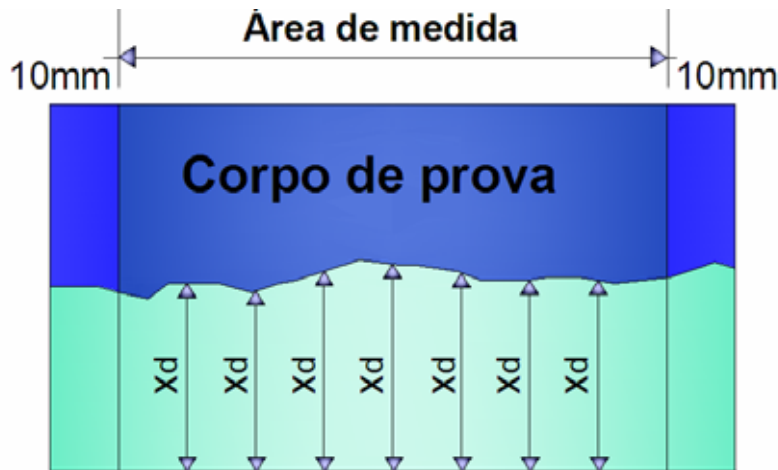
### 4.2.3. Teste rápido de migração de cloretos – RMT (AASHTO TP-64)

O uso de células de difusão natural para obtenção do coeficiente de difusão se mostrou muito demorado, surgindo as células de migração, nas quais um potencial elétrico é aplicado de forma a acelerar o fluxo de íons cloreto através da amostra de concreto. Para o cálculo do coeficiente de difusão pode-se utilizar o regime estacionário e monitorar a concentração dos íons cloreto na solução anódica, mas mesmo este método ainda requer um tempo longo para atingir o estado estacionário (McGrath e Hooton, 1996), levando a mudanças no pH das soluções e ataque da superfície do concreto (Diaz, Novóa e Perez, 2006). A segunda opção é utilizar experimentos em estado não estacionário, mais rápidos, mas que sofrem a influência da reação dos cloretos com produtos de hidratação e adsorção na superfície dos poros (Castellote, Andrade e Alonso, 2001; Tang, 1999).

Tang e Nilsson (1992), citados por Hooton, Thomas e Stanish (2001), propuseram uma variação da célula de migração convencional, utilizando um arranjo visto na figura 4.8. O corpo de prova de concreto, cortado de um cilindro 10 x 20 cm, com espessura de 5 cm, é colocado em uma mangueira de plástico ou borracha. O conjunto é posicionado na solução de NaCl 10% em massa e são aplicados 30 V durante 8 horas (Figura 4.8). A solução no ânodo é de NaOH 0,3 N. Não há necessidade de atingir o estado estacionário, pois após a aplicação do potencial, o concreto é partido em duas metades e determinado o perfil de penetração de cloretos utilizando uma solução de nitrato de prata 0,1 N (Figura 4.9).



**Figura 4.8.** Esquema do Teste Rápido de Migração de Cloretos (NordTest, 1999; AASHTO, 2003).



**Figura 4.9.** Medida da profundidade de penetração de cloretos (NordTest, 1999; AASHTO, 2003).

O teste normalizado como NT Build 492 (NordTest, 1999) aplica diferentes voltagens por diferentes períodos de tempo, de acordo com a medida da corrente inicial com a aplicação do potencial de 30 V. O teste dura de 6 a 96 horas e a voltagem aplicada varia de 10 a 60 V, dependendo da qualidade do concreto.

A partir da profundidade de penetração, pode ser calculado o coeficiente de difusão utilizando a Equação 11, derivada da Equação de Nernst-Einstein (NordTest, 1999).

$$D_{nss} = \frac{RT}{zFE} \cdot \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \quad \text{Eq. 11.}$$

Onde:

$$\bullet \quad E = \frac{U - 2}{L} \quad \text{Eq. 12.}$$

$$\bullet \quad \alpha = 2 \sqrt{\frac{RT}{zFE} \cdot \text{erf}^{-1} \left( \frac{1 - 2C_d}{C_o} \right)} \quad \text{Eq. 13.}$$

- $D_{nss}$ : coeficiente de difusão em estado não estacionário ( $\text{m}^2/\text{s}$ );
- $z$ : valor absoluto da valência do íon, para cloreto = 1;

- F: constante de Faraday,  $F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$ ;
- U: valor absoluto da voltagem aplicada (V);
- R: constante dos gases,  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;
- T: média das temperaturas inicial e final na solução anódica (K);
- L: espessura do corpo de prova (m);
- $x_d$ : média das profundidades de penetração (m);
- t: duração do teste (s);
- $\text{erf}^{-1}$ : inverso da função erro;
- $C_d$ : concentração de cloretos no ponto onde a coloração muda,  $C_d \approx 0,07\text{N}$  para concretos comuns;
- $C_o$ : concentração de cloretos na solução catódica,  $C_o \approx 2\text{N}$ .

Hooton, Thomas e Stanish (2001) argumentam que este teste é capaz de enfrentar as críticas endereçadas ao RCPT, relativas ao movimento de íons cloreto e ao aquecimento, no entanto lembram que a presença de materiais condutores pode afetar o movimento dos cloretos, alterando o resultado do teste.

A AASHTO (AASHTO, 2003) publicou este teste como norma com algumas modificações, como a redução das faixas de voltagem, para apenas três, variando de 10, 30 e 60 V e com a duração fixa em 18 horas para todos os concretos. A voltagem é fixada em função da corrente inicial quando se aplica 60 V ao conjunto. Não é calculado o coeficiente de difusão, apenas uma taxa de penetração, dividindo a profundidade de penetração, em mm, pelo produto da voltagem aplicada, em V, e da duração do teste, em horas. Os concretos recebem a classificação da Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Recomendações para a Taxa de Penetração de Cloretos correspondente aos Níveis de Desempenho do FHWA HPC (AASHTO, 2003 e Federal Highway Administration, 2005).

Taxa de penetração $x$ (mm/V.h) <sup>1</sup>	FHWA HPC Graduação de desempenho		
	1	2	3
	$0,034 \geq x > 0,024$	$0,024 \geq x > 0,012$	$0,012 \geq x$
Penetração de cloretos (CP) <sup>2</sup>	$2500 > CP > 1500$	$1500 > CP > 500$	$CP < 500$

1- Determinado pelo RMT;

2- Determinada pelo RCPT.

Esta classificação está relacionada ao documento **High Performance Concrete - Structural Designers' Guide**, sendo maior o desempenho à medida que o nível (números de 1 a 3) cresce (Federal Highway Administration, 2005). A utilização de concreto de alto desempenho é uma realidade nos EUA, principalmente na área de transportes, na construção de pontes e viadutos, razão pela qual a classificação é voltada para este tipo de concreto. A tendência é a substituição do método da ASTM C 1202 por este teste (Shi, 2003), sendo sugerida a opção de utilização do mesmo tipo de célula utilizado no teste anterior. Algumas considerações devem ser feitas quanto ao aquecimento e à concentração de cloretos, os quais podem ser afetados pelo pequeno volume da célula do referido teste, enquanto a AASHTO propõe utilizar 12 litros de solução de NaCl, visando diminuir ambos os efeitos (Federal Highway Administration, 2005).

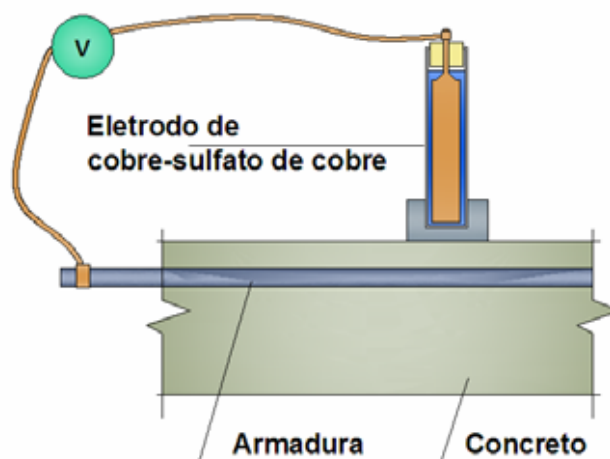
Stanish, Hooton e Thomas (2004) utilizaram este método com diversas variações de voltagem e tempo e não encontraram influências significativas nos resultados do perfil de penetração de cloretos. No entanto, no concreto com inibidor de corrosão, presumido ser à base de nitrito de cálcio, não foi possível utilizar a voltagem de 60 V, pois ocorreu um aumento na corrente acima do permitido pelo equipamento.

Tong e Gjørsv (2001) determinaram os coeficientes de difusão através de diversos métodos e encontraram valores até 10 vezes maiores através do RMT em relação ao método de difusão natural.

#### **4.2.4. Potencial de circuito aberto - PCA**

Neste método é feita a medida do potencial de meia célula de barras de aço imersas no concreto, fornecendo uma análise qualitativa da probabilidade de corrosão destas barras (Figura 4.10).

É normalizado pelo método ASTM C 876 (ASTM, 1991), sendo bastante utilizado em estruturas de concreto armado. Pode ser utilizado tanto em campo como em laboratório, não requerendo equipamento sofisticado.



**Figura 4.10.** Ensaio de determinação do potencial de circuito aberto (ASTM, 1991).

A norma americana recomenda um espaçamento de 1,20 m entre pontos de medição, e que, de posse dos valores de PCA, seja feito um mapa de curvas equipotenciais, para detectar as regiões que podem estar sofrendo corrosão. Assim, para um eletrodo de referência de Cu/CuSO<sub>4</sub>, as faixas de potencial que podem indicar a probabilidade de estar ocorrendo corrosão estão listados na Tabela 4.4 (ASTM, 1991).

**Tabela 4.4.** Probabilidade de ocorrência de corrosão segundo a ASTM C876 (ASTM, 1991).

Potencial de circuito aberto vs Cu/CuSO <sub>4</sub>	Probabilidade de ocorrer corrosão
Mais negativo que -0,35 V	90%
Entre -0,20 e -0,35 V	50% (incerta)
Mais positivo que -0,20 V	10%

Leelalerkiet et al. (2004) sugerem que seja feita uma compensação nos valores de potencial obtidos, considerando a resistividade do concreto e relatam que o concreto úmido faz com que o potencial seja deslocado para valores mais negativos.

Há algumas restrições ao uso do método, por exemplo, em concreto muito seco, ou que apresenta variação muito grande de umidade. Além disso, o método não fornece valores quantitativos sobre a taxa de corrosão, apenas a idéia de onde está ocorrendo corrosão.

Gu e Beaudoin (1998) citam os diversos fatores que podem afetar as medidas do PCA, enfatizando que se trata de uma técnica rápida e não destrutiva para



obtenção de informações sobre a ocorrência de corrosão nas estruturas de concreto. Os autores citam fatores como: concentração de cloretos e de oxigênio, resistividade elétrica do concreto, carbonatação, uso de inibidores de corrosão, barras de aço pintadas com epóxi ou galvanizadas, entre outros, que podem deslocar o potencial para mais negativo ou positivo, sem que este valor esteja relacionado à corrosão das armaduras.

Montemor, Simões e Ferreira (2003) citam a influência da resistividade do concreto quando a medida é tomada sobre camadas muito espessas de concreto, o que leva a uma leitura de potenciais mistos, sendo influenciados tanto pelas áreas catódicas como anódicas. Os autores recomendam o método como uma primeira aproximação para o estudo e identificação de áreas corroídas.

Erdoğdu, Kondratova e Bremmer (2004) utilizaram o PCA para determinação do coeficiente de difusão dos cloretos no concreto, considerando o método aproximado, mas de simples aplicação quando comparado aos métodos de migração e difusão natural.

Outros autores utilizaram este método: para avaliar a eficiência de adições minerais frente à corrosão, em conjunto com EIS (Montemor, Simões e Salta, 2000; Husain et al., 2004); para determinar o teor de cloretos que provoca despassivação das armaduras em argamassas, em conjunto com a resistência de polarização (Alonso et al., 2000); para avaliar a eficiência de inibidores de corrosão (Gürten, Kayakirilmaz e Erbil, 2007; Jamil et al., 2005; Sideris e Savva, 2005; Nmai, 2004; Qian e Cusson, 2004; Batis, Sideris e Pantazopoulou, 2004; Al-Amoudi et al., 2003; Islam, Sohaghpurwala e Scannell, 2002; Bastos et al., 2001; Lima, 2000; Monticelli, Frignani e Trabanelli, 2002; Hope e Ip, 1987;).

Berke e Hicks (2004) criticam o método, alertando para o uso em concreto saturado, o que desloca o potencial para valores mais negativos pela falta de oxigênio e também em concreto seco, o que aumenta a resistividade do material e desloca o potencial para valores mais positivos. Citam que o uso da resistência de polarização ou da EIS podem ser uma boa indicação da atividade de corrosão avaliada em laboratório.

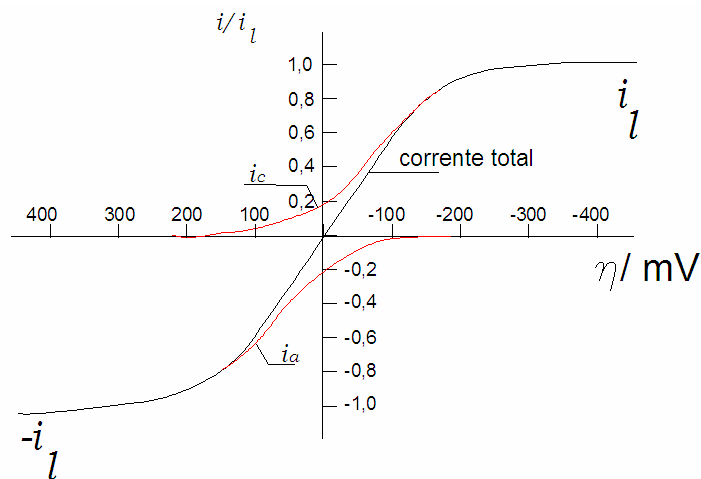
Soleymani e Ismail (2004) compararam diversos métodos para prever a corrosão de armaduras embebidas em diversos tipos de concreto e concluíram que o PCA previu um nível de corrosão superior ao detectado pela determinação do teor de cloretos e inferior ao dado pela resistência de polarização.

Em resumo, este método ainda é um dos mais utilizados para avaliar as condições de estruturas frente à corrosão, sendo muitas vezes utilizado em conjunto com outro que permita a determinação da taxa de corrosão, como EIS ou resistência de polarização.

#### 4.2.5. Curvas e Resistência de polarização - $R_p$

Aplicando-se a um eletrodo (barra de aço) potenciais diferentes do potencial de circuito aberto e medindo a resposta de corrente à perturbação de potencial aplicada, ( $\eta$ ) obtêm-se as curvas de polarização. Se o potencial aplicado for igual ao PCA, a corrente líquida será nula, no entanto à medida que se afasta deste potencial começará a ser registrada a diferença entre as correntes catódicas e anódicas, sendo que em torno de 30 mV distante do potencial de equilíbrio, irá prevalecer uma das duas, conforme o sentido de aplicação do potencial. A resistência de polarização é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, também chamada de resistência faradaica ou de reação (Wolyneec, 2003).

A técnica de  $R_p$  está baseada na análise da parte linear da curva de polarização ao redor do PCA, ou seja, da declividade  $\Delta E/\Delta i$  (Figura 4.11).



**Figura 4.11.** A resistência de polarização é a inclinação da curva de polarização (I-E) ao redor do potencial de corrosão (Bard e Faulkner, 1980).

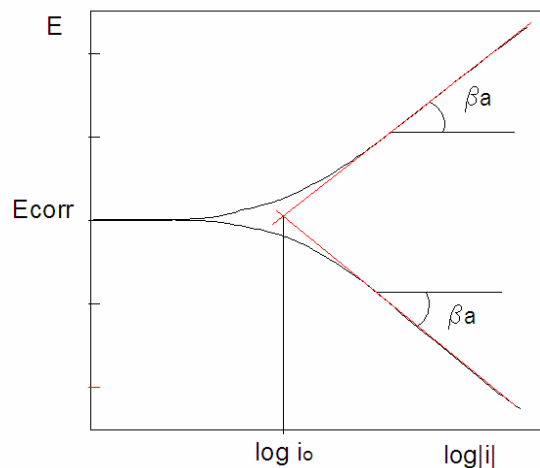
Assim,  $R_p$  será dada pela Equação 14, de Stern-Geary (Wolyneec, 2003).

$$R_p = \left( \frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta i \rightarrow 0} \quad \text{Eq. 14.}$$

A corrente de corrosão  $I_{\text{corr}}$  está relacionada com a resistência de polarização por uma constante B (Equação 15).

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad \text{Eq. 15.}$$

Aplicando a escala logarítmica aos valores de corrente obtidos como resposta do potencial aplicado, são obtidas as curvas de polarização da Figura 4.12.



**Figura 4.12.** Curvas de polarização anódica e catódica em diagrama monologarítmico (adaptado de Woly nec, 2003).

O valor de B depende das constantes de Tafel das curvas de polarização, sendo admitidos valores entre 13 e 52 mV para os diversos sistemas, sendo 26 mV para um sistema em estado de corrosão e 52 mV para um sistema em estado passivo (Andrade e Alonso, 1996). Este valor é calculado pela Equação 16.

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad \text{Eq. 16.}$$

A partir dos trechos retos da curva, podem ser obtidos os valores dos coeficientes de Tafel e realizar os cálculos anteriormente descritos. Esta é uma condição para a utilização deste método, a existência de um trecho reto no gráfico, o que nem sempre ocorre (Woly nec, 2003).

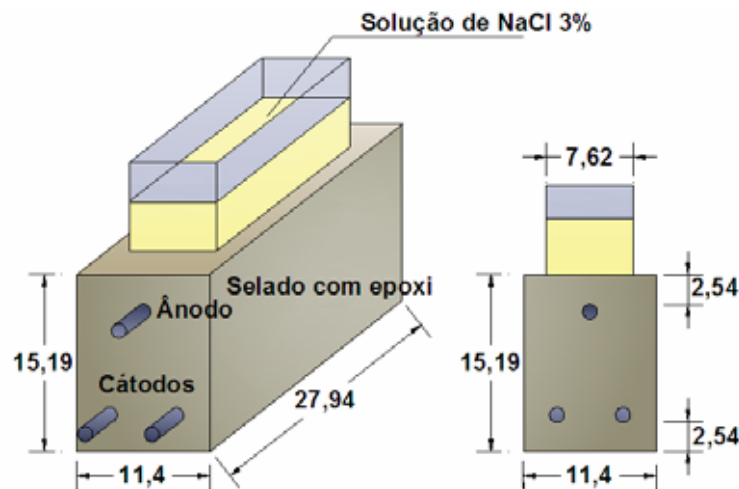
Quanto maior a resistência de polarização, menor será a corrosão no eletrodo.

Este é um dos métodos mais utilizados para determinação da taxa de corrosão no concreto, sendo utilizados tanto corpos de prova prismáticos, como cilíndricos, com uma ou mais barras imersas no concreto. Por se tratar de um método destrutivo, não é aplicado em estruturas, mas para avaliar efeitos de misturas diferentes de concreto, adições e teores de cloreto, por exemplo.

#### 4.2.6. Método ASTM G 109-1992

Este método descreve um procedimento para avaliação dos efeitos de adições químicas na corrosão de armaduras de aço no concreto, exposto a ambientes com cloreto, sendo uma aplicação das medidas de potencial de circuito aberto com especificações do tamanho do corpo de prova e condições específicas de exposição a íons cloreto.

Moldam-se corpos de prova prismáticos de concreto com três barras de aço conforme Figura 4.13.



**Figura 4.13.** Dimensões dos corpos de prova em centímetros (ASTM, 1992).

Os corpos de prova de concreto são curados em câmara úmida por 28 dias e, em seguida, as suas quatro faces laterais são seladas com epóxi. A parte superior é escovada e limpa e colocado um recipiente sem fundo para conter solução de NaCl a 3%. Procede-se a ciclos de molhagem (duas semanas) e secagem (duas semanas), em ambiente controlado, através da colocação e da retirada da solução citada.

Entre os cátodos é colocado um contato e, entre estes e o ânodo, um resistor de 100  $\Omega$ . Ao final da segunda semana de molhagem iniciam-se as medidas de potencial entre os cátodos e o ânodo. Calcula-se a corrente através do resistor de 100  $\Omega$  a partir deste potencial pela equação 17.

$$I_j = E_j/100 \quad \text{Eq. 17.}$$

Mede-se o potencial de corrosão entre as barras e um eletrodo de referência colocado na solução de NaCl.

Este procedimento deve ser repetido a cada quatro semanas até que a corrente média seja igual ou maior a 10  $\mu\text{A}$  e a metade das amostras apresente corrente maior que este valor. O teste deve ser continuado por mais três ciclos para garantir corrosão que possa ser visualizada a olho nu.

Lima (1996) encontrou bastante dispersão neste método e Brown (1999) utilizou o método, mas com o tamanho do corpo de prova duplicado lateralmente e com seis barras para realização das medidas. Ambos avaliaram a eficiência de inibidores de corrosão, apesar do método também poder ser utilizado para adições químicas que possam corroer as armaduras. Brown (1999) sugeriu algumas pequenas mudanças na proteção das extremidades das barras que ficam exteriores ao concreto, para evitar a sua corrosão e também criando um contato melhor entre estas, sendo algumas das sugestões incorporadas na norma da ASTM revisada (ASTM, 2000). Também foi incorporada a determinação do teor de cloretos na profundidade da barra que atua como ânodo, permitindo a avaliação da relação entre estes teores e a dosagem de inibidores, por exemplo.

Elsener (2001) critica o método por medir a corrente entre o ânodo e os cátodos e não a corrente de corrosão própria do ânodo, resultando em dados subestimados da corrosão do ânodo.

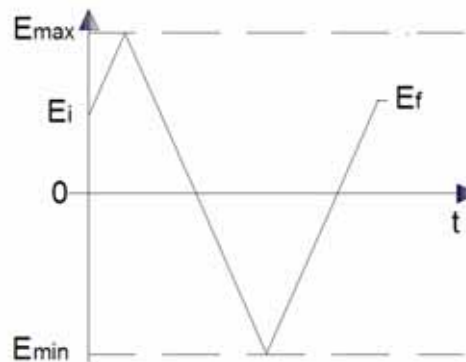
Saraswathy et al. (2001), Hope et al. (2001) e Husain et al. (2004) utilizaram a metodologia sem qualquer comentário a respeito de dificuldades ou vantagens deste método.

Montani (1997) cita que este método fornece boas indicações da eficiência dos inibidores em retardar o início da corrosão.

#### 4.2.7. Voltametria cíclica - VC

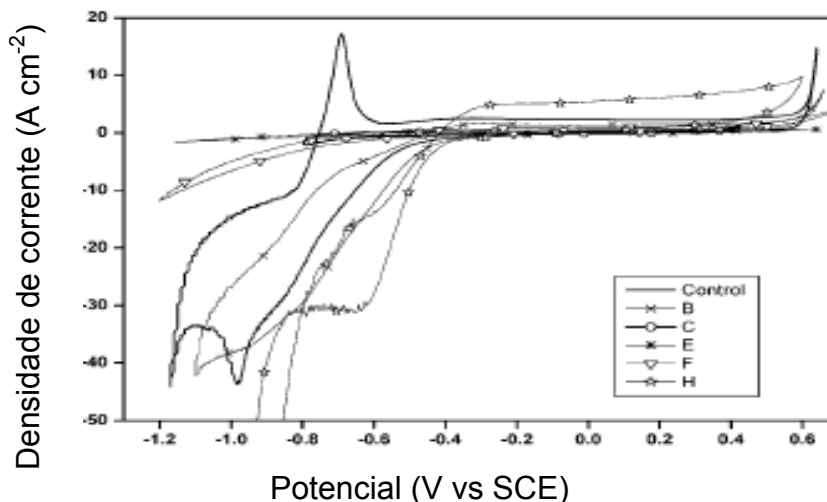
Os métodos de varredura de potencial consistem na aplicação ao eletrodo de um potencial variável com o tempo, resultando em reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas existentes na solução (reações faradaicas) e uma corrente capacitiva referente ao carregamento da dupla camada. Na VC há a aplicação de uma varredura de potencial em um sentido e ao alcançar um valor máximo, o sentido da varredura é invertido (Brett e Brett, 1996).

Os parâmetros da VC são: os potenciais inicial, final, máximo e mínimo, a direção de varredura inicial e a velocidade de varredura, conforme pode ser visto na Figura 4.14.



**Figura 4.14.** Variação do potencial com o tempo na VC (Brett e Brett, 1996).

Qian e Cusson (2004) estudaram o efeito de inibidores em solução encontrando informações importantes sobre o mecanismo de inibição das diversas substâncias utilizadas.



**Figura 4.15.** Voltamogramas cíclicos obtidos por Qian e Cusson (2004).

Hinatsu, Graydon e Foulkes (1990), Ushirode, Hinatsu e Foulkes (1992), Foulkes e McGrath (1999) utilizaram a voltametria cíclica para avaliar a influência de fatores do cimento e adição de inibidores, encontrando resultados compatíveis com outros métodos. Utilizaram como corpo de prova um fio de aço, ou ferro, embebido em uma camada de pasta de cimento.

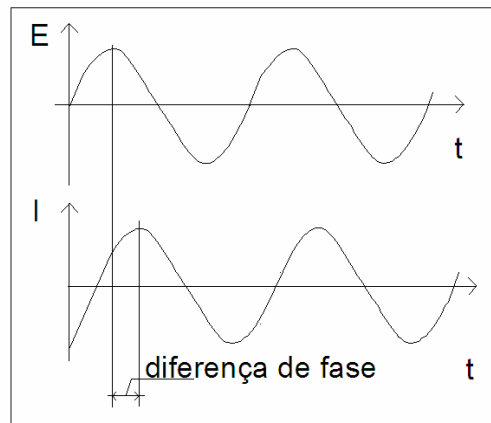
Enquanto alguns métodos, como medidas de PCA, perda de massa e curvas de polarização fornecem uma indicação da taxa e extensão da corrosão, outros, como a voltametria cíclica e a impedância eletroquímica, são considerados mais adequados para determinar a natureza da camada passivadora e os mecanismos de despassivação (Foulkes e McGrath, 1999).

#### **4.2.8. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS**

Este método aplica uma pequena perturbação senoidal de potencial ou corrente a um sistema, sendo medida a resposta. Esta resposta pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medida da diferença de fase e de amplitude permite a análise do processo do eletrodo quanto às contribuições de difusão, da cinética, da dupla camada, etc. (Brett e Brett, 1996).

No início do século vinte, medidas de condutividade iônica de uma amostra eram realizadas utilizando um potencial constante de corrente contínua. Entretanto, esta técnica apresenta uma série de limitações. Para realizar medidas acuradas, o comportamento do eletrodo deve ser tal que os íons não sejam bloqueados (atuando como um capacitor) e a resistência da amostra deve ser o maior componente da impedância medida. Na maioria dos sistemas elétricos, há uma variedade de processos que contribuem para a impedância medida. Estas dificuldades fazem necessário obter medidas de condutividade em uma ampla faixa de frequências de corrente alternada, onde o efeito de cada componente não é ignorado, mas cada componente pode ser isolado e a impedância da amostra obtida (Gardner et al, s/d).

A impedância do sistema pode ser avaliada através da análise da razão da amplitude e da diferença de fase entre a voltagem e a corrente (figura 4.16), sendo representada através de um vetor composto por uma parte real, a resistência, e uma parte imaginária, a capacitância (Ramachandran e Beaudoin, 2001).



**Figura 4.16.** Diferença de fase entre voltagem e corrente.

A perturbação aplicada na forma de voltagem é expressa em função do tempo pela Equação 18.

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. 18.}$$

Onde  $E_t$  é o potencial no tempo  $t$ ,  $E_0$  é a amplitude do sinal e  $\omega$  é a frequência radial e é igual a  $2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência.

A resposta da corrente elétrica  $I_t$  a esta perturbação é dada pela Equação 19.

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Eq. 19.}$$

Onde  $\phi$  é a defasagem da corrente em relação ao potencial, conhecido como ângulo de fase.

Utilizando uma analogia a Lei de Ohm, tem-se a equação 20.

$$Z = \frac{E_t}{I_t} \quad \text{Eq. 20.}$$

Onde  $Z$  é a impedância.

Utilizando a relação de Euler:  $\exp(j\phi) = \cos \phi + j \text{sen} \phi$ , pode-se representar a impedância através das Equações 21 e 22.

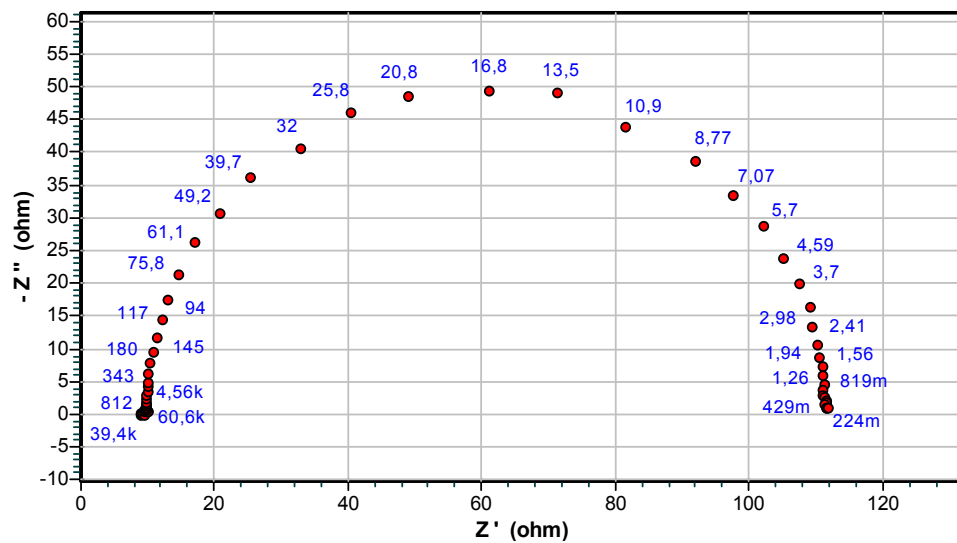


$$Z = |Z| \exp(j\phi) \tag{Eq. 21.}$$

$$Z = Z_r + jZ_i \tag{Eq. 22.}$$

Onde  $Z_r$  é a parte real e  $Z_i$  a parte imaginária.

A representação de  $Z_r$  no eixo das abscissas e de  $Z_i$  nas ordenadas leva ao gráfico de Nyquist, conforme pode ser visto na Figura 4.17.



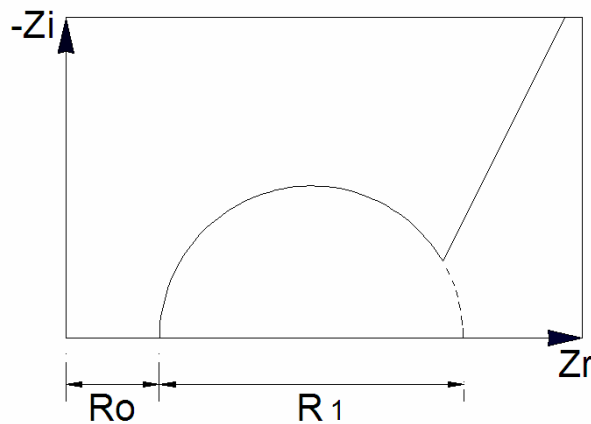
**Figura 4.17.** Representação de Nyquist.

Geralmente, na prática, não é observado um semicírculo ideal, como o da figura 4.17, para grande parte dos materiais (Ramachandran e Beaudoin, 2001).

Para o concreto sem barras imersas, um gráfico de Nyquist típico apresenta dois arcos, sendo um referente ao concreto e o outro, ao eletrodo. O encontro destes arcos ocorre em um ponto onde o valor da impedância imaginária é mínimo, e o valor da impedância real corresponde à resistência do concreto (Neithalath, Weiss e Olek, 2006).

Song (2000) e Cascudo (1997) associam o espectro obtido para o concreto com a Figura 4.18.

Pela interpretação de Song (2000),  $R_0$  é associada à resistência da solução dos poros e  $R_1$  a resistência entre as fases sólida e líquida do concreto. A soma destes dois foi associada à resistência total do concreto.



**Figura 4.18.** Diagrama de Nyquist para o concreto (adaptado de Cascudo, 1997 e Song, 2000).

Para interpretar os resultados da EIS, procura-se associar a resposta de impedância a um circuito elétrico, e, a partir de seus componentes, determinar os valores correspondentes aos elementos físicos da amostra (Snyder et al, 2000).

Os circuitos equivalentes propostos para os materiais cimentícios: pasta, argamassa e concreto, variam muito de acordo com o autor, mas é unanimidade associar as respostas de alta frequência às propriedades do material cimentício e as de baixa frequência à interface com o aço (Andrade et al., 1995).

Este método fornece informações sobre o mecanismo das reações de corrosão, formação de filmes na superfície do eletrodo, produtos intermediários adsorvidos, etc., podendo ser utilizado em meios de baixa condutividade como o concreto (Montemor, Simões e Ferreira, 2003).

Em concreto, argamassas e pastas de cimento Portland a EIS tem sido utilizada desde a década de 1980 (Andrade et al. 1995, Ait-Mokhtar, Poupard e Dumargue, 2006).

Podem ser citados estudos sobre as propriedades do concreto, como o efeito de aditivos químicos em pastas de cimento (Liu e Beaudoin, 1999), a condutividade de concretos e argamassas (Snyder et al., 2000; Mccarter, Starrs e Chrisp, 2000; Neithalath, Weiss e Olek, 2006), o coeficiente de difusão de argamassas (Diaz, Nóvoa e Pérez, 2006) e de concretos (Ait-Mokhtar, Poupard e Dumargue, 2006).

Outras pesquisas são relativas aos mecanismos de corrosão, tanto do aço em solução simuladora dos poros do concreto como do aço imerso em argamassas ou concretos. Podem ser citados estudos do efeito das adições minerais sobre a

corrosão de armaduras imersas em concretos (Montemor, Simões e Salta, 2000; Qian et al., 2003; Silva e Libório, 2006), de agentes conversores de ferrugem em solução (Guidoni e Vázquez, 2004).

A influência de inibidores de corrosão nas propriedades do concreto e na evolução da corrosão também são pesquisadas aplicando EIS, podendo ser citados estudos de Andrade et al. (2001) utilizando nitrito de sódio no concreto; de Husain et al. (2004) usando nitrito de cálcio e adições minerais no concreto; de Batis, Sideris e Pantazopoulou (2004) utilizando nitrito de cálcio em argamassas; de Monticelli, Frignani e Trabaneli (2002) utilizando di-sódio beta-glicerofosfato, nitrito de sódio, aminas e benzotriazol em solução simuladora dos poros do concreto; de Gürten, Kayakirilmaz e Erbil (2007) utilizando tiosemicarbazida no concreto, entre outras.

Andrade et al. (1995) citam a importância da geometria da célula a ser estudada por impedância, sugerindo o uso de dois eletrodos planos e paralelos ou cilíndricos concêntricos e que diferentes arranjos podem inviabilizar a comparação de resultados.

Este método está sendo muito utilizado em estudos de corrosão de armaduras, apresentando algumas vantagens, como o tempo de experimento, que é pequeno, e a possibilidade de obtenção de diversos parâmetros associados às estruturas do concreto e de argamassas e dos processos corrosivos. Podem ser citadas como desvantagens: o alto custo do equipamento e a necessidade de uma correta interpretação dos resultados.

### **4.3. Observações sobre os métodos**

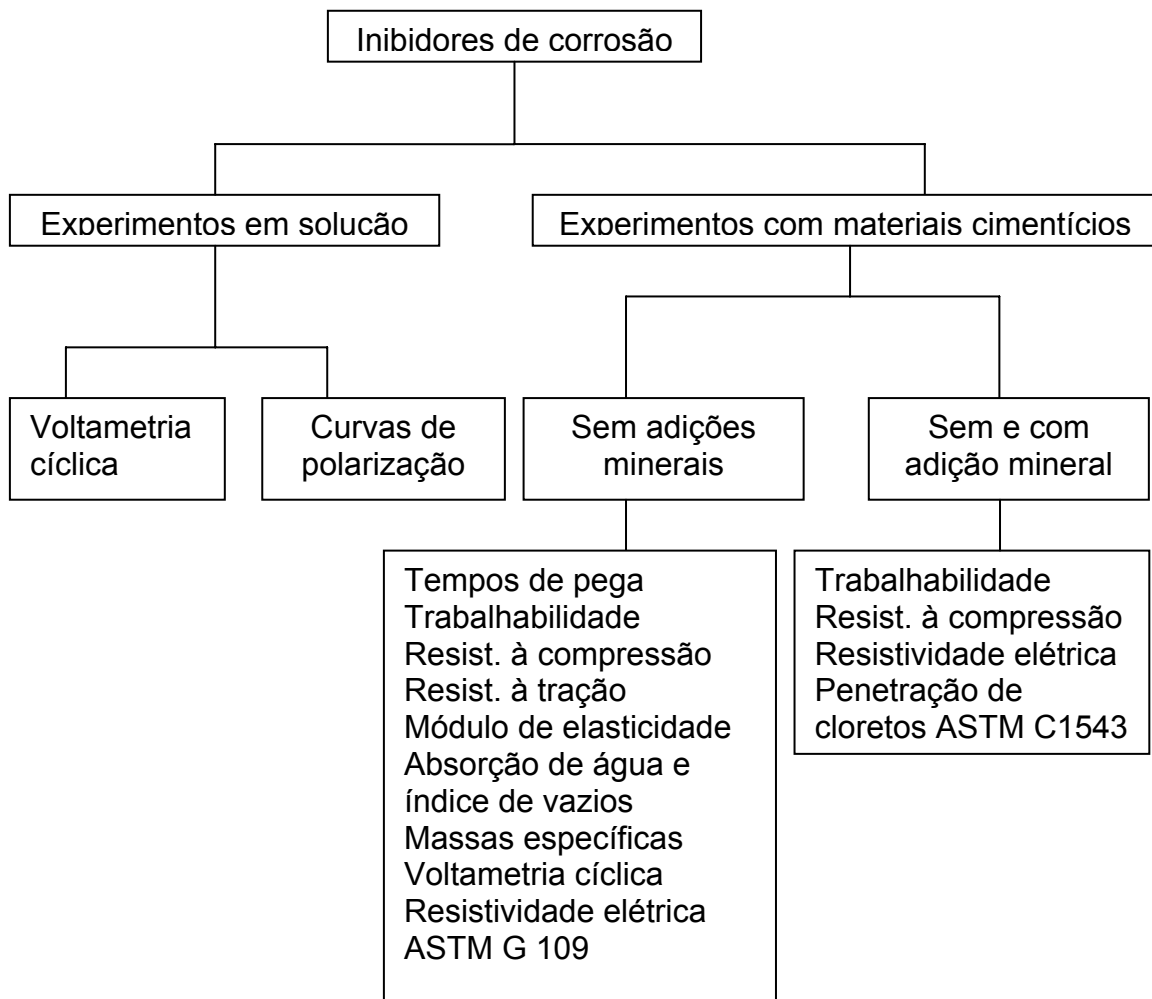
Elsener (2001) observa que a principal dificuldade para avaliar as inúmeras pesquisas realizadas com inibidores de corrosão para uso em concreto armado reside no fato de cada grupo de pesquisa utilizar uma metodologia diferente no preparo das amostras, no método de penetração de cloretos e no ensaio eletroquímico, com exceção ao método ASTM G 109 (ASTM, 2000).

Nos itens anteriores foram descritos os métodos utilizados na presente pesquisa, com exceção dos métodos da célula de difusão e AASHTO TP-64 (AASHTO, 2003). O primeiro foi incluído por se tratar de uma metodologia clássica e o segundo por se tratar de uma tendência de método a ser utilizado para determinar a capacidade do concreto em resistir à penetração de cloretos. Embora o foco deste último ensaio

não seja verificar a eficiência dos inibidores em retardar ou diminuir a corrosão, trata-se de um ensaio para qualificação do concreto e deve se conhecer os efeitos destes aditivos sobre os concretos.

## CAPÍTULO 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em duas partes: a primeira relatando os experimentos em solução realizados no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia. Na segunda parte, são relatados os experimentos com materiais cimentícios sem adições minerais realizados na UFAL, no Laboratório de Estruturas e Materiais do Centro de Tecnologia e no Laboratório de Eletroquímica do IQB, e com materiais cimentícios e adições minerais realizados na Universidade da West Virginia, no Laboratório de Concreto do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. O fluxograma abaixo resume os experimentos realizados.



**Figura 5.1.** Resumo dos experimentos realizados.

## 5.1. Experimentos em solução

Foram realizados ensaios com eletrodos de trabalho em aço imersos em solução de hidróxido de cálcio saturada, simulando o ambiente alcalino do concreto.

Uma forma simples de estudar a corrosão do aço é substituir o concreto por uma solução de hidróxido de cálcio. Embora esta substituição não possibilite a previsão da vida útil de estruturas, os resultados destes testes podem ser usados para a determinação de dosagens de inibidores de corrosão e de sua eficiência frente à adição de íons cloreto (Gaidis, 2004). Devem ser realizados experimentos com as dosagens determinadas aplicadas ao concreto.

### 5.1.1. Materiais

Para a célula:

- Aço CA-60 para o eletrodo de trabalho;
- Malha de ânodo dimensionalmente estável ADE<sup>®</sup>, composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> 0,34/TiO<sub>2</sub> 0,66;
- Eletrodo de referência de Hg/HgO.Ca(OH)<sub>2</sub>sat, com potencial=288mV contra Eletrodo Padrão de Hidrogênio;

Reagentes:

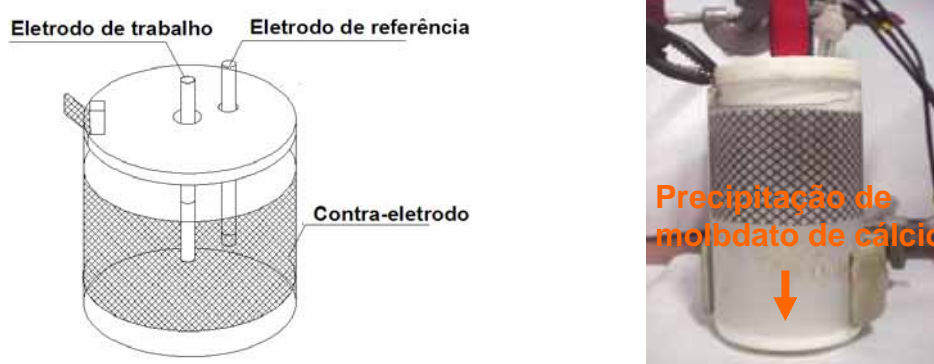
- Hidróxido de cálcio PA da Merck;
- Água deionizada, padrão Milli-Q<sup>®</sup>;
- Água destilada;
- Molibdato de sódio PA da Vetec;
- Tiouréia PA da Vetec;
- Inibidor comercial a base de aminoálcool, Ferrogard 901 da Sika.
- OBS.: o inibidor nitrito de cálcio somente foi usado nos experimentos com concreto.

