

INFLUÊNCIA DA UMIDADE E DO TEOR DE NaCl NA RESISTIVIDADE E NAS
PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE PASTAS DE CIMENTO

Zuleica de Sá Resende

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Aprovada por:

Prof. Luiz Roberto Martins de Miranda, Dr.

Prof^a. Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.

Prof. Dílson Silva dos Santos, D. Sc.

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D. Sc.

Prof^a. Michèle Cristina Resende Farage, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2007

RESENDE, ZULEICA DE SÁ

Influência da Umidade e do Teor de NaCl na Resistividade e nas Propriedades Anticorrosivas de Pastas de Cimento [Rio de Janeiro] 2007

VIII, 184 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- 1- Proteção Catódica
- 2- Concreto Armado
- 3- Cloreto

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

A Deus porque não nos deu o espírito de temor, mas sim de fortaleza, de amor, de moderação e também de coragem para sermos vencedores.

Ao Prof. Miranda e a Prof^a Simone pela orientação durante a realização da presente tese.

Ao Prof^o Lúcio, Prof Ponciano e às equipes técnicas dos Laboratórios de Corrosão e de Tecnologia Mineral - LTM pela ajuda para a realização desta tese.

Ao Prof. Romildo e à equipe técnica do Laboratório de Estruturas pelo apoio durante a utilização dos laboratórios para a confecção dos corpos-de-prova.

Ao NUCAT e em especial aos amigos Ayr e Antônio Carlos pelo apoio e dedicação para a realização dos ensaios.

E ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

INFLUÊNCIA DA UMIDADE E DO TEOR DE NaCl NA RESISTIVIDADE E NAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE PASTAS DE CIMENTO

Zuleica de Sá Resende

Fevereiro/2007

Orientadores: Luiz Roberto Martins de Miranda

Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho estudou-se a influência da umidade, do teor de NaCl e da razão água/cimento (A/C) na resistividade e nas propriedades anticorrosivas de pastas de cimento. Para esta análise dois tipos de corpos-de-prova foram confeccionados: Tipo I, prismas com chapas de cobre aderidas às laterais maiores e Tipo II, cilindros com duas barras de aço inseridas nos corpos-de-prova. Em ambos corpos-de-prova variaram-se as razões A/C (0,3; 0,4 e 0,5), os teores de NaCl adicionados à água de mistura das pastas de cimento (0%, 1%, 2% e 5% p.p) e a umidade relativa (de 25% a 100%). Além destes, foram confeccionados corpos-de-prova para a obtenção dos extratos aquosos nos quais foram realizadas medidas de resistividade e curvas de polarização anódicas e catódicas. A aplicação de proteção catódica galvânica em estruturas de concreto armado foi estudada com a exposição de amostras em campo e através de simulação computacional. Para a simulação numérica foi utilizado um programa computacional baseado no Método dos Elementos de Contorno, em versão bidimensional. As condições de contorno utilizadas nesta análise numérica foram as curvas de polarização catódicas e as medidas de resistividade das amostras sólidas Tipo I obtidas experimentalmente. Esta análise teve como objetivo avaliar o alcance da proteção catódica galvânica em estruturas em concreto armado sob diferentes condições.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

INFLUENCE OF THE HUMIDITY AND OF THE NaCl CONTENT IN THE
RESISTIVITY AND THE ANTICORROSIVE PROPERTIES OF CEMENT PASTES

Zuleica de Sá Resende

Fevereiro/2007

Advisors: Luiz Roberto Martins de Miranda
Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

In this work it was studied the influence of humidity, the chloride contents and water/cement ratio in the resistivity and anticorrosive properties of cement pastes. For these analyses two different samples were prepared: type I, prisms with copper plates adhered to the bigger laterals and Type II, cylinders with two steel bars inserted in these samples. In both samples the water/cement ratio (0.3, 0.4, and 0.5), the NaCl content added to the mixture water of the cement pastes (0%, 1%, 2% and 5% w.w) and the relative humidity (25% to 100%). Other samples were prepared in order to obtain aqueous extracts for resistivity and anodic/cathodic polarization curves measurements.

The application of galvanic cathodic protection in reinforced concrete structure was studied with samples exposition in field and computational simulation. The numerical simulation was carried out by means of a computational program, based on Boundary Elements Method, in a bidimensional version. The boundary conditions applied were the cathodic polarization curves and the resistivity values experimentally obtained in Type I solid samples. The aim of these simulations was to verify the reach of the galvanic cathodic protection in reinforced concrete structures under different conditions.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 – Concreto Armado.....	7
2.1.1 – Componentes.....	10
2.1.1.1 – Cimento.....	10
2.1.1.2 – Agregados.....	12
2.1.1.3 – Água.....	13
2.1.1.4 – Aço.....	14
2.1.2 – Característica Química.....	15
2.1.2.1 – Hidratação.....	15
2.1.3 – Resistividade.....	16
2.1.4 – Porosidade.....	22
2.1.5 – Formas de Deterioração.....	24
2.1.5.1 – Forma de Deterioração I.....	28
2.1.5.2 – Forma de Deterioração II.....	29
2.1.5.3 – Forma de Deterioração III.....	34
2.2 – Corrosão em Estruturas Metálicas em Concreto Armado.....	35
2.2.1 – Fenomenologia Básica da Corrosão em Concreto.....	35
2.2.2 – Fissuras.....	43
2.2.3 – Carbonatação.....	49
2.2.4 – Corrosão Induzida por Cloretos.....	51
2.2.5 – Propagação da Corrosão.....	54
2.2.6 – Estágio Final.....	59
2.3 – Métodos para inspeção.....	60

2.3.1 – Inspeção Visual.....	61
2.3.2 – Análise de Íons Cloretos e CO ₂	61
2.3.3 – Medida de Potencial de Eletrodo.....	62
2.3.4 – Método de Estudo em Laboratório.....	66
2.3.4.1 – Curvas de Polarização.....	66
2.4 – Proteção Catódica.....	68
2.4.1. – Proteção Catódica Galvânica.....	69
2.4.2 – Proteção Catódica Por Corrente Impressa.....	72
2.4.3 – Proteção Catódica em Concreto Armado.....	77
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	81
3.1 – Introdução.....	81
3.2 – Experimentais.....	82
3.2.1 – Preparação das Amostras.....	83
3.2.1.1 – Amostras Tipo I.....	83
3.2.1.2 – Amostras Tipo II.....	85
3.2.1.3 - Amostras tipo III.....	86
3.2.1.4 – Amostras Tipo IV.....	86
3.2.2 – Obtenção das Umidades.....	87
3.2.3 – Curvas de Polarização.....	87
3.2.3.1 – Extrato Aquoso.....	87
3.2.3.2 – Amostras Sólidas Tipo II.....	90
3.2.4 – Medidas de Resistividade.....	91
3.2.5 – Difração de Raios-X.....	93
3.2 – Simulação Numérica.....	93

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
4.1 – Análises de Difração de Raios-X.....	95
4.2 – pH.....	99
4.3 – Medidas de Resistividade.....	100
4.3.1 – Extratos Aquosos.....	100
4.3.2 – Amostras Tipo I.....	106
4.3.2.1 – Estabilização de Massa.....	106
4.3.2.2 – Medidas de Resistividade.....	111
4.3.3 – Amostras Sólidas Tipo II.....	116
4.3.4 – Amostra Exposta em Campo.....	123
4.4 – Curvas de Polarização.....	126
4.4.1 – Extratos Aquosos.....	126
4.4.2 – Amostras Sólidas Tipo II.....	132
4.4.3 – Comparação Entre as Curvas de polarização em Extratos Aquosos e em Amostras Sólidas Tipo II.....	143
4.5 – Corrente Máxima de Corrosão.....	144
4.6 – Análise Fotográfica das Barras de Aço Contidas nas Amostras Tipo II..	153
4.7 – Proteção Catódica de Amostras de Concreto.....	157
4.7.1 – Obtenção da Densidade de Corrente de Proteção.....	157
4.7.2 – Simulação Numérica.....	161
5 – CONCLUSÕES.....	175
6 – BIBLIOGRAFIA.....	177

1 – INTRODUÇÃO

A presente tese visa estudar e propor metodologias apropriadas às corrosões que se processam em material cimentício. Muito já se estudou sobre o tema e uma farta bibliografia está disponibilizada na mídia e em congressos específicos. A corrosão de armaduras em eletrólitos cimentícios é, em geral, sujeitas a pequenas taxas, haja vista que o pH da pasta de cimento sendo da ordem de 12,00 inibe a corrosão por efeito de um filme passivante, sendo uma mistura de Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . Apesar disso, são freqüentes os casos de corrosão em estruturas civis e obras-de-arte, muitas vezes, com conseqüências desastrosas.

Pelo fato das baixas taxas de corrosão exercerem um certo “comodismo” às equipes de manutenção, acidentes ocorridos em estruturas, se passam de maneira muitas vezes súbita. Na literatura são relatados casos de colapsos em estruturas de mais de 20 anos, algumas sem dar sinais visíveis de falhas (como trincamentos, ferrugens, etc.), e cujas causas só são desvendadas após o colapso. Nestas condições, a prevenção da corrosão é um assunto que vem sendo estudado com afinco nestes últimos anos, e um sem número de técnicas de monitoração, de produtos anticorrosivos, e melhorias no próprio concreto, tem permitido enfrentar o fenômeno corrosivo com sucesso crescente. Contudo, muitos aspectos deste último permanecem obscuros. A utilização cada vez mais freqüente de estruturas esbeltas, com altíssima resistência, cascas finas e aço de limite à tração superior a 300 Mpa, tornaram o estudo da corrosão cada vez mais importante e fundamental nos cálculos dos projetistas.