Equipamento:

- Autolab PGstat 30 para voltametria cíclica e curvas de polarização do aço em solução.

### 5.1.2. Descrição da célula eletroquímica

A célula eletroquímica foi montada utilizando como eletrodo de trabalho o aço CA-60 com diâmetro inicial de 5 mm, eletrodo de referência Hg/HgO/Ca(OH)<sub>2</sub> sat e contra eletrodo uma malha de ADE<sup>®</sup> (Figura 5.2). O eletrodo de trabalho teve a superfície polida com lixa d'água até 1500 Mesh, delimitada a área exposta e medido o seu diâmetro.



**Figura 5.2.** Célula eletroquímica utilizada.

Os teores dos inibidores foram calculados em função das dosagens dos mesmos em concreto. Esta dosagem é relativa ao consumo de cimento. A partir desta dosagem, foi calculada a relação do inibidor com o volume de concreto e transformada para solução (Tabela 5.1).

**Tabela 5.1.** Teores de inibidores de corrosão nas soluções.

Solução	Inibidores de corrosão (%)			
	Molibdato de sódio	Tiouréia	Comerciais	
			À base de nitrito de cálcio	À base de aminoálcool
REF	0	0	0	0
MO1	0,11	0	0	0
MO2	0,22	0	0	0
MO3	0,33	0	0	0
MO4	0,44	0	0	0
MOTI 1	0,11	0,035	0	0
MOTI 2	0,22	0,07	0	0
MOTI 3	0,43	0,125	0	0
MOTI 4	0,65	0,22	0	0
IC1	0	0	2	0
IC 2	0	0	0	0,65

Os valores iniciais de dosagem de molibdato de sódio e tiouréia foram obtidos a partir de estudo anterior (Mirapalheta, 2005). As concentrações de cloreto usadas foram 0, 0,1, 0,2 e 0,3 molar, totalizando 40 soluções diferentes.

O termo REF se refere à solução saturada de hidróxido de cálcio, sem adição de inibidores. As demais designações também foram utilizadas na designação dos diversos traços de concreto.

Todas as soluções partiram de uma solução saturada de hidróxido de cálcio e água deionizada, sendo acrescentados os teores de inibidores de corrosão e de cloretos. A solução foi preparada para todos os experimentos de uma só vez, sempre no mesmo dia, imediatamente anterior à execução das varreduras. Nos casos em que havia molibdato de sódio houve necessidade de se utilizar ultra-som para dissolvê-lo. Apesar de apresentar elevada solubilidade em água quando em contato com o hidróxido de cálcio, ele forma o molibdato de cálcio e precipita, dificultando a manutenção da solução. Isto ocorreu com as soluções com 0,44% de molibdato de sódio. A Figura 5.1, à direita, mostra a solução após o experimento, sendo vista a precipitação de molibdato de cálcio. À medida que se acrescentou cloreto de sódio, a solubilidade melhorou, pois este aumenta a solubilidade do hidróxido de cálcio.

### 5.1.3. Experimentos

#### 5.1.3.1. Curvas e resistência de polarização - Rp

A varredura foi feita de -0,8 V até 0 V versus Hg/HgO/Ca(OH)<sub>2</sub>sat com velocidade de varredura de 0,5 mV.s<sup>-1</sup>. O eletrodo foi condicionado por 60 segundos no potencial -0,8 V no início do experimento.

A partir das curvas de polarização foram calculados: a resistência de polarização e a corrente de corrosão. Com os valores da corrente de corrosão foi calculada a eficiência dos inibidores, utilizando a Equação 23.

$$E_{fic} = \frac{i_{corr0} - i_{corr,in}}{i_{corr0}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 23.}$$



Onde:

$E_{fic}$  = Eficiência do inibidor, em porcentagem;

$i_{corr0}$  = corrente de corrosão da solução sem inibidor, em mA.cm<sup>2</sup>;

$i_{corr,in}$  = corrente de corrosão da solução com inibidor, em mA.cm<sup>2</sup>.

### 5.1.3.2. Voltametria cíclica

Foi utilizada a técnica de voltametria cíclica visando conhecer o comportamento eletroquímico dos inibidores. A velocidade de varredura escolhida foi de 50 mV.s<sup>-1</sup>, tendo sido testadas velocidades maiores e menores. O tempo de condicionamento foi de 60 s no potencial de circuito aberto. A faixa de potencial escolhida foi em função de evitar a região de evolução de hidrogênio (catódico) e/ou a corrosão exagerada (anódico). Estes potenciais foram escolhidos após varreduras preliminares.

Também foram escolhidos 20 ciclos após realizar a varredura até 50 ciclos e não ser observada nenhuma mudança significativa. Os voltamogramas representam a média de três valores de varredura, realizados com a solução renovada e eletrodo lixado.

## 5.2. Experimentos realizados com materiais cimentícios

Os inibidores de corrosão podem fazer mais do que simplesmente inibir a corrosão das armaduras, podendo influenciar os tempos de início e fim de pega, incorporação de ar e propriedades mecânicas, como a resistência à compressão (Gaidis, 2004).

A seguir são apresentados os métodos utilizados para avaliar a influência dos inibidores nas propriedades de pastas e concretos e o comportamento dos mesmos em eletrodos de aço imersos em argamassa e em concreto.

A moldagem de corpos de prova de concreto e os experimentos com materiais cimentícios foram realizados nos Laboratórios de Estruturas e Materiais - LEMA - do CTEC e de Concreto da West Virginia University, com exceção das voltametrias cíclicas, cujos eletrodos foram moldados no laboratório do CTEC e ensaiados no Laboratório de Eletroquímica do IQB, ambos da UFAL.

## 5.2.1. Materiais utilizados

### 5.2.1.1. Cimento Portland

Foram utilizados o cimento Portland CP II Z – 32, que é um dos mais utilizados na construção civil em Alagoas, e o cimento Portland Tipo I da ASTM, o mais comum nos EUA. Suas características estão nas Tabelas 5.2 e 5.3.

**Tabela 5.2.** Dados do cimento Portland CP II Z - 32.

<b>Ensaio químico</b> <b>Teores (%)</b>	Perda ao fogo (900°C)	4,67
	MgO	2,02
	SO <sub>3</sub>	2,82
	Eq. Alcalino	0,86
	CaO livre	1,46
<b>Resistência à compressão</b> <b>(MPa)</b>	3 dias	26,7
	7 dias	32,1
	28 dias	39,1
<b>Finura # 200</b>		3,4
<b>Finura Blaine</b>		3330
<b>Tempos de pega (min)</b>	Início	2h36min
	Fim	3h24min
<b>Expansibilidade à quente (mm)</b>		1,00

**Tabela 5.3.** Composição potencial do cimento Tipo I da ASTM.

<b>Componente</b>	<b>Massa (%)</b>
C <sub>3</sub> S	51,8
C <sub>2</sub> S	20,3
C <sub>3</sub> A	8,5
C <sub>4</sub> AH <sub>2</sub>	10,9
CaO livre	5,0
Na <sub>2</sub> O equivalente	-

Para cada tipo de cimento, foi utilizado um só lote, sendo acondicionado em embalagens plásticas duplas e aberto apenas para a utilização imediata ou dentro da mesma semana de trabalho, para evitar que o mesmo sofresse hidratação devido ao contato com a umidade do ar.

### 5.2.1.2. Agregados

Para os concretos moldados no LEMA foram utilizados:

- Brita de origem granítica como agregado graúdo, com dimensão máxima característica de 19 mm, lavada e seca ao ar;
- Areia de rio, com módulo de finura 2,68.

Os dados destes agregados estão no Anexo 2.

Para a moldagem de eletrodos de aço imersos em argamassa foi utilizada areia com a composição granulométrica modificada.

Nos concretos moldados no Laboratório de Concreto da WVU foram utilizados:

- Seixo rolado, com dimensão máxima característica de 25 mm;
- Areia de rio, com dimensão máxima de 4,76 mm, ambos obedecendo à norma ASTM C 33.

### 5.2.1.3. Inibidores de corrosão

Para os concretos moldados no LEMA foram utilizados:

- Molibdato de sódio em pó, nível técnico, adquirido em empresa local, Sucroquímica;
- Tiouréia PA em pó, da marca Vetec, por não haver disponibilidade deste produto em nível técnico;
- Inibidor comercial DCI da Grace, à base de nitrito de cálcio (30%), fornecido em solução aquosa. Foi feita a correção da quantidade de água de amassamento, sendo recomendada pelo fabricante a correção de 0,635 L de água por L de aditivo. A massa específica é  $1,28 \text{ kg/dm}^3$ ;
- Inibidor comercial Ferrogard 901 da Sika, uma mistura de aminoálcool e ésteres, em forma de solução aquosa. Sua densidade é  $1,06 \text{ kg/dm}^3$ . Apresenta cor cinza esverdeada e cheiro característico de amônia. Não há uma recomendação quanto à correção de água. Foi utilizada a secagem em estufa a  $100^\circ \text{ C}$ , por 72 h, para determinar a quantidade de sólidos, sendo obtida a correção de 0,72 L de água para cada litro de inibidor.

Nos concretos moldados na WVU foram utilizados os inibidores molibdato de sódio PA da Micron Metals e Tiouréia PA da Acros.

#### 5.2.1.4. Aditivos químicos e adição mineral

Para os concretos moldados na WVU foram utilizados aditivos químicos e sílica ativa como adição mineral. Os aditivos químicos foram:

- Superplastificante Glenium 3030NS;
- Plastificante Polyheed 997;
- Agente incorporador de ar MB VR Standard.

A sílica ativa usada foi a comercialmente disponível, atendendo as especificações da ASTM C 1240, tendo uma superfície específica de 21,4 m<sup>2</sup>/g e teor de sílica superior a 95%.

#### 5.2.1.5. Reagentes e água para preparo de soluções e do concreto

A água utilizada no preparo dos concretos foi a da rede pública da UFAL e da WVU. Para o preparo das demais soluções foi utilizada água destilada.

NaCl comercial, não iodado, foi utilizado no preparo da solução para a imersão das placas e NaCl PA marcas Vetec e Merck para as soluções utilizadas nos corpos de prova ensaiados segundo a ASTM G 109, ASTM C 1543 e ASTM C 1202. Para este último também foi utilizada uma solução de NaOH da Merck. Foi utilizado hidróxido de cálcio PA marca Vetec para a solução usada para o contato nos ensaios de EIS e condutivimetria.

#### 5.2.1.6. Barras de aço

Foram utilizadas barras de aço CA-50, comumente empregadas em armaduras para concreto armado, com diâmetro de 12,5 mm. A composição do aço fornecida pelo fabricante está na Tabela 5.4. Para as barras de aço CA-60, usadas nos eletrodos recobertos com argamassa, não foi obtida a composição.

**Tabela 5.4.** Composição química média do aço (Fe=bal.).

Código do aço	Composição química (%)							
	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni
1022	0,21	0,73	0,18	Máx 0,050	Máx 0,050	Máx 0,48	Máx 0,250	Máx 0,250

## 5.2.2. VC com eletrodo de aço recoberto com argamassa

### 5.2.2.1. Moldagem dos eletrodos

Os eletrodos foram moldados utilizando argamassa composta de cimento Portland CP-II-Z 32, areia natural preparada e água deionizada. O traço foi 1:3 em massa e o fator água/cimento 0,6.

A areia foi preparada da seguinte forma:

- Seca em estufa por 24h a 110° C;
- Determinados os sais solúveis, conforme NBR 9917 (ABNT, 1987);
- Após verificar que o conteúdo de sais solúveis era inferior a 40 ppm, a areia foi peneirada e separada em frações, sendo utilizadas as porcentagens indicadas na Tabela 5.5;
- A areia composta pelas diversas frações foi misturada e lavada com água destilada por 5 vezes;
- Em seguida, foi seca novamente em estufa por 24 h a 110° C.

**Tabela 5.5.** Composição granulométrica da areia (ABNT, 1982).

Abertura da Peneira (mm)	Material Retido	
	g	%
2,4	0	0
2,0	46,8	5
1,2	187,2	20
0,6	234,0	25
0,3	234,0	25
0,15	234,0	25

O objetivo de utilizar a areia em frações granulométricas definidas foi de padronizar o material para a confecção dos eletrodos, considerando a grande variabilidade granulométrica dos materiais locais e a influência desta na porosidade da argamassa.

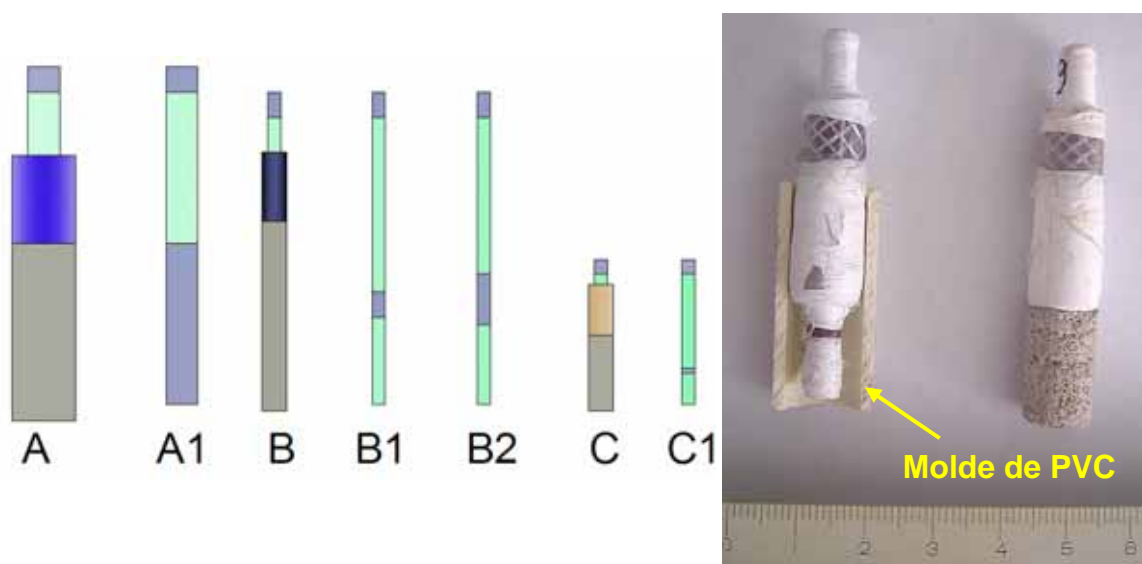
A mistura foi feita em argamassadeira de 5 L, durante 3 min. No mínimo 4 moldes foram preenchidos e adensados em mesa vibratória. Para evitar a perda de água, nas primeiras 24 h, foi colocado um filme de PVC sobre a argamassa.

Após a desmoldagem, foram colocados em água saturada com  $\text{Ca(OH)}_2$  até completarem-se 48 h. Em seguida, dois foram mergulhados em solução saturada de

Ca(OH)<sub>2</sub> com NaCl 3%. Os demais permaneceram em solução de hidróxido de cálcio.

Foram estudados vários tamanhos de eletrodos. No início foram confeccionados eletrodos utilizando barras de aço CA-50 com diâmetro de 12,5 mm imersos na argamassa. A área de aço exposta no interior da argamassa foi de 23,7 cm<sup>2</sup> (Eletrodo A da Figura 5.3). Foi constatada a necessidade de correção da queda ôhmica, devido à grande resistividade elétrica da argamassa. Como a ordem de grandeza das correntes alcançadas com esta área de eletrodo não permitia realizar a devida correção, optou-se em diminuir as dimensões do eletrodo, usando aço de menor diâmetro (5 mm) tipo CA-60, e conseqüentemente, menor área exposta. Ainda foi necessária uma segunda redução de área, para cerca de 0,20 cm<sup>2</sup>.

Na Figura 5.3, pode ser vista a evolução dos eletrodos.



**Figura 5.3.** Eletrodos usados na Voltametria Cíclica, evolução dos tamanhos, à esquerda e eletrodo final antes e depois de colocação da argamassa, à direita.

Sendo:

- A=eletrodo com área de 23,7 cm<sup>2</sup> com cobrimento de argamassa;
- A1=idem ao A, sem cobrimento de argamassa;
- B=eletrodo com área 0,31 cm<sup>2</sup> com cobrimento de argamassa;
- B1= eletrodo com área exposta de 0,31 cm<sup>2</sup>, sem cobrimento de argamassa;

- B2=eletrodo com área exposta de  $0,785 \text{ cm}^2$ , sem revestimento de argamassa;
- C= eletrodo com área de  $0,20 \text{ cm}^2$  com revestimento de argamassa;
- C1= eletrodo com área exposta de  $0,20 \text{ cm}^2$ , sem revestimento de argamassa.

### 5.2.2.2. Descrição da célula eletroquímica

A célula eletroquímica pode ser vista na figura 5.4. Foram utilizados como eletrodo de referência Hg/HgO/Ca(OH)<sub>2</sub>sat e como contra eletrodo uma malha de ânodo dimensionalmente estável (ADE<sup>®</sup>), com composição nominal Ti/RuO 0,34/TiO<sub>2</sub>0,66.

Da mesma forma como foi feito para o eletrodo de aço, foi preparada uma solução de hidróxido de cálcio saturada e, a partir desta, acrescentados os teores de inibidores, sendo 4% de inibidor comercial a base de aminoálcool e ésteres, 2 % de molibdato de sódio e 2 e 4% de molibdato de sódio em conjunto com 0,67 e 1,33% de tiouréia.



**Figura 5.4.** Célula eletroquímica.

### 5.2.2.3. Experimento

Foi utilizado um Potenciostato Princeton Applied Research (PAR) 273 para voltametria cíclica dos eletrodos de argamassa. Foram testadas as velocidades de varredura de 10, 20, 50 e 1000 mV/s. O eletrodo de menor área permitiu a correção da queda ôhmica, tendo sido obtidos voltamogramas cíclicos mais representativos.

Todos os experimentos foram realizados na idade de 3 dias da argamassa. Inicialmente foi feita a determinação da queda ôhmica, para cada eletrodo. Em seguida, foi introduzido o valor desta correção na programação do experimento e realizada a voltametria cíclica em três fases:

- 20 ciclos com velocidade de varredura 50 mV/s;
- 160 ciclos a 1V/s;
- 20 ciclos a 50 mV/s.

Foram gravados o 1º, o 5º e o 200º ciclos. A velocidade de varredura de 1 V/s foi aplicada para tornar mais rápido o procedimento, sendo comparados os resultados com a velocidade de varredura constante de 50 mV/s em todos os ciclos, não tendo sido encontradas diferenças significativas nos resultados.

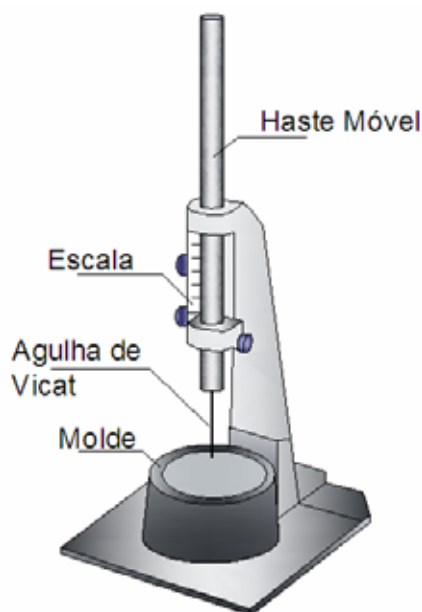
### 5.2.3. Ensaio de tempo de pega e água para consistência normal

Foram realizados os ensaios de tempo de início e fim de pega do cimento e de determinação da água para obtenção da consistência normal, com e sem os inibidores de corrosão. Apesar de esta última determinação ser necessária para a determinação dos tempos de pega, também é uma informação importante para verificar a compatibilidade entre o cimento e os inibidores de corrosão. Foram seguidas as normas NBR NM 65 (ABNT, 2003) e NBR NM 67 (ABNT, 1998).

A determinação da quantidade de água para a pasta adquirir a consistência normal antecede a determinação do tempo de pega e serve para uniformizar as pastas utilizadas nesta última determinação. Consiste em misturar, em argamassadeira, 500 g de cimento Portland com cerca de 30% de água em massa, durante um tempo fixo e colocar no molde. O molde com a pasta é posicionado no aparelho de Vicat e a sonda de Tetmajer, com diâmetro de  $10 \pm 0,05$  mm, é colocada sobre a superfície da pasta, sendo liberada em seguida. A leitura da profundidade em que a sonda estacionou deve ser feita ao final de 30 s. É



considerada consistência normal quando a sonda estaciona a  $6 \pm 1$  mm do fundo do molde. Caso a pasta não atinja esta consistência, deve ser feita nova mistura, variando a quantidade de água até que a sonda estacione na profundidade especificada. A quantidade de água é expressa em porcentagem da massa de cimento. Atingida a consistência normal, inverte-se a haste e coloca-se a agulha de Vicat, com diâmetro de  $1,13 \pm 0,05$  mm, no aparelho (Figura 5.5).



**Figura 5.5.** Aparelho de Vicat.

Faz-se uma nova pasta com as mesmas proporções da pasta de consistência normal e, após 30 min, posiciona-se a agulha na superfície da mesma. A haste é solta e verifica-se a profundidade em que a agulha estaciona. Cada descida da agulha deve ser feita a uma distância de 10 mm da borda e cerca de 10 mm do local da descida anterior. É considerado o início da pega quando a agulha estaciona a  $4 \pm 1$  mm do fundo. Para a determinação do final de pega utiliza-se outra agulha, própria para este fim, e inverte-se a pasta, utilizando a face que estava em contato com a base. Considera-se final de pega o tempo com aproximação de 15 min em que a agulha penetra apenas 0,5 mm na pasta. Os tempos correspondentes ao início e fim de pega são marcados a partir do instante em que se coloca o cimento em contato com a água.

Estas duas determinações permitem verificar a influência de aditivos como os inibidores de corrosão nas reações de hidratação do cimento. Caso estes produtos

interfiram nestas reações, haverá diferença de valores em relação a uma pasta de cimento e água, sem os inibidores.

É fundamental se conhecer o tempo de início de pega para conhecer o tempo que se tem para trabalhar com o concreto até as reações iniciarem, o que se traduz em um aumento na consistência. Nos casos em que se necessita mais tempo para se lançar e dar acabamento ao concreto pode ser utilizado um aditivo retardador. O tempo de final de pega é importante para se saber quando se iniciam as operações de cura do concreto.

A norma NBR 11578 (ABNT, 1991) determina um valor mínimo de 1 h para o início de pega e máximo de 10 h para o final da pega em cimentos Portland compostos.

#### **5.2.4. Traços de concreto**

Para a definição dos traços de concreto moldados no LEMA, foi seguida a recomendação da ASTM G 109, em relação ao consumo de cimento de  $356 \pm 3$  kg, fator água/cimento de  $0,55 \pm 0,01$  e abatimento mínimo de 50 mm.

Com estes parâmetros definidos e com as características dos agregados, foram calculadas as quantidades de cada material, utilizando o método da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland, 1998). Este método permite calcular a quantidade de agregados graúdos e agregados miúdos de forma a se ter um consumo otimizado de cimento. Após o primeiro teste com os materiais locais escolhidos, houve a necessidade de aumentar um pouco o fator água/cimento, sendo utilizados 0,57, para um consumo de cimento de  $358 \text{ kg/m}^3$ , em função do abatimento especificado, de no mínimo 50 mm. Optou-se por utilizar este valor, um pouco superior ao especificado, para evitar o uso de um aditivo plastificante, para não haver outro aditivo químico, somente os inibidores de corrosão (Tabela 5.6). Em todos os concretos foram utilizados  $821,6 \text{ kg/m}^3$  de areia e  $998,3 \text{ kg/m}^3$  de brita.

A dosagem dos inibidores molibdato de sódio e tiouréia, em relação à massa de cimento, foi de 1, 2, 3, 4% e 0,33, 067, 1 e 1,33%, respectivamente, quando usados em conjunto e de molibdato de sódio sozinho de 2 e 4 %. A comparação entre a ação do molibdato de sódio isolado e em conjunto com a tiouréia, teve o objetivo de verificar a possível sinergia entre os dois inibidores. A relação entre molibdato de sódio e tiouréia (3:1) foi baseada em estudos anteriores (Mirapalheta, 2005).

**Tabela 5.6.** Traços de concreto com inibidores de corrosão, consumo por m<sup>3</sup>.

Traço	Água (Kg)	Molibdato de Sódio (Kg)	Tiouréia (Kg)	Inibidor comercial 1 (L)	Inibidor comercial 2 (L)
REF	204,3	-	-	-	-
MOTI 1	204,3	3,58	1,19	-	-
MOTI 2	204,3	7,16	2,38	-	-
MOTI 3	204,3	10,74	3,58	-	-
MOTI 4	204,3	14,32	4,77	-	-
MO 2	204,3	7,16	-	-	-
MO 4	204,3	14,32	-	-	-
IC 1	191,3	-	-	20	-
IC 2	195,5	-	-	-	11,81

O primeiro inibidor comercial foi utilizado em uma dosagem média, 20 L/m<sup>3</sup>, em relação ao recomendado pelo fabricante, que é de 10 a 30 litros por m<sup>3</sup> de concreto.

O segundo inibidor foi utilizado na dosagem de 3%, em relação à massa de cimento, dentro do valor recomendado pelo fabricante que é de 3 a 4%.

Como já foi exposto, no caso dos dois inibidores comerciais, por serem apresentados na forma líquida, houve a necessidade de subtrair a água por eles adicionada do total da água de amassamento, para não alterar o fator água/cimento do concreto. Esta forma de apresentação também dificulta um estudo referente às reais dosagens das substâncias inibidoras presentes nestes produtos comerciais.

A primeira coluna da tabela 5.5 traz as designações dos traços, as quais serão utilizadas no decorrer do trabalho, para os concretos sem adição mineral.

Para os concretos moldados no Laboratório de Concreto da WVU, foram reproduzidos os traços REF, MOTI 2 e MOTI 3, utilizando materiais diferentes (cimento e agregado graúdo), com o intuito de verificar o comportamento dos inibidores nas propriedades de resistência à penetração de cloretos do concreto. Estes concretos receberam as denominações NC, CI-1 e CI-2, respectivamente. O outro grupo de concretos visou à verificação dos efeitos do molibdato de sódio e da tiouréia, em conjunto com a sílica ativa, sobre propriedades do concreto. Este grupo de concretos teve como referência um traço moldado somente com aditivos plastificante, superplastificante e incorporador de ar, com fator água/cimento 0,4, denominado NAC. A partir deste traço, foi introduzida a sílica ativa, por substituição ao cimento, em porcentagens de 5 e 10% e, em seguida, adicionados os inibidores

de corrosão (Tabela 5.7). Os traços com sílica ativa foram baseados em pesquisas anteriores (Fan, 2005).

Exceto os traços NC, CI-1 e CI-2, todas as demais misturas receberam a adição de 682 mL/m<sup>3</sup> de plastificante e 77 mL/m<sup>3</sup> de agente incorporador de ar.

A quantidade de areia foi ajustada em cada traço, para obter o mesmo volume de concreto, pois a sílica ativa tem massa específica diferente do cimento, alterando o volume final do concreto.

Foi utilizada a denominação fator água/cimento para os concretos sem adição mineral e também com a adição. Para estes últimos, porém, foi considerado o fator água/materiais cimentícios, incluindo a adição nestes materiais.

**Tabela 5.7.** Traços de concreto com inibidores de corrosão e adição mineral, consumo por m<sup>3</sup>.

Traços	Cimento (kg)	a/c ou a/mc	Super Plastificante (mL)	Sílica ativa (kg)	Inibidores de corrosão (kg)		Agreg. Graúdo (kg)	Agreg. Miúdo (kg)
					Molibdato de sódio	Tiouréia		
NC	358	0,57	-	-	-	-	998	810
CI-1	358	0,57	-	-	7,16	2,39	998	800
CI-2	358	0,57	-	-	10,74	3,58	998	794
NAC	385	0,40	1819	-	-	-	1011	688
SF5	366	0,40	2274	19,3	-	-	1011	685
SF10	346	0,40	2729	38,5	-	-	1011	674
SF5+CI	366	0,40	2274	19,3	3,58	1,19	1011	681
SF10+CI	346	0,40	4820	38,5	7,16	2,39	1011	652

### 5.2.5. Mistura do concreto, moldagem e cura dos corpos de prova

A mistura do concreto foi feita em betoneira de eixo inclinado de capacidade nominal de 400 L. Para os concretos sem aditivos plastificante, superplastificante e sílica ativa a ordem de colocação dos materiais foi:

- Agregado graúdo e ½ da água de amassamento, misturando por 30 s;
- Cimento, sobre este a areia e o restante da água, misturando por 3 min;
- Os inibidores foram misturados na segunda parte da água.

Para os concretos com inibidores de corrosão, estes foram misturados com a parte da água de amassamento que foi colocada por último.

A ordem de colocação dos materiais, para os concretos com aditivos plastificante e superplastificante e com sílica ativa, foi:

- $\frac{3}{4}$  da água e aditivo plastificante misturado à mesma;
- Agregado graúdo e sílica ativa, misturados por 30 s;
- Areia pré-misturada ao aditivo incorporador de ar, misturados por mais 30 s;
- Cimento, aditivo superplastificante e o restante da água, sem ou com inibidores de corrosão, e misturados por 3 min;
- Pausa a betoneira por 3 min e novamente mistura, por mais 2 min;
- Após a determinação do abatimento do tronco de cone, pode ser feita a correção do aditivo superplastificante para atingir o abatimento de 100 a 150 mm;

Quando houve a necessidade de correção do superplastificante, a mistura foi feita por mais 5 min. Somente foi permitida uma redosagem deste aditivo.

A influência dos inibidores na trabalhabilidade do concreto foi verificada através do ensaio de abatimento do tronco de cone (Figura 5.6), segundo a NBR NM 67 (ABNT, 1998) ou ASTM C 143.



**Figura 5.6.** Equipamento para determinação do abatimento do tronco de cone, à esquerda e medida do abatimento, à direita.

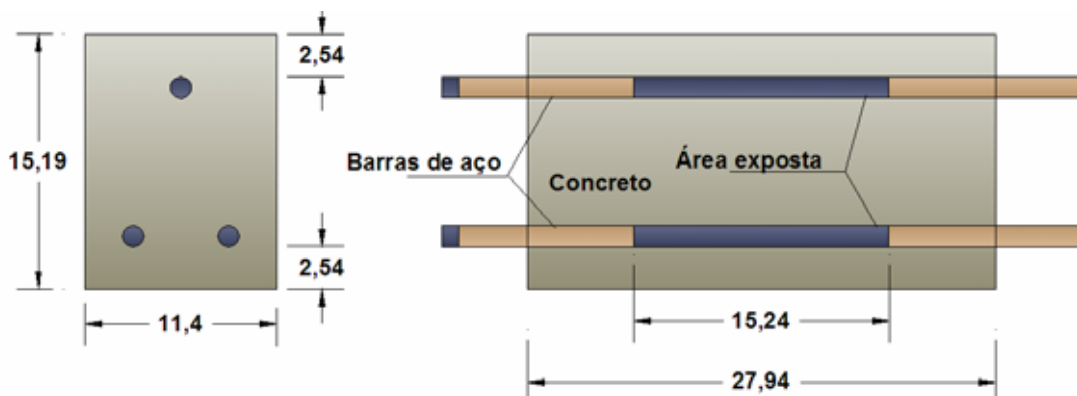
Após a determinação do abatimento do tronco de cone, seguiu-se à moldagem de corpos de prova cilíndricos, com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, segundo a NBR 5738 (ABNT, 2003) e ASTM C 192. Estes corpos de prova foram utilizados nos

ensaios de resistência a compressão, de resistência à tração por compressão diametral, do módulo de elasticidade, da absorção de água, do índice de vazios, das massas específicas, resistividade elétrica e da ASTM C 1202.

Para o ensaio de determinação do efeito dos inibidores quanto à corrosão, foram moldados prismas com as dimensões descritas na Figura 5.7, contendo três barras de aço, com uma das extremidades totalmente protegida por fita isolante, uma parte central exposta para sofrer a ação dos íons cloreto e a outra extremidade protegida parcialmente para permitir os contatos elétricos.

Antes de receber a fita isolante para delimitar a área, as barras foram limpas com uma solução de ácido sulfúrico 10%, secas com jato de ar aquecido e determinadas as suas massas. Enquanto aguardavam a concretagem, as barras foram armazenadas em um recipiente vedado contendo sílica gel, para evitar a umidade e a corrosão.

Para a moldagem destes corpos de prova foram confeccionadas formas de chapas de madeira compensada, revestidas com laminado melamínico, para facilitar a desforma e aumentar a durabilidade das mesmas (Figura 5.8). Para cada concreto foram moldados 8 corpos de prova. Após o preenchimento das formas, foi feito o adensamento mecânico em mesa vibratória.



**Figura 5.7.** Dimensões dos prismas e localização das barras de aço.

Também foram confeccionadas duas placas de concreto com dimensões 50 cm x 15 cm por 5 cm de espessura, para determinação de condutividade utilizando o condutímetro e EIS. As formas utilizadas foram de madeira, revestidas com laminado melamínico, para evitar o uso de desmoldante que poderia modificar a superfície do concreto e interferir nos resultados obtidos. Após a desforma, os

moldes foram limpos e preparados para a próxima concretagem, evitando que um concreto pudesse contaminar o seguinte.



**Figura 5.8.** Formas para os prismas antes, à esquerda e depois da concretagem, à direita.

Para o teste da ASTM C 1543, foram moldadas placas de 200 mm x 200 mm e altura de 100 mm, utilizando formas de material acrílico.

Após o preenchimento das formas, todo o concreto feito no LEMA foi coberto com placas de vidro, permanecendo no local até a desmoldagem, 24 h depois. No Laboratório de Concreto da WVU, o concreto foi coberto com saco de juta umedecido, por 24 h à 23° C.

Desmoldados os corpos de prova, os prismas foram encaminhados para uma câmara úmida para cura, enquanto os cilindros e as placas de concreto foram curados em tanque com água saturada com hidróxido de cálcio.

## 5.2.6. Preparo dos corpos de prova e ensaios

### 5.2.6.1. Propriedades físicas e mecânicas do concreto endurecido

Foram realizados ensaios de resistência à compressão nas idades de 7, 28, 91 e 365 dias, para os concretos moldados no LEMA e nas idades de 28 e 56 dias, para os concretos moldados no Laboratório de Concreto da WVU. Foram ensaiados três corpos de prova para cada idade. Os corpos de prova cilíndricos foram retirados do tanque de cura e, após aproximadamente 1 h, tiveram o topo capeado com uma mistura de enxofre fundido e cimento (LEMA) ou foi utilizado um adaptador polimérico, sem capeamento (WVU). Em seguida, foram rompidos por carregamento



axial em uma prensa Amsler de capacidade de 200 t (Figura 5.9). Esta propriedade é considerada fundamental para o controle de qualidade dos concretos, pois qualquer variação na mistura leva a mudanças nos valores de resistência à compressão.



**Figura 5.9.** Corpo de prova cilíndrico sendo capeado, à esquerda e após o rompimento na prensa, à direita.

A resistência à tração por compressão diametral e o módulo de elasticidade foram determinados na idade de 28 dias, utilizando uma prensa EMIC DL 30000, com capacidade de 30 t. Foram seguidos os procedimentos das normas NBR 7222 (ABNT, 1994) e NBR 8522 (ABNT, 2003).

A absorção de água, o índice de vazios e as massas específicas foram determinados para a idade de 28 dias, em três corpos de prova. Foram utilizados os procedimentos da norma NBR 9778 (ABNT, 2005).

Após os 28 dias de cura, os corpos de prova foram retirados do tanque e levados para a estufa, a 105° C por 72 h. Determinou-se a massa seca  $M_s$  dos três corpos de prova, e em seguida foram submersos em água por 72 h (Figura 5.10). Foi determinada a massa submersa  $M_{sub}$  e, após secagem da superfície, a massa saturada  $M_{sat}$ . Com estes valores foram calculados os valores de absorção de água, índice de vazios e massas específicas, utilizando as Equações 24 a 28.





**Figura 5.10.** Corpos de prova na estufa, à esquerda e submersos para pesagem, à direita.

$$\text{Absorção de água: } Abs_s(\%) = \left( \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 24.}$$

$$\text{Índice de vazios: } IV(\%) = \left( \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_{sub}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 25.}$$

$$\text{Massa específica seca: } ME_s (g/cm^3) = \left( \frac{M_s}{M_{sat} - M_{sub}} \right) \quad \text{Eq. 26.}$$

$$\text{Massa específica saturada: } ME_{SAT} (g/cm^3) = \left( \frac{M_{sat}}{M_{sat} - M_{sub}} \right) \quad \text{Eq. 27.}$$

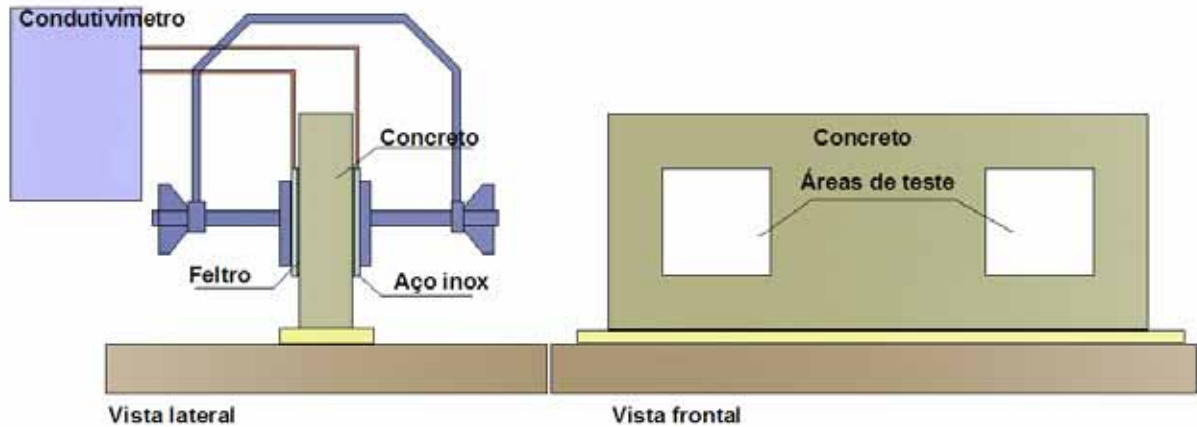
$$\text{Massa específica real: } ME_R (g/cm^3) = \left( \frac{M_s}{M_s - M_{sub}} \right) \quad \text{Eq. 28.}$$

#### 5.2.6.2. Resistividade com utilização de condutímetro

A partir de um condutímetro marca Analyzer 600, foi feita uma adaptação para a medida da condutância da placa de concreto e a partir deste valor e das medidas das placas foi calculada a resistividade  $\rho$ .

O arranjo consiste em fazer um sanduíche do concreto utilizando duas placas de aço inoxidável como eletrodos, conectando-as ao condutímetro. As medidas foram

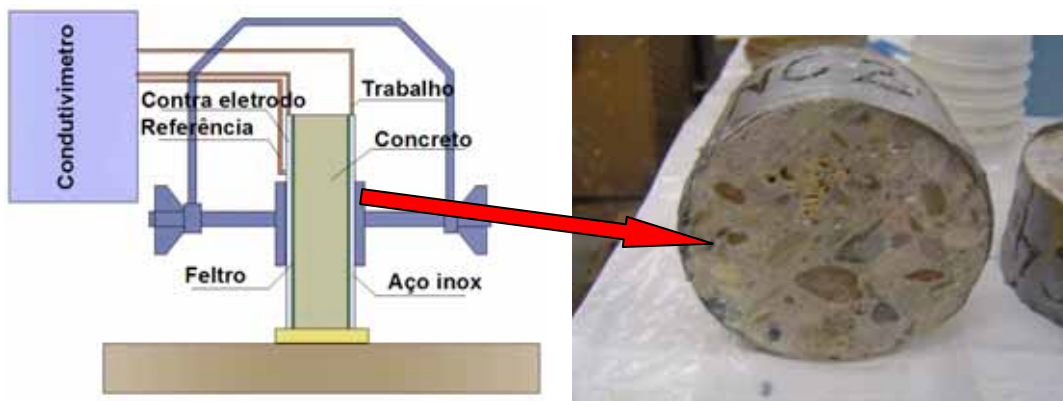
feitas em duas placas, em duas posições diferentes em cada placa, conforme mostrado na Figura 5.11.



**Figura 5.11.** Arranjo para determinação da resistividade nas placas.

As determinações foram realizadas a cada 7 dias até a idade de 28 dias. As placas foram retiradas do tanque e transportadas para o laboratório no momento do ensaio, recebendo borrifos de água para não perder a umidade. A temperatura aproximada do laboratório era de 25° C. Após os 28 dias, uma das duas placas de cada concreto foi submetida a ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl 3,5%, sendo a medida feita ao final de dois ciclos, imediatamente após a molhagem. A placa permanecia uma semana imersa na solução e uma semana ao ar no ambiente do laboratório.

Para os concretos moldados na WVU, foi utilizado o mesmo arranjo de eletrodos com uma fatia de concreto substituindo a placa (Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Arranjo para determinação da resistividade nas fatias de concreto.

A fatia foi cortada com espessura de 50 mm, a partir de um cilindro 10 x 20 cm, aos 28 dias de idade e teve a lateral selada com silicone. Após a secagem do selante, permaneceu imersa em água até o momento do ensaio. A idade de ensaio foi 56 dias.

A partir da medida de condutância da placa, obtida no condutivímetro, foi calculada a resistividade do concreto (Equação 29).

$$\rho = \frac{1}{K} \cdot \frac{A}{L} \quad \text{Eq. 29.}$$

Onde:

- $\rho$  = resistividade elétrica, em ohm.m;
- $K$  = Condutância, em Siemens;
- $A$  = área do eletrodo de aço inoxidável, em m<sup>2</sup>;
- $L$  = espessura da placa de concreto, em m.

A freqüência de fase do equipamento utilizado foi 2000 Hz, segundo medida realizada com um osciloscópio analógico e amplitude de 1,5 V na escala de 2000  $\mu$ S e de 1 V na escala de 20 mS..

### 5.2.6.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

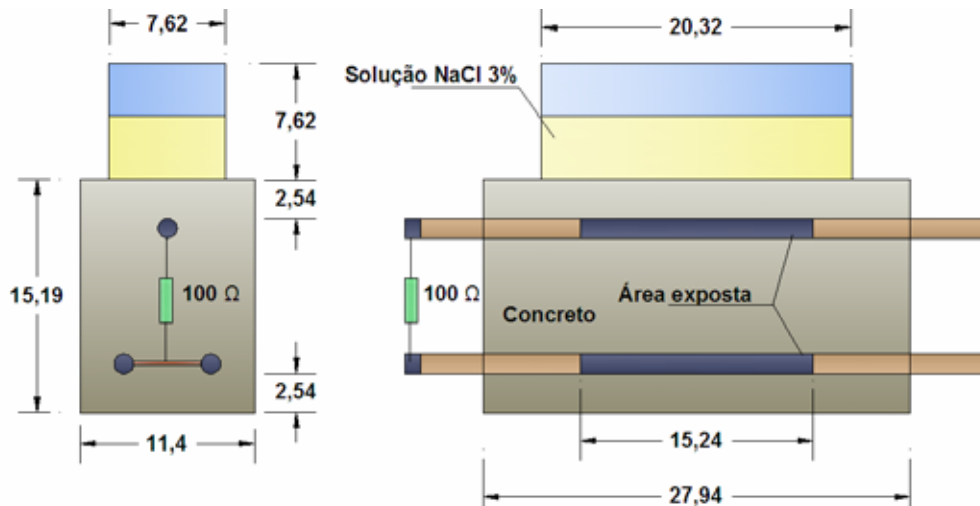
Com o mesmo arranjo mostrado nas figuras 5.11 e 5.12, os eletrodos de aço inoxidável foram conectados a um potenciostato Autolab PGstat 30, equipado com FRA – Frequency Response Analyzer. Foi utilizado o sistema sem eletrodo de referência, conectando os contatos para os eletrodos de referência e contra eletrodo em uma das placas e o contato para o eletrodo de trabalho na placa oposta.

As determinações foram feitas nas mesmas idades e condições da condutivimetria, para verificar a possibilidade de utilizar a condutivimetria para determinar a resistividade do concreto, por ser um método mais simples e equipamento muito mais barato.

A faixa de freqüência utilizada foi de 1 MHz a 5 mHz e amplitude de 10 mV.

#### 5.2.6.4. Método ASTM G 109-1992

Após 28 dias de cura, os corpos de prova prismáticos foram lavados e após a secagem, as laterais foram seladas com tinta a base de epóxi. As extremidades das barras foram limpas e um contato metálico foi colocado entre os dois cátodos. Foi fixada uma resistência de  $100 \Omega$  entre o ânodo e os cátodos. Na parte superior, foi fixada uma peça de vidro em três corpos de prova, em forma de dique, para permitir a colocação da solução de NaCl 3%. Foi utilizado um adesivo à base de silicone para a fixação do tanque de vidro (Figura 5.13). Dois corpos de prova foram mantidos sem o tanque para servirem de referência, sem receber a solução de cloreto de sódio.



**Figura 5.13.** Corpos de prova segundo a ASTM G 109-92.

Após o preparo, os 5 corpos de prova foram colocados em uma sala climatizada a  $23 \pm 2^\circ \text{C}$  e umidade relativa de  $50 \pm 5 \%$ , apoiados sobre peças de madeira para permitir a circulação de ar na face inferior.

Os demais 3 corpos de prova foram levados para a área industrial da Braskem para sofrer a ação das intempéries e da atmosfera agressiva do próprio ambiente industrial (Figura 5.14). A cada seis meses eram trazidos ao laboratório para as medidas e limpeza.



**Figura 5.14.** Corpos de prova expostos na área industrial da Braskem.

As medidas foram feitas sempre após a primeira semana de colocação da solução, sendo medida a diferença de potencial entre o ânodo e os cátodos, o potencial de corrosão dentro do tanque contendo a solução e na superfície do concreto ao lado do tanque. Dentro do tanque foram utilizados os eletrodos de referência de  $\text{Cu/CuSO}_4$  e  $\text{Hg/HgO.Ca(OH)}_2\text{sat}$ . A medida da diferença de potencial foi usada para calcular a corrente  $i_j$  que passa através da resistência de  $100 \Omega$ , utilizando a Equação 30. Foi empregado um multímetro de alta impedância para a realização das medidas.

$$i_j = \frac{E_j}{100} \quad \text{Eq. 30.}$$

Onde:

- $E_j$  = diferença de potencial entre o ânodo e os cátodos, em mV;

A partir deste valor foi calculada a corrente total integrada  $TC_j$ , ou carga de corrosão, de acordo com a Equação 31.

$$TC_j = TC_{j-1} + \left[ (t_j - t_{j-1}) (i_j + i_{j-1}) / 2 \right] \quad \text{Eq. 31.}$$

Onde:

- $t_j$  = tempo em que foi feita a medida, em s;
- $i_j$  = corrente no tempo  $t_j$ , em A.

A cada 28 dias foram realizadas as medidas, sendo concluídas quando a corrente atingiu 10  $\mu\text{A}$  em pelo menos metade das amostras, o que neste caso significa pelo menos dois corpos de prova. A norma ASTM G 109-99, que é uma revisão da anterior recomenda que as medidas sejam concluídas ao ser atingido o valor de  $TC$ ; igual ou superior a 150 C e que seja determinado o teor de cloretos total na profundidade da barra anódica.

#### **5.2.6.5. Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos – RCPT (ASTM 1202)**

Nas idades de 28 e 56 dias, foram cortadas fatias de 50 mm de espessura a partir dos corpos de prova cilíndricos e, após secagem ao ar, as fatias tiveram as laterais seladas com material à base de silicone.

Após 24 h, foi feito um furo de 3 mm de diâmetro e 15 mm de profundidade em cada fatia, destinado a inserção de um termopar para controle da temperatura durante o experimento.

Quatro fatias de cada concreto foram submetidas inicialmente a 3 h de vácuo. Após este período, com a bomba de vácuo desligada, mas sem aliviar a pressão, foi introduzida água destilada e fervida. As amostras permaneceram na água de condicionamento por mais 18 h.

Apesar da norma ASTM C 1202 não especificar água destilada, esta foi utilizada devido a uma variação nas soluções utilizadas nas células (Sirivivatnanon, Meck e Cao, s/d). Esta variação foi utilizada para verificar o efeito de outros íons, além do cloreto, no teste.

Imediatamente após o final do condicionamento, as amostras foram colocadas nas células, utilizando silicone para fixação (Figura 5.15). Também foi introduzido um termopar no furo previamente feito e fixado com o mesmo silicone. Outro termopar foi colocado na solução catódica.

Após a secagem do silicone, aproximadamente 12 h, foi realizado o ensaio, com duas fatias seguindo as recomendações da norma americana e duas utilizando a água destilada utilizada no condicionamento das peças de concreto.



**Figura 5.15.** Condicionamento dos corpos de prova, à esquerda e célula de ensaio montada, à direita.

As amostras foram ensaiadas nas idades de 30 a 33 dias para os concretos com 28 dias e 58 e 63 dias para os de 56 dias. Esta diferença entre a idade de retirada do tanque de cura e o experimento é referente ao preparo e condicionamento dos corpos de prova.

Foram ensaiadas quatro amostras de cada concreto, sendo utilizadas as soluções de NaCl 3% e NaOH 0,3 N em cada lado de duas células (RCPT) e água de condicionamento em ambos os lados nas outras duas (RCPT REF). Este procedimento foi adotado para servir como referência, pois uma das críticas a este método está no fato de haver migração de diversos íons, não somente os cloretos (Sirivivatnanon, Meck e Cao, s/d).

O potencial de 60 V foi aplicado, sendo impressos os valores das correntes aos 1, 5 e 10 min, em seguida de 10 em 10 min até 60 min e, a partir daí, de 30 em 30 min até completar 6 h. As temperaturas foram gravadas em um dispositivo armazenador e, após o ensaio, transferidas para o computador.

A partir das correntes medidas em 1 minuto de teste, tanto do teste padrão RCPT, como do teste com as soluções modificadas RCPT REF, foi calculado o valor da resistividade do concreto, para utilizar em comparação com valores obtidos por condutivimetria e impedância.



#### 5.2.6.6. Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543)

As duas placas foram retiradas aos 28 dias de idade do tanque de cura e lavadas com escova, para retirar resíduos de hidróxido de cálcio acumulados na superfície. Após a secagem, as laterais foram pintadas com tinta epóxi e foi colocado um pequeno dique de acrílico sobre a face superior (Figura 5.16).



**Figura 5.16.** Placas de concreto após a limpeza, à esquerda e na câmara climatizada, à direita.

No dia seguinte, as placas foram colocadas em câmara climatizada à  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar  $50 \pm 5$  %. O dique foi preenchido com solução de NaCl 3% em água destilada, até uma altura de 15 mm. Para evitar a evaporação da solução, foram colocados filme plástico ou placas de acrílico sobre o tanque.

A quantidade de solução foi monitorada em função da espessura da lâmina de água, mantida em  $15 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ . Ao completar 2 meses, a solução foi retirada e uma nova foi colocada no tanque.

Ao final de 3 meses de exposição, as placas foram retiradas da câmara climatizada, limpas as superfícies e retiradas amostras do concreto com furadeira rotativa em diversas profundidades:

- 0-10 mm;
- 10-20 mm;
- 25-35 mm;
- 40-50 mm;



- 55-65 mm.

Foram coletados cerca de 20 g de concreto e foi determinado o teor de cloreto total, de acordo com ASTM C 1152 (ASTM, 2003). O teor de cloreto inicial, ou seja, do concreto que não foi exposto à solução salina, foi determinado a partir de uma fatia retirada no momento do corte dos corpos de prova cilíndricos. Este valor foi subtraído dos teores determinados para cada espessura analisada. A partir destes dados foram traçados perfis de penetração de cloretos nos diversos concretos.

Com o perfil é possível verificar a profundidade de penetração de um determinado teor de cloretos, por exemplo, 0,1%.

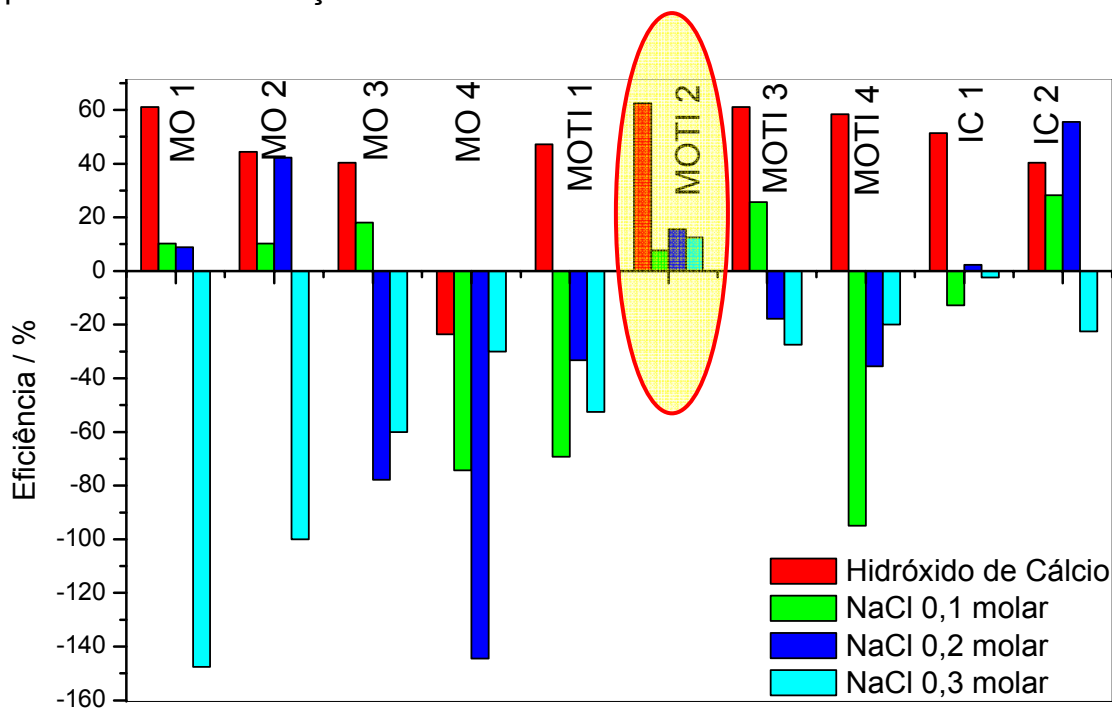
## CAPÍTULO 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em duas partes: a primeira relatando os experimentos em solução e, na segunda, os experimentos realizados com materiais cimentícios, sem adições minerais, desenvolvidos na UFAL e com materiais cimentícios e adições minerais, desenvolvidos na WVU.

### 6.1. Ensaio em solução

#### 6.1.1. Curvas e resistência de polarização - Rp

Os resultados da eficiência de inibição foram agrupados por inibidor, variando o teor de NaCl na solução (Figura 6.1). Procurou-se avaliar o comportamento comparativo entre as soluções sem e com diversos teores de inibidores.



**Figura 6.1.** Eficiência dos inibidores em solução.

Analisando a eficiência dos inibidores de corrosão, em comparação ao resultado em solução saturada de hidróxido de cálcio, observa-se que somente a dosagem MOTI 2 apresentou eficiência em todos os teores de NaCl, mesmo em 0,3 molar de NaCl. Tal resultado corrobora o mostrado na Figura 6.2 do estudo de voltametria

cíclica. Este resultado significa que, mesmo em teores relativamente elevados de cloreto, 1,8%, esta dosagem dos inibidores continua a proteger o aço da corrosão. O inibidor comercial IC 2 apresentou eficiências de até 55% em 0,2 molar de NaCl, mas não foi efetivo quando o teor de NaCl foi aumentado para 0,3 molar, enquanto o IC 1 mostrou eficiência muito pequena em 0,2 molar de NaCl apenas, mostrando haver a necessidade de utilizar maior dosagem para a inibição ser efetiva. A dosagem MOTI 3 mostrou eficiência de 25% em 0,1 molar de NaCl, podendo ser considerada ao relacionar aos resultados de penetração de cloretos (p. 152).

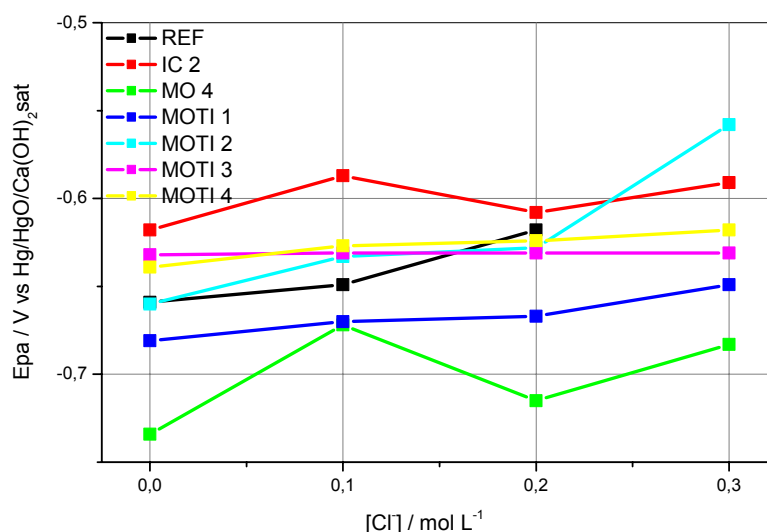
Os dados obtidos a partir das curvas de polarização estão apresentados no Anexo 3.

### 6.1.2. Voltametria cíclica

Os voltamogramas estão apresentados no Anexo 4.

A partir destes voltamogramas foram retirados valores de potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ), potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ ), quando identificável, potencial para corrente nula ( $E_{p0}$ ) e correspondentes densidade de corrente de pico anódico ( $j_a$ ) e densidade de corrente de pico catódico ( $j_c$ ). Estes valores foram obtidos para o segundo ciclo.

Para os potenciais de pico anódico foram traçados os gráficos, comparando as diversas soluções e as soluções com mesmos inibidores, mas em diferentes teores (Figura 6.2).



**Figura 6.2.** Potencial de pico anódico para os diversos inibidores em função do teor de cloretos, para o segundo ciclo.

Do ponto de vista de deslocamento de potencial do pico anódico, deve-se ter em consideração que este é correlacionado com o processo de oxidação de Fe-metal ou espécies  $Fe_x(OH)_y$  para congêneres de maior número de oxidação. Atendendo ao equilíbrio nernstiano, quanto mais deslocada para a região catódica, maior a percentagem de espécies superficiais que se encontram em estágio avançado de oxidação.

A Figura 6.2 revela que a combinação de menor concentração de inibidores é menos eficiente para o deslocamento da onda redox. O comportamento das duas combinações de maiores concentrações parece ser muito similar, ao passo que os voltamogramas obtidos na solução MOTI 2 apresentam a mais significativa mudança do potencial de pico redox. Esse comportamento pode ser explicado pela existência de relações ótimas entre concentrações de inibidores e de cloreto em solução.

Para o molibdato de sódio sozinho somente é apresentado o gráfico para a maior dosagem, pois em altas concentrações de cloreto (0,3 molar) não foi possível identificar o Epa para as demais.

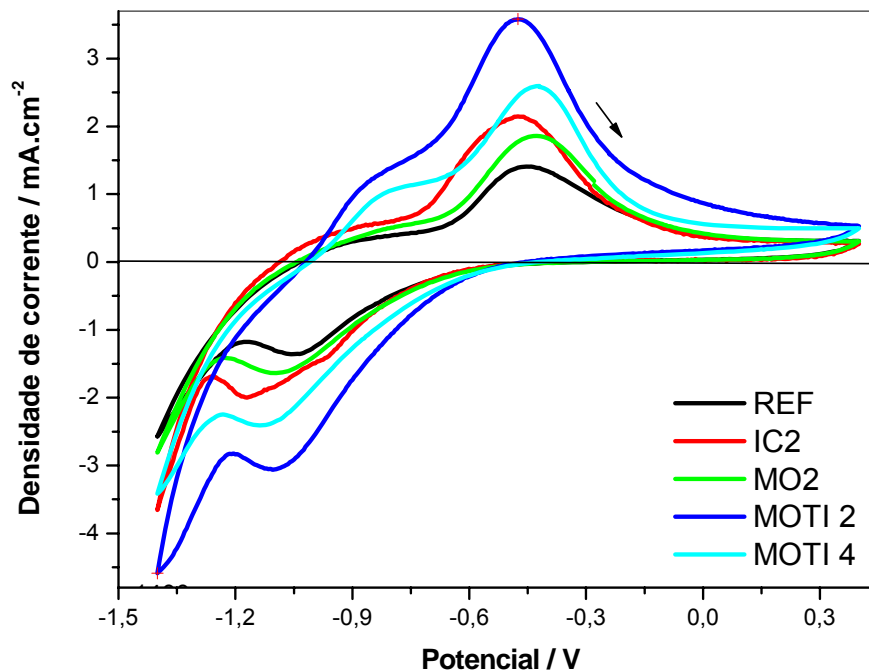
## 6.2. Experimentos realizados com materiais cimentícios

Como já exposto anteriormente, são relatados os experimentos relativos ao estudo da influência dos inibidores nas propriedades físicas e mecânicas de pastas e concretos, além das propriedades de argamassas e concretos relacionadas à durabilidade de estruturas de concreto.

### 6.2.1. VC com eletrodo de aço coberto por argamassa

A Figura 6.3 mostra os voltamogramas correspondentes ao 200º ciclo com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

Pôde ser observado o surgimento de um segundo pico anódico com o uso dos inibidores propostos, podendo ser associado à ocorrência de adsorção (Bard e Faulkner, 1980). Os valores obtidos a partir destes voltamogramas estão na Tabela 6.1.



**Figura 6.3.** Voltametria cíclica com eletrodo de aço coberto com argamassa, 200º ciclo.

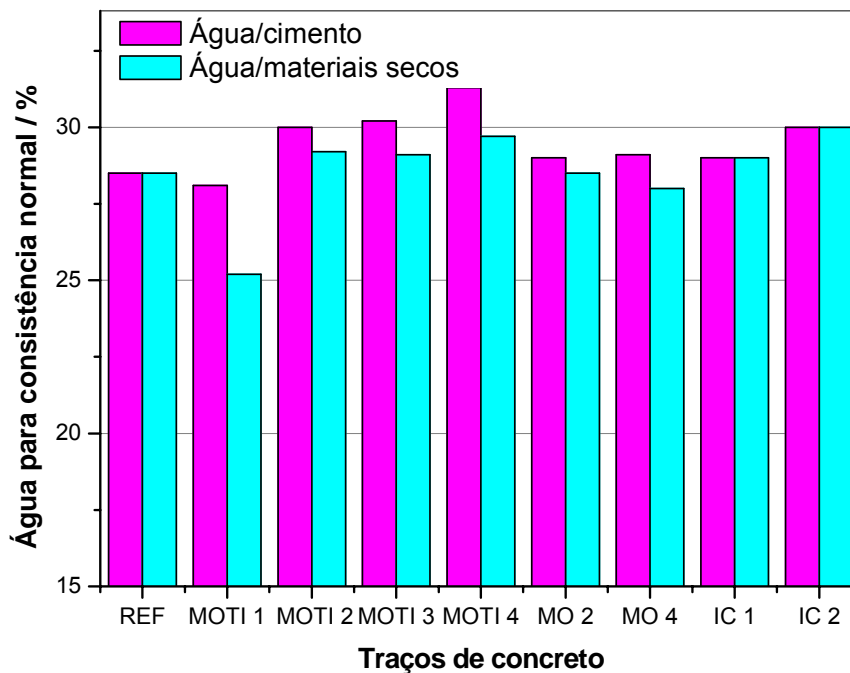
**Tabela 6.1.** Valores de potenciais e de corrente para os picos anódico e catódico.

Argamassa	$I_{pa}$	$I_{pc}$	$E_a$	$E_c$	$I_o$
REF	1,416	-1,342	-0,457	-1,044	-0,389
IC 2	2,136	-2,022	-0,467	-1,176	-0,417
MO 2	1,864	-1,638	-0,423	-1,095	-0,375
MOTI 2	3,591	-3,053	-0,477	-1,108	-0,461
MOTI 4	2,585	-2,412	-0,426	-1,125	-0,438

As densidades de corrente correspondentes aos picos anódico e catódico mostraram um crescimento na seguinte ordem: REF < MO 2 < IC 2 < MOTI 4 < MOTI 2.

### 6.2.2. Água para consistência normal e tempos de pega

A quantidade de água necessária para ser obtida a consistência normal está relatada de duas formas, primeiro em relação à massa de cimento e, segundo, em relação à massa de materiais secos, pois quando se utiliza inibidores de corrosão em pó, aumenta-se o teor de materiais secos. No caso dos inibidores comerciais, que são líquidos, o teor de água levado por estes foi descontado da água utilizada na mistura da pasta (Figura 6.4).



**Figura 6.4.** Água para consistência normal.

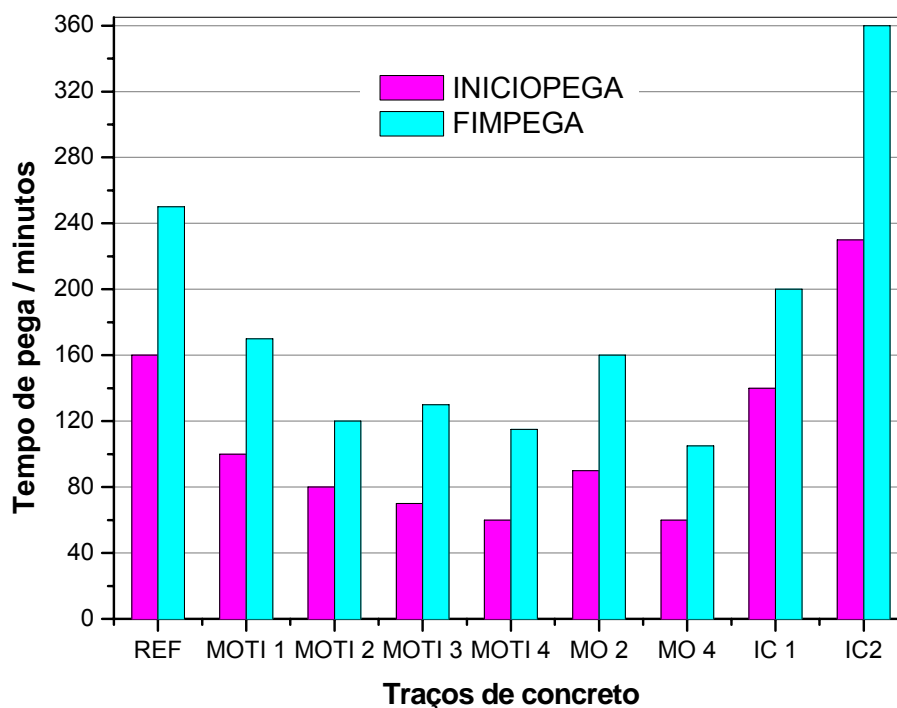
Analisando a relação água/materiais secos na Figura 6.4, pode ser observado que a dosagem MOTI 1 reduziu a quantidade de água requerida em 11,6% e, a partir da MOTI 2 até MOTI 5, houve um aumento na demanda de água de 2,5 a 4,2%. Enquanto a dosagem MO 4 mostrou uma diminuição de 1,8% na água requerida, os inibidores comerciais requereram mais 1,8 e 5,3% de água, respectivamente, para IC1 e IC2.

Lima (1996) cita resultados semelhantes para molibdato de sódio a 4%, relatando um pequeno aumento na quantidade de água também para 2%.

Ribeiro e Figueiredo (2001) utilizaram um inibidor orgânico à base de aminas e encontraram redução na quantidade de água para consistência normal, o que contradiz o resultado obtido para o inibidor IC 2, com composição semelhante.

Os tempos de início e fim de pega estão representados na Figura 6.5.

A adição de molibdato de sódio sozinho, e em conjunto com tiouréia, acelerou os tempos de início e fim de pega. O comportamento foi mais acentuado à medida que se aumentou a dosagem destes inibidores. Apesar de haver esta aceleração, ainda foi mantido um valor superior ao mínimo para o início da pega, de 1 hora, conforme a especificação da NBR 11578 (ABNT, 1991).



**Figura 6.5.** Tempos de início e fim de pega.

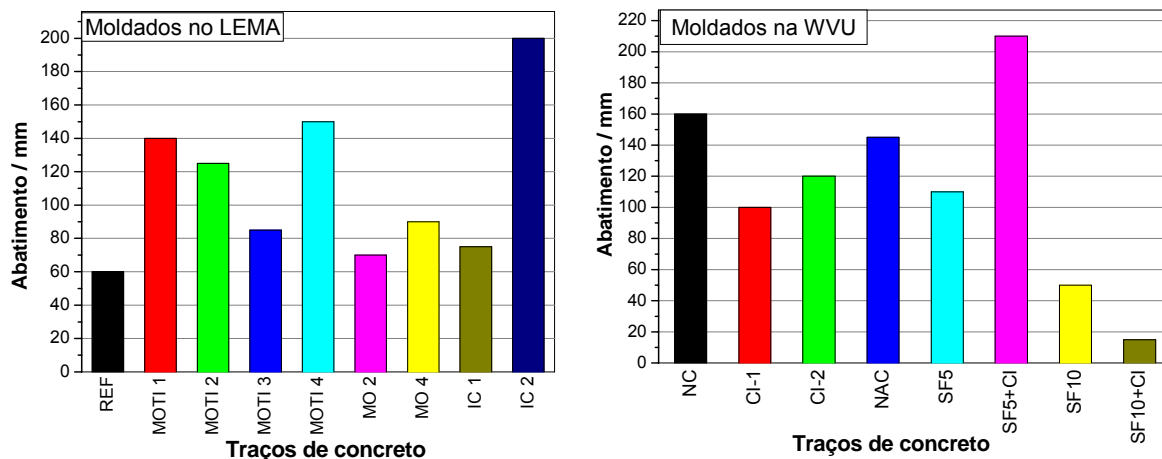
Lima (1996) cita que apenas o teor de 6% de molibdato de sódio apresentou redução importante nos tempos de início e fim de pega, não havendo alteração significativa para os demais teores (1, 2 e 4%). Esses resultados contrariam a presente pesquisa, mas deve-se considerar o uso de cimentos de classificação diferente, CP II E-32, os quais podem interagir de forma distinta com os inibidores de corrosão.

A aceleração provocada pelo IC 1 foi pequena, sendo citados resultados superiores na literatura (Gaidis, 2004). Para o inibidor IC 2 houve um retardamento significativo nos tempos de início e fim de pega. Ribeiro e Figueiredo (2001) encontraram uma pequena aceleração para o início e pequeno retardo para o final da pega ao utilizar um inibidor orgânico. Wombacher, Maeder e Marazzani (2004) relatam pouca alteração nos tempos de pega para a dosagem de 3% de um inibidor à base de aminoálcool.

### 6.2.3. Trabalhabilidade

Para os concretos moldados no LEMA, pode-se observar que o uso conjunto de molibdato de sódio e tiouréia não afetou negativamente o abatimento do concreto

(Figura 6.6, à esquerda). Os valores apresentados foram superiores ao concreto de referência. Os concretos moldados na WVU apresentaram diminuição na trabalhabilidade com a adição de molibdato de sódio e tiouréia, sem sílica ativa e com 10% de sílica ativa (Figura 6.6, à direita).



**Figura 6.6.** Abatimento do tronco de cone.

Para MO 2 e MO 4, houve ligeiro aumento no abatimento do concreto, contrariando estudos anteriores (Lima, 1996).

Quanto aos inibidores comerciais, IC 1 apresentou leve aumento no abatimento enquanto IC 2 aumentou de forma acentuada o abatimento.

Utilizando 5% de sílica ativa SF5+CI, houve um aumento acentuado no abatimento.

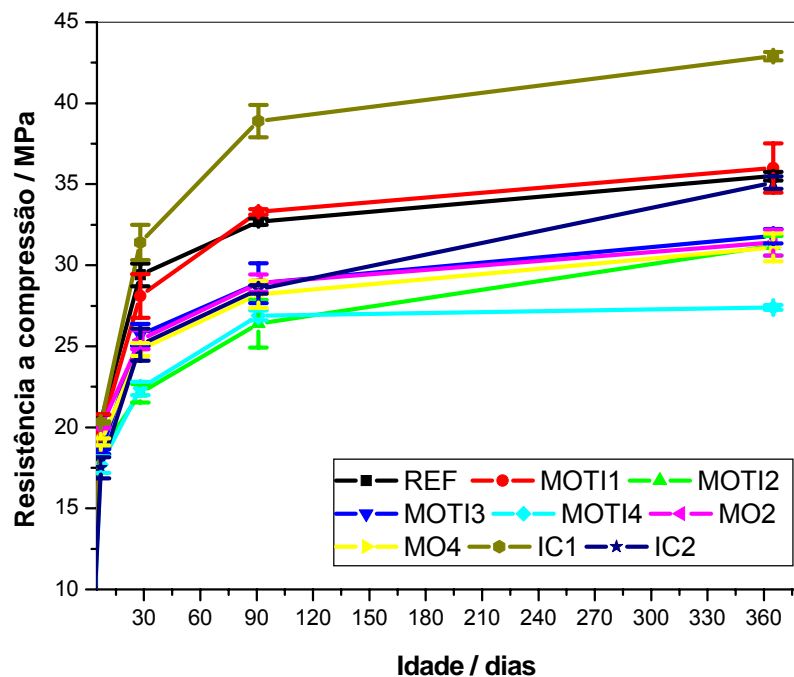
Considerando o aumento do abatimento, pode ser diminuída a quantidade de água e, mantendo o consumo de cimento, diminuir o fator água/cimento, produzindo um ganho na resistência, o que compensaria possíveis reduções devido ao uso dos inibidores propostos.

Os resultados contraditórios obtidos para as dosagens MOTI 2 e MOTI 3 comparados aos obtidos para os traços equivalentes CI-1 e CI-2, podem novamente ser explicados pela utilização de cimentos de classe diferente e agregados graúdos de forma diferente.

#### 6.2.4. Resistência à compressão

A Figura 6.7 mostra a evolução das resistências dos diversos traços de concreto.





**Figura 6.7.** Resistência à compressão dos concretos moldados no LEMA.

Os concretos moldados no LEMA com inibidores à base de molibdato e tiouréia apresentaram valores inferiores de resistência à compressão em relação ao concreto de referência, nas seguintes porcentagens:

- 3 a 13% aos 7 dias de idade;
- 4 a 24% aos 28 dias;
- 19 a 18 % aos 91 dias;
- 12 a 22 % aos 365 dias.

A exceção ocorreu com MOTI 1, que apresentou pequeno acréscimo aos 91 dias e praticamente o mesmo valor aos 365 dias.

Os concretos com MO 2 e MO 4 apresentaram um decréscimo em torno de 12% para as duas dosagens, ao final de um ano, contrariando dados obtidos por Lima (1996).

O inibidor IC 1 mostrou coerência com dados bibliográficos apresentando aumento aos 28 dias de 6% e chegando a 19 e 20% de aumento aos 91 e 365 dias, respectivamente, comprovando resultados de literatura (Sideris e Savva, 2005; Gaidis, 2004; Chambers, Taylor e Lane, 2003; Hansson, Mammoliti e Hope, 1998).

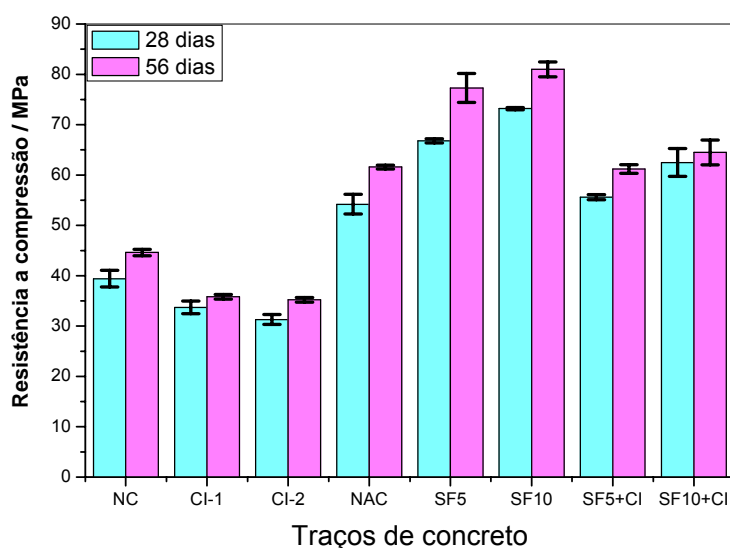
Wombacher, Maeder e Marazzani (2004) relatam pequeno acréscimo na resistência à compressão para as dosagens de 2, 3 e 4,5% de um inibidor a base de aminoálcool. Observando os resultados do inibidor IC 2, pode ser verificado que

houve perdas de 14% para 7 e 28 dias e 12% para 91 dias, apresentando valor semelhante ao REF aos 365 dias de idade, ao contrário do exposto na literatura.

Pela Figura 6.7, pode ser observado que ao final de 365 dias, os concretos MOTI 1, REF e IC 2 chegam a valores muito próximos. Os com dosagens MOTI 2 E MOTI 3 equivalem aos com dosagens MO 2 E MO 4 e somente o MOTI 4 apresenta queda significativa.

Dados de resistência à compressão estão no Anexo 5.

Os concretos moldados na WVU apresentaram os valores de resistência à compressão apresentados na Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Resistência à compressão dos concretos moldados na WVU.

A adição do molibdato de sódio e da tiouréia reduziu a resistência à compressão dos concretos, com e sem adição de sílica ativa, nas idades de 28 e 56 dias. A redução foi de 14 a 20% para a dosagem CI-1 e 20% para CI-2. Para SF5+CI a redução foi de 16 a 20 % e para SF10+CI foi de 14 a 20%. As reduções foram similares às ocorridas com concretos com dosagens semelhantes de inibidores, os MOTI 2 e MOTI 3.

Também para o concreto SF5+CI cabe a observação da possibilidade de reduzir a quantidade de água, em função da sua alta trabalhabilidade, e consequentemente conseguir aumentar a resistência à compressão.

A razão da perda de resistência mecânica está no fato do molibdato se combinar com o cálcio e formar um composto menos solúvel, diminuindo a disponibilidade

deste elemento para formar silicatos de cálcio hidratados, responsáveis pela resistência do concreto (Cortec Corporation, 1998).

### 6.2.5. Resistência à tração por compressão diametral

A resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias mostrou valores superiores ao de referência para os concretos com as dosagens MOTI 1, MOTI 2 e MO 2 e, para os inibidores comerciais, IC1 foi superior e IC 2 alcançou o mesmo valor. Para as maiores dosagens houve redução nos valores, especialmente os concretos MOTI 3 e MOTI 4 e MO 4 (Tabela 6.2).

**Tabela 6.2.** Resistência à tração por compressão diametral, em MPa.

REF	MOTI 1	MOTI 2	MOTI 3	MOTI 4	MO 2	MO 4	IC 1	IC 2
2,9	3,4	3,0	2,3	2,6	3,0	2,5	3,1	2,9

### 6.2.6. Módulo de elasticidade

Quanto ao módulo de elasticidade aos 28 dias, somente o concreto com a dosagem MOTI 1 apresentou redução em relação ao REF, todos os demais apresentaram valores acima deste. A maior variação foi verificada com a dosagem MOTI 4, com aumento de 27,5% (Tabela 6.3). Para a dosagem MO 2 não foi possível a obtenção de valores coerentes.

Um aumento no módulo de elasticidade pode ser traduzido em um ligeiro enrijecimento do material, ou seja, há necessidade de uma carga maior para provocar a mesma deformação.

**Tabela 6.3.** Módulo de elasticidade, em GPa.

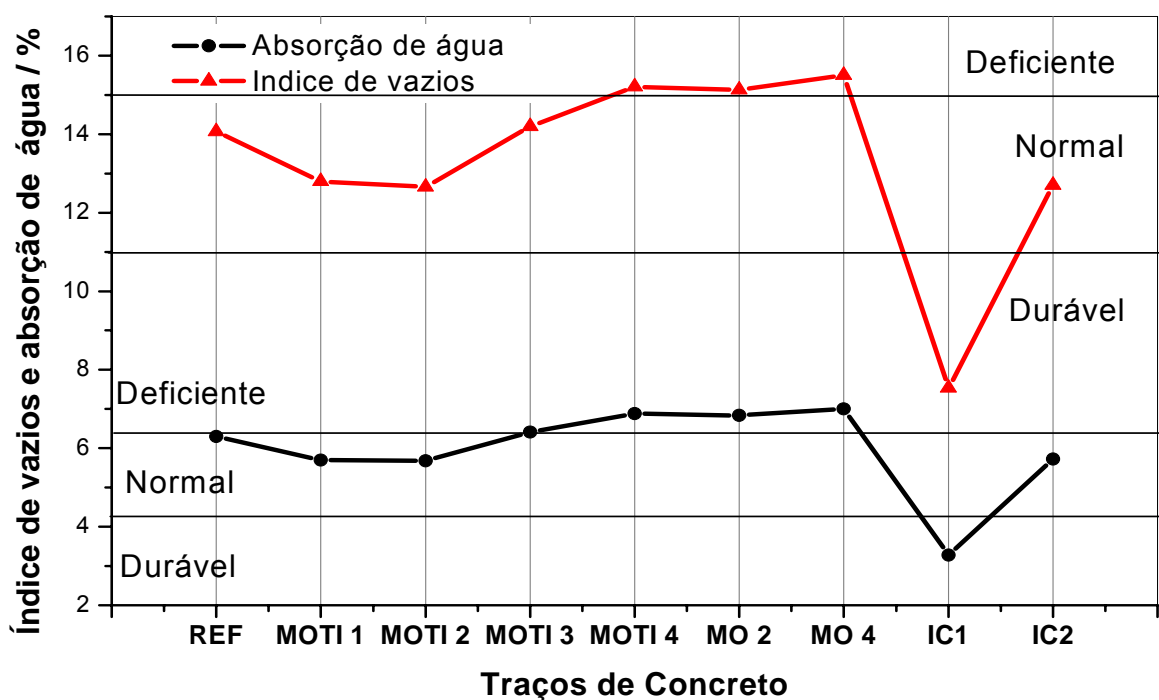
REF	MOTI 1	MOTI 2	MOTI 3	MOTI 4	MO 2	MO 4	IC 1	IC 2
29,7	23,7	32,7	30,0	37,9	N/D	32,2	33,6	33,9

### 6.2.7. Absorção de água e índice de vazios

Os concretos com os inibidores propostos com as dosagens MOTI 1 e MOTI 2 apresentaram redução no índice de vazios e na absorção de água, assim como IC1

e IC 2. Os concretos com as dosagens MOTI 3, MOTI 4, MO 2 e MO 4 apresentaram maior absorção de água e índice de vazios do que o REF (Figura 6.9).

Utilizando o critério de classificação da tabela 2.4, o concreto IC 1 seria considerado durável, os concretos REF, MOTI 1, MOTI 2 e IC 2 seriam considerados normais e os concretos MOTI 3, MOTI 4, MO 2 e MO4 seriam considerados deficientes segundo a absorção de água.



**Figura 6.9.** Absorção de água e índice de vazios.

Para a porosidade, a única mudança na classificação seria o concreto MOTI 3, que seria classificado como normal. Os demais receberiam a mesma classificação dada pela absorção de água, mostrando que há relação entre as duas propriedades.

A explicação para a diminuição da absorção da água para o IC 2 é dada por Gaidis (2004) através da hidrólise de um éster orgânico e deposição de sais de cálcio insolúveis ou ácidos graxos, os quais tornam os poros do concreto hidrofóbicos.