A determinação de taxas de corrosão instantâneas e/ou de outros métodos que possibilitam a monitoração das armaduras em tempo real é hoje em dia objeto de pesquisas em escala mundial. Por outro lado, a química do concreto tem fornecido inúmeros produtos à base de inibidores voláteis que permeiam o concreto e passivam as estruturas de aço e propõe que tal proteção permite um aumento considerável da vida útil das mesmas. Em outras circunstâncias, a utilização da proteção catódica, vem sendo amplamente difundida em estruturas permanentemente imersas, como as plataformas de petróleo, e em viadutos.

O concreto é o material mais utilizado na construção civil, em geral feito da mistura básica de um aglomerante (cimento), agregados miúdos, agregados graúdos e água. Seu consumo em alguns países é cerca de 10 vezes maior que o do aço e é também um material que tem diversas aplicações além da estrutural como, por exemplo: revestimento, pavimentos, paredes, canalizações, fundações, etc. Suas propriedades físicas e mecânicas, durabilidade, permeabilidade, dependem: da relação água/cimento, do teor de vazios, do tipo de cimento utilizado, dos agregados e até mesmo da forma como foi adensado e lançado na forma.

No início do seu uso, imaginava-se que o aço inserido no concreto estava protegido, pois o concreto tem como característica principal um pH em torno de 12, que o torna alcalino, possibilitando a formação de um filme passivador protegendo-o contra corrosão. Porém, a partir dos anos 50, observou-se que o aço em concreto estava sujeito à corrosão. Assim, os estudos iniciais evidenciaram que o concreto muda sua composição química com tempo e envelhece, possibilitando, o ingresso de agentes agressivos capazes de reduzir o pH e danificar o filme passivador do aço. Entre os

principais fatores de deterioração do concreto estão a carbonatação, a lixiviação e a contaminação por íons Cl⁻.

A abordagem que a presente tese visará é dupla: 1) por um lado, serão estudadas algumas características físico-químicas de pastas de cimento, visando determinar os efeitos da razão água/cimento (A/C) em função das concentrações de NaCl, umidade relativa e suas influências nas resistividades destas pastas, e 2) através destes dados, as possíveis distribuições de corrente e de potencial que influenciam na determinação do potencial de eletrodo que confere uma proteção catódica às armaduras. Através de cálculos simulados por elementos de contorno, serão avaliados os possíveis pares potencial/corrente, em função das resistividades obtidas em 1.

O capítulo 2, que concerne à Revisão Bibliográfica; apresenta uma descrição sumária das principais características do concreto e de suas formas de degradação, sendo o enfoque principal dirigido às recentes pesquisas sobre corrosão das armaduras. Nestas condições, considerando o concreto como um “eletrólito”, a interface “armadura/concreto” é sede de inúmeras reações químicas e eletroquímicas. A presença de porosidades, carbonatações, aglomerados, cloretos, etc, faz com que tal eletrólito apresente uma enorme variação de resistividade e, em decorrência ocasionam taxas de corrosões coerentes com mecanismos simples de dissolução. Por tais motivos, consideram-se eletrólitos tanto “sólidos” quanto “aquosos”. Os primeiros são constituídos por corpos-de-prova confeccionados segundo os parâmetros descritos no capítulo 3 (Materiais e Métodos), onde os valores das resistividades foram obtidos em circunstâncias onde foram variados os teores de NaCl, razão A/C, e umidade relativa. Os eletrólitos aquosos foram realizados através de extratos aquosos obtidos de eletrólitos sólidos, considerando que todos os componentes presentes nas amostras

sólidas se dissolveram, o que facilita enormemente as medidas eletroquímicas através de técnicas como curvas de polarização. Ainda neste capítulo de Revisão Bibliográfica, foi utilizado um tópico sobre proteção catódica com o objetivo de precisar alguns critérios que serão objeto de simulação numérica.

O capítulo 3, referente a Materiais e Métodos, descreve a metodologia experimental utilizada para a obtenção dos dados citados acima, nos itens 1 e 2 desta Introdução. Para tanto, optou-se trabalhar com pastas de cimento Portland CP II 32, e razões A/C = 0,3, 0,4 e 0,5, sendo adicionado à água de moldagem, no momento da confecção de tais amostras, teores de NaCl de 0%, 1%, 2% e 5% (por peso de cimento). Três modelos de amostras, com estas misturas foram então confeccionadas. O primeiro modelo de amostras, Tipo I, com dimensões geométricas de 3cm x 6cm x 0,5 cm, com chapas de cobre aderidas às laterais com 6cm. Estas amostras ficaram expostas em 6 dessecadores com umidades diferentes, conforme descrito no capítulo 4, sendo acompanhadas com pesagens semanais até peso constante, para então serem realizadas medidas de resistividades. O segundo modelo, Tipo II, com geometria cilíndrica e dimensões de 6cm x 3cm de diâmetro, contendo duas barras de aço embutidas, sendo este tipo de amostra confeccionado para medidas de resistividades e sendo este tipo de amostra o “eletrólito sólido” utilizado para obtenção de curvas de polarização. Estes dados foram também utilizados na Simulação Numérica. O terceiro modelo de amostras, cilindros padrões com dimensões de 20cm x 10 cm de diâmetro foram confeccionados para a análise de Raios-x, obtenção dos extratos aquosos (“eletrólito aquoso” para medida de pH, resistividade e levantamento de curvas de polarização).

Um outro tipo de amostra, Tipo IV, foi também confeccionado para exposição em ambiente externo, no caso presente, uma mina de potássio, com alto valor de umidade e presença constante de sais de cloro e de potássio, sendo esta amostra uma viga de concreto com dimensões de 10cm x 10cm x 40 cm, contendo duas barras de aço independentes, com uma das barras contendo 4 pastilhas de zinco, com o objetivo de protegê-la galvanicamente. Desta amostra, após o período de um ano de exposição, foi obtida medida de resistividades pelo método de Wenner e obtido um extrato aquoso para medida de pH. Para a realização da simulação numérica foi considerada, a geometria da amostra Tipo IV, as medidas de resistividades e curvas de polarização catódica das amostras Tipo II.

O Capítulo 4 refere-se aos Resultados e Discussões. Os valores de pH medidos em extratos aquosos, obtidos das amostras Tipo III, independente da razão A/C e do teor de NaCl, variou de 11 a 13. Adotou-se estes valores para as amostras Tipo I e Tipo II, por apresentarem características químicas semelhantes, ou seja, razões A/C e teor de NaCl idênticos. Os resultados das resistividades, dos extratos aquosos, das amostras Tipo I e Tipo II, apresentaram uma queda com o aumento de UR e do teor de NaCl. Porém, observou-se que o teor de NaCl apresentou maior influência na queda da resistividade em amostras com UR inferior a 70%. As curvas de polarizações levantadas em extratos aquosos e em amostras Tipo II, demonstraram um comportamento diferenciado comparando os eletrólitos aquosos e sólidos. Em ambos eletrólitos, observou-se uma redução na região de passivação, como de fato esperado, com o aumento do teor de NaCl. A partir destas curvas de polarização foram associadas às perdas de espessuras e observou-se mais uma vez, o aumento da corrosão com o aumento da UR e do teor de NaCl. Os resultados das simulações numéricas

demonstraram que a proteção catódica galvânica com anodo de zinco, não protege a estrutura de aço em meios cimentícios por se tratarem de eletrólitos altamente alcalinos, e sendo o potencial do zinco de $-0,770 V_{enh}$, em um meio com $pH=13$, o máximo medido nesta tese, manteve a estrutura em região de imunidade. Por outro lado, eletrólitos como o concreto, apresentam uma tendência natural a reduzir o pH devido às reações dos produtos de hidratação com agentes agressivos provenientes do meio externo. Neste caso, o anodo de zinco poderá proteger a estrutura galvanicamente, pois será capaz de manter o aço na região de imunidade.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Concreto Armado

O concreto armado é um multicomponente feito da mistura básica de cimento, agregados, água e aço, originando desta forma um material rígido semelhante a uma rocha e resistente à compressão e à tração. Entre todos os materiais utilizados nesta mistura, o cimento é o material mais importante e é também muito vulnerável aos efeitos do ambiente [1]. O tipo de cimento mais utilizado é o Portland, obtido da pulverização do clinker, um material constituído de silicatos hidráulicos de cálcio e sulfato de cálcio natural. Os principais constituintes do cimento Portland são: a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃), o óxido de ferro (Fe₂O₃), a magnésia (MgO) e anidrido sulfúrico (SO₃) que é adicionado após a calcinação com o objetivo de retardar o tempo de pega. Quando estes componentes são misturados em proporções adequadas e levados a um forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão, resulta no clinker. Durante este processo, as reações químicas que ocorrem dão origem aos compostos de silicato de cálcio ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{S}$); silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{S}$); aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A}$) e ferro aluminato tricálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{AFe}$) [2]. Estes compostos tem grande importância nas propriedades finais do cimento. O C₃S é o responsável pela resistência em todas as “idades”, principalmente até o final do primeiro mês de cura (no presente trabalho adotaremos o termo “idade” como o tempo requerido nas diversas etapas do processo de cura, como, aliás, é usual no jargão da química do cimento). O C₂S é responsável pelo endurecimento e resistência a um ano ou mais. O C₃A também responsável pela resistência, especialmente no primeiro dia e também contribui para o calor de hidratação. As propriedades físicas mais importantes do cimento são a densidade,

finura, tempo de pega e resistência. Entre as propriedades químicas estão: a estabilidade, o calor de hidratação, a resistência aos agentes agressivos e as reações álcali-agregados [2].

Desenvolvimentos mais recentes oriundos da indústria cimenteira resultaram no desenvolvimento de concretos especiais mais resistentes e com uma durabilidade muito superior ao concreto comum. Citemos os seguintes tipos de concreto que apresentam as seguintes características [2]:

- concreto auto adensável → não necessita aumento da relação água/cimento, não tem segregação e apresenta alta trabalhabilidade mesmo em climas quentes;
- concreto com retração compensada → utiliza cimentos e aditivos expansivos;
- concreto armado com fibras → contém fibras de aço, vidro ou polipropileno, usado especialmente onde a resistência ao impacto é fator determinante;
- concreto contendo polímeros → tem permeabilidade baixa e excelente resistência aos produtos químicos e apresenta boa proteção contra corrosão das armaduras;
- concreto pesado → feito com minerais de alta massa específica, cerca de 50% mais pesado, é em geral usado em usinas nucleares;
- concreto massa → utilizado na construção de barragens
- concreto leve → aos 28 dias apresenta resistência à compressão acima de 17 MPa e peso específico máximo 1850 Kg/m^3
- concretos de alta resistência → apresenta resistência à compressão aos 28 dias acima de 42 MPa

A resistência à compressão de cada tipo de concreto está ligada à forma como foi preparado. A trabalhabilidade é a propriedade fundamental do concreto fresco, pois

quanto mais trabalhável for, melhor será o seu adensamento e melhor a compactação do concreto, obtendo-se assim maior resistência à compressão. Todos os ingredientes utilizados devem ser misturados de forma que produzam um concreto fresco, onde todas as partículas de agregados estejam envolvidas, formando uma mistura homogênea com propriedades uniformes. O principal fator que influencia a trabalhabilidade do concreto é o teor de água utilizado na mistura. A água presente na estrutura seca do concreto está presente de várias formas, podendo ser classificada conforme o grau de dificuldade ou facilidade que pode ser removida da estrutura existindo como água capilar, água adsorvida, água interlamelar e água quimicamente combinada [2].

A resistência de uma estrutura de concreto está baseada, igualmente, no grau de hidratação do material e no volume de vazios. Estes vazios resultam da água de dosagem da mistura fresca e do grau de hidratação do cimento, ou seja, quanto maior a relação água/cimento maior será o volume de poros capilares.

A estrutura de concreto pode ser definida como a relação entre a posição espacial de elementos primários individuais e as forças de ligação entre eles. As interações entre os componentes estruturais e outros agentes podem ser divididas em vários níveis conforme sua complexidade estrutural [2].

Em geral o concreto possui propriedades como a capacidade de reagir ou resistir à ação da água, estabilidade térmica e atração às diferentes classes de componentes químicos. Estas são características químicas que determinam a resistência do material aos componentes agressivos do ambiente.

A porosidade é a principal característica da durabilidade dos materiais cimentícios. Neste nível, as propriedades do concreto determinam sua capacidade de resistir a numerosas influências como, por exemplo, ciclos de gelo e degelo.

2.1.1 – Componentes

2.1.1.1 - Cimento

Os cimentos são definidos como aglomerantes hidráulicos, pois têm a propriedade de endurecer através de reações com a água e de resistirem a ela.

O cimento Portland tem como principais constituintes: a cal (CaO), a sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) e o óxido de ferro (Fe₂O₃). A Tabela 1 apresenta a composição usual para cimentos Portland.

Tabela 1- Limites usuais de composição de cimentos Portland

Óxido	Teor %
CaO	60 – 67
SiO ₂	17 – 25
Al ₂ O ₃	3 – 8
Fe ₂ O ₃	0,5 – 0,6
MgO	0,5 – 4,0
Álcalis	0,3 – 1,2
SO ₃	2,0 – 3,5

Fonte: Adam M. Neville²

A moagem e a queima da matéria-prima em forno rotativo à temperatura de, aproximadamente, 1450°C, formam nódulos de 5 a 25 mm de diâmetros, denominados clinker que posteriormente são finamente moídos e adicionados a ele gesso, resultando no cimento Portland.

Durante a queima ocorrem reações químicas que resultam nos seguintes compostos

[1]:

- silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$)
- silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$)
- aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$)
- ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$)

Além destes compostos, os óxidos de sódio (Na_2O) e de potássio (K_2O), denominados álcalis, também apresentam grande importância, mesmo estando em quantidades menores. Durante a fase de hidratação, o cimento pode reagir de duas formas: hidratação (incorporação de água) e hidrólise [2].

O cimento é um material que atua como aglomerante hidráulico. Existem hoje diversas classes de cimento com composição química e propriedades diferentes, sendo classificados conforme suas propriedades físicas ou químicas de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Principais tipos de cimento Portland

Designação Britânica	ASTM
Portland Comum	Tipo I
Portland de Endurecimento rápido	Tipo III
Portland de Resistência Inicial Ultra Rápida	Pega Regulada
Baixo Calor de Hidratação	Tipo IV
Modificado	Tipo II
Portland de Alto Forno	Tipo IS Tipo I(SM)
Portland Pozolânico	Tipo IP Tipo I(PM)
Cimento de Escória	Tipo S

Fonte: Meta, Povindar Kumar²

O cimento Portland comum (Tipo I) é o mais utilizado em construções de concreto em geral quando não há exposição a solos contaminados com sulfatos e águas

subterrâneas. Este tipo de cimento é constituído de cerca de 95% a 100% de clínquer e 0% a 5% de outros materiais adicionais.

A hidratação do cimento ocorre da reação química do cimento com a água, gerando compostos com características de enrijecimento e solidificação. O enrijecimento é caracterizado pela perda de trabalhabilidade da pasta plástica do cimento e marca o início de pega que consiste na solidificação da pasta [2].

2.1.1.2 - Agregados

O agregado é um material granular, tal como areia, pedregulho, pedra britada, escória de alto forno, etc. Em geral ocupa cerca de 60% a 80% do volume do concreto e é considerado como um material de enchimento inerte e só deve ser usado se estiver isento de substâncias agressivas como torrões de argilas, materiais contendo carbono, material pulverulento e impurezas orgânicas. Seus grãos devem ser resistentes e de preferência arredondados de forma a aumentar a trabalhabilidade e facilitar a compactação, pois quanto melhor a compactação, menor será o volume de vazios, obtendo-se assim um concreto de melhor qualidade.

Dentre as características mais importantes do agregado estão porosidade, composição granulométrica, absorção de água, forma e textura superficial das partículas, resistência à compressão, e módulo de elasticidade. Todas estas características derivam da composição mineralógica da rocha-mãe [2].

Os agregados classificam-se da seguinte forma [3]:

1. quanto à origem:

- naturais → areia e cascalhos
 - industrializados → rocha, escória de alto-forno e argila
2. quanto às dimensões das partículas:
- miúdo → areias
 - graúdo → cascalhos e britas
3. quanto ao peso específico aparente:
- leves → argila expandida, escória de alto-forno e vermiculita
 - médios → calcário, arenito, cascalho, granito, areia, basalto escória
 - pesados → barita, hermatita e magnetita.
4. quanto à forma dos grãos:
- cubóides
 - alongados
 - lamelares

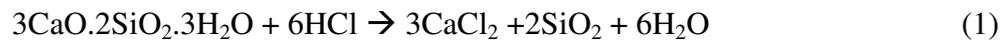
2.1.1.3 - Água

A água utilizada para dosagem do concreto não pode conter sais dissolvidos que possam provocar alterações ao concreto tais como estufamento, perda de propriedades ligantes ou corrosão do aço. Sendo um dos componentes para fabricação do concreto e, além de estar envolvida na degradação das estruturas de concreto, é também um fator primordial na durabilidade, podendo causar em meios porosos, processos físicos de degradação e sendo meio de transporte iônico pode causar degradação por reações químicas [3].

2.1.1.4 - Aço

Em geral os aços usados no concreto armado possuem baixa resistência à umidade e à agressividade do meio. Sua proteção contra corrosão é possível devido à camada passivadora formada por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou Fe_3O_4 originária do pH 12, característica de meios alcalinos. A deterioração por ação química ocorre na pasta de cimento e no agregado provocando geralmente expansão do concreto, lixiviação dos produtos de hidratação e ataque por ácidos.

Neste processo de deterioração, ocorre o ataque por ácido clorídrico (HCl), resultando em cloreto de cálcio (CaCl_2) e sílica gel (SiO_2), conforme exemplificado abaixo na equação entre silicato tricálcico e ácido clorídrico [4]:



O processo corrosivo do aço em concreto por mecanismo eletroquímico, origina nas áreas anódicas e catódicas as seguintes reações:

- área anódica (corrosão)

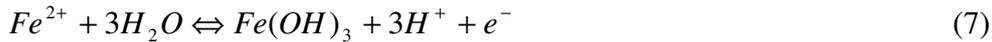
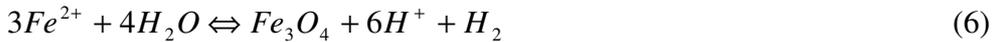


- área catódica



Segundo Andrade [5], como resultado das reações de corrosão, há formação de hidróxido de ferro(II), ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), originário de meios não-aerados, transformando-se posteriormente em magnetita, Fe_3O_4 , com coloração preta ou esverdeada-escura. Em

meios aerados o hidróxido de ferro (II) ($Fe(OH)_2$) se transforma em hidróxido de ferro (III) ($Fe(OH)_3$), de cor castanho-alaranjado conforme as reações:



A formação de tais óxidos acarreta, em muitas ocasiões, a deterioração do concreto, pois o volume ocupado pelo produto de corrosão é capaz de fraturar a estrutura e expor as barras de aço [5].