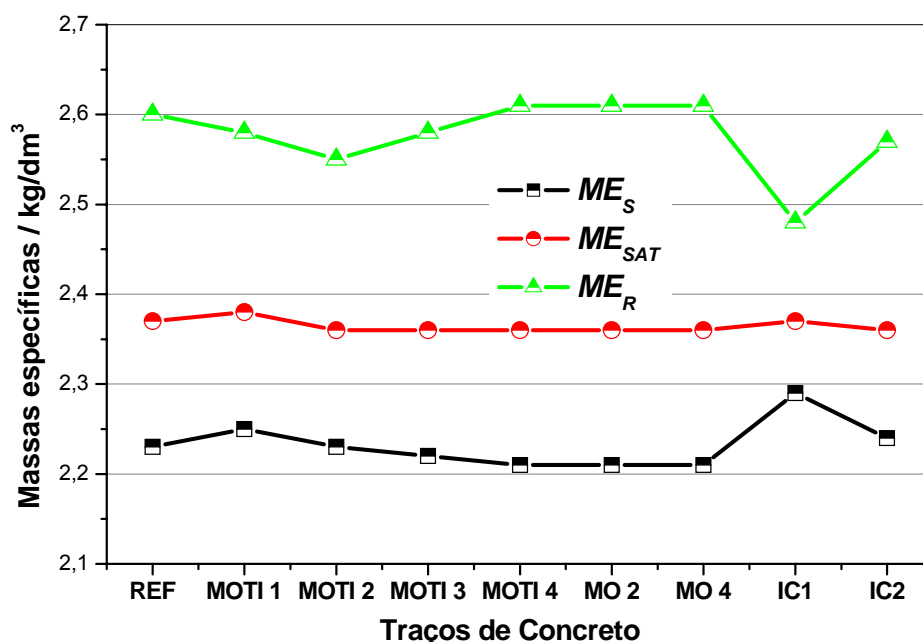
### 6.2.8. Massas específicas

As massas específicas estão apresentadas na Figura 6.10, agrupadas por inibidor.

O concreto com a dosagem MOTI 1 apresentou ligeiro aumento na massa específica seca, enquanto com IC 1 apresentou o maior aumento, cerca de 2,7%.

As massas específicas saturadas praticamente não apresentaram variação com a adição dos diversos inibidores.

O concreto com o inibidor IC 1 também apresentou a maior variação na massa específica real, uma queda de 4,6%.



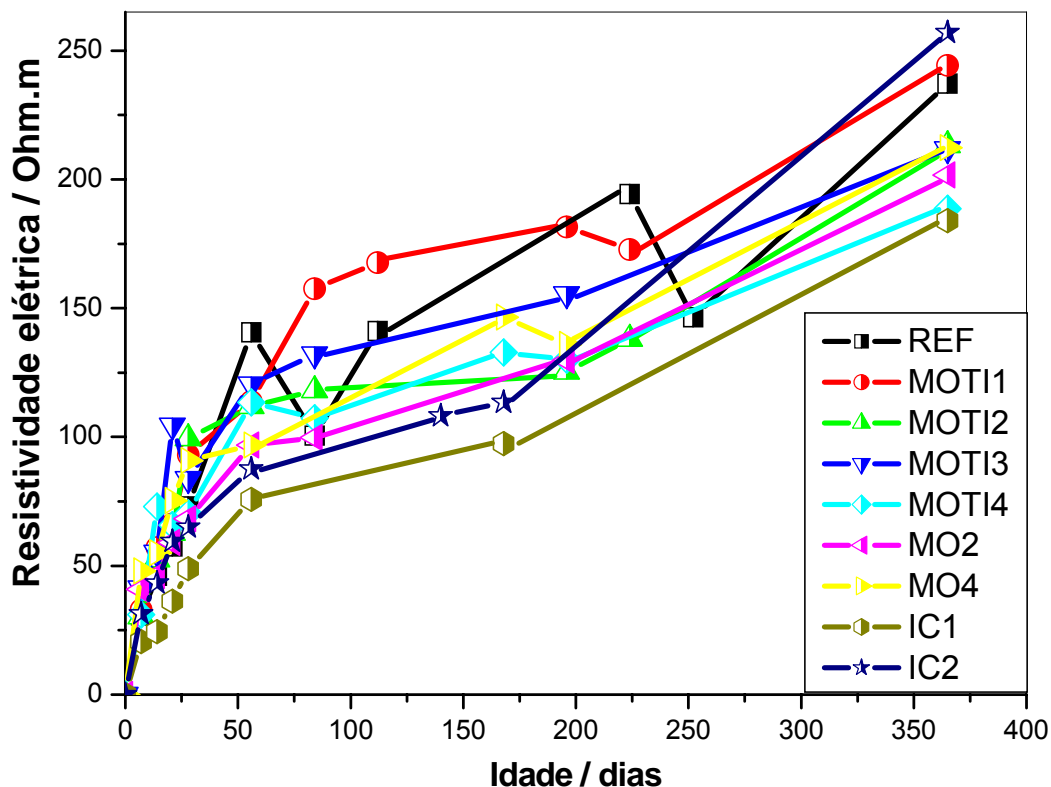
**Figura 6.10.** Massas específicas seca  $ME_S$ , saturada  $ME_{SAT}$  e real  $ME_R$ .

Considerando os diferentes resultados obtidos para as massas específicas e índice de vazios, pode-se afirmar que o inibidor IC 1 levou a um maior adensamento no concreto, enquanto os demais inibidores alteraram muito pouco a estrutura e a distribuição dos poros do material.

### 6.2.9. Resistividade elétrica pelo condutímetro

Os resultados da resistividade elétrica para as placas imersas em água saturada de hidróxido de cálcio estão apresentados na Figura 6.11.

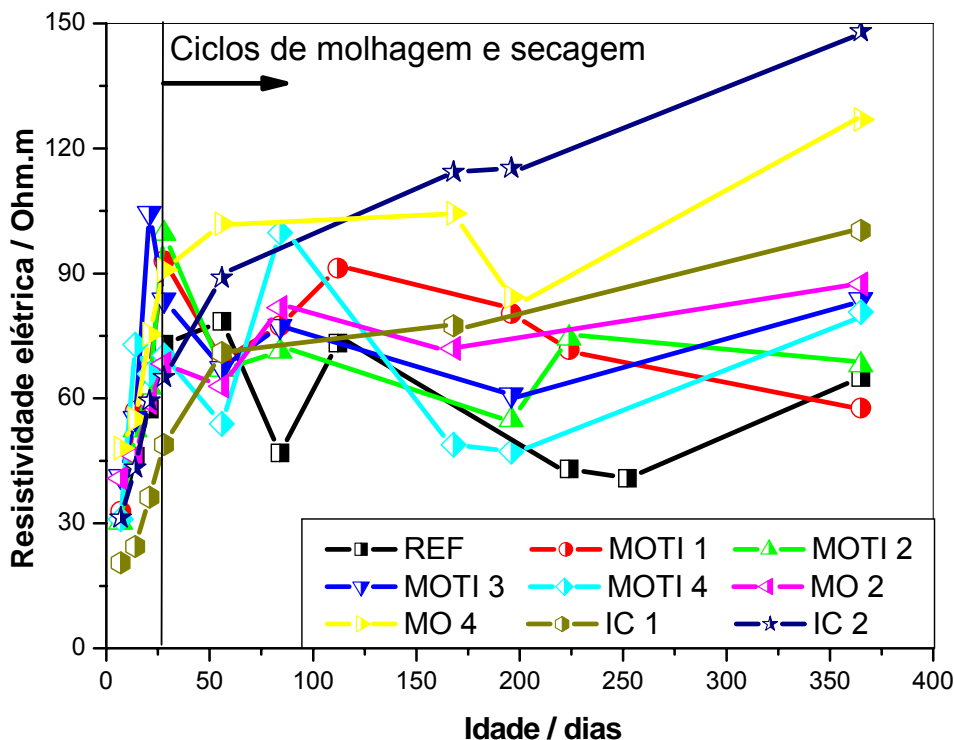
Pôde ser observado que ao final de 365 dias o inibidor comercial IC 2 apresentou a maior resistividade que pode ser atribuída ao fato deste inibidor também diminuir a permeabilidade, como explicado anteriormente (Gaidis, 2004).



**Figura 6.11.** Resistividade elétrica medida pelo condutivímetro, sem cloretos.

Em seguida, pôde ser observado o concreto com MOTI 1 e o REF. O grupo seguinte era formado pelos concretos com as dosagens MOTI 2, MOTI 3 E MO 4. Os de menor resistividade foram: concreto com dosagem MO 2, MOTI 4 e IC 1 que é citado na literatura por apresentar menores valores de resistividade (Virmani, Clear e Pasko citados por Hope e Ip, 1987; Hooton, Thomas e Stanish, 2001).

Pôde ser observado na Figura 6.12, que a presença de cloretos altera, inicialmente, o comportamento dos concretos, havendo redução para todos, com exceção dos inibidores comerciais, que continuaram com tendência ao crescimento da resistividade e do MO 4 que praticamente estacionou e, logo após uma queda, voltou a subir. O comportamento do concreto IC 2 pode ser justificado pela diminuição da permeabilidade (Gaidis, 2004).



**Figura 6.12.** Resistividade elétrica medida pelo condutivímetro com ciclos de secagem e molhagem com solução de NaCl 3%, após os 28 dias.

Deve ser considerado que foram aplicados 18 ciclos de secagem e imersão em solução com cloretos.

### 6.2.10. Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

Nas idades iniciais, o gráfico de Nyquist obtido para os concretos não apresentou a definição de um arco, conforme pode ser observado na Figura 6.13, condizendo com as referências (Song, 2000; Neithalath, Weiss e Olek, 2006; Silva e Libório, 2006).

No entanto, pôde-se observar o deslocamento do ponto mínimo de Z imaginário, conforme as mudanças nas dosagens dos inibidores. O concreto com IC 1 apresentou o menor valor, em seguida o concreto REF e os demais, em ordem crescente: MOTI 2, MOTI 4, IC 2, MOTI 1, MO 4, MOTI 3 e MO2.

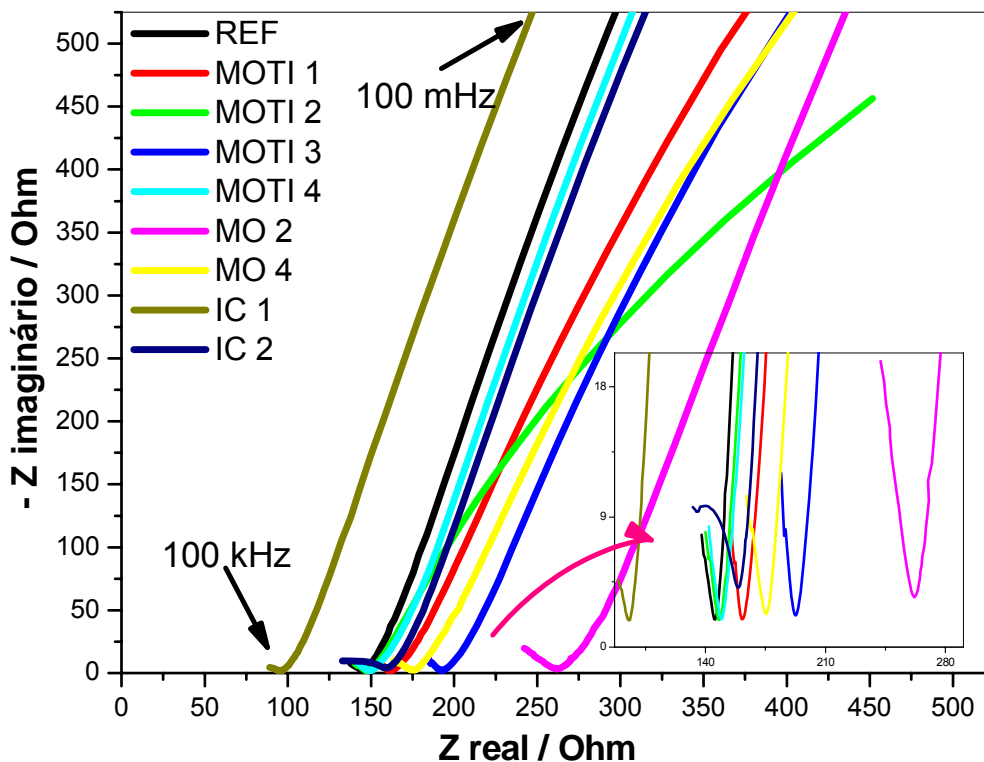


Figura 6.13. Diagramas de Nyquist para a idade de 7 dias.

Outros diagramas, para diversas idades, estão no Anexo 6.

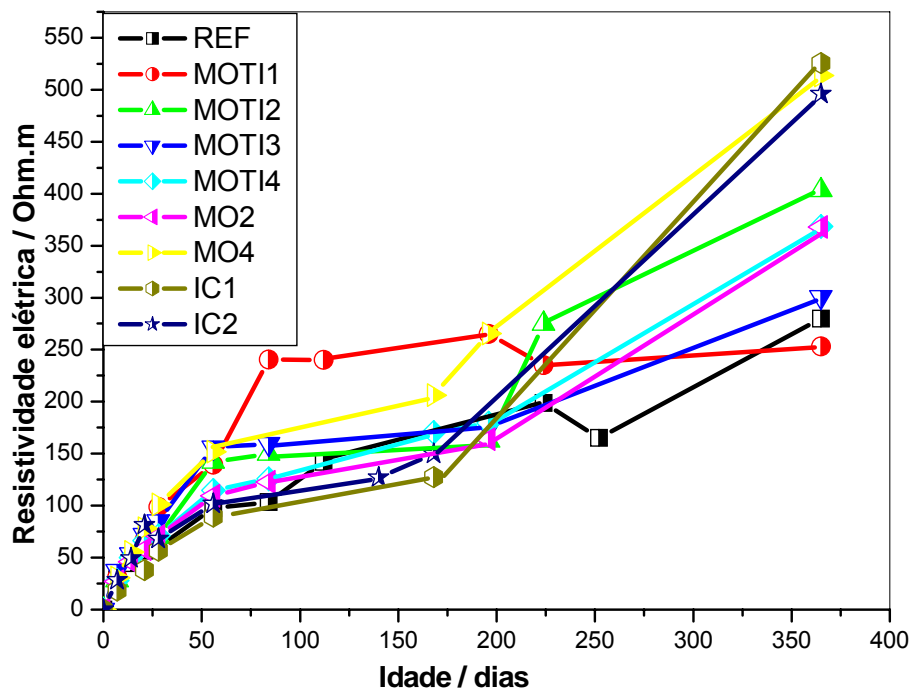


Figura 6.14. Resistividade por impedância, valores calculados a partir do ponto mínimo da impedância imaginária (soma de  $R_0$  e  $R_1$ ).



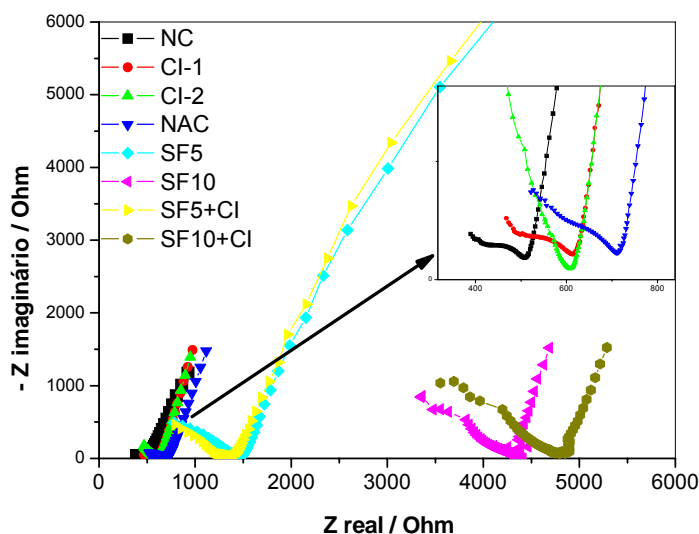
O gráfico da Figura 6.14 foi obtido com valores calculados a partir do ponto em que a impedância imaginária tem o valor mínimo, apresentando valores bastante elevados para a idade de 365 dias, quando comparados aos valores obtidos com o uso do condutivímetro. A partir de idades que permitiram a obtenção de um arco mais definido, 28 dias para a maioria dos concretos, foi determinado o valor de  $R_0$  e  $R_1$ , aplicando um software de análise dos dados de impedância. Foi assumido que a Figura 4.18 (p. 97) pode ser associada aos gráficos obtidos.

Comparando os valores de ambos, verificam-se valores mais estáveis para  $R_0$  e crescentes para  $R_1$ . Isso está de acordo com relatado por Song (2000) o qual explica que  $R_1$  cresce com a hidratação do concreto enquanto  $R_0$  apresenta um crescimento menor e restrito aos primeiros estágios de hidratação.

Todos os concretos atingiram valores de resistividade elétrica acima de 100  $\Omega.m$ , aos 365 dias de idade, o que representa concreto com probabilidade baixa a moderada de probabilidade de corrosão, conforme dois critérios da tabela 4.1.

Quanto aos valores individuais, em todos os gráficos, IC 1 e IC 2 apresentaram valores inferiores aos demais concretos até a idade de 180 dias, e a partir daí, mostraram um crescimento, superando os demais. Concretos com MO 4 também mostraram um crescimento elevado em todas as situações, sem cloretos. Os inibidores propostos apresentaram valores intermediários em todas as medidas, somente nas medidas por impedância, a dosagem MOTI 1 apresentou valor inferior ao REF.

Para os concretos moldados na WVU são apresentados os diagramas de Nyquist referentes à idade de 56 dias, na Figura 6.15.



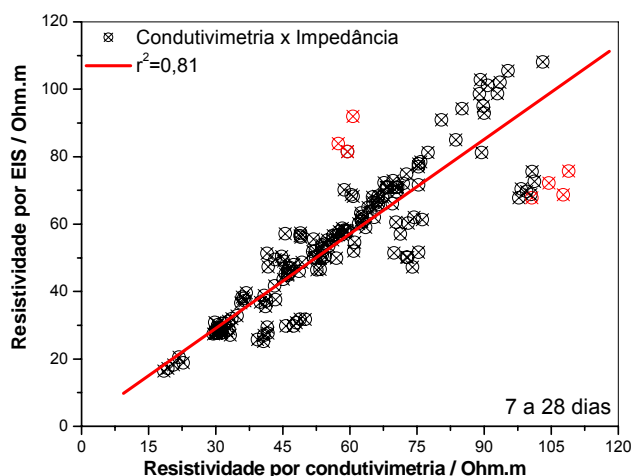
**Figura 6.15.** Diagramas de Nyquist para a idade de 56 dias.

Os inibidores de corrosão apresentaram um efeito positivo na resistividade, aumentando-a em relação aos concretos de referência NC e NAC. A adição de 5% de sílica ativa não trouxe o aumento esperado na resistividade do concreto em relação ao concreto sem adições minerais. Já a adição de 10% mostrou um aumento de 5 vezes na resistividade. A adição dos inibidores de corrosão não mostrou alterações significativas para a dosagem de 5% de sílica ativa, mas para 10%, o aumento foi de cerca de 30%. Shi (2004) estudou os efeitos de sílica ativa na condutividade da solução dos poros e encontrou diminuição até 90 dias e aumento após este período, para 5% de substituição. Para 10% de sílica ativa houve diminuição de até 55%. Isto pode explicar os resultados obtidos com 5 e 10%, sendo a resistividade do concreto uma resposta conjunta da solução dos poros e da estrutura dos mesmos. Quando se passa de 5 a 10% de sílica ativa, há tanto uma mudança na solução dos poros como um refinamento no tamanho destes, aumentando a resistividade dos concretos.

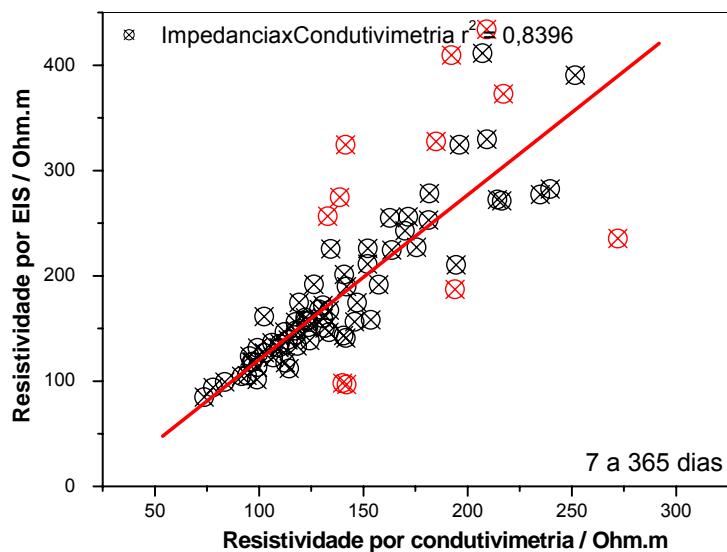
Lembrando que a estrutura dos concretos continua em evolução, um estudo de prazo mais longo deve ser feito para verificar a influência dos inibidores de corrosão em conjunto com as adições minerais, tanto nas propriedades de resistência à compressão como nas de resistividade elétrica.

Em resumo, a adição de molibdato de sódio e tiouréia apresenta um efeito positivo nas propriedades de resistividade elétrica do concreto.

A partir dos valores de resistência obtidos por impedância, foram calculadas as resistividades e obtidas correlações com os valores obtidos por condutivimetria. Estas correlações podem ser vistas nas figuras 6.16 e 6.17.



**Figura 6.16.** Correlações dos resultados de resistividade obtidos por Impedância e por condutivimetria até idade de 28 dias.



**Figura 6.17.** Correlações dos resultados de resistividade obtidos por Impedância e por condutivimetria até a idade de 365 dias.

#### 6.2.11. Método ASTM G 109-92

Até a data de elaboração deste texto, somente foi verificada a ocorrência de corrosão em prismas com IC 1, podendo ser observada a corrosão na barra anódica (Fig.6.18). Todos os demais concretos estão apresentando comportamento resistente à corrosão por cloretos. A exceção é um corpo de prova da mistura MOTI 2, mas não suficiente para terminar a exposição, pois são necessários no mínimo 2 para caracterizar a corrosão. A evolução dos potenciais de circuito aberto de todos os concretos é apresentada no Anexo 7.



**Figura 6.18.** Barra apresentando corrosão antes, à esquerda e depois da limpeza, à direita (concreto com IC 1).

Além da área corroída, também foram observados diversos pites, distribuídos ao longo da barra. Foram coletadas amostras do concreto na profundidade da barra

corroída para determinação do teor de cloretos, a qual será feita ao término do experimento, para todos os prismas.

Uma observação interessante pôde ser feita para o início da exposição dos corpos de prova MOTI 3 e 4, os quais apresentaram potenciais indicando probabilidade de corrosão em 1 e 4 prismas, respectivamente. Isso pode ser explicado pela presença da tiouréia, pois as suas moléculas tendem a quebrar a camada passivadora para aderir à superfície do aço e, então, protegê-la.

Sobre o nitrito de cálcio, há na literatura relatos de ocorrência de corrosão em concretos de alto fator água/cimento e dosagem insuficiente do inibidor. Estes dois fatores podem ter contribuído para a corrosão (Ramachandran em Vaysburd e Emmons, 2004).

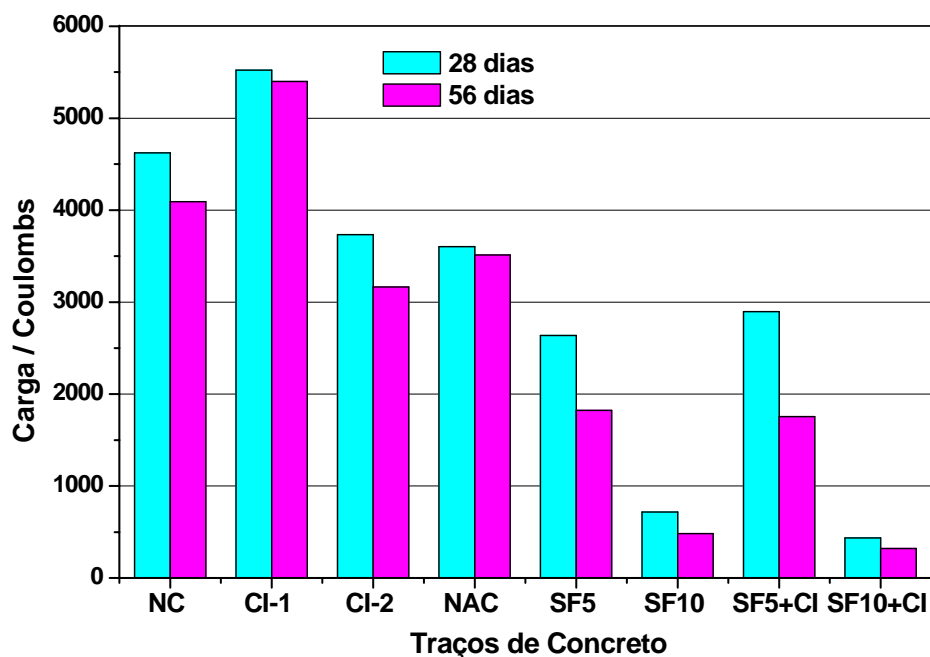
Quanto ao método experimental, há que se considerar que os diversos concretos estão demorando mais tempo, cerca de 18 meses para apresentar corrosão, do que os relatados por Lima (1996), enquanto Brown (1999) apresenta até 26 meses de exposição sem corrosão, em procedimento com exposição a ciclos de molhagem e secagem, com utilização de solução de NaCl 3%.

Quanto à sensibilidade das medidas, o potencial de circuito aberto acusou a probabilidade de estar ocorrendo corrosão três ciclos antes da medida de diferença de potencial entre ânodo e cátodo.

#### **6.2.12. Indicação elétrica da habilidade do concreto em resistir à penetração de cloretos – RCPT (ASTM 1202)**

São apresentados resultados referentes ao experimento normalizado e também com a modificação, tanto no tempo de aquisição da carga, como nas soluções utilizadas nas células. Os resultados do ensaio normalizado receberam a denominação RCPT e aqueles utilizando a água de condicionamento receberam o nome RCPT REF (Figura 6.19).

Pela tabela 4.2, os concretos com carga inferior a 1000 C, são de penetrabilidade de cloretos muito baixa. Somente os concretos com adição de 10% de sílica ativa com e sem inibidor de corrosão podem ser classificados desta forma, já na idade de 28 dias. Na faixa de 1000 a 2000 C são considerados de penetrabilidade baixa e somente os concretos com adição de 5% de sílica ativa com idade de 56 dias podem se classificados desta forma.

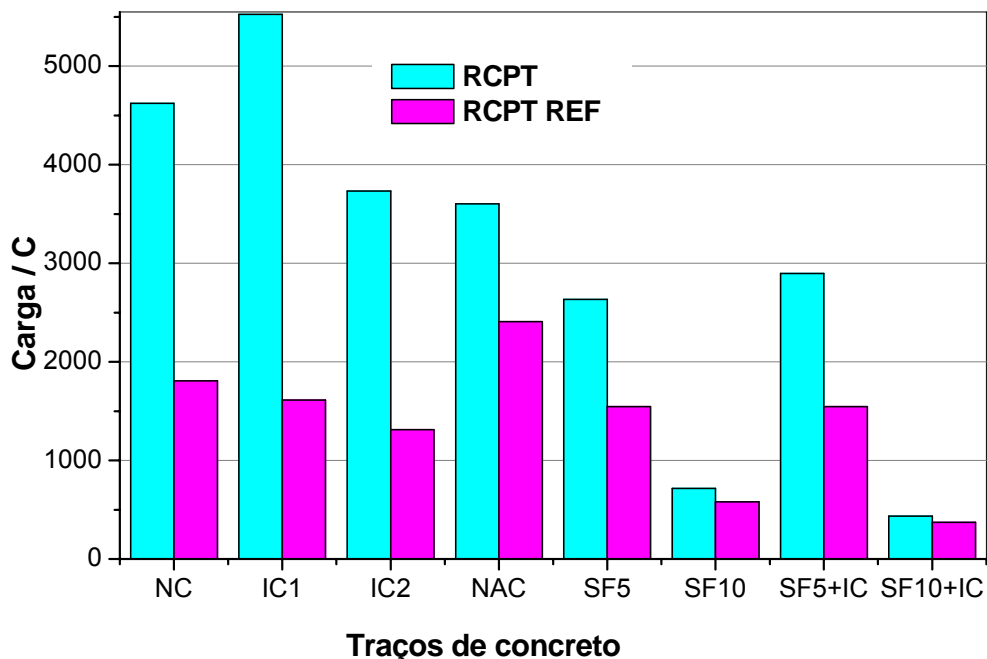


**Figura 6.19.** Carga para as idades de 28 e 56 dias, experimento normalizado RCPT.

Entre 2000 e 4000 C os concretos são classificados de moderada penetração de cloretos, estando nesta faixa as misturas com 5% de sílica ativa com e sem inibidores aos 28 dias, o concreto CI-2 e NAC nas duas idades. Somente o concreto NC e CI-1 são classificados de alta penetração de cloretos.

O desempenho do concreto CI-2 foi comparável ao NAC, sendo que este último tem um fator água/cimento 0,4 e o CI-2 tem o fator de 0,57. Isto mostra que o uso dos inibidores pode reduzir a penetração de cloretos, de forma equivalente à redução proporcionada pela redução do fator água/cimento.

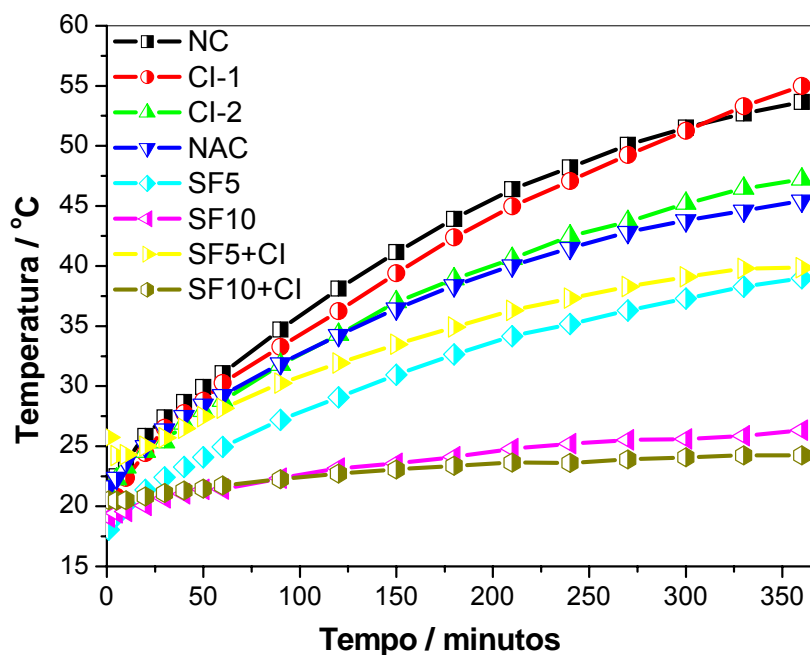
Ao serem comparados os valores das cargas obtidos com as soluções padrão e com água de condicionamento, pôde ser observado que, nos concretos mais permeáveis, grande parte da carga transportada pode ser atribuída à presença dos cloretos, sendo esta contribuição diminuída à medida que se diminui o fator água/cimento (Figura 6.20). Aos 28 dias de idade esta diferença chegou a 68% para o concreto CI-2 e caiu para 4,9% para o concreto SF10+CI. Aos 56 dias de idade a diferença máxima ficou em 67,9% e caiu para 6,5% para os mesmos concretos. Isto mostra que para concretos com baixa penetração de cloretos, pode ser utilizada a água de condicionamento como solução, eliminando a necessidade de utilizar as soluções, mais agressivas aos eletrodos.



**Figura 6.20.** Carga para as idades de 28 dias, RCPT e RCPT REF.

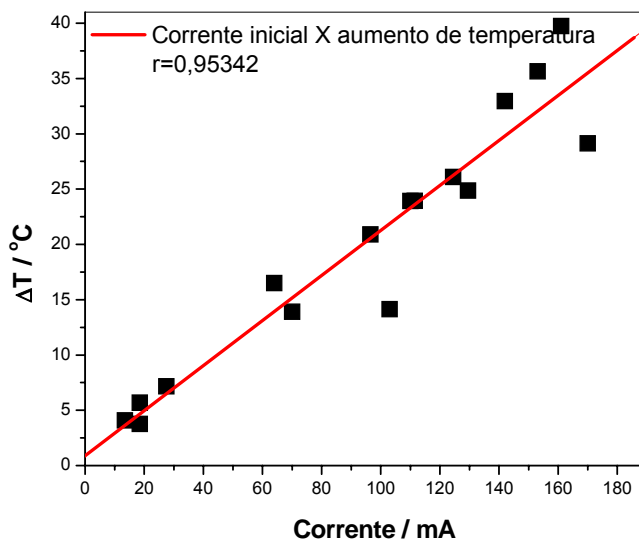
Novamente os inibidores de corrosão diminuíram a carga medida.

Outra preocupação em relação ao método foi a elevação da temperatura durante o tempo de aplicação do potencial. Na Figura 6.21 é apresentada a evolução da temperatura para os diversos concretos.



**Figura 6.21.** Evolução da temperatura durante o experimento para RCPT aos 28 dias.

Para os concretos com maior penetração de cloretos ocorreram os maiores aumentos na temperatura da amostra, mais de 30° C, enquanto os com menor penetração de cloretos, apresentaram menor aumento, aproximadamente 5° C. A relação entre a corrente inicial e o aumento na temperatura pode ser visualizada na Figura 6.22.



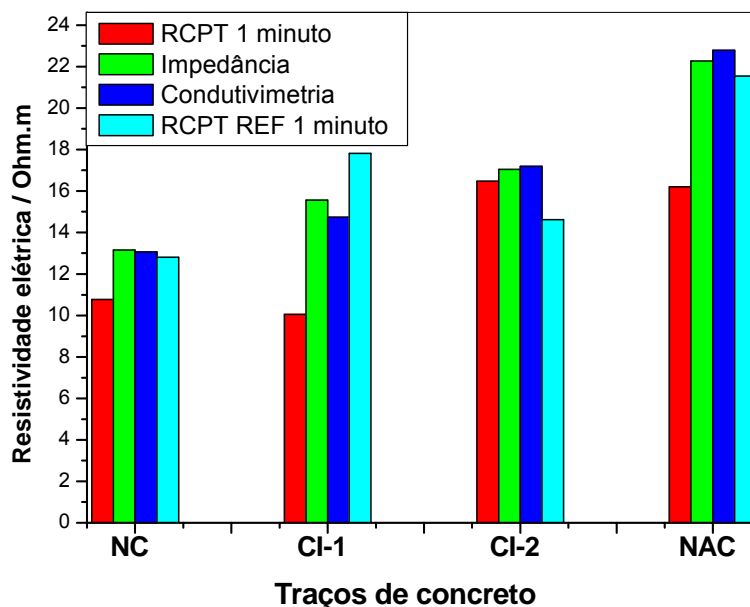
**Figura 6.22.** Correlação entre o aumento da temperatura e a corrente medida em um minuto, para as idades de 28 e 56 dias.

Considerando que o aumento na temperatura leva a um aumento na condutividade elétrica do concreto, a utilização de um valor correspondente a 30 minutos de teste, multiplicado por 12, pode ser uma medida menos perturbada da carga que passa pela amostra.

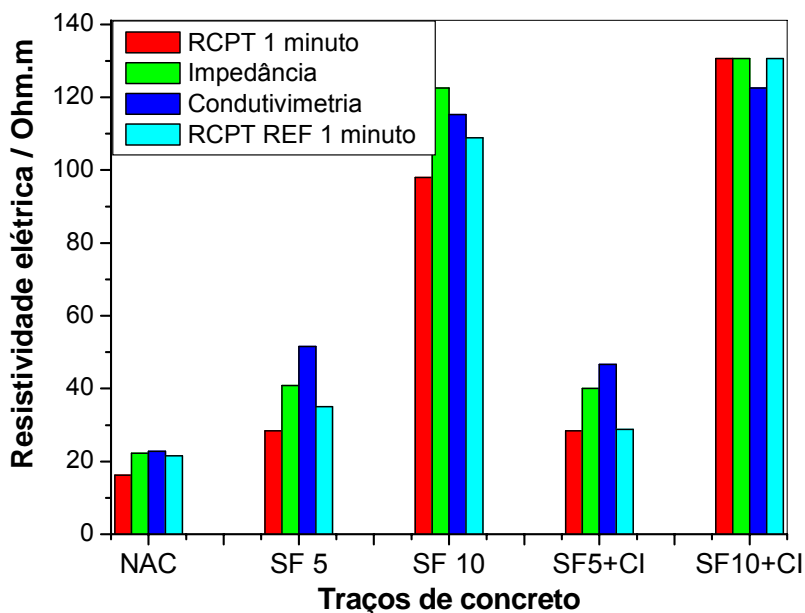
Os resultados das cargas, segundo as diversas formas de obtenção, e suas respectivas diferenças estão apresentados no Anexo 8, para as idades de 28 e 56 dias.

Os valores de resistividade para a corrente a 1 minuto foram comparados com aqueles obtidos utilizando o condutímetro e a impedância (Figuras 6.26 e 6.27). As medidas são resultado da média de dois valores.

Os inibidores de corrosão tiveram efeito positivo sobre as resistividades. Para comparação, o concreto NAC, que possui um fator água/cimento de 0,4, enquanto NC, CI-1 e CI-2 possuem um fator 0,57, apresentou valores apenas ligeiramente superiores e até um inferior ao concreto CI-2.



**Figura 6.23.** Resistividade segundo os métodos: Impedância, RCPT, Condutivimetria e RCPT REF para os concretos comuns na idade de 56 dias.



**Figura 6.24.** Resistividade segundo os métodos: Impedância, RCPT, Condutivimetria e RCPT REF para os concretos com adições minerais na idade de 56 dias.

Os resultados segundo os diversos métodos mostraram valores bastante aproximados, sendo o RCPT REF bastante próximo aos de Condutivimetria e Impedância, e somente o RCPT com valores mais baixos.



### 6.2.13. Determinação da penetração de íons cloreto no concreto com utilização de um dique (Salt Ponding Test - ASTM C1543)

Após 90 dias de exposição, foram retiradas as amostras em diversas profundidades e determinados os teores de cloreto totais. Com estes valores foram traçados os perfis de penetração de cloretos apresentados na Figura 6.25.

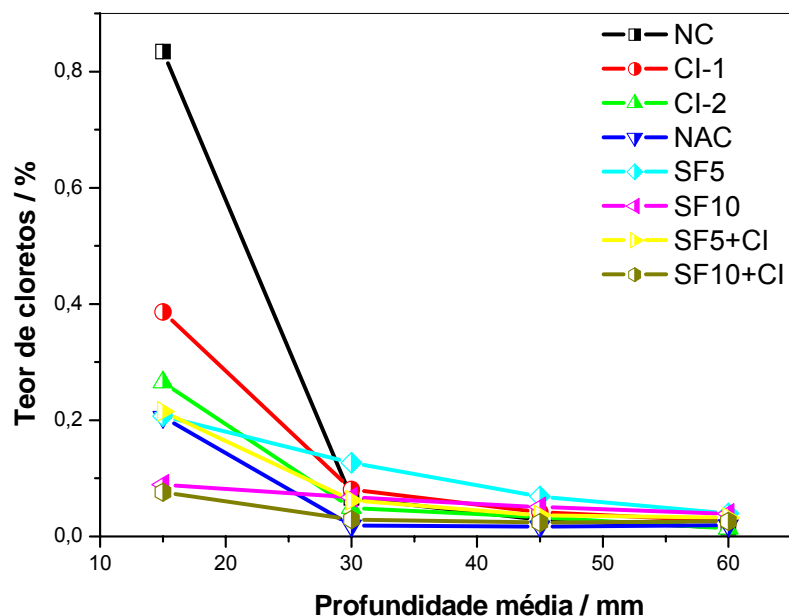


Figura 6.25. Perfis de penetração de cloretos.

A partir destes perfis foram calculados os teores de cloreto total e a profundidade correspondente a um teor de cloreto de 0,1% (Tabela 6.4).

**Tabela 6.4.** Profundidade relativa a 0,1% de cloretos e teores de cloreto para 90 dias de exposição.

Traços	NC	CI-1	CI-2	NAC	SF5	SF10	SF5+CI	SF10+CI
Profundidade para 0,1% Cl <sup>-</sup>	29,4	29,5	26,4	23,4	36,4	14,9	26,8	14,6
Teor de cloretos <sup>(1)</sup>	26,08	12,98	8,99	6,66	8,53	4,19	7,76	3,09
Teor de cloretos integral <sup>(2)</sup>	0,944	0,535	0,361	0,261	0,443	0,247	0,346	0,155

1- Calculado a partir da área obtida pela extrapolação do segundo ponto em um programa de tratamento de dados.

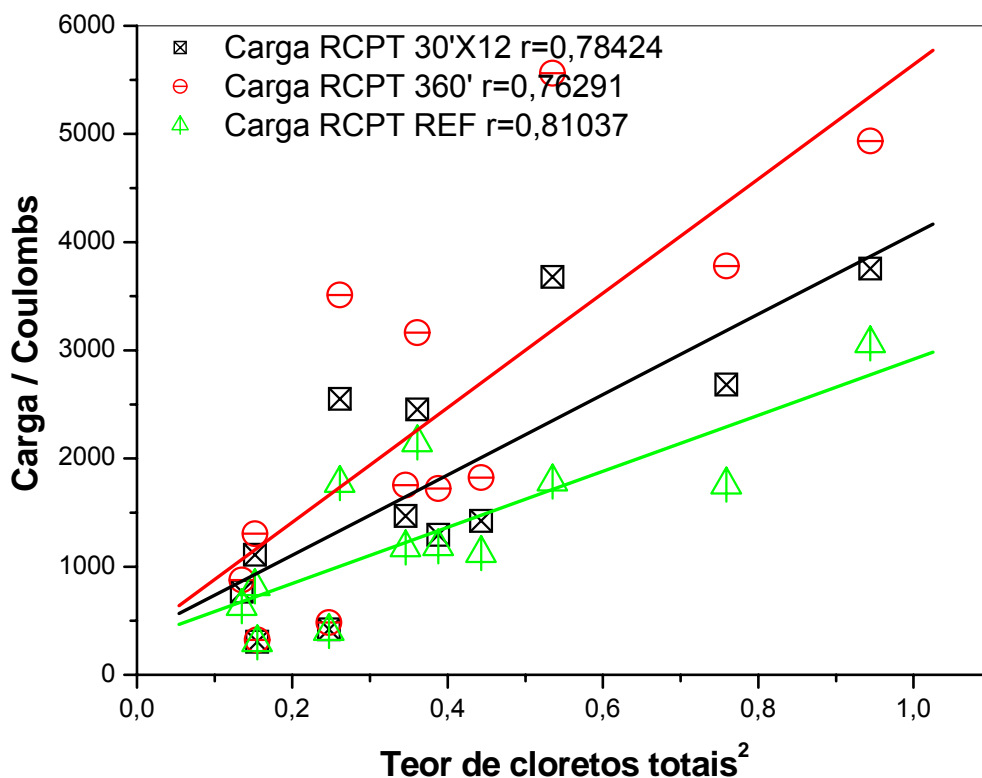
2- Calculado pela soma dos teores de cloreto, exceto o primeiro, de acordo com a metodologia explicada em McGrath e Hooton (1999).