Em resumo, o estudo do mecanismo de corrosão em concreto armado é necessário conhecer [5]:

- meio corrosivo \rightarrow composição química, concentração, impurezas, pH e temperatura
- material \rightarrow composição química, presença de impurezas e processo de fabricação;

2.1.2 – Característica Química

2.1.2.1 - Hidratação

As reações de hidratação do cimento iniciam-se imediatamente após o contato com a água resultando em um produto com características de pega e endurecimento. Segundo Brunauer e Copeland [6], os três aspectos da reação química de hidratação mais importante são: as transformações da matéria, uma vez que o cimento puro não é

um material cimentante e sim seus produtos de hidratação; as variações de energia, porque o calor liberado durante a hidratação pode ser favorável ou não e a velocidade da reação, porque determina o tempo de pega e endurecimento. Foram propostos dois mecanismos de hidratação [2]: por dissolução-precipitação, onde ocorre a dissolução dos componentes anidros formando hidratos na solução e outro por hidratação no estado sólido, ocorrendo neste caso as reações diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem na solução. Dentre os componentes do cimento anidro, os aluminatos são responsáveis pelo enrijecimento, que é a perda de consistência da pasta plástica de cimento e pela pega, que é a solidificação. Já os silicatos são responsáveis pela resistência [2].

Teoricamente, o pH de uma solução saturada em $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sendo 12,4, forma um filme insolúvel de óxido protetor capaz de tornar o aço passivo e protegido contra corrosão [7]. Por esta razão, em muitos estudos laboratoriais, a solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é vastamente empregada.

2.1.3 – Resistividade

A resistividade de estruturas de concreto em imersas em água do mar pode variar de 10 a $10^5 \Omega\text{m}$ e pode ser influenciada pelo teor de umidade do concreto e sua composição [8], além da presença de íons cloretos, temperatura, carbonatação e porosidade. Alguns pesquisadores [9, 10] sugerem que a resistividade do concreto é inversamente proporcional a difusão de íons cloreto devido a propriedade higroscópica dos cloretos.

Conhecer a resistividade de argamassas e concreto (ρ_c) é de grande importância para entender melhor o processo de corrosão do aço e para aplicação de métodos de reparo. Porém, a resistividade depende da microestrutura da pasta de cimento (volume, distribuição e tamanho do poro), da umidade, do teor de sal e da temperatura. Obviamente, a resistividade do concreto é também de interesse fundamental para aplicação de sistemas de proteção catódicas, principalmente devido à distribuição de corrente entre as áreas anódicas e catódicas [11]. Segundo W. Morris [12], a resistividade elétrica do concreto foi proposta como um parâmetro efetivo para avaliar o risco de corrosão do aço, particularmente quando a corrosão é induzida por cloretos. Do mesmo modo que os valores iniciais de cloreto, a resistividade do concreto é fortemente dependente da qualidade do concreto e das condições de exposição, tal como umidade relativa. A temperatura igualmente afeta o grau de saturação dos poros e a resistividade [13]. De acordo com Brown [14], em um de seus estudos, em concreto seco, sem cloretos, a resistividade apresentou-se como um obstáculo muito maior do que a quebra do filme passivo. M. Saleem et al [15], estudaram a resistividade de concretos em função da umidade relativa e da contaminação de íons cloretos e sulfatos em corpos-de-prova cilíndricos e um medidor de resistividade. A resistividade foi então medida a partir da seguinte expressão:

$$R = \rho \frac{L}{A} \text{ ohm.cm} \quad (8)$$

onde:

R = resistência (ohm)

A = área da seção transversal da amostra (cm²)

L = distância entre os pinos de cobre (cm)

ρ = Resistividade

Neste estudo, os autores concluíram que a resistividade diminui com a incorporação de umidade e contaminação de cloreto e sulfato. Para as amostras contaminadas com cloreto, a resistividade não apresentou mudanças com o teor de umidade, o mesmo ocorrendo para a relação entre resistividade elétrica e teor de umidade em amostra com a presença de sulfato. Porém a redução da resistividade só foi considerável para amostras com sulfato e cloreto [16].

Um outro fator que também pode interferir na resistividade de materiais cimentícios é a temperatura [17]. Em particular, o aquecimento provoca perda de umidade e aumenta a porosidade [18, 19, 20]. Segundo J.F. Lataste [21], o concreto é um material composto cujos componentes podem ser descritos como: uma fase sólida puramente resistiva (agregados); uma fase sólida que participa para a condução através de sua estrutura porosa (matriz) e sendo a fonte de íons encontrada na terceira fase e a fase líquida, solução intersticial.

A condução através do concreto é geralmente identificada como um fenômeno eletrolítico, ligado à circulação de eletrólito através da rede porosa. Segundo Bazant et al [18], a resistividade do concreto é suscetível ao volume da porosidade e ao grau de conectividade dos poros, e este é um importante parâmetro em sistemas de proteção catódica [22, 23, 24]. Em amostras cilíndricas, a resistividade (ρ) do concreto pode então ser obtida pela seguinte fórmula [25, 26]:

$$\rho = \frac{\pi d^2}{4L} \frac{P}{I} \quad (9)$$

onde,

L = comprimento do cilindro e d seu diâmetro

D = diâmetro

P = potencial

I = corrente

Porém, a determinação da medida é complicada, pois necessita que o contato elétrico entre o final dos eletrodos e a superfície do concreto seja perfeito e uniforme, o que pode requerer uma superfície final do cilindro muito plana e eletrodos flexíveis. Uma outra forma para obter a resistividade é o método de Wenner [27, 28]. Esse método, utiliza uma sonda com 4 terminais em um arranjo linear, com uma distância (a) entre os pontos do arranjo. Sendo, os dois pontos externos a corrente, e os dois pontos centrais os potenciais. A sonda é feita de modo a tocar a superfície externa do concreto, enquanto uma unidade de controle eletrônica circula a corrente do teste e mede o potencial. Se (P) é a diferença em potencial entre os pontos de potenciais, e (I) é a corrente quando a sonda está em contato com a face de um corpo uniforme semi-infinito, a resistividade do material é dada por:

$$\rho = 2\pi a \frac{P}{I} \quad (10)$$

Na prática, a sonda está em contato com corpos de dimensões finitas. Chamando P' e I' os valores de potencial e corrente obtidos quando a sonda é aplicada a um corpo finito, o valor aparente da resistividade (ρ_{app}) é dado por:

$$\rho_{app} = 2\pi a \frac{P'}{I'} \quad (11)$$

Se a sonda é aplicada a uma viga de concreto extensa com espessura $\gg a$ e se não houver interferência da estrutura metálica, então $\rho_{app}=\rho$. Para corpos maiores tais como cilindros de concreto, a constante de correção K pode ser definida tal que [22]:

$$\rho = \frac{\rho_{app}}{K} \quad (12)$$

onde K é uma função da distância (a) interna da sonda e da geometria do corpo de concreto testado.

W. Morris [27], calculou a constante de correção (K) para medir a resistividade de amostras cilíndricas padrões, pelo método de Wenner. Os valores de K foram determinados experimentalmente e numericamente, por meio de simulação numérica através de elementos finitos. Foi concluído que a resistividade de tais amostras pode ser rapidamente determinada pelo método de Wenner e a aplicação da constante de correção K . Os valores de K foram computados em função das dimensões da amostra testada, o tipo de configuração de medida e a distância entre os 4 pontos.

A medida da resistividade também pode ser usada para avaliar a taxa de corrosão do aço em concreto. Sendo a corrosão na presença de eletrólito, um processo eletroquímico, para que ocorra é preciso que exista um caminho eletrolítico. A resistividade do concreto afeta o fluxo iônico e a taxa na qual a corrosão pode ocorrer; concretos com valores de resistividade mais elevados podem reduzir o fluxo de corrente [28]. “Normas de procedimentos baseadas em valores limites de potenciais, permitem que a probabilidade de corrosão ativa seja estimada [29]”. “Porém, medidas de potencial em estruturas de concreto armado em uma variedade de ambientes, têm

indicado que estes limites dependem do mesmo. Áreas de corrosão ativas podem ser identificadas por técnicas de mapeamento de potenciais. A resistividade do concreto nessas áreas pode então ser medida para estimar a taxa máxima de corrosão e estabelecer a severidade da situação [28]”.

Para medir a resistividade de corpos-de-prova cilíndricos, Broomfield [28], utilizou o método de Wenner, onde os quatro pinos foram igualmente espaçados e colocados em contatos com a superfície do concreto e uma pequena corrente alternada (AC) (I) (tipicamente 250 μ A com uma frequência entre 25 e 150Hz) é passada entre os dois pinos externos através do concreto. A diferença de potencial resultante entre os dois pinos internos (P) é medida com um voltímetro digital. Assumindo que o concreto tem uma geometria semi-infinita, isto é, as dimensões dos elementos são grandes em comparação ao espaçamento entre os pinos, e que a profundidade é menor do que o espaçamento, a resistividade ρ pode ser dada por [28]:

$$\rho = 2\pi a \frac{P}{I} \quad (13)$$

onde a é o espaçamento entre os pinos.

Porém segundo Cordon [30], a resistividade não deve ser considerada isoladamente, mas sim, usada em conjunto com outras técnicas tais como, por exemplo, medida de potencial, inspeção visual e resistência de polarização linear. O potencial medido por um dispositivo de um único eletrodo não é o potencial na superfície do aço que conduz a célula de corrosão e sim a diferença de potencial entre a superfície e o aço. Taxa de corrosão não pode ser estimada pela multiplicação da resistividade pelo potencial de um único eletrodo. Para concretos com resistividade maior que 100K Ω .cm, é difícil distinguir entre aço ativo e passivo ou quando a resistividade

elevada do concreto efetivamente pára ou previne a corrosão. O cálculo da resistividade supõe que o concreto é homogêneo. As seguintes possíveis fontes de erro são discutidas em detalhe por Gowers e Millard [31]: geometria do concreto, não homogeneidade, superfície de contato pobre, camadas superficiais de diferentes resistividades do volume do concreto, mudanças no ambiente ao redor do aço.

O problema principal com a técnica de Wenner é que o aço pode proporcionar um caminho e dar uma leitura erroneamente elevada. Porém, pesquisas na Universidade de Liverpool têm mostrado que o erro é mínimo se as medidas são realizadas em ângulos corretos para uma única barra [28].

2.1.4 – Porosidade

Em pastas de cimento a porosidade é dependente da razão água/cimento. A rede porosa de materiais cimentícios consiste de quatro tipos de poros que são [32]:

- 1- poros gel, microporos com dimensões de 0,5 a 10 nm;
- 2- poros capilares, mesoporos com raios de 5 a 5000 nm;
- 3- macroporos devido à entrada de ar e
- 4- macroporos devido à compactação inadequada.

Como já citado anteriormente emdiversas oportunidades, o fator água/cimento é um dos definidores da porosidade do concreto [33]. Hormain [34], sugeriu que a porosidade de argamassas ou pastas submetidas à difusão de cloretos decresce devido a um ou mais dos seguintes fatores: aceleração da hidratação por íons Cl^- , cristalização de monocloroaluminato de cálcio, modificação da microestrutura de CSH ou formação de

microcristais de cloreto de cálcio durante o tratamento prévio de secagem das amostras submetidas a medida de porosidade.

De acordo com Neville [1], “conforme a disposição da matriz de concreto, os vazios podem ser classificados em três tipos: vazios do cimento endurecido, poros do agregado e vazios da interface entre cimento e agregado. Os vazios podem ainda ser distinguidos pelo modo de ocorrência ou pelo modo como são formados. Após a mistura do cimento com a água, obtendo-se então a pasta de cimento, os vazios de água entre partículas de cimento formam a estrutura porosa. O tamanho original de vazios intergranulares entre partículas de cimento é substituído por um material floculento poroso com a hidratação e parte do volume dos vazios formada pela água é deixada vaga para formar poros de tamanho capilar. No estudo de vazios do concreto, deve-se levar em consideração não só o teor total de vazios, mas também o tamanho, a forma e mais importante ainda, a possibilidade de passagem de gases e líquidos que se movem através da rede porosa por difusão. Como o tamanho dos vazios varia, o movimento de um fluido ou gás dentro de vazios de grandes tamanhos e comunicantes muda, ocorrendo uma obstrução na entrada e saída dos poros mais finos, causando assim uma ilusão de um sistema de poros impermeáveis a baixas pressões [1]”.

Pode-se ainda dividir os vazios conforme o tamanho em três grupos. No primeiro grupo estão os vazios ultramicroscópicos, com raio menor do que 50 Å. São vazios não uniformes com espaços de tamanho molecular. A água existente neste poro está sob a ação de forças de superfícies das moléculas da fase sólida. No segundo grupo temos os microporos de raios variando de 50 Å a 1000 Å. Nesses vazios, o volume de água afetado pelas forças da fase sólida é comparável ao total de água que preenche os

poros. A permeabilidade dos espaços vazios, sob várias influências físicas e químicas, depende da quantidade de água existente no poro. O terceiro grupo compreende os microporos, com raios maiores do que 1000 \AA ($0,1 \text{ \mu m}$), onde toda a água presente está livre, exceto aquela da camada adsorvida. Esses vazios são o principal caminho para o movimento da fase líquida e gasosa no concreto [1].

Além da forma e tamanho, deve-se distinguir os vazios pela forma da porosidade que pode ser descontínua, capilar e contínua. De um modo geral pode-se classificar a estrutura do cimento endurecido em dois tipos de vazio. No primeiro tipo estão os vazios isolados pela fase sólida, diferenciados em forma e tamanho. No segundo estão os vazios que são ligados entre si formando canais sinuosos [35].

2.1.5 Formas de Deterioração

Segundo Moskvín [36], a deterioração das estruturas de concreto geralmente tem início devido às falhas de projeto, execução, transporte e lançamento no local de obra. Uma das causas de deterioração das estruturas de concreto é a relação com o meio agressivo, como lençol freático, gases, solos contaminados, entre outros. A deterioração das estruturas de concreto armado ou não, é causada não somente pela presença de ácidos, mas também por sais solúveis e por certos álcalis [8]. A ação destrutiva é diferente para cada caso, e não depende somente da natureza química, ou seja, da composição da atividade corrosiva ou umidade ambiente, mas também no contato, velocidade, calor dos líquidos, densidade do solo, temperatura ambiente e presença de dióxido de carbono. A influência agressiva do ar ou água depende da composição química da atividade em questão e sua interação com o material. Outros mecanismos

que podem também influenciar na deterioração do concreto estão relacionados com os mecanismos de transportes. As propriedades do concreto tais, resistência, durabilidade, retração e permeabilidade são diretamente influenciadas e controladas pelo número, tipo, tamanho e distribuição dos poros presentes na pasta de cimento, os agregados constituintes e a interface da pasta de cimento/agregado [37]. Por exemplo, resistência e elasticidade do concreto são afetadas pelo volume total de poros ao passo que a permeabilidade é influenciada pela distribuição e continuidade do tamanho dos poros [38, 39]. Acredita-se que os vazios capilares com tamanho maior que 50nm, macroporos, são prejudiciais à resistência, ao passo que vazios menores que 50nm, microporos, estão relacionados à retração [2]. A presença de água nos macroporos comporta-se como água livre e disputa um papel importante na durabilidade do concreto [37].

Conhecer e entender o movimento de gases, líquidos e íons através do concreto é um fator importante para se evitar a interação de substâncias agressivas com os constituintes do concreto ou com a água existente nos poros. Esses movimentos ocorrem devido à diferença de pressão de ar ou água, diferença de umidade e diferença de concentração ou temperatura [40]. Dependendo da força motriz do processo e a natureza do material transportado, os diferentes processos de transporte de substâncias agressivas são distinguidos como difusão, absorção e permeação [37]. A difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada de uma parte de um sistema a outra devido ao gradiente de concentração. O processo de difusão é muito mais rápido em gases do que em líquidos, sendo o mais lento em sólidos [41]. Um fator a considerar em relação ao processo de difusão é o tipo de reação química envolvida que ocorre entre as substâncias que penetram e os compostos hidratados do concreto [42]. Já a absorção é o transporte de líquido em meio poroso devido à tensão capilar e está relacionada com a

estrutura porosa e com o teor de umidade do concreto [43, 44, 45]. A absorção de líquidos para o interior do concreto apresenta dois parâmetros básicos que são: a massa de água que é requerida para saturar o concreto (porosidade efetiva) e a velocidade de penetração ou ascensão capilar [37]. A permeabilidade é definida como a propriedade com a qual um fluido atravessa sob a ação de uma pressão diferencial um corpo poroso.

A precipitação causada pela presença de água vinda do exterior, geralmente contém poucos sais como: íons cloreto normalmente entre 1,5 a 4 mg/L e sulfatos, SO₄ de 1 a 16 mg/L. A quantidade de SO₄ pode ser bem maior em áreas urbanas devido à presença de gases de combustão, encontrando-se também CO₂ diluído, capaz de reduzir o pH das estruturas de concreto para quase 5,7 como resultado da formação de ácido carbônico. Em regiões litorâneas a névoa salina é agressiva às estruturas de concreto, pois contém elevado teor de íons cloreto. Já a água doce ou de rio, pode ser nociva dependendo da fonte de alimentação, como por exemplo, despejos industriais, água de chuva, lençol freático [4].

Entre os gases agressivos ao concreto está o ácido carbônico, em geral proveniente da combustão, que neutraliza o hidróxido de cálcio reduzindo a proteção contra corrosão das armaduras de aço. O gás sulfídrico na presença de umidade também é prejudicial ao concreto, pois pode originar-se de sulfetos, como Na₂S, conforme a reação[4]:



O ácido sulfídrico ataca o ferro resultando em sulfeto de ferro (FeS), e hidrogênio atômico, que passa a hidrogênio molecular H₂, como segue:



A presença de gás sulfídrico e a umidade podem causar fragilização por hidrogênio de armaduras protendidas, causando fraturas sem demonstrar sinal de corrosão [4].

A causa mais comum da deterioração do concreto armado é a corrosão da estrutura metálica. O transporte de gases agressivos e ou líquidos através do concreto até o aço depende do teor de permeação do concreto. Quando a permeabilidade do concreto reduz, sua resistência à degradação físico-química, aumenta. A permeação controla o ingresso de umidade, espécies iônicas e gasosas para o interior do concreto. Degradação química como, por exemplo, carbonatação, ataque por sulfato e reação álcali-agregado podem ser amenizadas reduzindo-se a permeabilidade do concreto [46].