Os inibidores de corrosão diminuíram tanto a profundidade de penetração dos íons cloreto quanto o conteúdo destes íons nos concretos sem e com adições minerais.

O valor de 0,1% de cloretos, em relação à massa de concreto, corresponde a 0,63% em relação à massa de cimento para os concretos comuns, e 0,58% para os concretos de alto desempenho. Estes valores são superiores ao limite máximo apresentado na norma brasileira, mas se refere mais a um recurso gráfico para obtenção de valores comparativos.

Para os concretos comuns, com 90 dias de exposição aos cloretos, estes atingiriam a profundidade aproximada de 30 mm, havendo ligeira diminuição para Cl-2. Para os concretos de alto desempenho, a dosagem de 5% de sílica ativa apresentou um resultado inesperado, enquanto a dosagem de 10%, sem e com inibidores, mostrou a menor penetração de cloretos.

As correlações entre os valores obtidos a partir do RCPT e suas modificações com o teste da ASTM C 1543 (Figura 6.26) apresentam valores relativamente baixos, mas semelhantes aos encontrados por McGrath e Hooton (1999) e Hooton, Thomas e Stanish (2001).



**Figura 6.26.** Correlações entre valores obtidos por RCPT e suas modificações e teor de cloretos totais.

As principais críticas a este método se referem às profundidades utilizadas para a obtenção das amostras, que não permitem o traçado de um perfil de cloretos mais detalhado para o cálculo do coeficiente de difusão. Também deve ser observado que a difusão ocorre no interior da placa, mas próximo às superfícies há mecanismos de absorção e evaporação que podem alterar o perfil. No caso de cálculo do coeficiente de difusão, este será o aparente, pois há tempo para que os íons cloreto possam ser fixados.

### 6.3. Resumo dos resultados

São resumidos os efeitos dos inibidores molibdato de sódio e tiouréia nas propriedades físicas e mecânicas do concreto (Tabela 6.5) e sobre as propriedades relacionadas à durabilidade das estruturas de concreto armado (Tabela 6.6).

**Tabela 6.5.** Efeito dos inibidores de corrosão molibdato de sódio e tiouréia nas propriedades de pastas, argamassas e concretos.

Propriedade	Efeito(s)
Água para consistência normal	Pequena redução para a menor dosagem e ligeiro aumento para as demais.
Tempos de início e fim de pega	Aceleração nos tempos de início e fim de pega, aumentando com aumento da dosagem.
Abatimento do tronco de cone	Aumento no valor do abatimento para concretos sem adições e com 5% de sílica ativa; redução com uso de 10% de sílica ativa.
Resistência à compressão	Queda na resistência à compressão em todas as idades, exceto MOTI 1, que apresentou aumento nas idades de 91 e 365 dias.
Resistência à tração	Aumento nas duas menores dosagens e diminuição para as duas maiores.
Módulo de elasticidade	Aumento nos valores, exceto para a menor dosagem.
Absorção de água e índice de vazios	Diminuição na absorção de água e no índice de vazios para as duas menores dosagens e ligeiro aumento para as maiores.
Massas específicas	Variações não significativas em todas as dosagens.

**Tabela 6.6.** Efeitos dos inibidores molibdato de sódio e tiouréia nas propriedades relativas à resistência a corrosão.

Propriedade	Efeito(s)
Resistividade elétrica	Valores superiores ao concreto de referência, exceto a menor dosagem, sem imersão em cloretos. Ligeiro aumento com 10% de sílica ativa.
Penetração de cloretos ASTM C1202	Diminuição para dosagem intermediária, sem sílica ativa e com 10% de sílica ativa.
Penetração de cloretos ASTM C 1543	Diminuição na profundidade de penetração de 0,1% de Cl <sup>-</sup> , exceto com 5% de sílica ativa.
Resistência à corrosão ASTM G109	Nenhuma dosagem apresentou corrosão até o fechamento deste texto.

## CAPÍTULO 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 7.1. Conclusões

Os estudos em solução mostraram que somente a dosagem MOTI 2 foi eficiente no combate à corrosão em todos os teores de NaCl adicionados. Apesar dos outros inibidores apresentarem eficiência superior em menores dosagens de cloreto, não foram eficientes para inibir a corrosão em 0,3 molar de NaCl, cerca de 1,8% em massa.

Quanto à VC, a mesma dosagem, MOTI 2, foi a que mais deslocou o potencial anódico, comprovando os dados das curvas de polarização.

Em relação às propriedades de pastas e concreto, os inibidores de corrosão propostos tiveram efeitos positivos e negativos. Houve um aumento na trabalhabilidade dos concretos com cimento CP II Z 32, e diminuição na dos concretos utilizando o cimento tipo I da ASTM, com exceção do traço SF5+Cl. A perda na resistência à compressão foi de até 20%. Para reduzir este efeito, nos concretos cuja trabalhabilidade foi maior que o REF, pode-se reduzir a água, mantendo um nível de trabalhabilidade adequado e aumentar a resistência à compressão.

Quanto às propriedades relativas à durabilidade, a adição de molibdato e tiouréia trouxe resultados positivos no que se refere à redução da carga pelo método RCPT, na penetração de cloretos e na resistividade elétrica. Pelo método ASTM G 109, nenhum concreto com estes inibidores mostrou sinais de ocorrência de corrosão.

O inibidor IC 1 comprovou a influência no aumento da resistência à compressão, mostrando perda no abatimento do tronco de cone e aceleração nos tempos de pega. Porém, foi o único inibidor que mostrou corrosão pelo método ASTM G 109.

O inibidor IC 2 acelerou levemente o tempo de pega, aumentou consideravelmente o abatimento do tronco de cone e diminuiu levemente a resistência a compressão. Não apresentou nenhum indício de corrosão até o momento.

Os inibidores propostos mostraram a possibilidade de utilização conjunta com a sílica ativa, não alterando significativamente as propriedades do concreto.

Entre os métodos utilizados para medir a resistividade elétrica do concreto, o do condutímetro se mostrou bastante coerente, ao serem considerados os custos de obtenção do equipamento e rapidez das medidas. Tanto para este método quanto para a EIS, as amostras saturadas apresentam menores variações e as amostras em forma de fatias seladas mostraram menor variabilidade que as grandes placas.

Quanto à penetração de cloretos, os resultados do método ASTM C 1202 comprovaram ser um método de medida da condutividade, ou resistividade, e não de penetração de cloretos, como já referido na literatura. As modificações usadas quanto à redução no tempo de experimento apresentaram bons resultados, podendo evitar o aquecimento do material.

Já o método ASTM 1543, apesar de não apresentar altas correlações com o anterior, forneceu resultados compatíveis com os anteriores, para qualificação dos concretos. Além disso, este método representa uma situação mais aproximada do que ocorre na realidade em uma peça de concreto.

Para o método ASTM G 109, o longo tempo para a aquisição dos dados foi um fator negativo. A medida do potencial de corrosão da barra anódica se mostrou mais sensível do que a medida da diferença de potencial entre a barra anódica e as barras catódicas.

## **7.2. Oportunidades advindas desta tese**

### **7.2.1. Experimentos em andamento**

O método da ASTM G 109, quando concluído, fornecerá informações fundamentais sobre as dosagens dos inibidores e também aos teores de cloreto na profundidade da barra anódica, permitindo a escolha mais segura da dosagem definida nos experimentos em solução.

A determinação dos teores de cloreto a partir das amostras obtidas pelo método ASTM C 1556 permitirá a confirmação da influência dos inibidores propostos na diminuição destes íons agressivos.

Os corpos de prova expostos na Braskem continuarão a ser monitorados e serão comparados aos resultados obtidos em laboratório pela ASTM G 109, considerado um ensaio acelerado.

### **7.2.2. Tópicos promissores**

Em primeiro lugar deve ser destacada a interação da Engenharia Civil com a Química, mais especificamente a Eletroquímica, possibilitando a realização de trabalhos de pesquisa em conjunto.

Estudo de derivados da tiouréia, em conjunto com o molibdato de sódio, tanto em solução como no concreto, para verificação da existência de sinergia entre eles.

Estudos de interação dos inibidores propostos com cimentos de outras classificações, para verificação dos dados obtidos para os cimentos CP II Z 32 e tipo I da ASTM.

Uso de outro método para a determinação da penetração de cloretos, o RMT, cuja montagem está em fase adiantada, para aplicação nos concretos sem e com adições, como resíduos de construção civil e de outras indústrias.

Uso conjunto dos inibidores com adições minerais, como a sílica ativa ou outra, em prazos mais longos.

### **7.3. Oportunidades de mercado e negócios gerados**

São basicamente dois aspectos a serem considerados:

- depósito de patente dos inibidores propostos, podendo ser transferido o conhecimento gerado na Universidade para a aplicação prática;
- sistematização de equipamento de condutivimetria simplificado para atender às análises de resistividade do concreto, para posterior comercialização.

## REFERÊNCIAS

- AÏT-MOKHTAR, A.; POUPARD, O.; DUMARGUE, P. Relationship between the transfer properties of the coating and impedance spectroscopy in reinforced cement-based materials. **Journal of Material Science**. v. 41, 2006, p. 6006–6014.
- AL-AMOUDI, O. S. et al. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, n. 4-5, maio-junho 2003, p. 439-449.
- ALMEIDA, D. F. **Estudo comparativo de materiais utilizados em reparo estrutural**. 2004. 123 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Engenharia Civil, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2004.
- ALONSO, C. et al. Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 7, p. 1047-1055, 2000.
- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **Predicting Chloride Penetration of Hydraulic Cement Concrete by the Rapid Migration Procedure**: AASHTO TP 64-03. 2003. 14 p.
- AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION. **Fly ash facts for highways engineers**. Washington: Federal Highway Administration, 2003. 81 p. (Série Technical Report, FHWA-IF-03-019).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method**: ASTM G 57-78. Philadelphia, 1978.
- \_\_\_\_\_. **Standard Test Method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ions penetration**: ASTM C 1202-00. West Conshohocken, 2000.6p.
- \_\_\_\_\_. **Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**: ASTM C 876-91. Philadelphia, 1997. 6p.
- \_\_\_\_\_. **Standard Test Method for Determining the effects of Chemical Admixtures on the Corrosion of Embedded Reinforcement in Concrete exposed to Chloride Environments**: ASTM G 109-91. Philadelphia, 1992. 5p.
- ANDRADE, C. Calculation of Chloride Diffusion coefficients in **concrete**. from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**. v. 23, n. 3, p.724-742, maio 1993.
- \_\_\_\_\_. Calculation of initiation and propagation periods of service life of reinforcements by using the electrical resistivity. In: INTERNATIONAL RILEM SYMPOSIUM ON CONCRETE SCIENCE AND ENGINEERING: A TRIBUTE TO ARNON BENTUR. 2004. **Proceedings...RILEM**, 2004, 10 p.



\_\_\_\_\_. Concepts on the chloride diffusion coefficient. In: THIRD RILEM WORKSHOP ON TESTING AND MODELLING THE CHLORIDE INGRESS INTO CONCRETE. Setembro 2002, Madrid. **Anais...** Madrid: RILEM, 2002, 15 p.

ANDRADE, C. et al. The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of ac impedance. **Corrosion Science**. v. 37, n. 12, 1995, p. 2013-2023.

ANDRADE, C. et al. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. **Electrochimica Acta**. v. 46, 2001, p. 3905–3912.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**. v.10, n. 5, p. 315-328, 1996.

ANDRADE, C.; WHITING, D. A. A comparison of chloride ion diffusion coefficients derived from concentration gradients and non-steady state accelerated ionic migration. **Materials and Structures**. v. 29, n. 192, p. 476-484, 1996.

ANN, K.Y et al. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 36, n. 3, p. 530-535, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia Básico de Utilização do Cimento Portland**. 7 ed. São Paulo, 2002 (Serie Boletim Técnico, BT-106) 28 p.

\_\_\_\_\_. **Parâmetros de dosagem do concreto**. ET-67/98, São Paulo, 1998. 17p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Aditivos para concreto de cimento Portland**: NBR 11768, Rio de Janeiro, 1992. 4 p.

\_\_\_\_\_. **Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis**: NBR 9917, Rio de Janeiro, 1987. 8 p.

\_\_\_\_\_. **Areia normal para ensaio de cimento**: NBR 7214, Rio de Janeiro, 1982. 7 p.

\_\_\_\_\_. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**: NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005. 4 p.

\_\_\_\_\_. **Argamassa e concreto - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos**: NBR 7222, Rio de Janeiro, 1994. 3 p.

\_\_\_\_\_. **Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**: NBR NM 43. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **Cimento Portland - Determinação do tempo de pega**: NBR NM 65. Rio de Janeiro, 2003. 4 p.

- \_\_\_\_\_ **Cimento Portland composto:** NBR 11578. Rio de Janeiro, 1991. 5p.
- \_\_\_\_\_ **Projeto de estruturas de concreto:** NBR 6118. Rio de Janeiro, 1978. 184 p.
- \_\_\_\_\_ **Projeto de estruturas de concreto:** NBR 6118. Rio de Janeiro, 2003. 170 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone:** NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998, 8 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto - Determinação da consistência pelo espalhamento na mesa de Graff:** NBR NM 68. Rio de Janeiro, 1998, 10 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto - Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação:** NBR 8522. Rio de Janeiro, 2003. 9 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento do concreto - Procedimento:** NBR 12655. Rio de Janeiro, 2006. 18 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova:** NBR 5738. Rio de Janeiro, 2003, 6 p.
- \_\_\_\_\_ **Concreto para fins estruturais - Classificação por grupos de resistência:** NBR 8953. Rio de Janeiro, 1992, 2p.
- \_\_\_\_\_ **Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal:** NBR NM 43. Rio de Janeiro, 2003. 8 p.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-química.** v. 3. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 279 p.
- AWAD, M. K. Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** v.567, 2004, p. 219-225.
- AXIM. **Projects.** Disponível em<<http://www.aximconcrete.com/projects.html>> Acesso em: 21maio 2007.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods:** Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 1980. 718 p.
- BASHEER, P.A.M. et al. Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration. **Cement and concrete composites.** v.24, 2002, p. 437-449.
- BASSUONI, M. T.; NEHDI, M. L.; GREENOUGH, T. R. Enhancing the reliability of evaluating chloride ingress in concrete using the astm c 1202 rapid chloride penetrability test. **Journal of ASTM International.** v. 3, n. 3, 2006, 13 p.

- BASTOS, E. et al. Avaliação do inibidor aminoálcool em estrutura de concreto armado contaminada por cloreto. In: VI CONGRESSO DE PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCION - CONPAT, 2001, Santo Domingo. **Anais...**p. 42.
- BATIS, G.; SIDERIS, K. K.; PANTAZOPOULOU, R. Influence of calcium nitrite inhibitor on the durability of mortars under contaminated chloride and sulphate environments. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v .51, n. 2, p. 112-120, 2004.
- BERKE, N. S.; HICKS, M. C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n. 3, p. 191-198, 2004.
- BERTOLINI, L. et al. **Corrosion of steel in concrete: Prevention, Diagnosis, Repair**. Weinheim: Wiley-VCH. 2004. 409 p.
- BLESZINSKI, R. et al. Durability of ternary blend concrete with silica fume and blast-furnace slag: laboratory and outdoor exposure. **ACI Materials Journal**. v.99, n. 5, setembro-outubro 2002, p. 499-508.
- BOCKRIS, J. O. M. **Modern electrochemistry**. New York: Plenum. 1973. 622 p.
- BODDY, A. et al. An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model. **Cement and Concrete Research**. v.29, n.6, junho 1999, p. 827-837.
- BÖHNI, H. (Ed.) **Corrosion in reinforced concrete structures**. Cambridge: Woodhead, 2005, 248p.
- BOLZONI, F. et al. Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures Part 1: Preventative technique. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. v. 39, n. 3, 2004, p. 219-230.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. 471p.
- BROWN, M. C. **Assessment of commercial corrosion inhibiting admixtures for reinforced concrete**. 1999. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 1999.
- \_\_\_\_\_. **Corrosion protection service life of epoxy coated reinforcing steel in Virginia bridge decks**. 2002. 269 f. Tese (Doutorado) - Civil & Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2004.
- BRYANT JR., J. W. **Non-invasive permeability assessment of high performance concrete bridge deck mixtures**. 2001. 103 f. Tese (Doutorado) - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2001.

BUENFELD, N.R. et al. Chloride transport in concrete subjected to electrical field. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 10, n.4, novembro 1998. p. 220-228.

CALÇADA, L. M. L. **Estudo da eficácia do ensaio de migração em condições de fluxo não estacionário na previsão da penetração de cloretos em concreto**. 2004. 214 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão em armaduras de concreto - inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo - Goiânia: PINI-UFG, 1997. 237 p.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Measurement of the steady and non-steady-state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber - Comparison with natural diffusion tests. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, Outubro 2001, p. 1411-1420.

\_\_\_\_\_ Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part I: Comparison between several methods of calculation. **Materials and Structures**. v. 33, janeiro-fevereiro 2000, p. 21-28.

\_\_\_\_\_ Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests. Part II: Different Experimental conditions. Joint relations. **Materials and Structures**. v. 34, julho 2001, p. 323-331.

CHAMBERS, B.D.; TAYLOR, S.R.; LANE, D. S. **An evaluation of new inhibitors for rebar corrosion in concrete**. Charlottesville: VTRC, 2003. 61 p. (Série Final Report, VTRC 03-R8).

CIBA GEIGY AG . W. Neagle; B. J. Hepburn; U.P. Gandhi. **Corrosion inhibition**. UK Patent 2248612, abril, 1992. Disponível em: < <http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

COLLINS, W. D. et al. In: BASTOS, E. et al. Avaliação do inibidor aminoálcool em estrutura de concreto armado contaminada por cloreto. In: VI CONGRESSO DE PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCION - CONPAT, 2001, Santo Domingo. **Anais...**p. 42.

CORTEC CORPORATION. B. A. Miksic et al. **Corrosion inhibiting materials for reinforcing corrosion in metallic concrete reinforcements**. US Patent 7125441, outubro 2006. Disponível em <<<http://www.freepatentsonline.com> > Acesso em julho 2007.

\_\_\_\_\_. B. A. Miksic et al. **Corrosion inhibitor for reducing corrosion in metallic concrete reinforcements**. US Patent 5597514, junho 1997. Disponível em <<<http://www.freepatentsonline.com> > Acesso em julho 2007.

\_\_\_\_\_. B. A. Miksic et al. **Corrosion inhibitor for reducing corrosion in metallic concrete reinforcements**. US Patent 5750053, maio 1998. Disponível em <<<http://www.freepatentsonline.com> > Acesso em julho 2007.

\_\_\_\_\_. B. A. Miksic et al. **Corrosion inhibitor for reducing corrosion in metallic concrete reinforcements**. European Patent 0787697, agosto 1997. Disponível em <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. Oxford: Clarendon. 1975.

CRSI. **Reliable protection of reinforced concrete structures**. Disponível em:<<http://www.crsi.org/corrosion/index.html>>. Acesso em: 21 maio 2007.

DEGUSSA AG. B. Standke; E. McGettigan. **Corrosion inhibitor for steel reinforced concrete**. US Patent 6685766, fevereiro 2004. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

De SCHUTTER, G.; LUO, L. Effect of inhibiting admixtures on concrete properties. **Construction and Building Materials**. v.18, 2004, p.483-489.

DÍAZ, B., NÓVOA, X. R.; PÉREZ, M. C. Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements. **Cement and Concrete Composites**. v. 28, n. 3, 2006, p. 237-245.

DOMTAR INC. B. Malric; T. Lutz. **Potassium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor**. US Patent 6596197, julho 2003. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

ELSENER, B. (Ed.) **Corrosion inhibitors for steel in concrete: State of the art report**. London: Maney, 2001. 68 p.

ERDOĞDU, Ş.; KONDRATOVA I. L.; BREMMER, T. W. Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n.4, 2004, p. 603-609.

EVANS, C. M. **The influence of fly ash and early-age curing temperature on the durability and strength of high performance concrete**. 1997. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Toronto, Toronto, 1997.

FAN, D. **Durability Studies of High Performance Concrete Used for Bridge Decks**. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade da West Virginia, Morgantown, 2005.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION. **High Performance Concrete: Structural Designers' Guide**. março 2005, 120 p.

FELDMAN, R.; PRUDENCIO Jr.; L. R.; CHAN, G. Rapid chloride permeability test on blended cement and other concretes: correlations between charge, initial current and conductivity. **Construction and Building Materials**. v. 13, n. 3, 1999, p. 149-154.

- FIDJESTÖL, P.; TUUTI, K. The importance of chloride diffusion. In: 1st RILEM WORKSHOP ON CHLORIDE PENETRATION INTO CONCRETE, 15-18 outubro 1995, St Rémy lès Chevreuse. **Proceedings...**p 470-480.
- FIGUEIREDO, E. et al. em: BASTOS, E. et al. Avaliação do inibidor aminoálcool em estrutura de concreto armado contaminada por cloreto. In: VI CONGRESSO DE PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCION - CONPAT, 2001, Santo Domingo. **Anais...**p. 42.
- FOULKES, F. R.; MacGRATH, P. A. Rapid cyclic voltammetric method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 6, 1999, p. 873-883.
- FRIEDMANN, et al. A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test. **Cement and Concrete Research**. v.34, n. 11, novembro 2004, p. 1967-1973.
- G Aidis, J. M. Chemistry of corrosion inhibitors. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n. 3, 2004, p. 181-189.
- GARDNER, N. J.G. et al. **User manual for impedance spectroscopy measurements at ISIS**. Solartron, s/d.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003. 341p.
- GILLEECE, P.R.V.; BASHEER, P. A.M.; LONG, A.E. Non-steady state chloride transport in modified concretes. In: 1ST RILEM WORKSHOP ON CHLORIDE PENETRATION INTO CONCRETE, 1995, St Rémy lès Chevreuse, France. **Proceedings...** RILEM, 1995. p. 216 - 224.
- GLASS, G. K.; BUENFELD, N. R. Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete. In: 1ST RILEM WORKSHOP ON CHLORIDE PENETRATION INTO CONCRETE, 1995, St Rémy lès Chevreuse, France. **Proceedings...** RILEM, 1995. p. 429-440.
- GOPI, D. et al. Synergistic effect of thiourea derivatives and non-ionic surfactants on the inhibition of corrosion of carbon steel in acid environments. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 47, n. 6, 2000, p. 332-338.
- GU, P.; BEAUDOIN, J. J. **Obtaining effective Half-Cell potential measurements in reinforced concrete structures**. Ottawa: Institute for Research in Construction, 1998. 4 p. (Série: Construction Technology Update, n. 18).
- GUIDONI, G.; VÁZQUEZ M. An evaluation of rust conversion coatings in simulated reinforced concrete pore solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**. v. 51, n. 1, 2004, p. 18-24.
- GÜRTEEN, A. A.; KAYAKIRILMAZ, K.; ERBIL, M. The effect of thiosemicarbazide on corrosion resistance of steel reinforcement in concrete. **Construction and Building Materials**. v.21, 2007, p. 669-676.

- HANSSON, C. M.; MAMMOLITI, L.; HOPE, B.B. Corrosion inhibitors in concrete - part I: the principles. **Cement and Concrete Research**. v. 28, n. 12, 1998, p. 1775-1781.
- HANSSON, C. M.; POURSAEE, A.; JAFFER, S. J. **Corrosion of reinforcing bars in concrete**. Stokie: Portland Cement Association, 2007. 33 p. (Série: R&D, n. 3013).
- HANSSON, C.M.; POURSAEE, A.; LAURENT, A. Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes. **Cement and Concrete Research**. v. 36, n. 11, Novembro 2006, p. 2098-2102.
- HARTT, W. H. et al. **A critical literature review of high-performance corrosion reinforcements in concrete bridge applications**. McLean: Federal Highway Administration, Julho 2004. 53 p.(Série Final Report, FHWA-RD-04-093).
- HAUSMAN, D. A.; GOUDA, V.K. In: ALONSO, C. et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. **Cement and Concrete Research**. v. 30,n.7, julho 2000, p. 1047.
- HELENE, P.R.L. **Corrosão das armaduras em concreto armado**. 1. ed. São Paulo: PINI. 1986.
- HINATSU, J. T.; GRAYDON, W. F.; FOULKES, F.R. Voltametric behaviour of iron in cement II: effect of sodium chloride and corrosion inhibitor additions. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 20, 1990, 841-847.
- HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A.; STANISH, K. **Prediction of chloride penetration in concrete**. McLean: Federal Highway Administration, 2001. 412 p. (Série Final report; FHWA-RD-00-142).
- HOPE, B. B. et al. **Corrosion inhibitors for concrete**. Ontario: Ontario Ministry of Transportation, 2001. 50 p. (Série: Final Report, MI-182).
- HOPE, B.B.; IP, A. K. C. **Corrosion inhibitors for use in new concrete construction**. Ontario, Ontario Ministry of Transportation, 1987. 28 p. (Série: Technical Report, ME-87-09).
- \_\_\_\_\_ (1990) Effect of calcium nitrite and sodium molybdate on corrosion inhibition of steel in simulated concrete environment. In: Int. RILEM Symp. Admixture for Concrete Improvement and Properties. **Proceedings...**1990. p. 299-306.
- HOPPE, E. J.; LUNDY, L. J.; SCHINKEL, T. J. **Implementation of an automated test setup for measuring electrical conductance of concrete**. 2007
- HUNKELER, F. Corrosion in reinforced concrete: processes and mechanisms. In: BÖHNI, H. **Corrosion in reinforced concrete structures**. Cambridge: Woodhead, 2005. p. 1-45.
- HUSAIN, A. et al. Acelerated AC impedance testing for prequalification of marine construction materials. **Desalination**. v. 165, n.15, 2004, p.377-384.

INPI . **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**. Pesquisar base patentes. Disponível em <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acesso em setembro 2007.

ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo, IBRACON, 2005. 1600 p.

ISLAM, M.; SOHANGPURWALA, A. A.; SCANNELL, W. T. **Long-Term Performance of Corrosion Inhibitors Used in Repair of Reinforced Concrete Bridge Components**. McLean, Federal High Way Administration, 2002. 58 p. (Série: Final Report, FHWA-RD-01-097).

JAMIL, H. E. et al. Corrosion behaviour of reinforced steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**, v, 27, 2005, p. 671-678.

\_\_\_\_\_ Electrochemical behaviour of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. **Electrochimica Acta**. v. 49, 2004, p. 2753-2760.

JULIO-BETANCOURT, G. A.; HOOTON, R.D. Study of the Joule effect on rapid chloride permeability values and evaluation of related electrical properties of concretes. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n.6, junho 2004, p. 1007-1015.

KHITAB, A. **Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés**: application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires. 2005. 231 f. Tese (Doutor em Engenharia Civil) - L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCE APPLIQUEES, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.

KONDRATOVA, I. L.; MONTES, P.; BREMMER, T.W. Natural Marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, n.4-5, 2003, p. 483-490.

KUKKONEN, P.; MANNONEN, R. **Method for protecting reinforcement in concrete from chloride corrosion**. US Patent 2003/0168781, setembro 2003. Disponível em: < <http://v3.espacenet.com> > Acesso em julho 2007.

LANE, D. S. **Laboratory comparison of several tests for evaluating the transport properties of concrete**. Charlottesville: Virginia Transportation Research Council, 2006. 16 p. (Série Final Report, VTRC 06-R38).

\_\_\_\_\_ **Supplanting the rapid chloride permeability test with a quick measurement of concrete conductivity**. Charlottesville: Virginia Transportation Research Council, 2005. 12p. (Série Final Report, VTRC 05-R22).

LEELALERKIET, V. K. et al. Analysis of half-cell potential measurement for corrosion of reinforced concrete. **Construction and Building Materials**. v. 18, 2004, p. 155-162.



- LEVY, S. M. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos, produzidos com resíduos de concreto e alvenaria.** São Paulo, 2001. 194p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2001.
- LI, Z. et al. The microstructure and sulfate resistance mechanism of high-performance concrete containing CNI. **Cement and Concrete Composites.** v 22, n. 5, outubro 2000, p. 369-377.
- LI, C.Q.; ZHENG, J. J.; SHAO, L. New solution for prediction of chloride ingress in reinforced concrete flexural members. **ACI Materials Journal.** v. 100, n.4, julho-agosto 2003, p. 319-325.
- LIANG, H. et. al. Nitrite diffusivity in calcium nitrite-admixed hardened concrete. **Cement and Concrete Research.** v. 33, n. 1, 2003, p. 139-146.
- LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos.** São Paulo, 1996. 174p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 1996.
- LIMA, R. C. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto.** São Paulo, 2000. 169p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2000.
- LIU, Z.; BEAUDOIN, J.J. Na assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques. **Cement and Concrete Research.** v. 29, 1999, p.1085-1090.
- MACKECHNIE, J. R.; ANDERSON, M. G. Rapid chloride test comparisons. **Concrete International.** v. 22, n. 5, maio 2000, p. 40-45.
- MAMMOLITI, L.; HANSSON, C.M.; HOPE, B. B. Corrosion inhibitors in concrete - Part II: Effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions. **Cement and Concrete Research.** v. 29, n.10, 1999, p. 1583-1589.
- MANGAT, P. S.; MOLLOY, B. T. Prediction of long term chloride concentration in concrete. **Materials and Structures,**v.27, n. 170, 1994, p. 338-346.
- MBT HOLDING. K. Hamabe et al. **Corrosion inhibitor for cement compositions.** US Patent 6355100, março 2002. Disponível em < <http://ep.espacenet.com>> Acesso: julho 2007.
- McCARTER, W.J.; STARRS, G.; CHRISP, T. M. Electrical conductivity, diffusion, and permeability of Portland cement-based mortars. **Cement and Concrete Research.** v. 30, 2000, p. 1395-1400.
- McGRATH, P. F.; HOOTON, R. D. Influence of voltage on chloride diffusion coefficients from chloride migration tests. **Cement and Concrete Research.** v. 26, n. 8, 1996, p. 1239-1244.

\_\_\_\_\_. Re-evaluation of the AASHTO T259 90-day salt ponding test. **Cement and Concrete Research**. v. 29, 1999, p. 1239-1248.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, PINI, 1994. 573 p.

MIRAPALHETA, A. **Eletrocatalise, Corrosão e Inibição - estudos de interesse para as Indústrias de Cloro-soda e da Construção**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências, Área de concentração Físico-química) - Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas, 2005.

MIRAPALHETA, A.; SILVA, D. R. (2001). Estudo da inibição da corrosão do aço carbono em ácido clorídrico por molibdato de sódio e tiouréia. In : 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO , *ANAIS*. São Paulo, 20-22/ago.

MONTANI, R. Concrete repair and protection with corrosion inhibitor. **Water Engineering and Management**. v.144, n.11, novembro 1997. p. 16-21.

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 and Concrete Composites**, v. 25, n. 4-5, 2003, p. 491–502.

MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; SALTA, M. M. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, 2000, p. 175-185.

MONTES, P.; BREMNER, T. W.; LISTER, D. H. Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n. 3, 2004, p. 243-253.

MONTICELLI, C.; FRIGNANI, A.; TRABANELLI, G. Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 32, 2002, p. 527-535.

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

MYERS, J.J. Permeability Performance of High Performance Concrete Subjected to Various Curing Regimes. In: **80<sup>th</sup> Annual Meeting of the Transportation Research Board**. National Research Council. Janeiro 2001, paper n, 01-2947.

NEITHALATH, N.; WEISS, J.; OLEK, J. Characterizing enhanced porosity concrete using electrical impedance to predict acoustic and hydraulic performance. **Cement and Concrete Research**. v. 36, 2006, p. 2074-2085.

NEVILLE, A. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. **Materials and Structures**, v.28, n 2, 1995, p. 63-70.

\_\_\_\_\_. **Propriedades do concreto**. Tradução de Salvador E. Gianmusso. São Paulo: PINI, 1997, 828p.

NGUYEN, T. S.; LORENTE, S.; CARCASSES, M. Chloride diffusion through mortar of the slag - fly ash cement, influence of the temperature level. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POZZOLAN, CONCRETE AND GEOPOLYMER, 2006, Khon Kaen (Thailand). **Proceedings...**Disponível em: <[http://www.en.kku.ac.th/sirdc/pcg/images/stories/Pdf/1pcg\\_1..pdf](http://www.en.kku.ac.th/sirdc/pcg/images/stories/Pdf/1pcg_1..pdf)>. Acesso em 08 agosto 2006.

NMAI, C. Multi-functional organic corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n.3, abril 2004, p. 199-207.

NORDTEST **Concrete, mortar and cement-based repair materials**:chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments - NT Build 492. Espoo, Finland, 1999. 8 p.

\_\_\_\_\_. **Concrete, hardened**: accelerated chloride penetration - NT Build 443. Espoo, Finland, 1995. 5 p.

ORLOVA, N. V. et al. **The study of chloride ion migration in reinforced concrete under cathodic protection**. Corvallis: Federal Highway Association, 1999. 83 p. (Série Final Report, SPR 357).

ØSTVIK, J-M. et al. Electrical resistivity of concrete Part I: frequency dependence at various moisture contents and temperatures. In: 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ADVANCES IN CONCRETE THROUGH SCIENCE AND ENGINEERING, 11-13 setembro 2006, Quebec. **Proceedings...**Disponível em: < <https://www.rilem.net/>> Acesso em julho 2007.

PAGE, C. L.; VENNESLAND, O. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. **Materiaux et Constructions**, v. 16, n. 91, 1983, p.19-25.

PANOSSIAN & RAMANATHAN, 1997 em LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos**. São Paulo, 1996. 174p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n.2, 2000, p. 291-299.

PIVONKA, P.; HELLMISH, C.; SMITH, D. Microscopic effects on chloride diffusivity of cement pastes—a scale-transition analysis. **Cement and Concrete Research**. v. 34, 2004. p. 2251-2260.

POLDER, R. B. Chloride diffusion and resistivity testing of five concrete mixes for

marine environment. In: In: 1ST RILEM WORKSHOP ON CHLORIDE PENETRATION INTO CONCRETE, 1995, St Rémy lès Chevreuse, France. **Proceedings...** RILEM, 1995. p. 225 - 233.

\_\_\_\_\_ Test method for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation. **Construction and Building Materials**. v. 15, 2001, p. 125-131.

POLDER, R. B.; PEELEN, W. H. A. Characterization of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity. **Cement and Concrete Composites**. v. 24, n.5, 2002, p. 427-435.

QIAN, S. **Corrosion performance of reinforcing steel in concrete containing supplementary cementing materials**. Ontario: National Research Council Canada. 2003, 20p. (Série NRCC-45401).

QIAN, S.; CUSSON, D. Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 3, 2004, p. 217-233.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J.J. (Ed.). **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**. New Jersey: Noyes. 2001. 964 p.

RAMNICEANU, A. **Correlation of Corrosion Measurements and Bridge Conditions with NBIS Deck Rating**. 2004. 92 f. Dissertação (Master of Science- In Civil and Environmental Engineering) - Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2004.

REN, B. et al. Surface Raman Spectroscopy on Transition Metal Surfaces. **The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy**. v.4, ed. 2. 2004. Disponível em: <<http://www.ijvs.com/volume4/edition2/section3.html>> Acesso em maio 2007.

RIBEIRO, F. H. M.; FIGUEIREDO, E. J. P. Avaliação da influência de inibidores de corrosão nas características do concreto nos estados plástico e endurecido. In: 43<sup>o</sup> Congresso Brasileiro do Concreto, Foz do Iguaçu, 2001. **Anais...** São Paulo, IBRACON.

ROBERGE, R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: Mc Graw-Hill. 2000, 1127 p.

ROY, J. C.; MITRA, P. K.; PAUL, S. Study of thiourea as inhibitor on protection of RCC in Ganga River water. In: International Conference on Advances in Materials Processing - INCAMMP, Kharagpur - India, 2002. **Anais...** Londres, British Library. 2002.

SAAOUDI, A.; ASSOULI, B.; SRHIRI, A. **Corrosion inhibitors in concrete: a review**. 2003. Disponível em: < [www.preprint.chemweb](http://www.preprint.chemweb) >. Acesso em novembro de 2004.

SAGOE-CRENTZIL, K. K.; YILMAZ, D.; GLASSER, F.P. Properties of inorganic corrosion inhibition admixtures in steel reinforced OPC mortars: Part I - chemical

properties. **Advances in cement Research**. v.4, n. 15, 1991/1992, p. 91-96.

SALEEM, M. et al. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**. v.10, n. 3, 1996, p.209-214.

SAMSON, E.; MARCHAND, J.; SNYDER, K. A. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. **Materials and Structures**. v. 36, n. 257, Abril 2003, p. 156-165.

SARASWATHY, V. et al. Evaluation of a composite corrosion-inhibiting admixture and its performance in concrete under macrocell corrosion conditions. **Cement and Concrete Research**. v. 31, n. 5, 2001, p. 789-794.

SARICIMEN, H. et al. Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion. **Cement and Concrete Composites**. v. 24, n. 1, fevereiro 2002, p. 89-100.

SENGUL, O.; TASDEMIR, C.; TASDEMIR, M. A. Mechanical properties and rapid chloride permeability of concrete with ground fly ash. **ACI Materials Journal**. v. 102, n.6, novembro-dezembro 2005, p. 414-421.

SHI, C. **Another look at the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or AASHTO T277)**. 2003. Disponível em: <<http://knowledge.fhwa.dot.gov/>> Acesso em julho 2007. 15 p.

\_\_\_\_\_. Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or AASHTO T277) results. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n. 3, 2004, p. 537-545.

SHI, C.; STEGEMANN, J. A.; CALDWELL, R. J. Effect of supplementary cementing materials on the specific conductivity of pore solution and its implications on the rapid chloride permeability test (AASHTO T277 and ASTM C1202) results. **ACI Materials Journal**. v. 95, n.4, Julho 1998, p. 389-394.

SIDERIS, K. K.; SAVVA, A. E. Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**. v. 27, n.2, 2005, p. 277-287.

SIKA AG. T.A. Bürge; U. Mader. **Additive and a process for inhibiting the corrosion of metals in construction materials and constructions materials containing said additive**. US Patent 5916483, junho 1999. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

\_\_\_\_\_. T.A Bürge; U. Mader. **Zusatzmittel zur Verhinderung der Korrosion von Metallen in Baustoffen, Verfahren zur Herstellung von Baustoffen unter Verwendung des Korrosioninhibitors und Baustoffe enthaltend den Korrosioninhibitor**. European Patent EP 0635463, julho 1994. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

SIKA PORTUGAL S.A. **Ficha de segurança**. 2004. Disponível em: <<http://www.sika.pt>> Acesso em junho 2007.

SIKA TECHNOLOGY AG. B. Marazzani, T. Burge; U. Mader. **Method for rehabilitative and/or protective corrosion-inhibition of reinforced steel embedded in a hardened structure by means of surface applied corrosion-inhibiting compositions**. US Patent 2002/0066889, junho 2002. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

\_\_\_\_\_. F. Wombacher; B. Marazzani; U. Mader. **Use of phosphorus-oxygen acid esters containing alkoxy groups as corrosion inhibitors for reinforced concrete**. US Patent 2006/0156960, julho 2006. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

SILVA, D. R. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SILVA, F. G.; LIBÓRIO, J. B. L. A study of steel bar reinforcement corrosion with SF and SRH using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Materials Research**. v. 9, n. 2, 2006, p. 209-215.

SIRIVIVATNANON, V. Pozzolan in modern concrete. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON POZZOLAN, CONCRETE AND GEOPOLYMER, 2006, Khon Kaen (Thailand). **Proceedings...** Disponível em: <[http://www.en.kku.ac.th/sirdc/pcg/images/stories/Pdf/1pcg\\_1..pdf](http://www.en.kku.ac.th/sirdc/pcg/images/stories/Pdf/1pcg_1..pdf)>. Acesso em agosto 2006.

SIRIVIVATNANON, V.; MECK, E.; CAO, H.T. **Performance based specifications in harmonisation of durability standards**. Disponível em: <[http://www.cmit.csiro.au/research/special/se\\_asia/harm\\_conf1/paper\\_vute.pdf](http://www.cmit.csiro.au/research/special/se_asia/harm_conf1/paper_vute.pdf)> Acesso em agosto 2006.

SNYDER, K. A. et al. Using impedance spectroscopy to assess the viability of the rapid chloride test for determining concrete conductivity. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. v. 105, n. 4, 2000, p. 497-509.

SOEDA, K.; ISHIMURA, T. Present state of corrosion inhibitors in Japan. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, n.1, 2003, p. 117-122.

SOLEYMANI, H. R. ISMAIL, M. E. Comparing corrosion measurement methods to assess the corrosion activity of laboratory OPC and HPC concrete specimens. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n. 11, 2004, p. 2037-2044.

SONG, G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n. 11, Novembro 2000, p. 1723-1730.

STREICHER P. E.; ALEXANDER, M.G. A chloride conduction test for concret. **Cement and Concrete Research**. v. 25, n. 6, 1995, p. 1284-1294.

STANISH, K.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M.D.A. A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 1. Theoretical description. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n. 1, janeiro 2004. p. 43-49.

SURYAVANSHI, A. K.; SWAMY, R. N.; Cardew, G. E. Estimation of diffusion coefficients for chloride ion penetration into structural concrete. **ACI Materials Journal**. v.99, n.5, setembro-outubro 2002.

TAKEWAKA, K.; YAMAGUCHI, T.; MAEDA, S. Simulation model for deterioration of concrete structures due to chloride attack. **Journal of Advanced Concrete Technology**. v. 1,n.2, p. 139-146, julho 2003.