A reação química entre o dióxido de carbono (CO₂), presente no ar ou na água, ao combinar-se com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), que é originado na hidratação do cimento, resulta em carbonato de cálcio (CaCO₃), insolúvel [46]:



Quando essa reação ocorre, o pH do concreto tende a reduzir e destruir a camada passiva protetora do aço. A velocidade e profundidade da camada protetora dependem do teor de umidade do concreto e da umidade relativa do meio ambiente.

Sendo inúmeras as formas de deterioração das estruturas de concreto, Moskvin, classificou as formas de deterioração em três principais grupos [47]: Forma de deterioração I, II e III, sendo apresentadas a seguir.

Além destas três formas de deterioração, deve-se mencionar ainda as reações álcalis/agregados, a ação de agentes de adsorção ativos que afetam a resistência do concreto e o ataque por microorganismos, entre outros. Em geral a situação pode ser agravada quando ocorre juntamente com a corrosão das barras de aço do concreto armado.

2.1.5.1 – Forma de Deterioração I

Caracterizada pela lixiviação do óxido de cálcio do concreto. Isto ocorre porque os produtos de hidratação do cimento Portland são facilmente solúveis quando em contato com água. Esta lixiviação resulta em um resíduo branco na superfície do concreto.

Em relação a todos os produtos de hidratação do cimento Portland, o hidróxido de cálcio é o composto mais solúvel. O teor hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) em um concreto com um mês de vida é de cerca de 9 a 11% e após três meses pode chegar a 15% em relação a massa de cimento [47].

Segundo Regourd [48] a lixiviação é dividida em três períodos:

- Período I → dissolução de hidróxido de cálcio e decomposição de partículas minúsculas de clíncker – aproximadamente 30 min após o contato inicial do cimento com a água;
- Período II → coagulação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Si}(\text{OH})_4$ da agitação intensiva e adsorção parcial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- Período III → suspensão da lixiviação do óxido de cálcio, formação de película de grãos de cimento com sílica gel.

Em testes com imersão permanente, uma clara distinção deve ser feita entre lixiviação que ocorre em águas tranquilas, onde a deterioração ocorre devido à difusão de íons Ca^{2+} , e lixiviação sob pressão hidráulica, onde o fator determinante da deterioração é o fluxo de percolação [47].

Em circunstâncias particulares a formação carbonato cálcio (CaCO_3) (eflorescência – cor branca) está associada com o transporte de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio do interior do concreto até a superfície e pode ter um resultado positivo. Isto ocorre quando sais de cálcio se depositam no interior do concreto e não na superfície [47].

2.1.5.2 – Forma de Deterioração II

Compreende as reações de troca entre ácidos e sais do ambiente de um lado, e os produtos da hidratação do cimento do outro. É a reação mais intensa, a mais rápida e a mais completa forma de destruição do concreto. Neste caso a degradação ocorre na camada superficial do concreto, quando em contato com um ambiente agressivo. Essas

camadas podem ser totalmente destruídas, enquanto que outras camadas continuam quase intactas.

O principal agente externo causador desta forma de deterioração é o ácido carbônico, presente em quase todas as formas na natureza. O CO_2 pode ser proveniente do processo microbiológico de decomposição dos vegetais, podendo se dissociar em dois estágios, conforme as reações abaixo [47]:



O número aumentado de íons H^+ perturba o equilíbrio e enquanto está sendo recuperado, HCO_3^- se recombina a H_2CO_3 , e CO_3^{2-} para HCO_3^- . O número reduzido de íons H^+ , ao contrário, promove a formação de HCO_3^- e CO_3^{2-} de H_2CO_3 .

A proporção de ácido carbônico geralmente depende da concentração de íons hidrogênio. A Tabela 3 apresenta o teor de H_2CO_3 , HCO_3^- , e CO_3^{2-} em relação aos valores de pH segundo Moskvín [47]:

Tabela 3 – Teor de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} por pH

	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
H_2CO_3	99,7	97	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02-	
HCO_3^-	0,3	3	23,3	74,98	96,7	95,84	71,43	20
CO_3^{2-}	-	-	-	0,03	0,08	3,84	28,55	80

Fonte: V. MosKovin⁴⁷

O H_2CO_3 não dissociado é quase ausente em $pH > 9$, enquanto em $pH < 6$ é quase 100%. Em $pH < 4$ o HCO_3^- é pouco encontrado. Já o CO_3^{2-} absolutamente não existe em $pH < 6$, e em meio levemente alcalino com pH entre 7 e 8 é encontrado em quantidades desprezíveis.

Um certo tempo após a água contendo agentes agressivos entrar em contato com o concreto, ocorre um equilíbrio, visto que uma parte do ácido carbônico forma bicarbonato e a outra parte permanece como ácido carbônico em equilíbrio. Este processo está representado graficamente na Figura 1. No início, a reação ocorre rapidamente, ou seja, a taxa da reação é proporcional à quantidade elevada ao quadrado de ácido carbônico agressivo, tornando-se menos ativo gradativamente em fases posteriores [47].

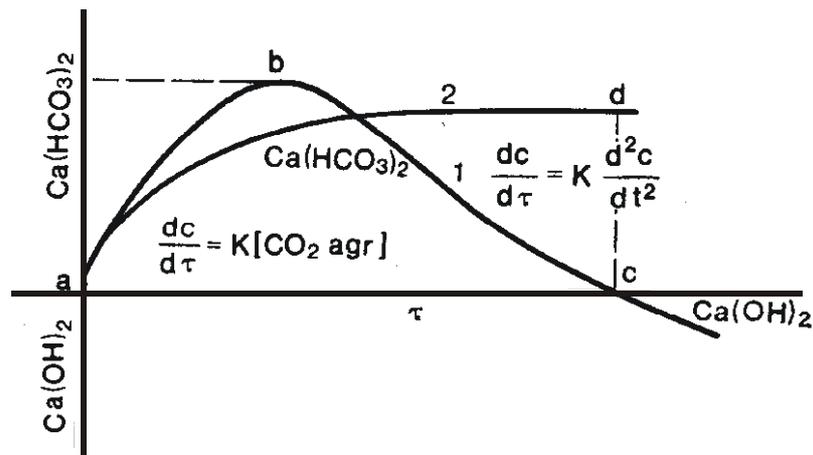


Figura 1 – Variação de concentração de CaO (C_{CaO}) e estabelecimento de equilíbrio no tempo (t) entre $CaCO_3$ ou cimento endurecido e ligação de H_2CO_3 . 1- carbonato de cálcio; 2- cimento endurecido de carbonato de cálcio [47].

A curva sobe sem uma subsequente queda na concentração que é característica de outro caso onde a fase sólida é representada pelo cimento endurecido (curva 2, Fig. 1). Os íons presentes não participam diretamente da reação, mas aumentam continuamente a resistência iônica da solução, mudam o equilíbrio no sistema e promovem a dissolução de uma quantidade ainda maior de carbonato.

A camada de carbonato de cálcio formada na superfície do concreto geralmente é muito fina e está sujeita à destruição por soluções agressivas. Esta camada tem poros e capilares fechados com água que por meio dela conduz o hidróxido de cálcio à superfície.

Quando o dióxido de carbono difunde para dentro do concreto na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio para formar o carbonato de cálcio. Como

resultado o pH do concreto reduz para menos que 10. Se a carbonatação avança até a superfície do aço, a camada passiva é dissolvida, iniciando-se então o processo de corrosão. O dióxido de carbono também reage com os aluminatos e hidratos silicatos de cálcio, gel de C-S-H. Os produtos da carbonatação alteram a estrutura porosa e a permeabilidade do concreto. Com o avanço da carbonatação, íons cloreto combinados ou adsorvidos são liberados, aumentando o número de íons cloreto livres. Esta interação entre carbonatação e contaminação por cloreto é a provável causa da maior parte dos problemas de corrosão [49].

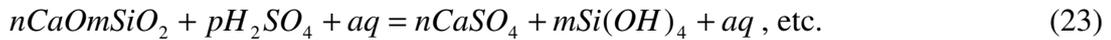
Os íons OH^- presentes na solução mudam o equilíbrio fazendo com que uma certa quantidade de bicarbonato precipite da solução na forma de carbonato de cálcio. A densidade de uma camada carbonatada é determinada primeiro pelo aumento de volume na fase sólida da reação



e segundo pela formação de CaCO_3 que difunde-se de camadas internas até a superfície como resultado da carbonatação de hidróxido de cálcio. O volume de carbonato de cálcio formado a partir da carbonatação do hidróxido é 12% mais elevado do que o hidróxido de cálcio inicial. Esta camada carbonatada impede o desenvolvimento das reações de troca.

Estruturas de concreto geralmente sofrem ataque por outros ácidos inorgânicos além do ácido carbônico tais como clorídrico, sulfúrico e nítrico; e por ácidos orgânicos, ácidos acéticos e láticos. A partir do ataque por esses ácidos, o concreto se deteriora

completamente. Os produtos de decomposição em parte são dissolvidos e em parte permanecem na região da reação, que segue da seguinte forma [47]:



A taxa de deterioração varia com a solubilidade dos produtos de reação. Os ácidos reagem com o hidróxido de cálcio, com hidrosilicatos e hidroaluminatos de cálcio para formar em sais de cálcio. Então, sua solubilidade e a estrutura da camada dos produtos de reação determinam a taxa de deterioração do concreto. Quanto maior for a solubilidade dos produtos de reação, mais rapidamente será a destruição. Se os produtos da reação são relativamente insolúveis, estes permanecerão na região onde foram formados, impedindo a passagem dos agentes agressivos até partes mais internas do concreto ainda não afetadas. Neste caso, o fator limitante da taxa de deterioração é a taxa de difusão dos íons através da camada dos produtos de reação.

2.1.5.3 – Forma de Deterioração III

A principal característica da forma de deterioração III é a acumulação de sais em vazios e capilares do concreto e sua cristalização está associada com a expansão volumétrica da fase sólida. Estes sais são formados devido a reações químicas entre o meio corrosivo e produtos de hidratação do cimento, ou foram conduzidos do exterior até o interior do concreto. Geralmente, esta forma quando ocorre em concretos pela ação de águas agressivas, sempre apresentam as três formas de deterioração.

Em certas circunstâncias da interação ambiente/concreto, a forma de deterioração III pode ser agravada por outras formas ocorrendo ao mesmo tempo. Transferência de massa, por exemplo, por ação capilar, pode tornar a deterioração mais intensa.

Quando o concreto é atacado por soluções salinas, os processos deteriorativos podem ser classificados conforme a temperatura e condições das reações químicas. A forma de deterioração III é similar às formas I e II e é também determinada pela transferência de massa. Para condições constantes de temperatura e imersão total em solução agressiva, a taxa de destruição é governada pela difusão da substância agressiva dentro do concreto. Já o grau de aceleração é determinado pela razão água/permeabilidade do concreto. Dentre os agentes agressivos que atuam na forma de deterioração III, o mais comum é o ataque por sulfatos [47].

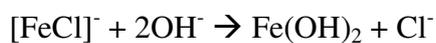
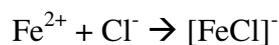
2.2 – Corrosão Em Estruturas Metálicas Em Concreto Armado

2.2.1– Fenomenologia Básica da Corrosão em Concreto

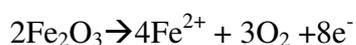
Em elevada alcalinidade, pH em torno de 12, o aço é passivado na presença de oxigênio devido à formação de um filme fino formado entre outros, por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Fe_3O_4 [35, 50]. Segundo Hime e Erlin [51] a camada passivante na superfície do aço pode ter uma outra composição. De acordo com Page [52], a camada rica em óxido de cálcio, que é observada na interface aço/concreto, promove proteção ao aço. Isto foi confirmado por Leek e Pool [53] que relataram que a camada interfacial consiste de uma zona de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) com espessura variável (5 a 15 μm) rompida por inclusões de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Esta é uma camada que

protege a superfície do aço do ataque direto de íons agressivos e age como um tampão alcalino à redução de pH resultante da hidrólise de produtos de corrosão [54]. De acordo com Sagoe e Glasser [55], o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o gel de C-S-H formam um par de tamponagem e um pH elevado é desta forma rapidamente mantido. A proteção física ao aço é promovida pela estrutura densa do concreto que retarda a difusão de espécies agressivas, tais como cloretos, dióxido de carbono, oxigênio e umidade até a interface aço/concreto.

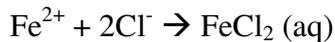
A despassivação do aço ocorre devido à redução do pH da solução intersticial, provocada pela carbonatação ou pelo ingresso de íons cloretos até a interface aço/concreto. Vários mecanismos pelos quais os cloretos quebram o filme passivo têm sido propostos. Por exemplo, a dissolução química do filme [56] devido a elevadas concentrações de cloretos na interface óxido de ferro/solução intersticial que conduz à acidificação local e provoca pite [57]. Segundo Salta, M.M. e Pereira[58], E.V., sugerem que a destruição do filme de passivação por íons cloreto envolve a formação de um complexo intermediário de ferro e íons cloreto, que em um meio alcalino como o concreto, torna-se $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mais poroso, liberando Cl^- , que pode iniciar o ataque, agindo como uma catalise de reações de corrosão, conforme as reações a seguir:



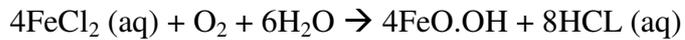
Sugere-se também que o mecanismo de iniciação de corrosão por íons cloreto pode ocorrer com a dissolução anódica de óxido de ferro na presença de íons cloretos de acordo com:



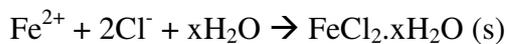
Com formação de cloreto de ferro solúvel na interface aço/concreto conforme:



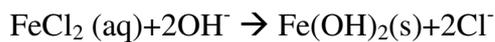
Devido ao acesso de oxigênio até o aço, a oxidação de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} e a acidificação do meio na zona de pite deve ocorrer conforme:



Quando o acesso de oxigênio é limitado, dois tipos de situações podem ser identificados: 1) o cloreto de ferro hidratado estável resulta da dissolução de óxido de ferro; 2) quando o cloreto de ferro resultante é solúvel:



e



A dissolução do aço é mais significativa na presença de oxigênio, desde que o ataque por íons cloreto seja acompanhado pela acidificação local. Em áreas onde ocorrem pites, para valores baixos de pH, os produtos de corrosão são também solúveis e ocasionalmente a dissolução de produtos de hidratação do cimento também podem ocorrer. Isto pode conduzir ao desenvolvimento da corrosão sem ocorrência de fissuras do concreto, particularmente em poros maiores e com acesso mais fácil de O_2 [58].

Leek e Pool [53], baseado nos estudos de Microscopia Eletrônica, estudaram a quebra do filme passivo no aço em prismas de concreto e mostraram que íons cloretos iniciam corrosão do aço pela quebra da ligação entre filme e metal. Porém, a presença de íons cloretos e sulfatos podem influenciar a cinética de corrosão particularmente no estágio de propagação. Statfull [59] investigou o efeito individual de sulfato de sódio e cloreto de sódio para avaliar a influência desses ânions na corrosão. Em tal estudo, a

corrosão foi observada na amostra colocada em solução de cloreto de sódio e não foi observado nas amostras colocadas na solução de sulfato de sódio durante 214 dias. Conforme Gouda e Halaka [60], somente em amostras com sulfato não foi observada corrosão intensa. Treadaway [61], investigou o efeito concomitante de íons cloretos e sulfatos e relatou uma perda de peso muito maior em amostras contaminadas por ambos os sais cloreto de sódio e sulfato de sódio, do que em amostras contaminadas somente com cloreto de sódio. Macmillan e Treadway [62] também obtiveram uma taxa de corrosão muito mais elevada em amostras contaminadas com 0,4% Cloreto + 1,5% SO_4^{2-} do que nas amostras contaminadas somente com 0,4% de cloreto, e taxa similar a amostras contaminadas com 1% de cloreto [62]. Al-Amoudi e Maslehuddin [63], investigaram corrosão do aço em amostras de pastas de cimento imersas em solução de cloreto, sulfato e cloreto + sulfato. Os resultados de tal estudo mostraram que os íons sulfatos são rapidamente capazes de induzir corrosão, isto foi significativo nas amostras imersas na solução de cloreto de sódio + sulfato de sódio. Foi observado que a corrosão aumenta 2 vezes quando a concentração de sulfato na solução de 15,7% de cloreto foi aumentada de 0,55 a 2,10%. Em um outro estudo, conduzido na King Fahad University of Petroleum and Mineral [64], foi observado que a corrosão do aço pode ser acelerada devido à presença concomitante de íons cloretos e sulfatos comparado a amostras contaminadas com somente íons cloretos. Os autores atribuíram este aumento as duas seguintes causas:

- 1) presença concomitante de íons cloretos e sulfato aumentam a concentração de íons cloretos livres na solução intersticial comparada a amostras contaminadas com somente íons cloreto. Este aumento na concentração de cloreto é atribuído a reação simultânea de C_3A com ambos cloreto e sulfato [65]. Esta concentração elevada de íons cloreto além de prejudicial para a despassivação também reduz a resistividade do concreto.

2) resistividade elétrica do concreto contaminado com cloreto de sódio pode ser inferior a amostras contaminadas com somente cloreto de sódio.

No processo corrosivo de uma estrutura metálica, deve-se levar em consideração o meio em que se encontra a estrutura, sua perda de massa, o produto de corrosão formado e, caso exista fratura, identificar suas características. O processo corrosivo pode, está caracterizado pela formação de uma pilha eletroquímica, como mostra a Figura 2 [5].