TANG, L. Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations. **Cement and Concrete Research**. v. 29, n. 9, Setembro 1999, p. 1463-1468.

TANG, L.; NILSSON, L.O. On relationships between different chloride diffusion and/or migration coefficients in concrete. In: THIRD RILEM WORKSHOP ON TESTING AND MODELLING THE CHLORIDE INGRESS INTO CONCRETE. Setembro 2002, Madrid. **Anais...** Madrid: RILEM, 2002, 12 p.

THOMAS, M.D.A. et al. **The use of high-volume fly ash in concrete**. Technical Report, 2003. Disponível em: <<http://www.ecosmartconcrete.com/kbase/filedocs/>>. Acesso em 02 junho 2007. 18 p.

TOMAHAWK, INC. Lane, D. R. et al. **Corrosion inhibiting admixture for concrete**. US patent 6340438, janeiro 2002. Disponível em << <http://ep.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

TONG, L.; GJØRV, O. E. Chloride diffusivity based on migration testing. **Cement and Concrete Research**. v. 31, n. 7, 2001, p. 973-982.

TRABANELLI, G. et al. Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 35, n. 9, 2005, p. 1804-1813.

UNIVERSITY OF VIRGINIA PATENT FOUNDATION. D. S. Lne; B. D. Chambers; S. R. Taylor. **Corrosion protection for metals in cementitious material and method of applying and making the same**. US Patent 2005/0258401, novembro 2005. Disponível em: <<http://v3.espacenet.com>> Acesso em julho 2007.

USHIRODE, W. M.; HINATSU, J. T.; FOULKES, F. R. Voltametric behaviour of iron in cement - Part IV: Effect of acetate and urea additions. **Journal of applied Electrochemistry**. v. 22, 1992, p. 224-229.

VAYSBURD, A. M.; EMMONS, P. H. Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n. 3, p. 255-263, 2004.

VECTOR. **Corrosion basics: understanding the different types of corrosion that affect concrete**. Disponível em: <<http://www.vector-corrosion.com/>> . Acesso em 25 maio 2007.

VIVAS, E.; BOYD, A; HAMILTON III, H. R. **Permeability of Concrete - Comparison of Conductivity and Diffusion Methods**. Gainesville: Florida Department of Transportation, 2007. 238 p. (Série: Final report, BD-536).

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, EDUSP. 2003. 166p.

WOMBACHER, F.; MAEDER, U.; MARAZZANI, B. Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors. **Cement and Concrete Composites**. v. 26, n. 3, Abril 2004, p. 209-216.

W. R. GRACE ,R.L. Angstadt, S. Spring e F. Hurley. **Accelerator for portland cement**. U.S. Patent n°. 3427175, fevereiro 1969. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com>> Acesso em 02/07/2007.

\_\_\_\_\_ A. M. Rosenberg e J. M. Gaidis. **Corrosion inhibiting concrete composition**. U.S. Patent n. 4285733, agosto 1981. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com>> Acesso em 02/07/2007.

\_\_\_\_\_ N. S. berke et al. **Corrosion inhibiting formulations with calcium nitrite**. US Patent n. 5527388, junho 1996. Disponível em: < <http://v3.espacenet.com>> Acesso em 17/07/2007.

\_\_\_\_\_ J.M. Gaidis,e A. Rosenberg. **Method for corrosion Inhibition of reinforced bridge structures**. U.S. Patent n°. 4092109, maio 1978. Disponível em: <<http://www.patentgenius.com>> Acesso em 02/07/2007.

\_\_\_\_\_ V.H.Dodson e A. M. Rosenberg. **Non corrosive accelerator for setting of cement**. U.S. Patent No. 3210207, outubro 1965. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com>> Acesso em 02/07/2007.

YANG, C. C. A comparison of transport properties for concrete using the ponding test and the accelerated chloride migration test. **Materials and Structures**. v.38, abril 2005, p.313-320.

YANG, C. C.; CHO, S. W.; HUANG, R.The relationship between charge passed and the chloride-ion concentration in concrete using steady-state chloride migration test. **Cement and Concrete Research**. v. 32, n. 2, 2002, p.217-222.

YEAU, K. Y., KIM, E.K. An experimental study on corrosion resistance of concrete with ground granulate blast-furnace slag. **Cement and Concrete Research**. v.35, n. 7, julho 2005. p. 1391-1399.

YILMAZ, Y. T.; SAGOE-CRENTSIL, K. K.; GLASSER, F. P. Properties of inorganic corrosion inhibition admixtures in steel-containing OPC mortars - Part II:



Electrochemical properties. **Advanced Cement Research**. v.4, n. 15, julho 1991/92, p. 97-102.

YUZWA, G.F. Proprietary scale and corrosion inhibitors. In: WATER TREATMENT CO-ORDINATORS' MEETING #31, 2000, Calgary. Disponível em: <<http://www.infratrans.gov.ab.ca>> Acesso em junho 2007.

ZHAO, J. M.; ZUO, Y. The effects of molybdate and dichromate anions on pit propagation of mild steel in bicarbonate solution containing Cl. **Corrosion Science**. v. 44, 2002, p. 2119-2130.

ŽEMAJTIS, J. **Modeling the time to corrosion initiation for concretes with mineral admixtures and/or corrosion inhibitors in chloride-laden environments**. Blacksburg, 1998. 153p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Civil Engineering Faculty, Virginia Polytechnic Institute and State University.

# ANEXO 1

## Resumo das principais patentes de inibidores de corrosão

Ano/número	Inventor(es)	Empresa depositante	Produtos ou substâncias químicas	País da Patente
1958	Kano et al.	ND	Nitrito de cálcio	Japão
1965 US 3210207	Dodson, V.H.; Rosenberg, A.M.	W. R. Grace & Co.	Nitrito de sódio, formato de cálcio e ácido benzóico, crômico ou nitroso	EUA
1976 US 3976494 GB 1483000 FR 2256118 DE 2461359	Kudo, N.; Ibe, H.	Onoda Cement Company	Nitrito de sódio ou de cálcio misturado a ésteres fosfóricos e bóricos	EUA Grã-bretanha França Alemanha
1978 US 4092109 GB 1560784	Rosenberg, A.M.; Gaidis, J.M.	W. R. Grace & Co.	Nitrito de cálcio	EUA Grã-bretanha
1978 US 4119597 JP 52119632 GB 1561748 FR 2331530 DE 2651772	Enoue, T.	Sika Schweiz AG	Acetato de polivinila	EUA Grã-bretanha Japão França Alemanha
1981 US 4285733	Rosenberg, A.M.; Gaidis, J.M.	W. R. Grace & Co.	Nitrito de cálcio (em concreto de alta resistência)	EUA
1982 US 4365999	Fujita, T. Kashima, T.	Kiresuto Kagaku Kabushiki Kaisha; Osaka Semento Kabushiki Kaisha	Glicina, nitrito de sódio e hidrazina hidratada	EUA
1982 EP 0209978 JP 62292665	Philip, M.; Miksic, B.	Sealed Air Corp.	Hidrooxialquilaminas (ditanolamina, dimetilpropanolamina, monoetanolamina e dimetil etanolamina)	Europa Japão
1983	ND	W. R. Grace & Co.	Nitrito de cálcio e xarope de milho, um ácido hidroxicarboxílico ou um sal de metal alcalino terroso de um ácido hidroxicarboxílico	Brasil

Ano/número	Inventor(es)	Empresa depositante	Produtos ou substâncias químicas	País da Patente
1987 WO 87/06958 EP 0247773	Banks, L.; Hosgood, H.	Precision, Dependability e Quality Testing L.	Nitrito de dicitlohexilamina, benzoato e carbonato de ciclohexilamina	Patente mundial Europa
1987 EP 0209978	Martin Philip J. Miksic Boris A.	Sealed Air Corp.	Hidroxiálquilaminas	Europa Japão
1992 GB 2248612	Neagle, W.; Hepburn, B.J.; Ganghi, U.P.	Ciba-Geigy AG	Ácido fosfônico	Grã-bretanha
1992 US 5110360 WO 9000635 EP 0426671 ES2013951 BR 8907525	Varazze, G. B.; Cogoleto, D. P.; Cernusco sul Naviglio, A.S.	Luigi Stepani S.p.A.	Solos exauridos de cromato	EUA Espanha Europa Brasil Patente mundial
1993 US 5262089	Bobrowski, G. S. et al.	Sandoz Ltd.	Ester de ácidos graxos, ácido carboxílico alifático, álcool mono ou tri hidratado, nonil fenol etoxilado	EUA
1996 US 5527388 WO 9622951 EP 0805787 BR 9606799	Berke, N.S. et al.	WR Grace e Co	Nitrito de cálcio e estearato de cálcio ou outro ácido graxo	EUA Brasil Patente mundial
1997 WO 9627695 EP 0812306	Curatolo, B. et al.	MBT Holding AG	Agente hidrofugante, mono di ou tri alcanolaminas	Europa Patente mundial
1997 US 5597514	Miksic, B. A. et al.	Cortec Corporation	Acido benzóico, acido aldônico, benzoato de amônia, benzotriazol e glucoheptonato de sódio	EUA

Ano/número	Inventor(es)	Empresa depositante	Produtos ou substâncias químicas	País da Patente
1998 US 5750053	Miksic, B. A. et al.	Cortec Corporation	Molibdato de sódio e de potássio, Glucoheptonato de sódio e gluconato de zinco	EUA
2002 US 6340438 EP 1046621 CA 2306261	Lane, D. R. et al.	Tomahawk, Inc.	Aminas, nitritos e gluconatos	EUA Espanha Canadá
2002 US 6355100 WO 9967184 EP 1094995 JP 2000007401	Hamabe, K. et al.	MBT Holding AG	Alquildiaminas e alquilaminas	EUA Europa Japão Patente mundial
2002 US 2002/0066889 US 6402990 EP 0957071 DE 957071 ES 2140363 CA 2271529	Marazzani, B.; Burge, T.; Mader, U.	SIKA Technology AG	Aminas, alcanolaminas, hidroxialquilaminas, ácidos inorgânicos (ácidos carboxílicos)	EUA Europa Alemanha Espanha Canadá
2003 US 6596197 WO 01/55052 EP 1252118 CA 2390118 BR 1658	Malric, B. ; Lutz, T.	Domtar Inc.	Monofluorofosfato de potássio	EUA Canada Brasil Europa Patente mundial
2003 US 0168781 WO 0188223 EP 1290245	Kukonen, P. ; Mannonen, R.		Cobre metálico ou compostos de cobre	EUA Europa Patente mundial

Ano/número	Inventor(es)	Empresa depositante	Produtos ou substâncias químicas	País da Patente
2004 US 6685766 EP 1308428 JP 2003155582	Standke, B. ; McGettigan, E.	Degussa AG	Silanos e siloxanos combinados com grupos amina	EUA; Europa; Japão
2004 US6712995 EP 635463 WO 96/27965	Marazzani, B.; Burge, T.; Mader, U.	Sika Technology AG	Compostos de Amina ou hidroxialquilamina neutralizado parcial ou totalmente por ácidos carboxílicos ou ácidos aromático carboxílicos; Surfactante e organosilicones.	Europa EUA Patente mundial
2005 US 2005/0258401	Lane, D. S. ; Chambers, B.D. ; Taylor, S.R.	University of Virginia Patent Foundation	Nitrato de lítio	EUA
2006 US 7125441	Furmann, A. et al.	Cortec Corporation	Glucoheptonato de sódio, benzoatos ciclohexamônio ou etilamônio ou benzoato de amônia, nitrato de cálcio, de lítio ou de alumínio	EUA
2006 US 2006/0156960 EP 1475360 WO 2004099098 CN 1784367	Wombacher, F.; Marazzani, B.; Mader, U.	Olliff & Berridge	Ésteres e sais de ésteres com grupos alcoxi ou alquila ou aril e um metal alcalino ou alcalino terroso ou íons amônia.	EUA Europa China Patente mundial
2007 WO 051833	Maeder U.; Wombacher F.; Marazzani B.	Sika Technology AG	Poliorganosiloxanos	Patente mundial

## ANEXO 2

# Dados dos agregados utilizados nos concretos sem adições minerais

**Características da areia usada no concreto sem adições minerais**

<b>Análise granulométrica</b>		
Abertura da peneira (mm)	% média	
	Retida	Acumulada
9,5	-	-
6,3	1	-
4,8	2	3
2,4	6	9
1,2	17	26
0,6	31	57
0,3	32	89
0,15	9	98
Fundo	2	-
Total	100	282
Tamanho máximo (mm)		4,8
Módulo de finura		2,82
Distribuição granulométrica		Zona utilizável
<b>Outras características</b>		
Absorção de água		1,22 %
Massa específica		2,685 g/cm <sup>3</sup>
Material pulverulento		1,0 %

**Características da brita usada no concreto sem adições minerais**

<b>Análise granulométrica</b>		
Abertura da peneira (mm)	% média	
	Retida	Acumulada
25	-	-
19	4,7	4,7
12,5	-	-
9,5	79,4	84,1
6,3	9,3	93,4
4,8	6,8	100
Tamanho máximo (mm)		19
<b>Outras características</b>		
Absorção de água		0,72%
Massa específica		2,624 kg/dm <sup>3</sup>
Massa unitária compactada seca		1,49 kg/dm <sup>3</sup>
Material pulverulento		0,59 %



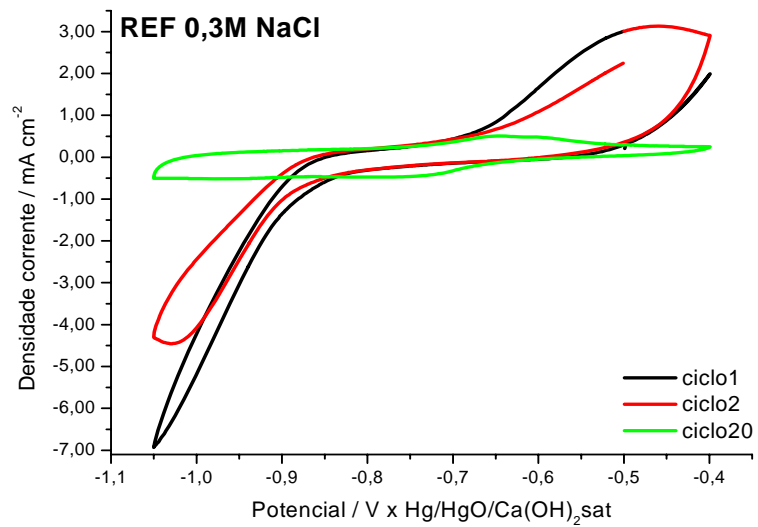
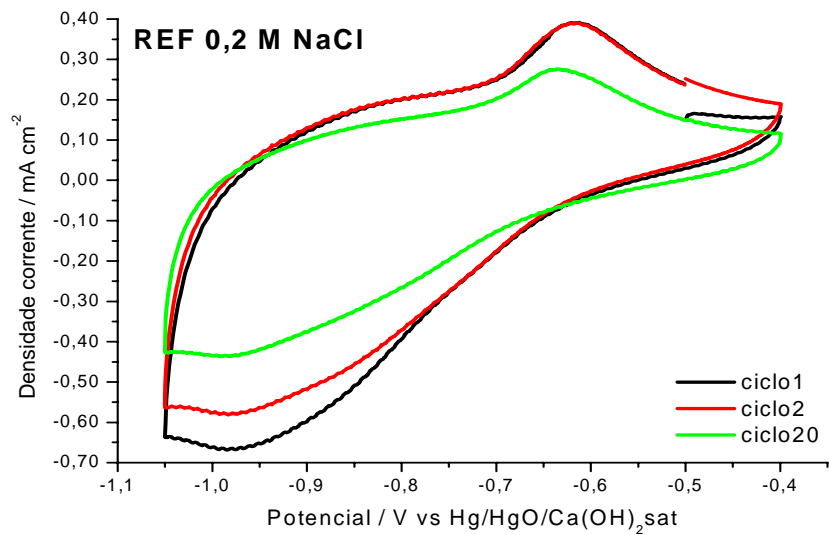
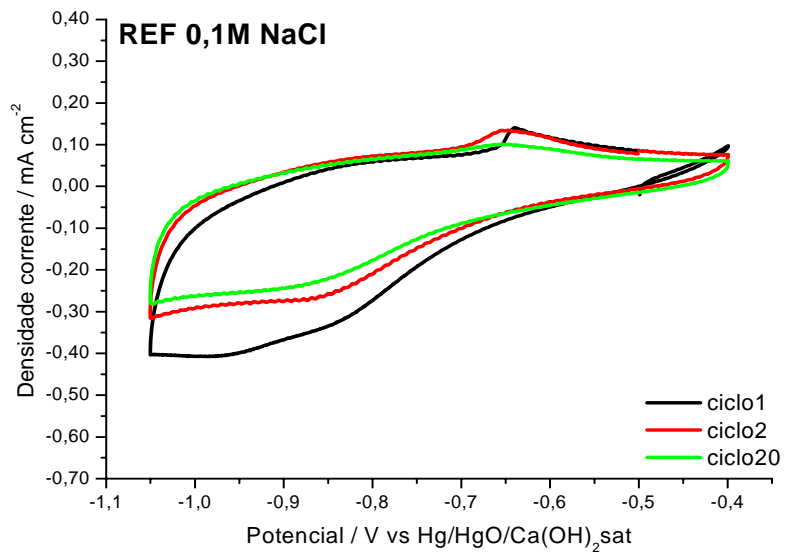
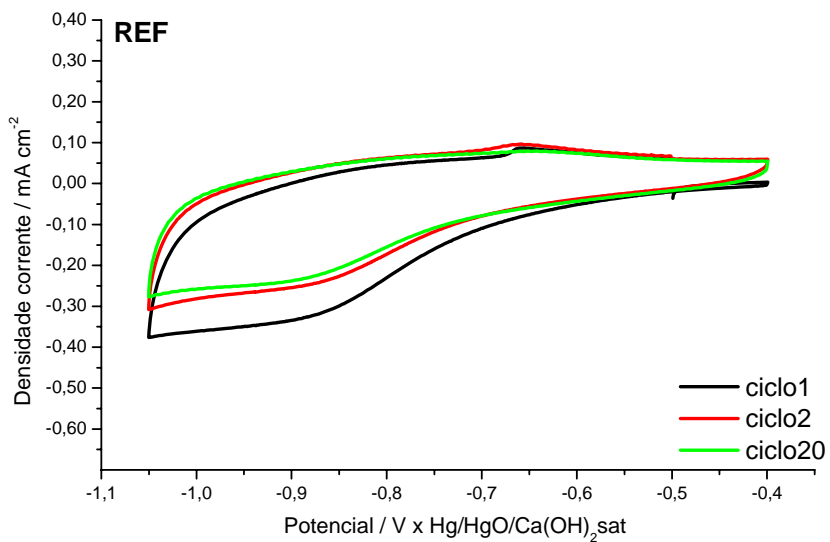
# ANEXO 3

## Dados das curvas de polarização

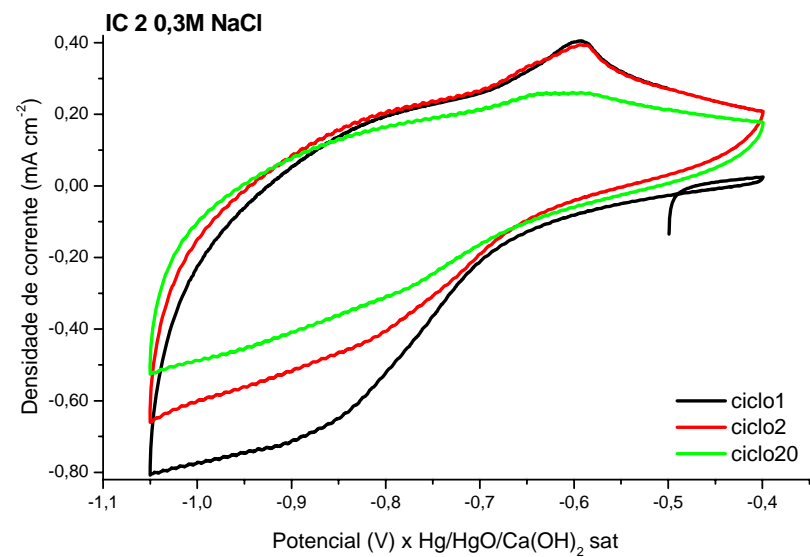
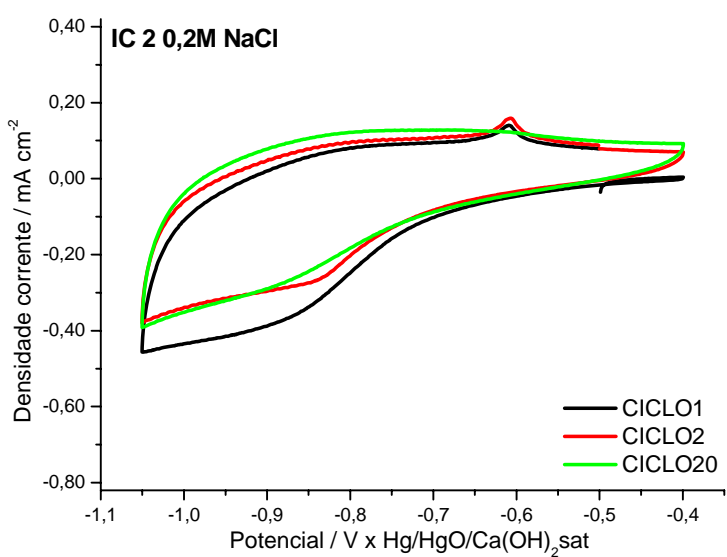
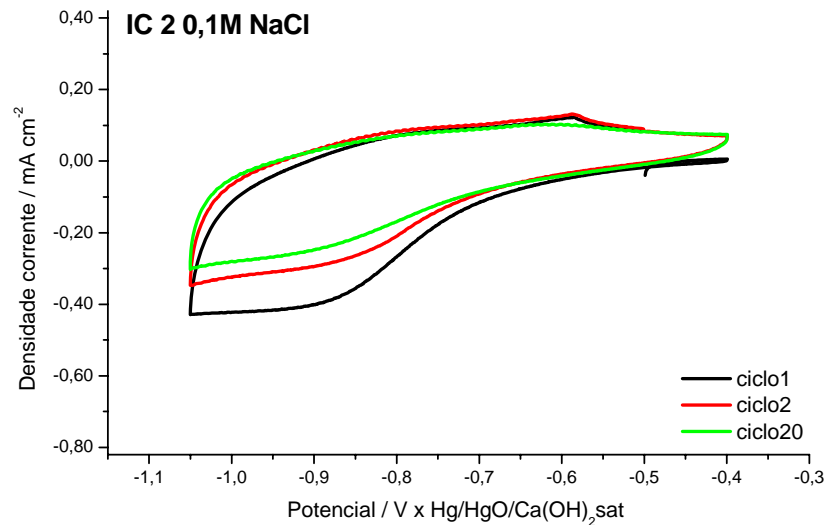
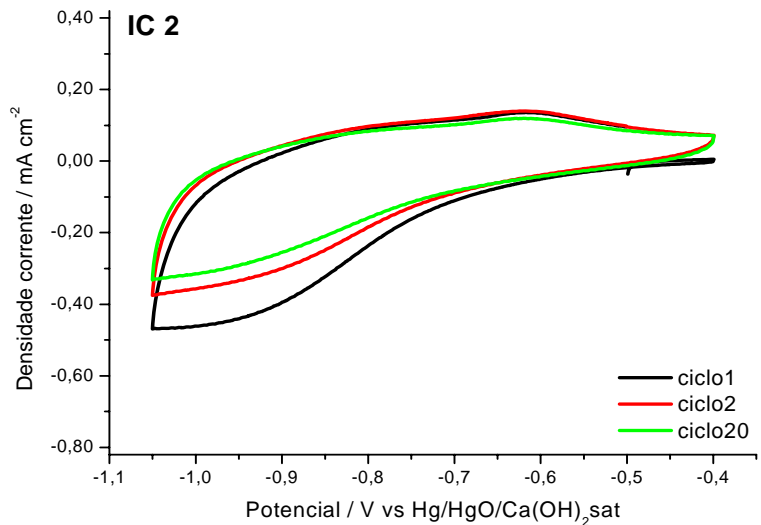
Resumo por concentração de cloretos						
0 M NaCl	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$B_{anod}$ (mV)	$B_{cat}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Eficiência
REF	-299	0,72	103	77	26609,25	0,00
MO1	-347	0,28	77	56	50277,67	61,11
MO2	-363	0,40	73	71	39071,92	44,44
MO3	-340	0,43	97	68	40274,07	40,28
MO4	-399	0,89	82	69	18260,57	-23,61
MOTI1	-386	0,38	86	64	42039,16	47,22
MOTI2	-385	0,27	85	65	59017,09	62,50
MOTI3	-342	0,28	82	64	55942,62	61,11
MOTI4	-276	0,30	85	53	57481,59	58,33
IC1	-335	0,35	99	81	55269,52	51,39
IC2	-343	0,43	83	73	38948,84	40,28
0,1 M NaCl	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$B_{anod}$ (mV)	$B_{cat}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Eficiência
REF	-328	0,39	77	67	40197,42	0,00
MO1	-383	0,35	84	64	45193,73	10,26
MO2	-440	0,35	112	70	53442,00	10,26
MO3	-372	0,32	96	72	55653,88	17,95
MO4	-349	0,68	82	64	22952,93	-74,36
MOTI1	-365	0,66	82	69	24764,34	-69,23
MOTI2	-349	0,36	86	64	44135,29	7,69
MOTI3	-349	0,29	97	65	57481,59	25,64
MOTI4	-320	0,76	80	72	21565,54	-94,87
IC1	-339	0,44	141	97	56711,00	-12,82
IC2	-381	0,28	77	75	58819,14	28,21
0,2 M NaCl	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$B_{anod}$ (mV)	$B_{cat}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Eficiência
REF	-329	0,45	101	64	38055,37	0,00
MO1	-379	0,41	90	67	40380,68	8,89
MO2	-400	0,26	83	66	61164,77	42,22
MO3	-412	0,80	102	81	24504,74	-77,78
MO4	-432	1,10	76	68	14166,85	-144,44
MOTI1	-344	0,60	75	57	23359,94	-33,33
MOTI2	-319	0,38	86	67	42696,58	15,56
MOTI3	-279	0,53	88	62	29576,58	-17,78
MOTI4	-292	0,61	94	68	28132,64	-35,56
IC 1	-334	0,44	106	94	49165,12	2,22
IC2	-369	0,20	104	68	88382,95	55,56
0,3 M NaCl	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$B_{anod}$ (mV)	$B_{cat}$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	Eficiência
REF	-370	0,40	87	70	42213,45	0,00
MO1	-447	0,99	82	68	16238,70	-147,50
MO2	-379	0,80	79	69	19990,82	-100,00
MO3	-378	0,64	92	67	26220,23	-60,00
MO4	-417	0,52	73	66	28943,74	-30,00
MOTI1	-352	0,61	83	62	25098,02	-52,50
MOTI2	-366	0,35	79	62	43343,75	12,50
MOTI3	-367	0,51	77	69	31227,88	-27,50
MOTI4	-317	0,48	88	69	34697,07	-20,00
IC1	-336	0,41	126	90	55600,86	-2,50
IC2	-400	0,49	130	91	47435,39	-22,50

# ANEXO 4

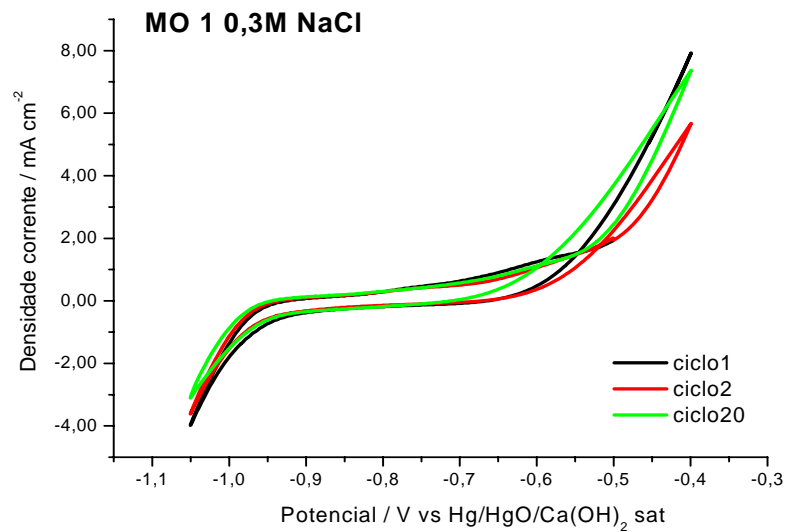
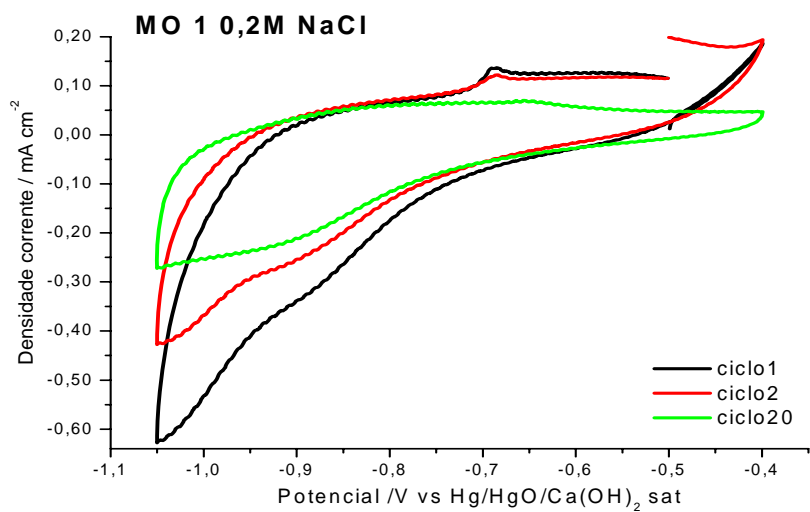
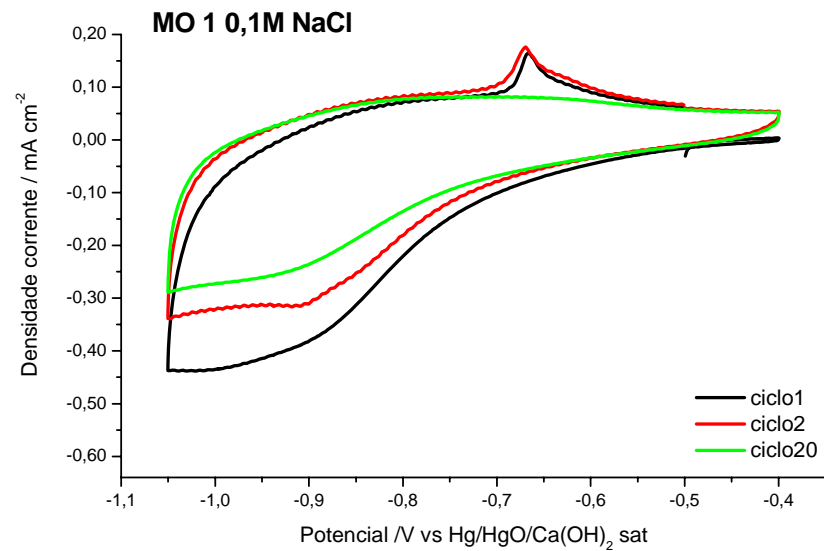
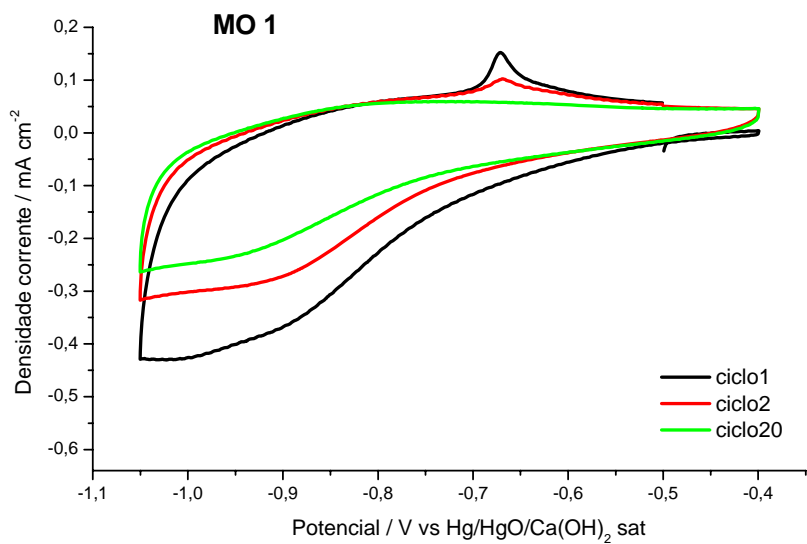
## Voltametría cíclica



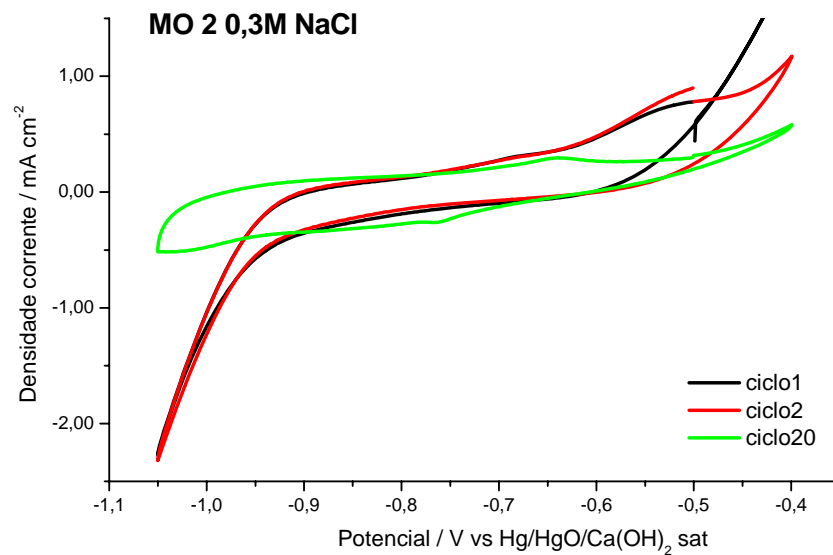
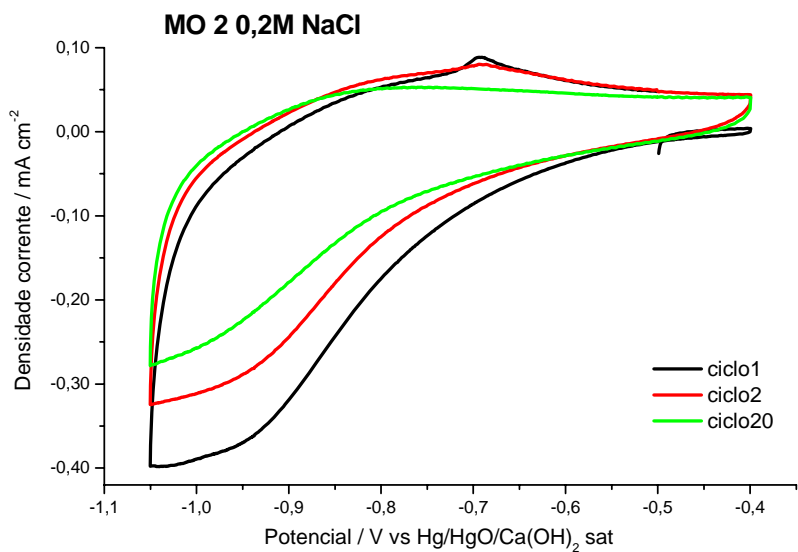
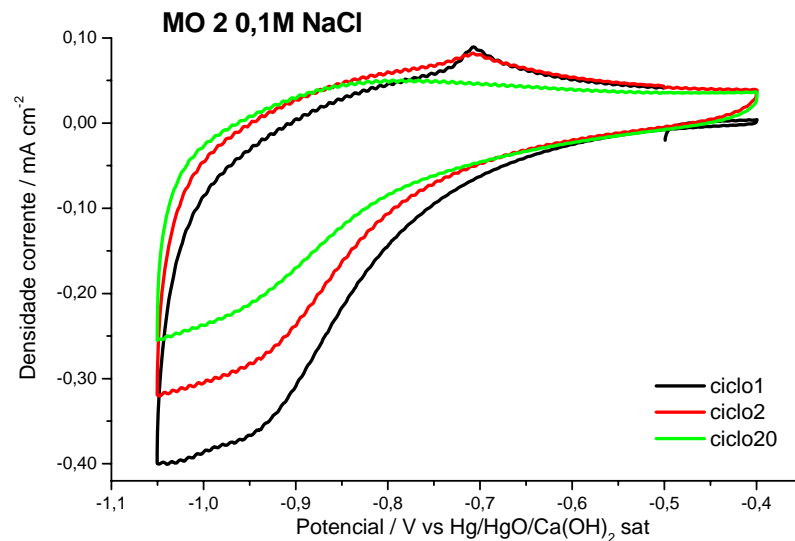
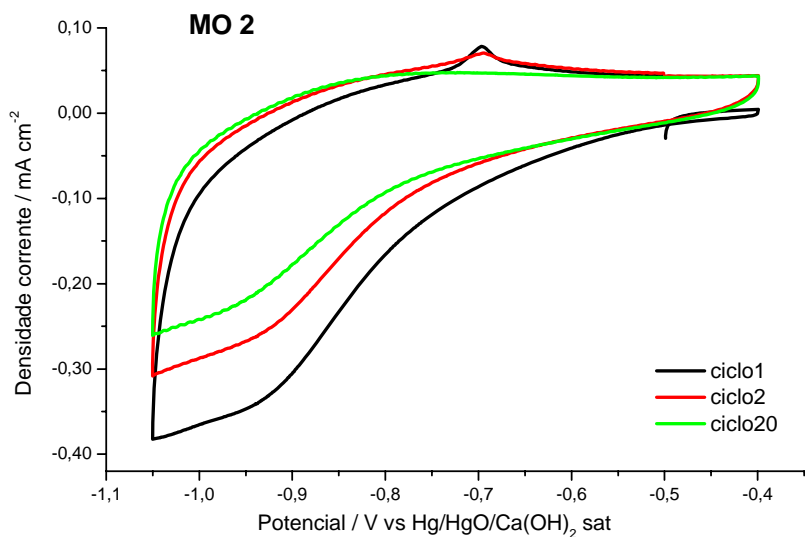
**Solução REF e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M (em escalas diferentes).**



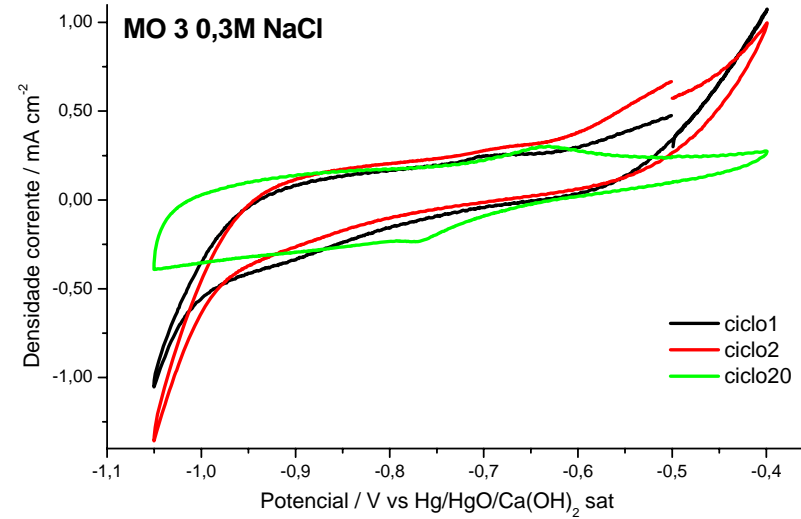
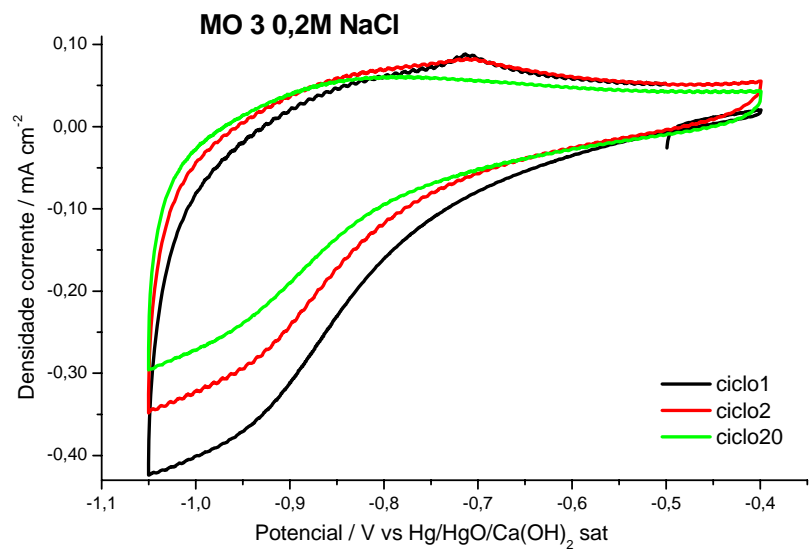
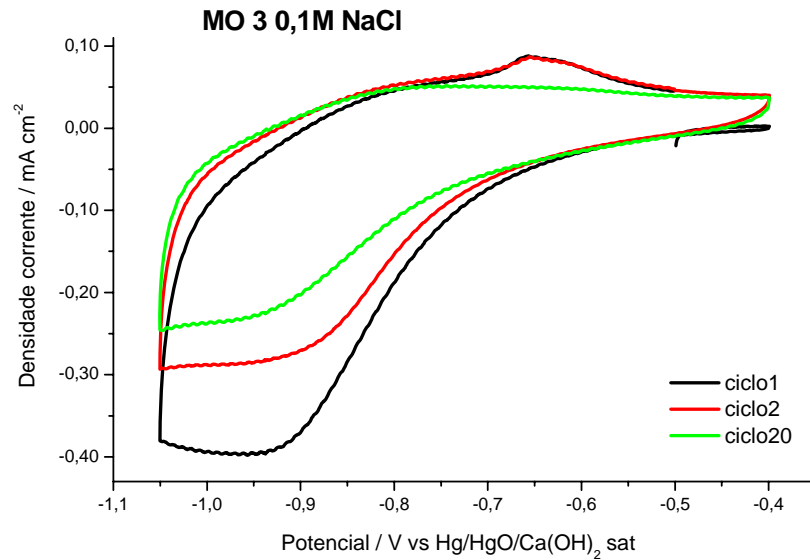
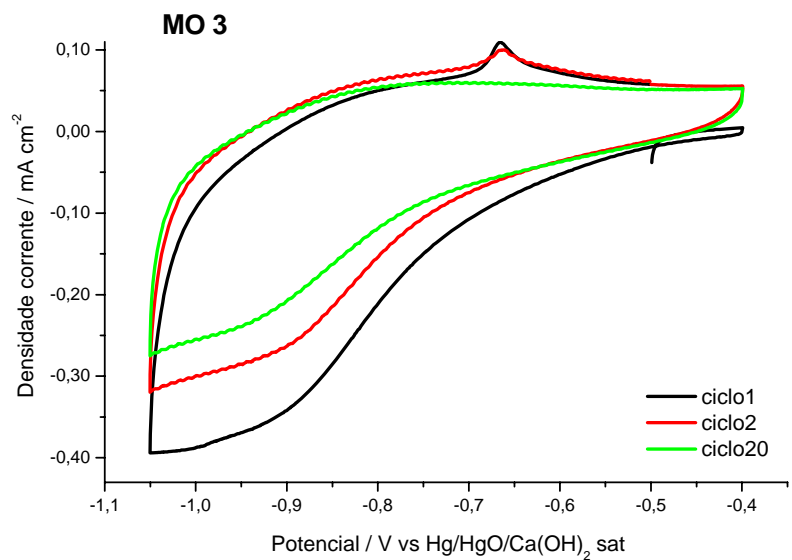
**Solução IC 2 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M.**



Solução MO 1 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M (em escalas diferentes).

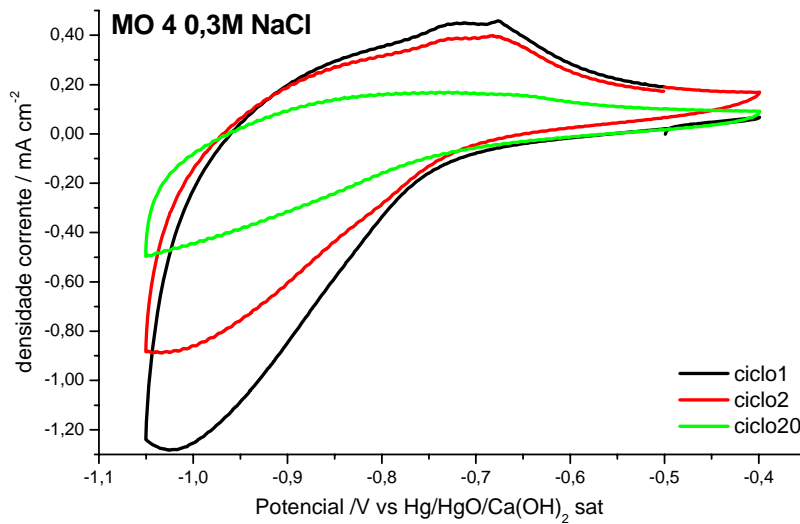
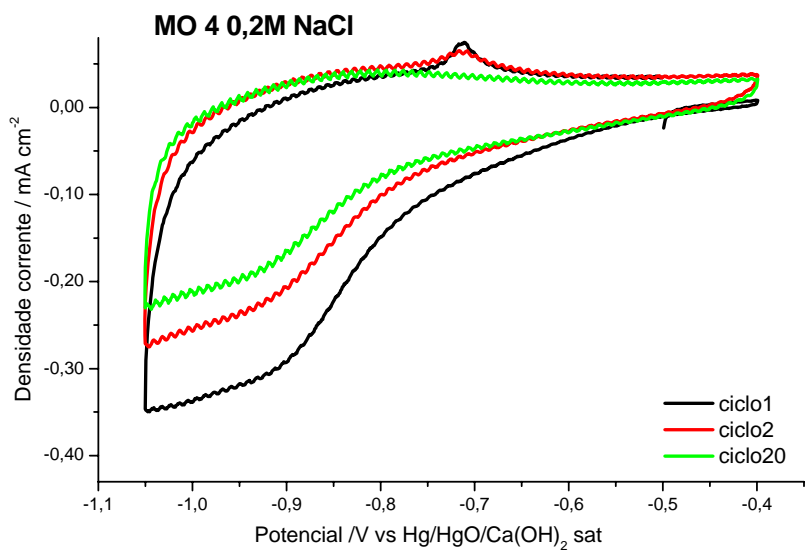
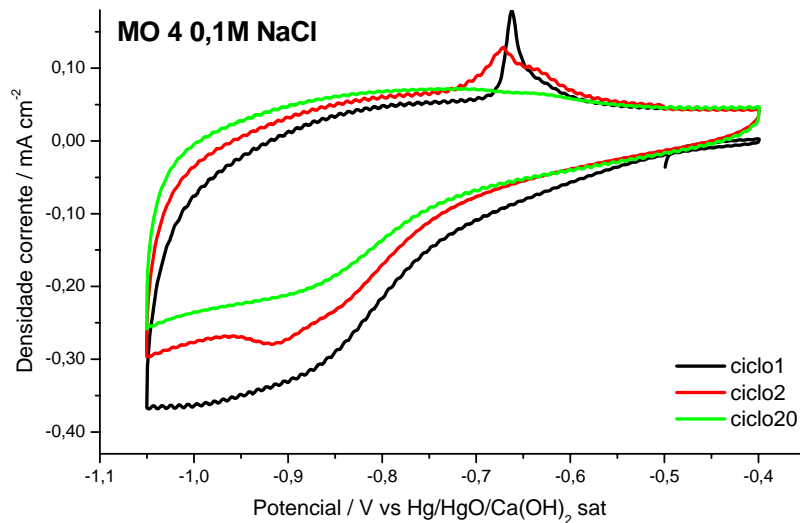
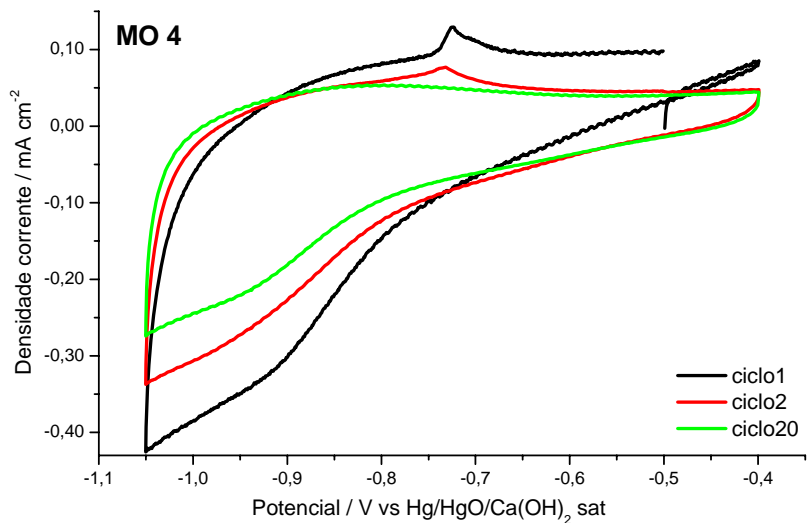


**Solução MO 2 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M (em escalas diferentes).**

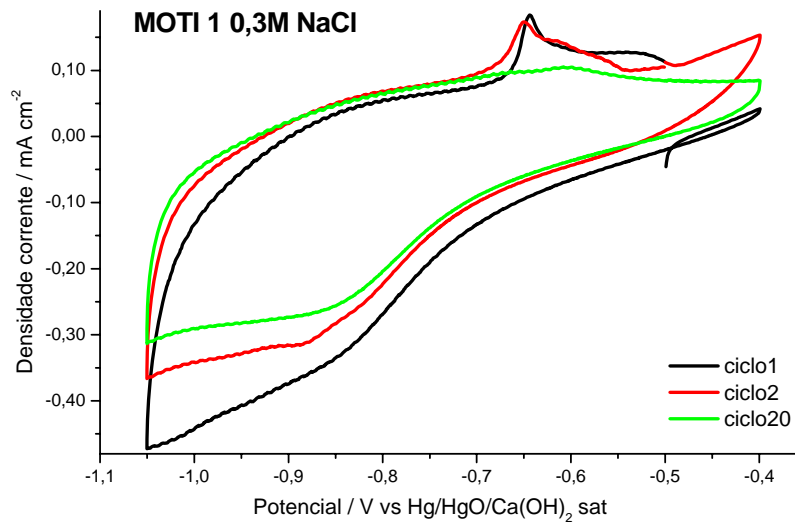
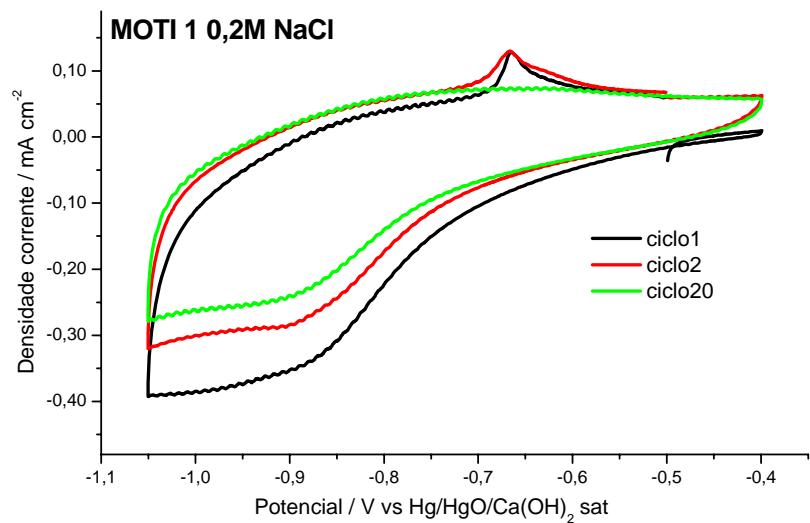
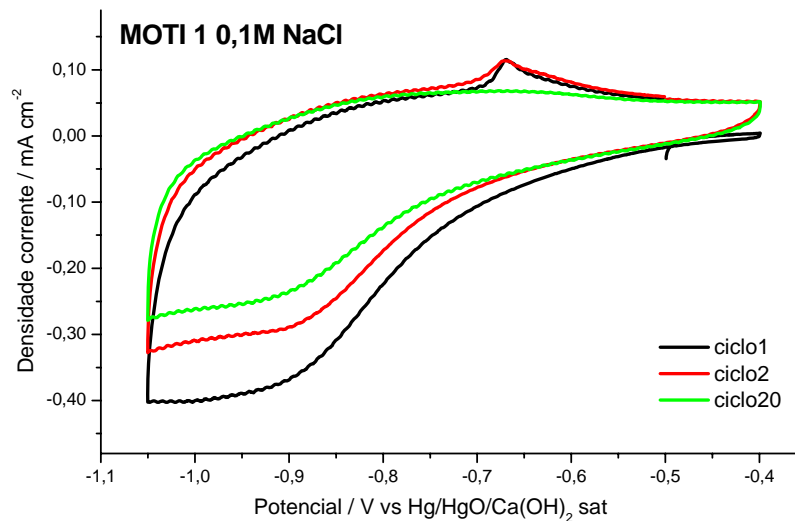
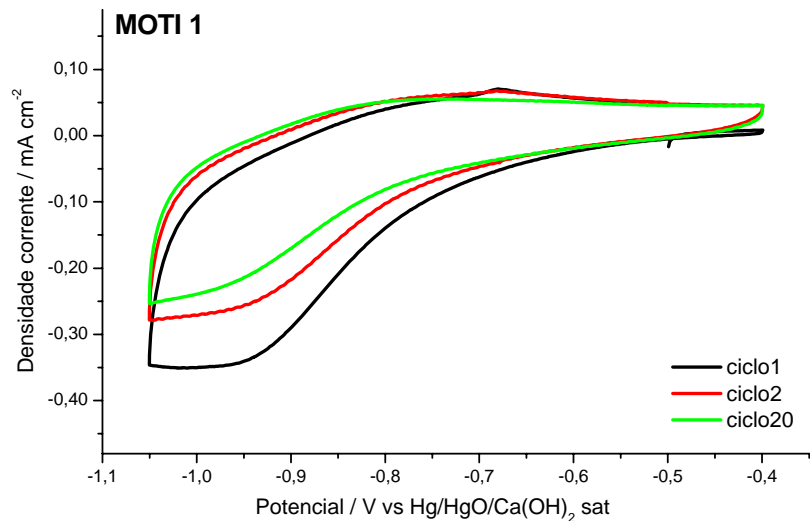


Solução MO 3 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M(em escalas diferentes).

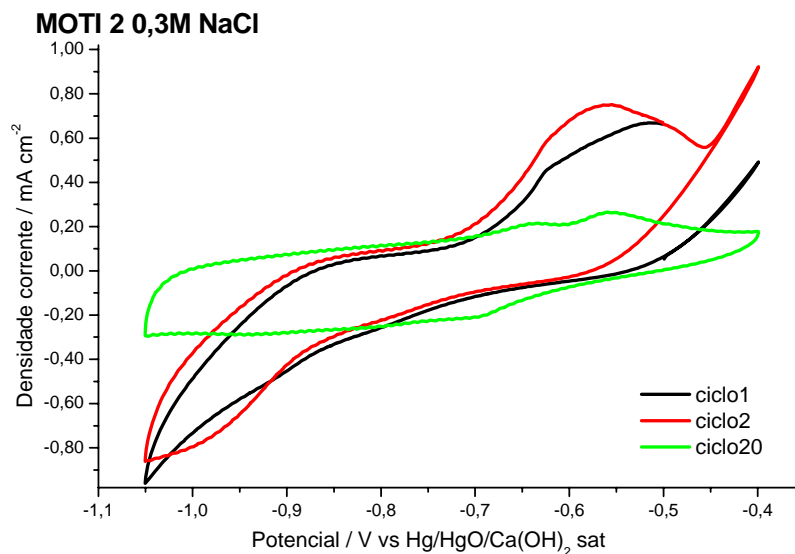
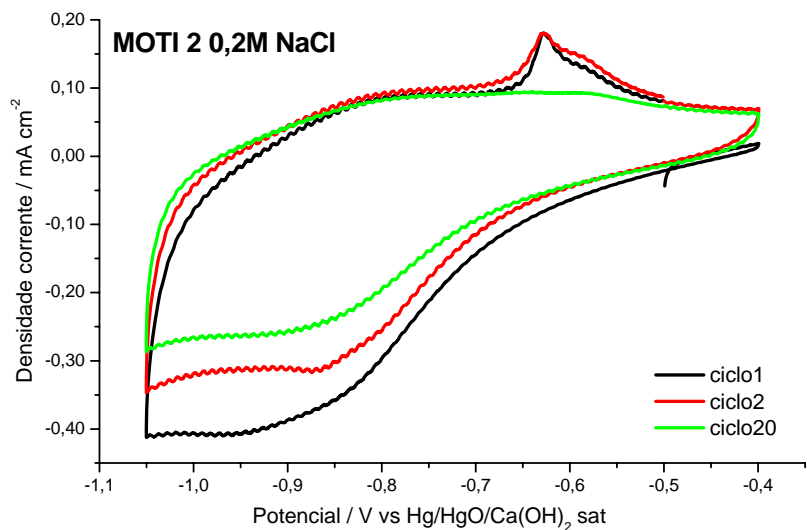
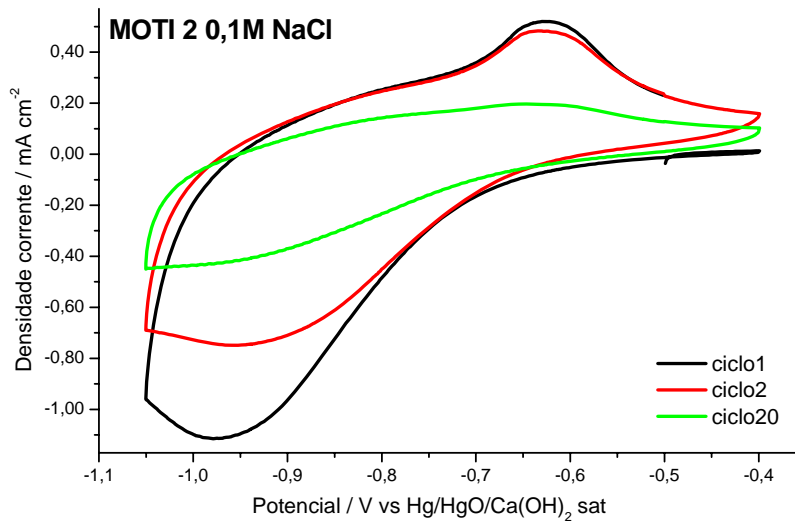
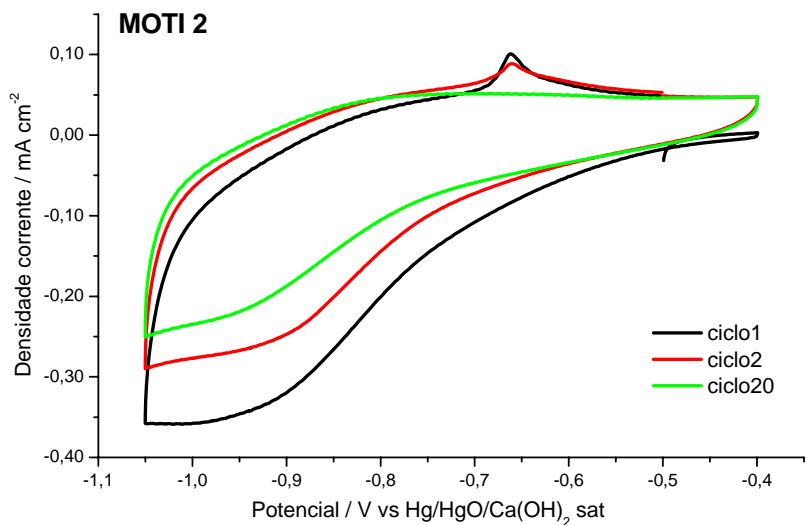




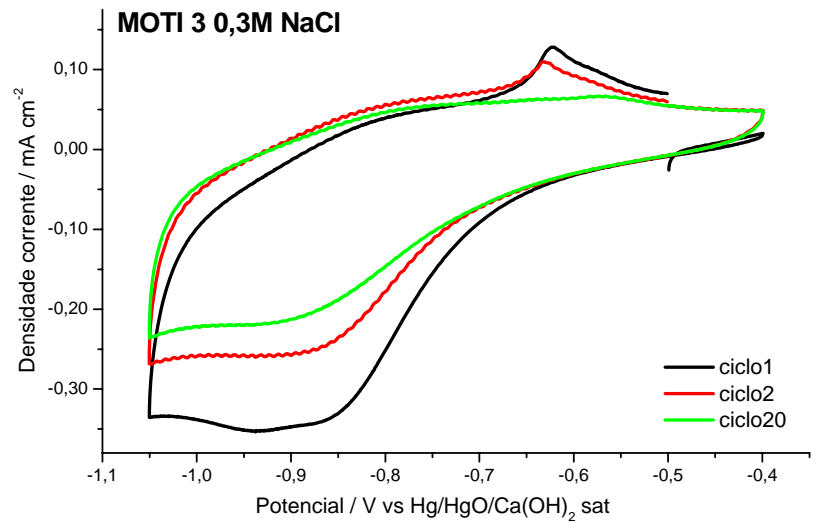
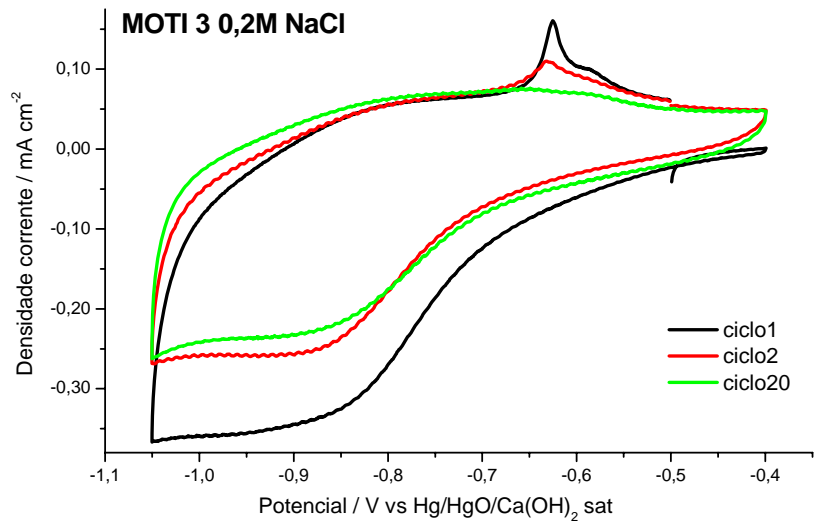
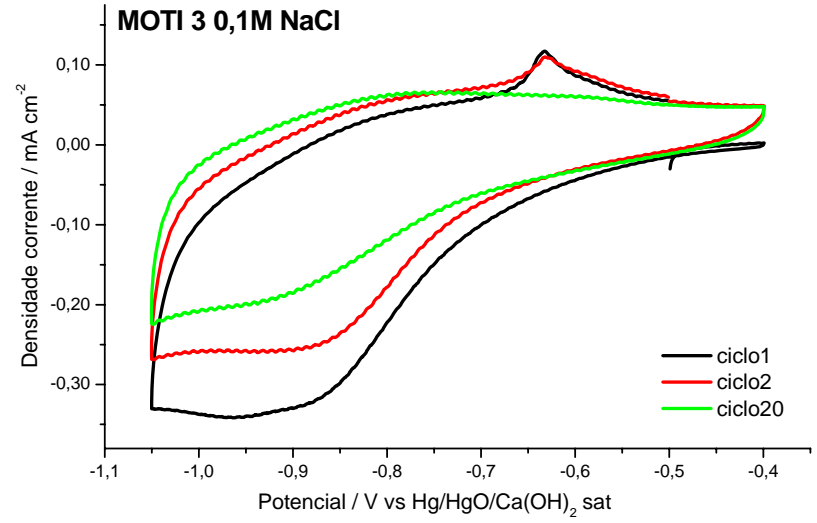
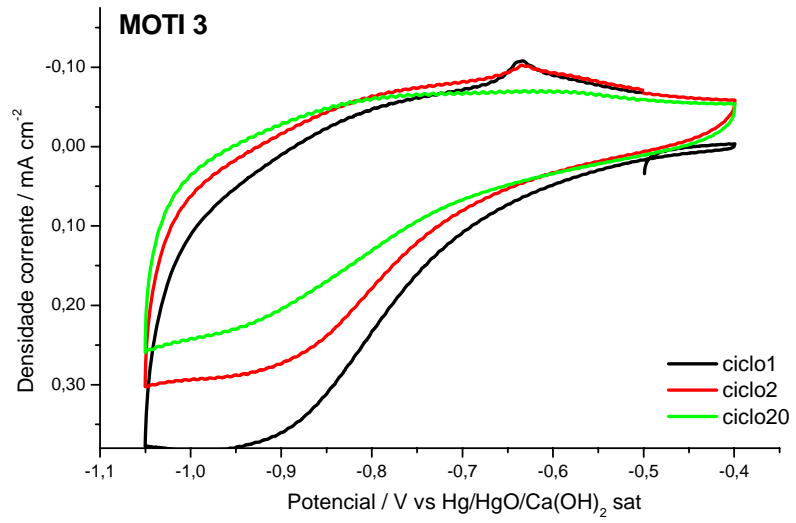
**Solução MO 4 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M(em escalas diferentes).**



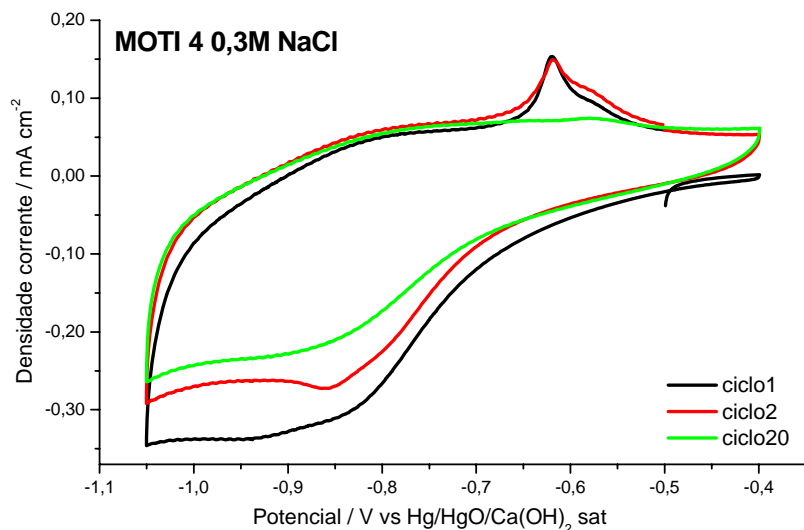
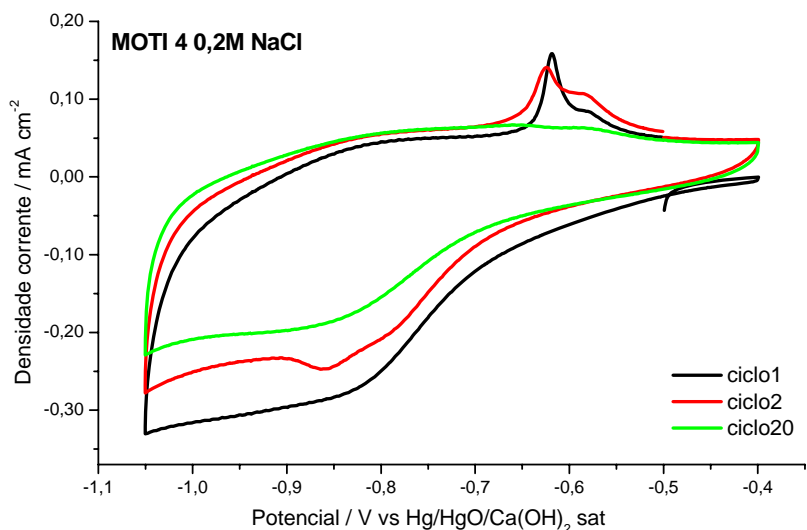
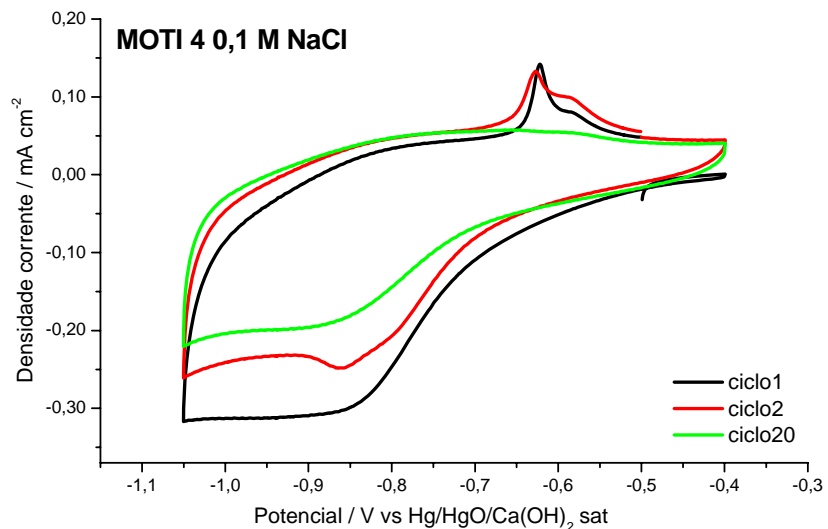
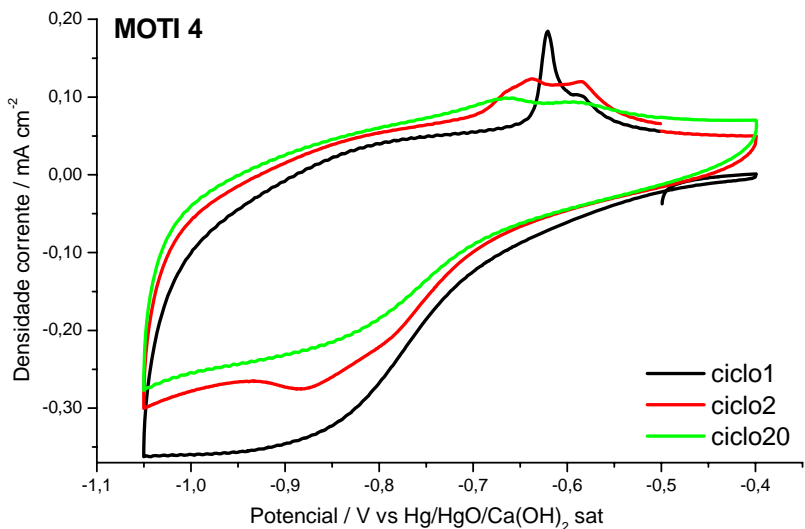
Solução de hidróxido de cálcio + molibdato de sódio 0,11% + tiouréia 0,04% e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M.



Solução MOTI 2 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M (em escalas diferentes).



Solução MOTI 3 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M.



**Solução MOTI 4 e teores de cloreto: 0, 0,1M, 0,2M e 0,3 M.**

# ANEXO 5

## Dados de resistência à compressão, absorção, índice de vazios e massas específicas dos concretos

## Resistência à compressão dos concretos moldados no LEMA

Idade(dias)	Traços								
	REF	MOTI 1	MOTI 2	MOTI 3	MOTI 4	MO 2	MO 4	IC 1	IC 2
7	20,4	18,7	18,2	18,8	18,3	20,1	18,8	20,3	17,9
	19,7	19,0	18,8	18,4	18,2	19,9	19,5	20,4	16,2
	21,1	21,8	18,5	18,3	16,7	20,0	19,1	20,1	18,3
Média	20,4	19,8	18,5	18,5	17,7	20,0	19,1	20,3	17,5
Desvio padrão	0,7	1,7	0,3	0,3	0,9	0,1	0,4	0,1	1,1
Coef. Var.	3,3	8,7	1,7	1,4	5,1	0,6	2,0	0,7	6,5
28	28,0	25,6	22,3	26,7	22,0	24,5	24,3	29,3	26,9
	29,8	30,2	22,9	24,4	21,9	26,5	25,6	32,7	23,4
	30,3	28,6	21,0	26,0	23,2	25,2	24,4	32,3	25,0
Média	29,4	28,1	22,1	25,7	22,4	25,4	24,8	31,4	25,1
Desvio padrão	1,2	2,3	1,0	1,2	0,7	1,0	0,7	1,9	1,7
Coef. Var.	4,1	8,3	4,4	4,5	3,1	3,9	2,8	6,0	6,9
91	32,6	33,6	26,2	30,4	26,7	28,8	26,5	40,5	28,1
	33,1	33,1	29,1	26,5	26,5	29,9	28,6	39,2	29,0
	32,5	33,1	24,0	29,9	27,5	28,0	29,3	37,1	28,4
Média	32,7	33,3	26,4	28,9	26,9	28,9	28,2	38,9	28,5
Desvio padrão	0,3	0,3	2,6	2,1	0,5	0,9	1,4	1,7	0,5
Coef. Var.	1,0	0,9	9,7	7,3	2,0	3,2	5,1	4,5	1,6
365	35,9	34,4	32,3	32,3	27,1	30,6	29,4	42,5	35,3
	35,7	34,5	30,6	30,9	27,6	32,1	32,3	42,0	35,7
	35,0	39,0	30,6	32,2	27,4	31,6	31,6	44,1	34,4
Média	35,5	36,0	31,2	31,8	27,4	31,4	31,1	42,9	35,1
Desvio padrão	0,5	2,6	1,0	0,8	0,3	0,8	1,5	1,1	0,7
Coef. Var.	1,3	7,4	3,3	2,4	0,9	2,6	4,8	2,5	1,9

### Absorção e Índice de vazios para os concretos moldados no LEMA

Traço	Absorção				Índice de vazios			
	Valores (%)	Média	Desvio Padrão	Coef. var.	Valores (%)	Média	Desvio Padrão	Coef. var.
REF	6,36	6,30	0,06	0,91	14,19	14,07	0,11	0,75
	6,26				14,01			
	6,28				14,01			
MOTI 1	5,41	5,68	0,30	5,21	12,20	12,76	0,65	5,06
	6,00				13,47			
	5,63				12,63			
MOTI 2	5,89	5,68	0,19	3,28	13,09	12,66	0,37	2,96
	5,58				12,47			
	5,56				12,42			
MOTI 3	6,43	6,41	0,29	4,59	14,23	14,20	0,60	4,23
	6,11				13,59			
	6,69				14,79			
MOTI 4	6,64	6,88	0,22	3,19	14,77	15,21	0,39	2,54
	7,06				15,50			
	6,96				15,36			
MO 2	7,00	6,84	0,14	2,04	15,43	15,13	0,26	1,74
	6,79				15,04			
	6,73				14,92			
MO 4	6,74	7,04	0,34	4,88	14,97	15,52	0,62	4,00
	7,41				16,20			
	6,97				15,40			
IC1	3,41	3,28	0,12	3,63	7,80	7,53	0,26	3,42
	3,17				7,28			
	3,26				7,50			
IC 2	6,09	6,09	0,19	3,04	13,50	13,52	0,37	2,76
	5,91				13,16			
	6,28				13,90			



## Massas específicas dos concretos sem adições minerais

	Traços								
	REF	MOTI 1	MOTI 2	MOTI 3	MOTI 4	MO 2	MO 4	IC 1	IC 2
<b>ME<sub>s</sub></b>	2,23	2,25	2,22	2,21	2,23	2,20	2,22	2,29	2,21
	2,24	2,25	2,24	2,23	2,20	2,22	2,18	2,30	2,23
	2,23	2,24	2,23	2,21	2,21	2,22	2,21	2,30	2,21
Média	2,23	2,25	2,23	2,22	2,21	2,21	2,21	2,29	2,22
Desvio padrão	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Coef. Var.	0,22	0,30	0,32	0,39	0,67	0,30	0,86	0,26	0,33
<b>ME<sub>SAT</sub></b>	2,37	2,38	2,35	2,35	2,37	2,36	2,37	2,37	2,35
	2,38	2,38	2,36	2,36	2,35	2,37	2,35	2,37	2,36
	2,37	2,37	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,37	2,35
Média	2,37	2,38	2,36	2,36	2,36	2,36	2,36	2,37	2,35
Desvio padrão	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Coef. Var.	0,18	0,27	0,16	0,16	0,47	0,18	0,55	0,19	0,19
<b>ME<sub>R</sub></b>	2,60	2,57	2,56	2,58	2,61	2,61	2,61	2,48	2,56
	2,60	2,60	2,56	2,58	2,60	2,61	2,61	2,48	2,56
	2,60	2,57	2,55	2,59	2,61	2,60	2,61	2,49	2,57
Média	2,60	2,58	2,55	2,58	2,61	2,61	2,61	2,48	2,57
Desvio padrão	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Coef. Var.	0,17	0,64	0,16	0,36	0,26	0,09	0,13	0,18	0,23

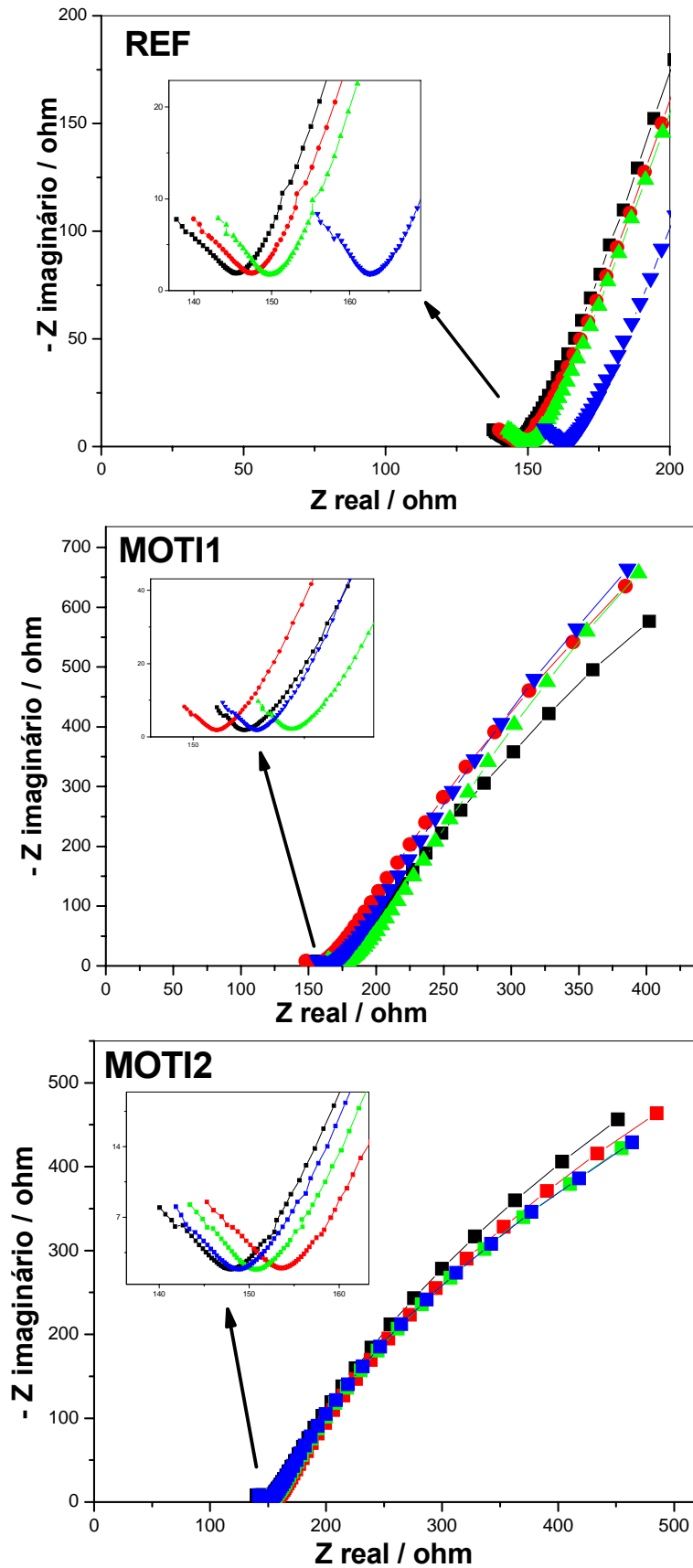
## Resistência à compressão dos concretos moldados na WVU

Traços	28 dias				56 dias			
	Valores	Média	Desvio padrão	Coef. Var.	Valores	Média	Desvio padrão	Coef. Var.
<b>NC</b>	40,4	39,4	2,89	7,35	45,0	44,6	1,09	2,45
	36,1				43,3			
	41,6				45,3			
<b>CI-1</b>	31,2	33,7	2,19	6,49	36,1	35,8	0,76	2,13
	35,2				36,4			
	34,6				34,9			
<b>CI-2</b>	30,0	31,3	1,69	5,41	36,1	35,2	0,76	2,17
	30,6				34,6			
	33,2				34,9			
<b>NAC</b>	52,8	54,2	3,38	6,24	61,2	61,6	0,63	1,02
	58,0				61,4			
	51,7				62,4			
<b>SF5</b>	66,4	66,8	0,67	1,00	79,1	77,3	5,02	6,50
	66,4				81,1			
	67,6				71,6			
<b>SF10</b>	73,3	73,2	0,44	0,60	79,4	81,0	2,59	3,19
	73,6				84,0			
	72,8				79,7			
<b>SF5+CI</b>	54,9	55,6	0,88	1,59	62,4	61,2	1,53	2,50
	55,4				59,5			
	56,6				61,8			
<b>SF10+CI</b>	57,7	62,5	4,76	7,63	62,9	64,5	4,26	6,60
	67,3				69,3			
	62,4				61,2			

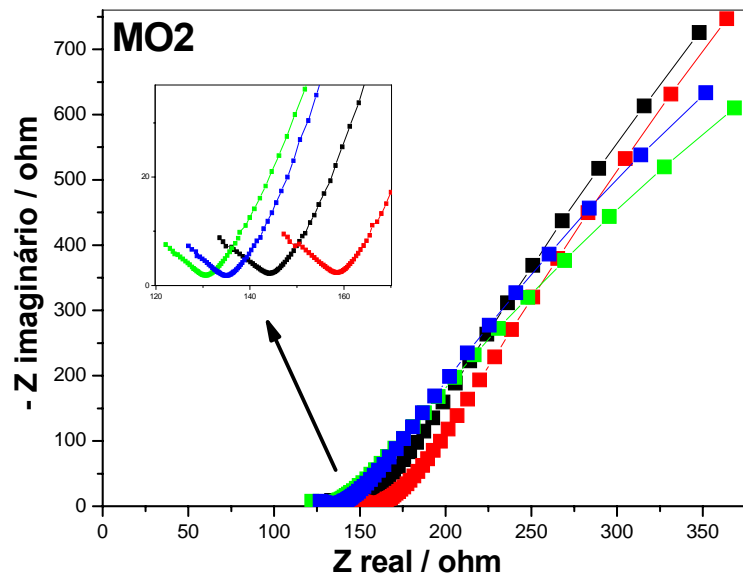
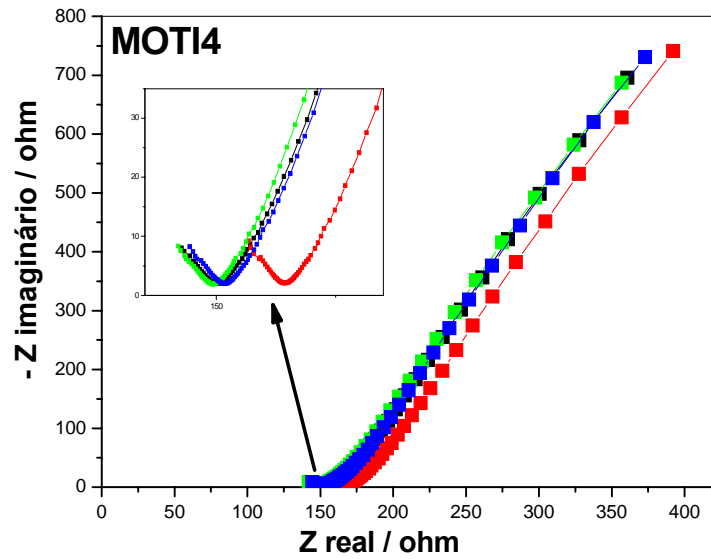
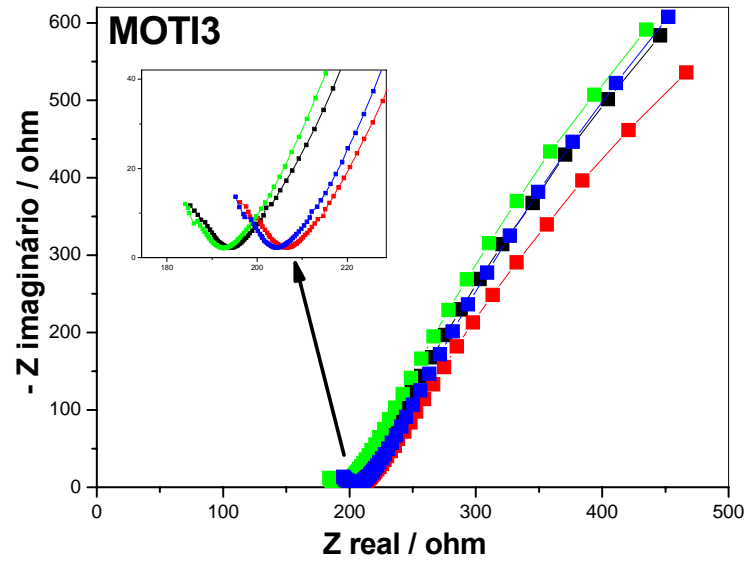
# ANEXO 6

## Diagramas de Nyquist obtidos a partir das placas de concreto

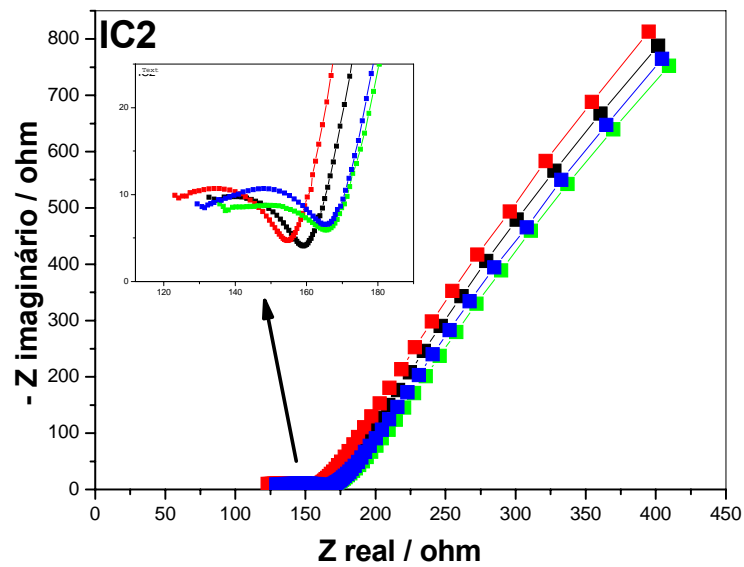
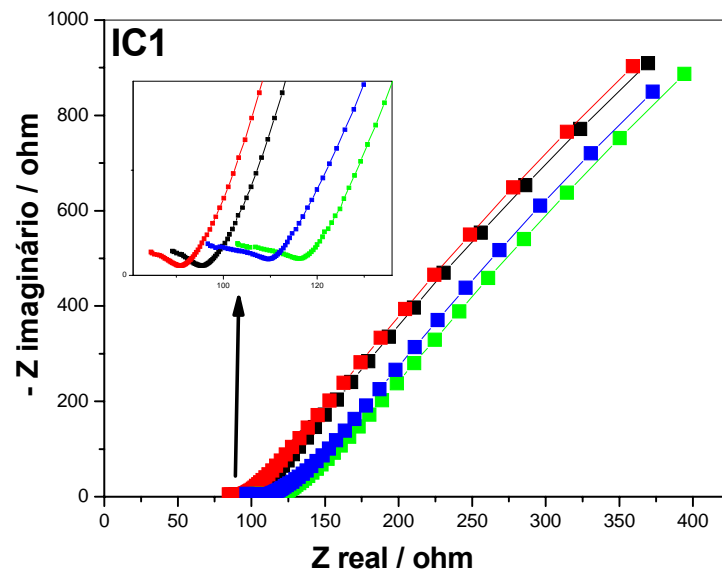
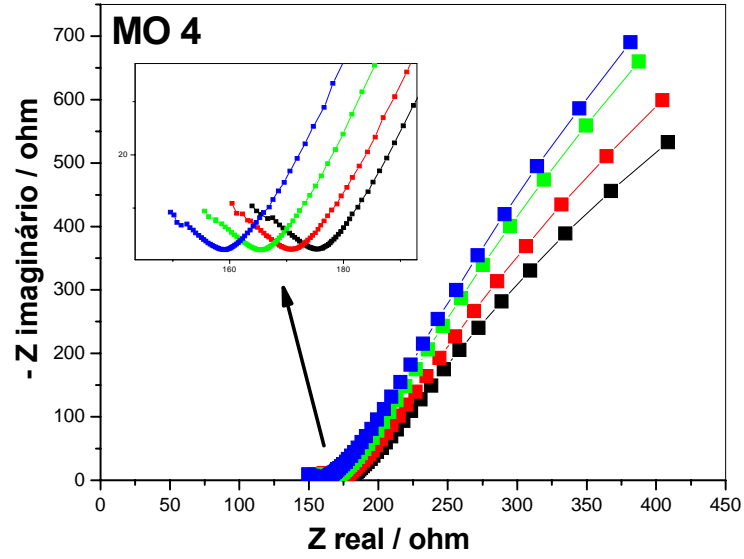
Diagramas de Nyquist para a idade de 7 dias



Diagramas de Nyquist para a idade de 7 dias

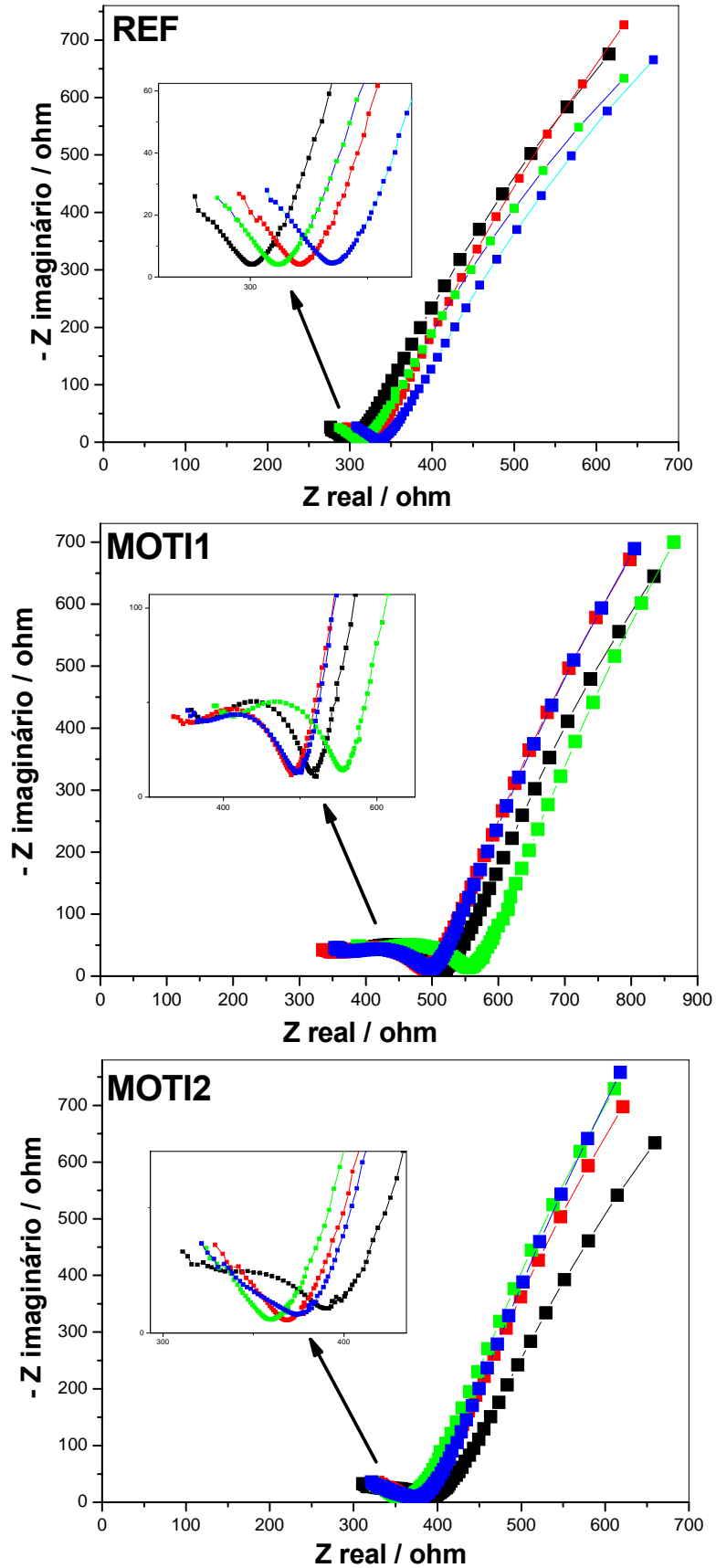


Diagramas de Nyquist para a idade de 7 dias



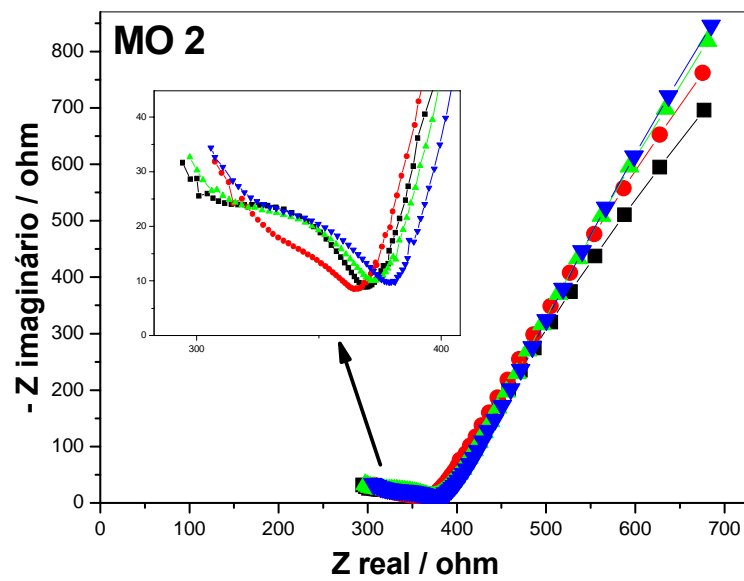
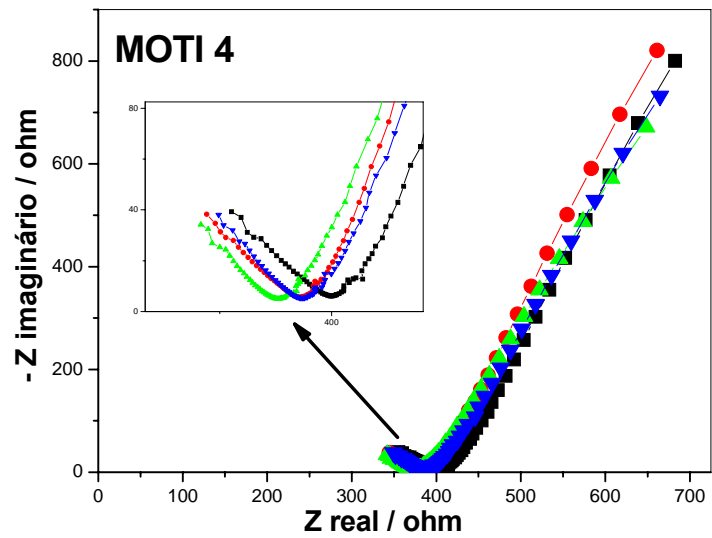
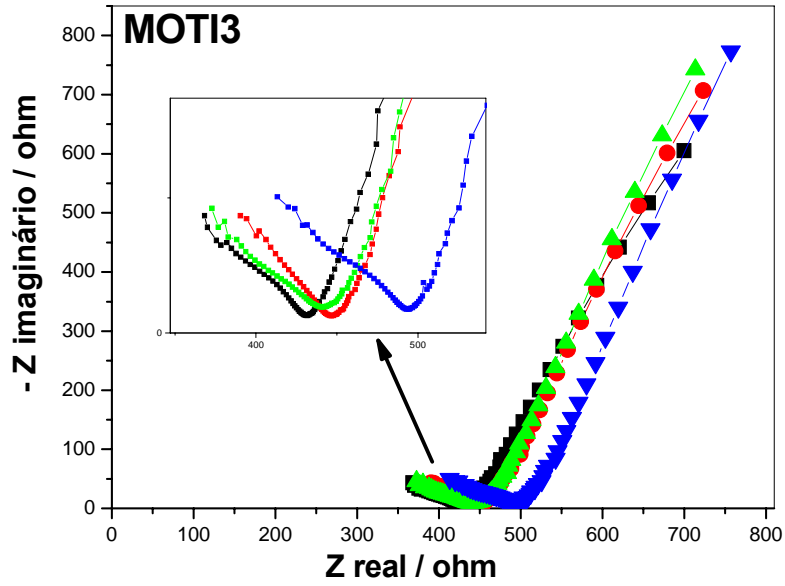
<b>Resistividade elétrica para a idade de 7 dias</b>				
	<b>Valor - <math>\rho / \Omega \cdot m</math></b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Coef..Variação</b>
<b>REF</b>	27,60	28,97	1,37	4,72
	30,85			
	28,53			
	28,89			
<b>MOT11</b>	30,65	31,20	1,46	4,66
	29,45			
	32,76			
	31,95			
<b>MOT12</b>	27,40	27,99	0,47	1,68
	28,30			
	27,83			
	28,42			
<b>MOT13</b>	36,84	37,21	1,36	3,65
	38,82			
	35,58			
	37,58			
<b>MOT14</b>	27,07	28,18	1,34	4,76
	30,13			
	27,83			
	27,68			
<b>MO2</b>	27,66	27,01	1,95	7,23
	29,47			
	25,18			
	25,74			
<b>MO4</b>	31,77	30,79	1,15	3,74
	31,80			
	29,78			
	29,79			
<b>IC1</b>	17,21	18,27	1,81	9,89
	16,46			
	20,51			
	18,88			
<b>IC2</b>	27,73	28,48	0,58	2,03
	28,38			
	28,73			
	29,08			

Diagramas de Nyquist para a idade de 28 dias

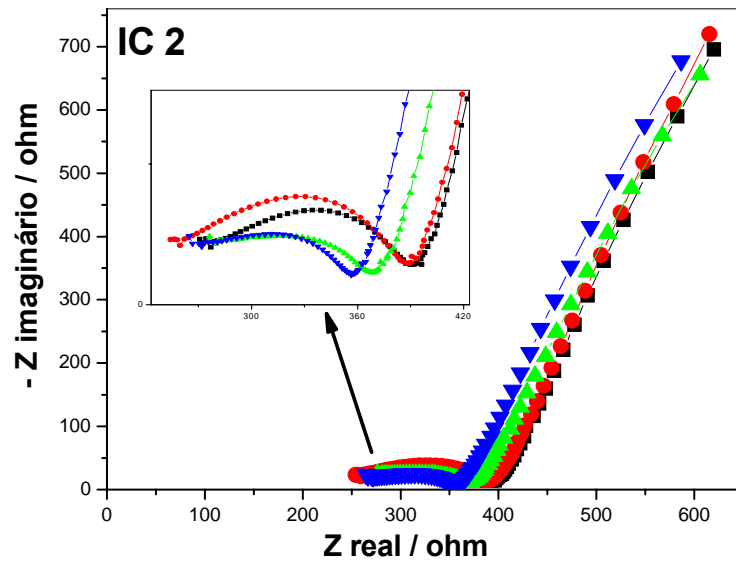
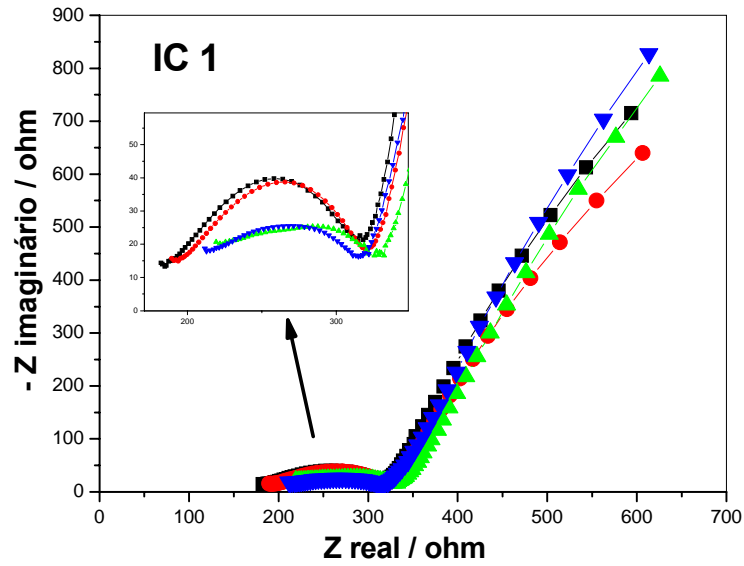
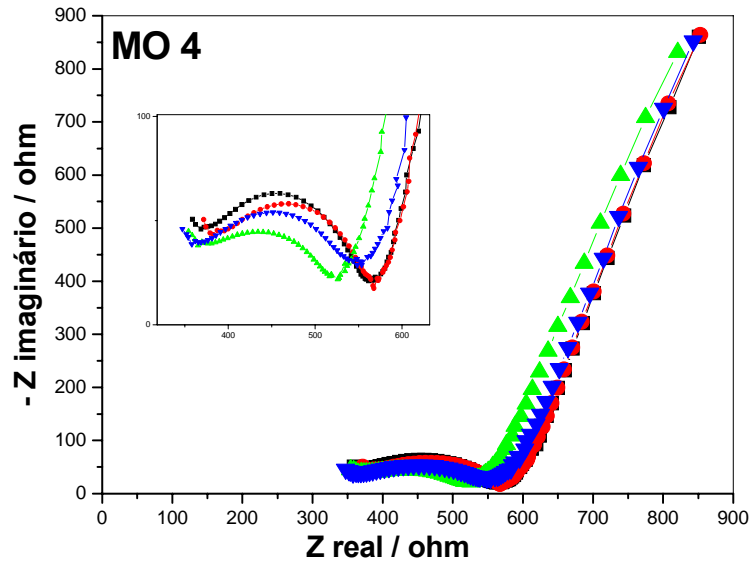




Diagramas de Nyquist para a idade de 28 dias

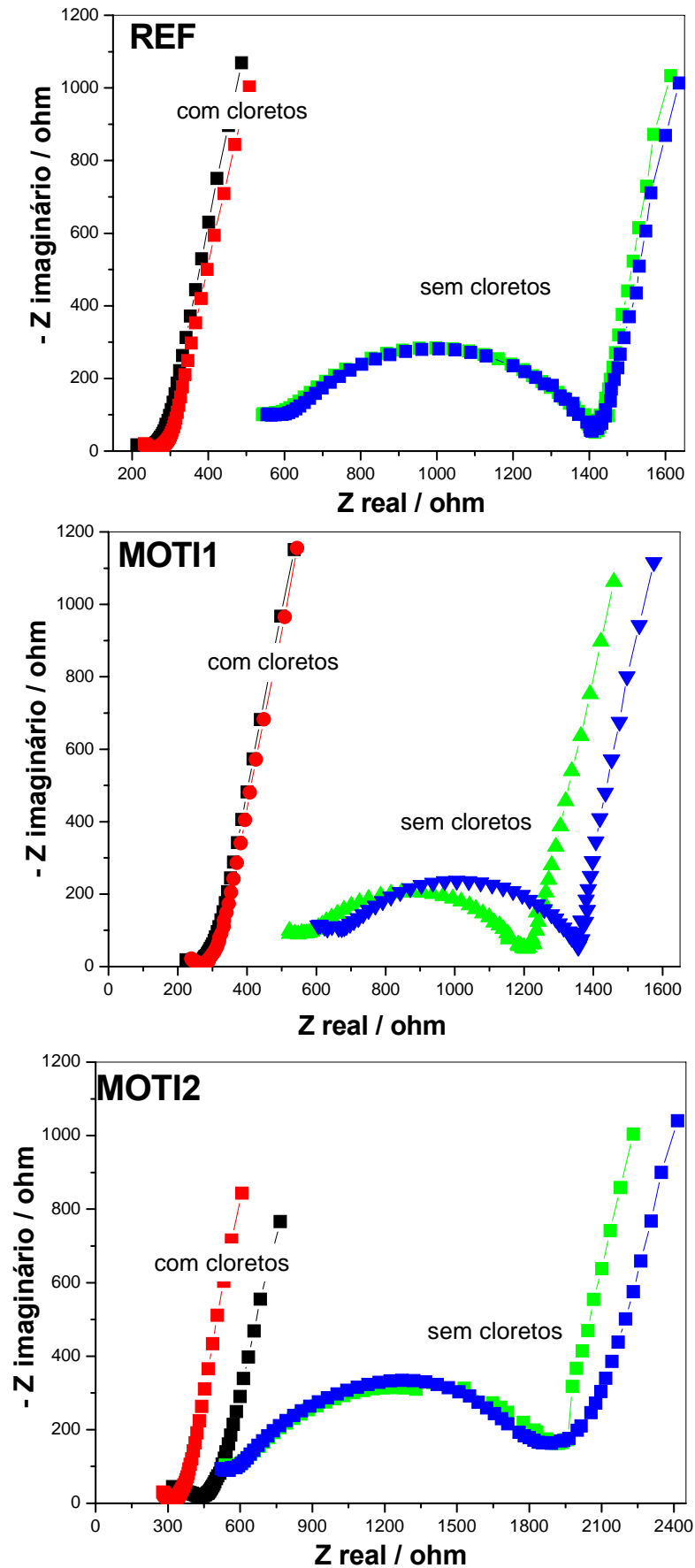


Diagramas de Nyquist para a idade de 28 dias

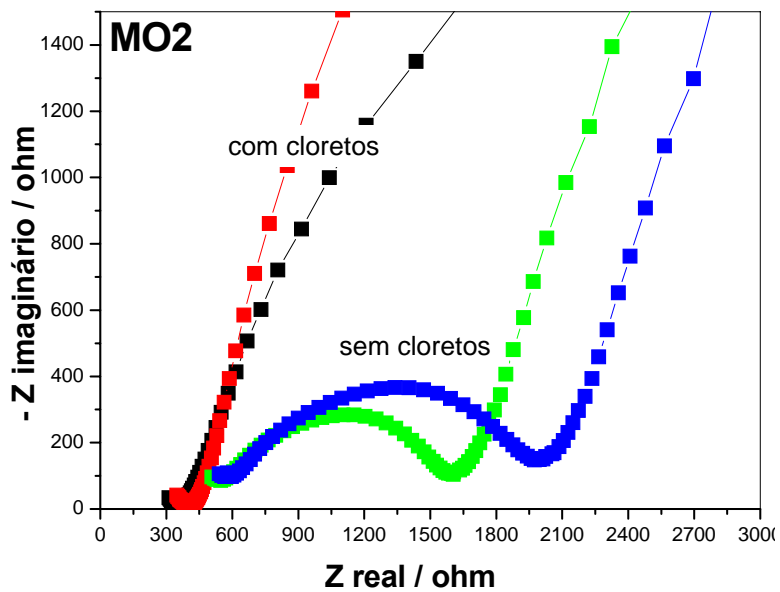
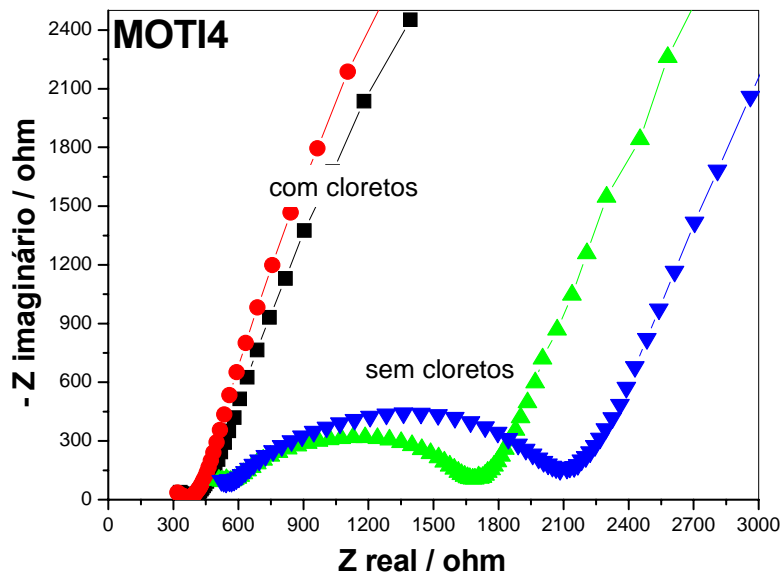
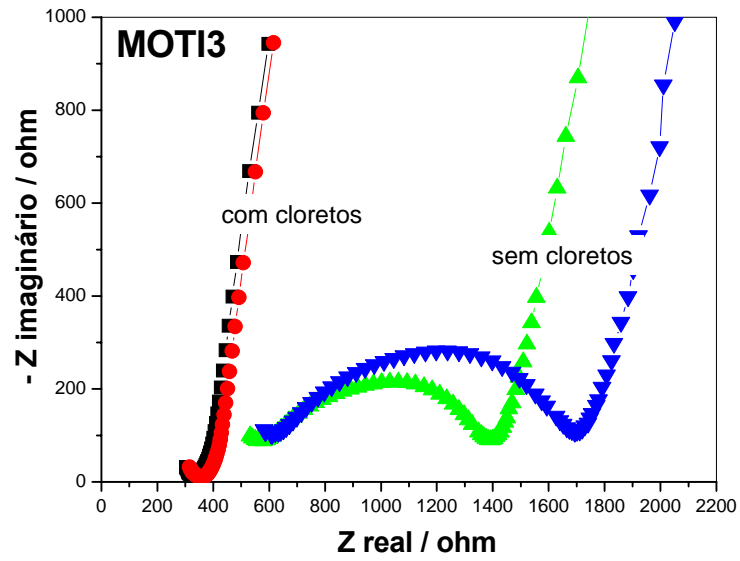


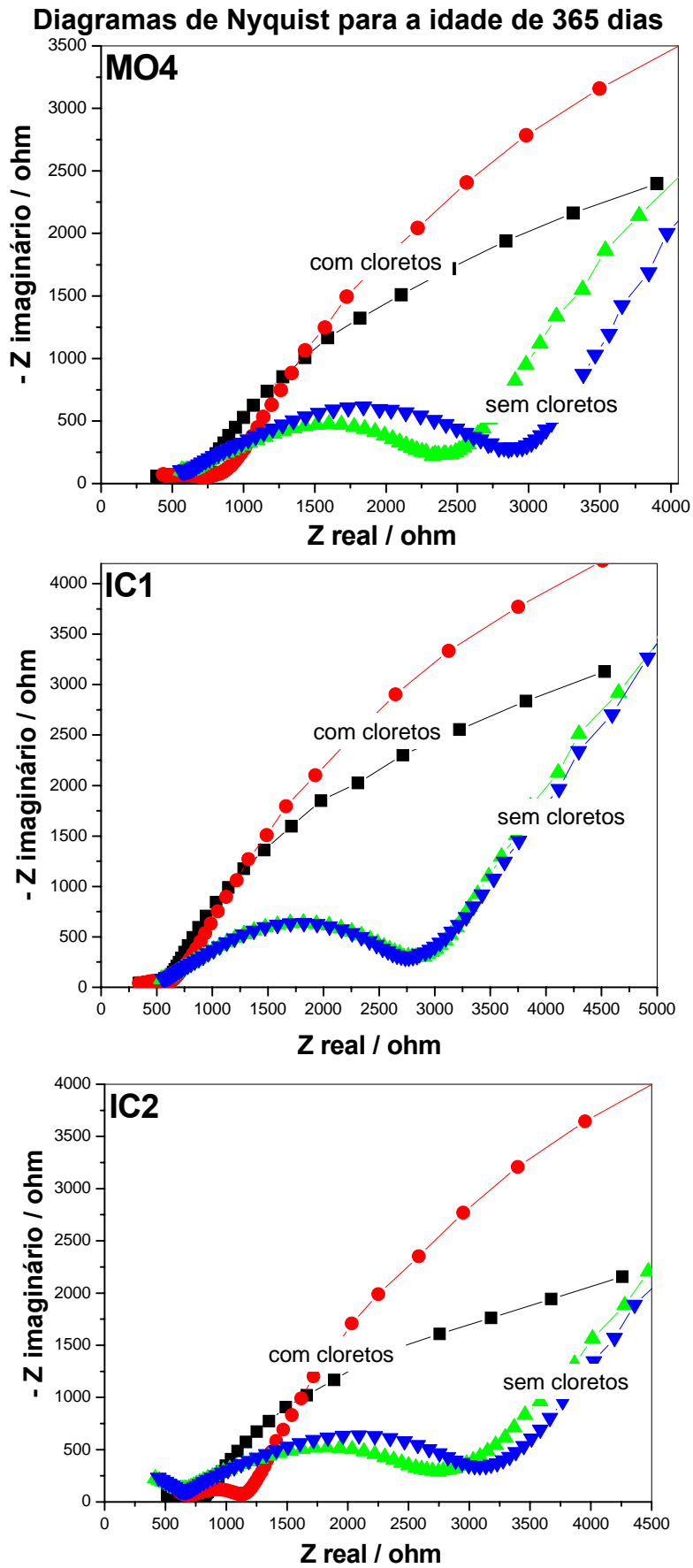
<b>Resistividade elétrica para a idade de 28 dias</b>				
	<b>Valor – <math>\rho / \Omega \cdot m</math></b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Coef..Variação</b>
<b>REF</b>	57,11	60,25	2,18	3,62
	61,32			
	60,55			
	62,02			
<b>MOT11</b>	98,61	98,67	6,73	6,82
	92,91			
	95,03			
	108,13			
<b>MOT12</b>	72,69	69,68	2,36	3,39
	67,82			
	70,43			
	67,77			
<b>MOT13</b>	81,86	84,98	4,46	5,24
	85,94			
	90,88			
	81,24			
<b>MOT14</b>	72,01	70,89	1,00	1,41
	70,92			
	71,05			
	69,58			
<b>MO2</b>	70,88	70,78	1,89	2,67
	68,27			
	72,86			
	71,12			
<b>MO4</b>	102,03	101,13	4,83	4,77
	105,44			
	102,83			
	94,23			
<b>IC1</b>	57,37	56,54	0,87	1,54
	57,16			
	55,53			
	56,12			
<b>IC2</b>	68,18	67,98	4,23	6,22
	71,60			
	61,99			
	70,15			

Diagramas de Nyquist para a idade de 365 dias



Diagramas de Nyquist para a idade de 365 dias



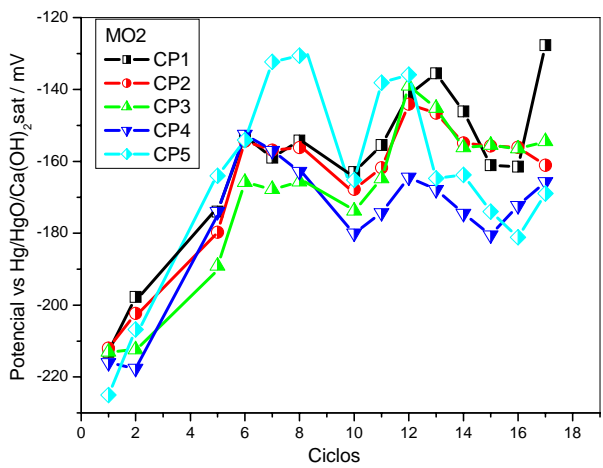
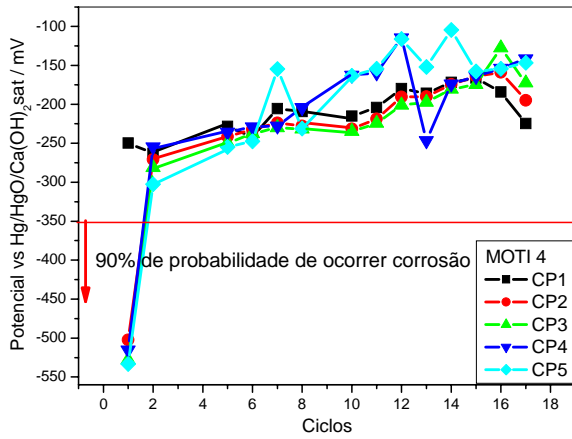
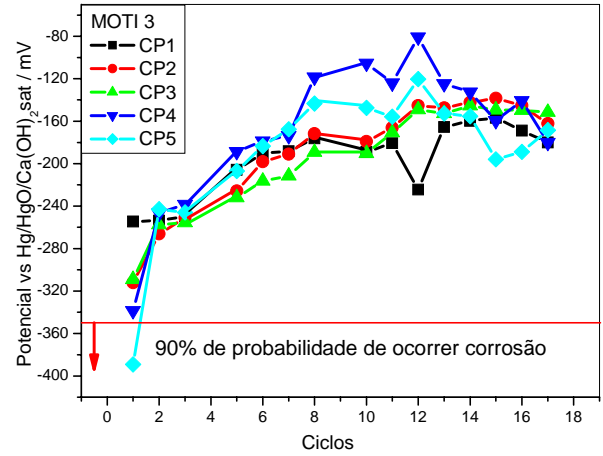
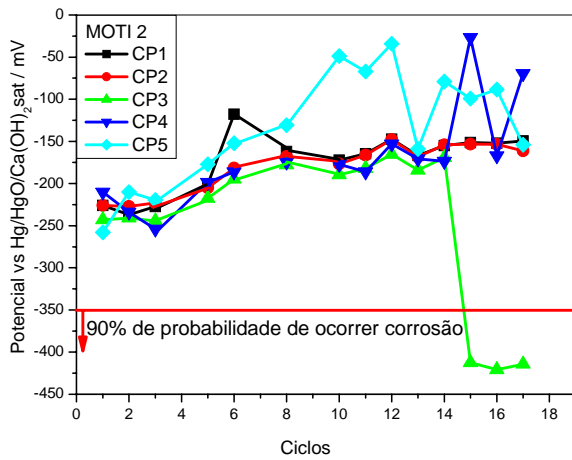
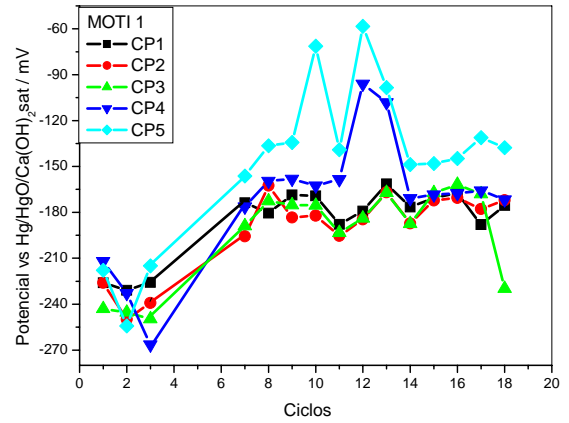
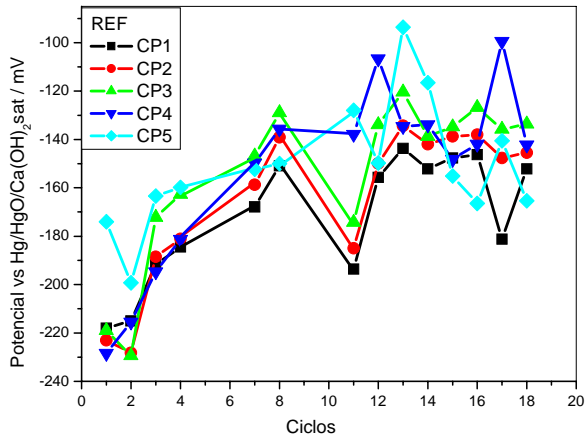


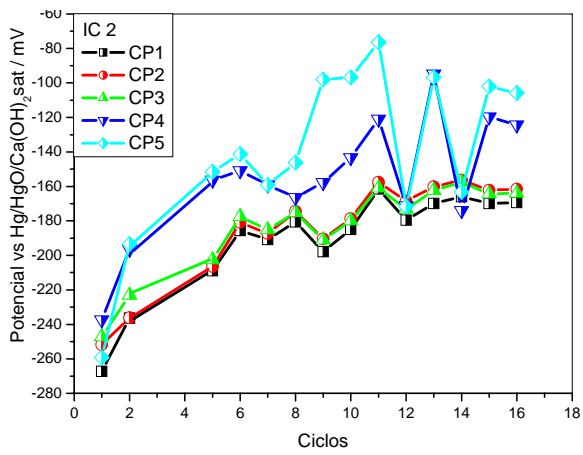
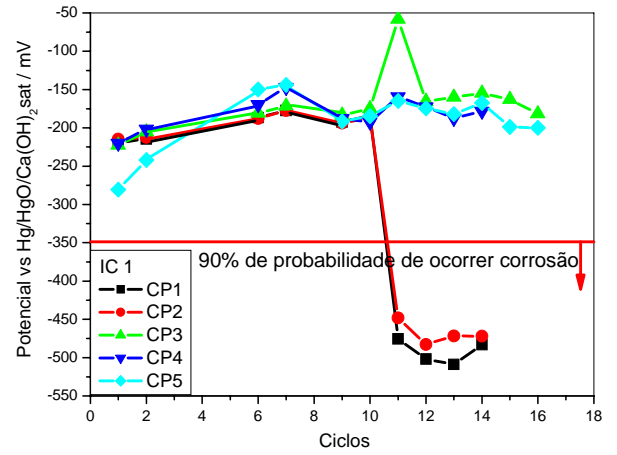
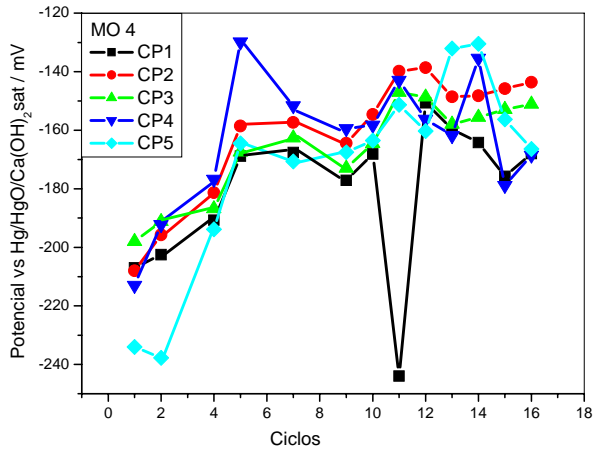
Resistividade elétrica para a idade de 365 dias								
	Com cloretos				Sem cloretos			
	$\rho / \Omega . m$	Média	Desvio padrão	Coef. variação	$\rho / \Omega . m$	Média	Desvio padrão	Coef. variação
REF	45,12	47,41	3,24	6,84	156,99	160,84	5,44	3,38
	49,70				164,68			
MOTI 1	50,83	49,16	2,35	4,79	130,26	129,13	1,60	1,24
	47,50				128,00			
MOTI 2	81,26	70,22	15,61	22,23	245,28	249,52	5,99	2,40
	59,18				253,75			
MOTI 3	64,00	65,83	2,58	3,92	197,07	175,26	30,85	17,60
	67,66				153,45			
MOTI 4	69,30	68,46	1,20	1,75	280,52	246,20	48,54	19,72
	67,61				211,87			
MO 2	69,53	72,82	4,64	6,38	249,90	224,95	35,28	15,68
	76,10				200,00			
MO 4	104,94	119,78	21,00	17,53	424,44	373,31	72,31	19,37
	134,63				322,18			
IC 1	96,64	100,23	5,08	5,07	383,90	385,63	2,45	0,64
	103,82				387,37			
IC 2	195,83	167,77	39,68	23,65	424,18	399,01	35,59	8,92
	139,71				373,85			

# ANEXO 7

## Potenciais de circuito aberto dos prismas







# ANEXO 8

## Quadros resumo dos resultados obtidos a partir do RCPT e RCPT REF

**Carga medida do RCPT e RCPT REF para a idade de 28 dias (Coulombs)**

Traços (1)	RCPT		REF (4)	Comparações			
	360 min (2)	30 min x 12 (3)		Dif. <sup>1</sup> (5)	Col 5 em % (6)	Dif. <sup>2</sup> (7)	Col. 7 em % (8)
NC	4622	3348	1807	2815	60,9	1274	27,6
CI-1	5524	3660	1612	3912	70,8	1864	33,7
CI-2	3733	2508	1313	2420	64,8	1225.5	32,8
NAC	3603	2820	2407	1196	33,2	783.5	21,7
SF5	2636	2218	1544	1092	41,4	418	15,9
SF10	717	642	581	136	19,0	75.5	10,5
SF5+CI	2897	2262	1544	1353	46,7	635	21,9
SF10+CI	436	414	371	65	14,9	22	4,9

Dif.<sup>1</sup>: Coluna (2)-Coluna (4)Dif.<sup>2</sup>: Coluna (2) – Coluna (3)**Carga medida do RCPT e RCPT REF para a idade de 56 dias (Coulombs)**

Traços (1)	RCPT		REF (4)	Comparações			
	360 min (2)	30 min x 12 (3)		Dif. <sup>1</sup> (5)	Col 5 em % (6)	Dif. <sup>2</sup> (7)	Col. 7 em % (8)
NC	4092	3024	3061	1031	25,2	1068	26,1
CI-1	5400	3648	1786	3614	66,9	1752	32,4
CI-2	3164	2454	2146	1018	32,2	710	22,4
NAC	3513	2550	1770	1743	49,6	963	27,4
SF5	1824	1422	1123	701	38,4	402	22,0
SF10	483	420	404	79	16,3	63	13,0
SF5+CI	1754	1470	1178	576	32,8	284	16,2
SF10+CI	322	306	301	21	6,5	16	4,8

Dif.<sup>1</sup>: Coluna (2)-Coluna (4)Dif.<sup>2</sup>: Coluna (2) – Coluna (3)