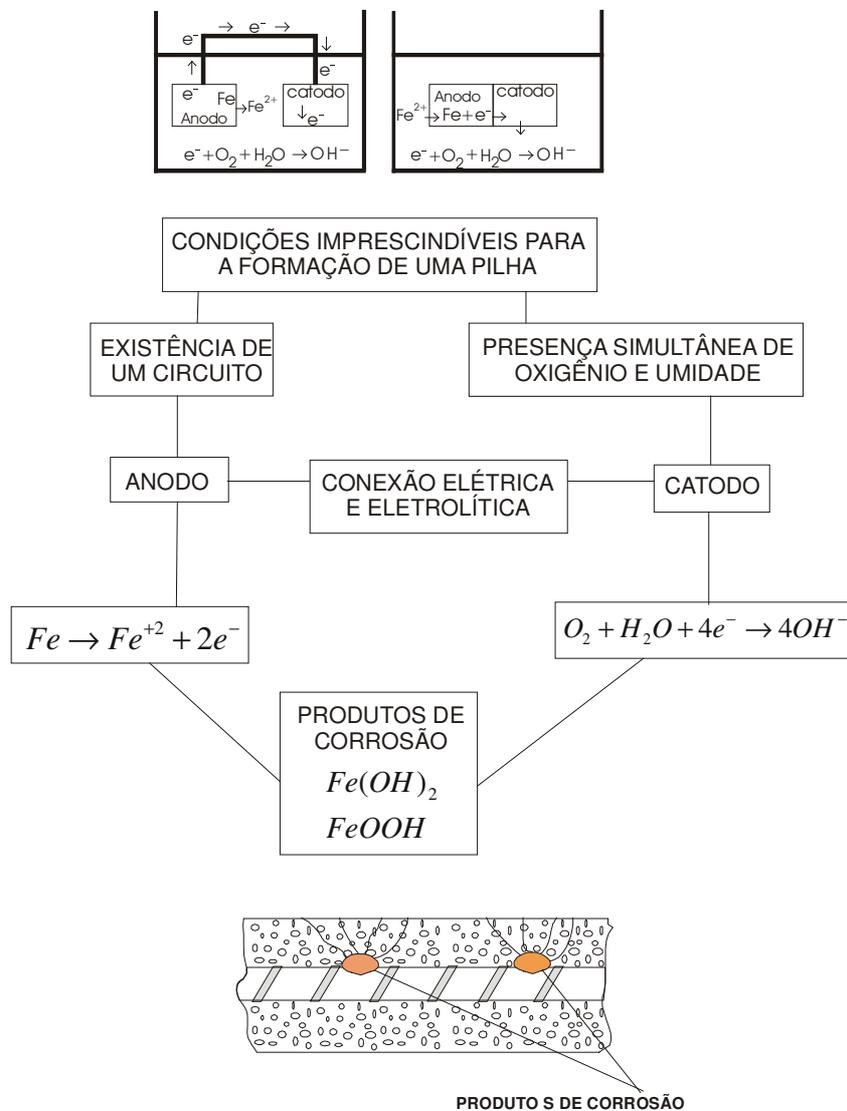


Figura 2 – Formação da Pilha de corrosão [5].

Esta pilha formada entre as regiões anódicas e regiões catódicas funcionam como um circuito fechado. Uma vez interrompido este circuito em qualquer ponto, a pilha para de funcionar e a corrosão tende a cessar.

Para que a corrosão eletroquímica ocorra é necessário [36]:

- i) diferença de potencial entre porções separadas da superfície do metal.
- ii) meio eletrolítico entre essas regiões;
- iii) quantidade suficiente de despolarizador, em particular oxigênio, necessário para assimilar o excesso de elétrons nas regiões catódicas na superfície do metal, conforme reação:



A condição (i) só é satisfeita porque a estrutura do aço e a camada de contato do concreto são heterogêneas. Segundo Evans, as principais razões para a não homogeneidade eletroquímica da superfície do metal são [66]:

- não homogeneidade da fase metálica (macro-, micro- e não homogeneidade submicroscópica da superfície, heterogeneidade do filme protetor, forças não uniformes e resistências internas);
- não homogeneidade da fase líquida do ambiente (diferentes concentrações do metal e íons hidrogênio, sais neutros, oxigênio e outros oxidantes);
- não homogeneidade das condições físicas (diferença de temperatura, campo elétrico externo não uniforme).

A característica alcalina da fase líquida do concreto, normalmente saturada com hidróxido de cálcio, promove a passividade do aço, tornando-o incapaz de dissolver.

Segundo Evans [66], passividade é o estado onde o processo corrosivo do aço encontra-se estável. Em geral um aço com potencial de quase $-0,4$ V em estado ativo, pode, no estado passivo, ter seu potencial elevado até quase $+1$ V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio.

O filme passivador formado sobre a superfície do aço consiste em $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 , podendo ter uma espessura de 20 \AA a 100 \AA de espessura. Os motivos que podem levar a destruição da camada passivadora do aço são [66]:

- presença de cloretos adicionados durante a fabricação do concreto ou por contato com ambientes externos que contenham íons cloretos ou outros íons despassivantes;
- redução da alcalinidade do concreto por reações com substâncias ácidas do meio.

Segundo Cascudo [67] a corrosão também pode ocorrer sem a existência de uma pilha, como no caso de corrosão por pite, conforme a Figura 3, onde os íons Cl^- competem com os íons hidroxilas (OH^-) para produção de íons ferrosos pela corrosão, formando um complexo de cloreto de ferro solúvel. Este complexo pode difundir-se a partir das áreas anódicas destruindo o filme protetor. Quando o filme passivo é rompido, precipita hidróxido de ferro e o íon cloreto fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Estes complexos migram dentro do concreto e reagem com o

oxigênio formando óxidos mais altos que induzem a um aumento de volume, causando tensões internas e provocando fissuras na cobertura de concreto. A Figura 3 mostra esquematicamente este processo.

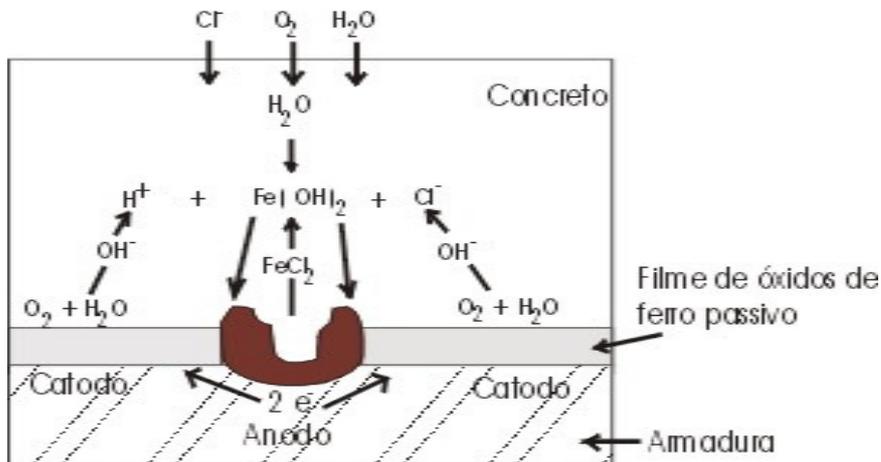


Figura 3: Croqui esquemático de corrosão por pite na qual os íons cloreto despassivam a armadura, formam o complexo transitório e depois são reciclados para novas reações [67].

O eletrólito (neste caso o concreto que envolve as barras de aço), influencia diretamente o filme passivante do aço. Por exemplo, como em geral o concreto é um meio poroso e permeável, agentes externos como, por exemplo, íons cloreto, sulfatos ou nitratos penetram no concreto e atacam o ferro para formar produtos facilmente solúveis. Sais de amônio são altamente corrosivos porque os íons NH_4^+ formam íons complexos com o Fe^{2+} . Sais de ácidos carbônico e fosfórico formam filmes insolúveis de sais de ferro nas regiões catódicas [67].

A presença de íons cloreto durante a hidratação do concreto é capaz de combinar com todas as fases do clínquer do cimento. A rápida hidrólise dos componentes

aluminatos do clínquer combina com os íons cloreto resultando em sais de Friedel ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Outros sais como hidróxido de potássio e nitrito de sódio em um meio alcalino, promovem passivação do aço, porém, se adicionados em elevadas quantidades, podem aumentar a higroscopicidade e a condutividade elétrica do concreto. Sempre que esses sais estão presentes no concreto e a passividade é perturbada, por exemplo, pela carbonatação, a corrosão do aço aumenta consideravelmente.

Os íons cloretos quando entram em contato com o aço na fase líquida são capazes de quebrar o filme passivo geralmente nas regiões onde sua concentração é quase crítica. Como resultado, formam-se células galvânicas tendo uma pequena área anódica na região ativa e uma grande área catódica, representada pela superfície passiva do aço. Assim, a corrosão pode se propagar posteriormente em forma de pite. Este tipo de corrosão depende do teor de cloreto, sendo que, em concentração constante a corrosão só propaga com aumento de temperatura [67].

2.2.2 - Fissuras

As fissuras presentes no concreto, como mostra a Figura 3, também devem ser levadas em consideração, pois facilitam o acesso de agentes agressivos externos até a superfície do aço, como por exemplo, gases ácidos que penetram mais facilmente em um concreto fissurado, possibilitando assim a propagação da corrosão.

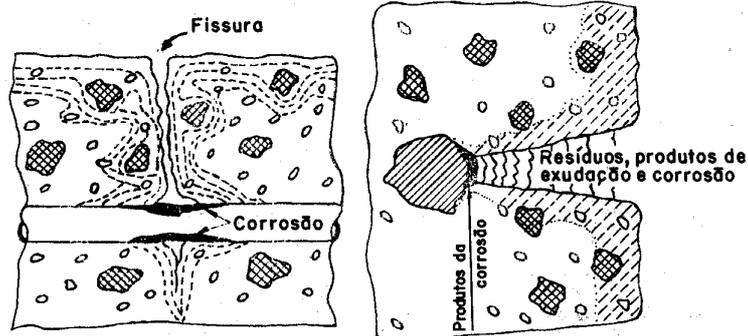


Figura 3 – Corrosão em fissuras transversais e longitudinais [68].

As fissuras ocorrem em toda a estrutura de concreto devido às diferenças entre variações volumétricas na base do cimento e no agregado serem muito maiores do que a força de ruptura da pasta de cimento. Por este motivo ocorrem microfissuras na interface pasta-agregado. O mais importante no caso das fissuras, do ponto de vista da corrosão, é saber se a fissura expõe ou não o aço, de modo a facilitar o ingresso de agentes agressivos, provocando um aumento na velocidade de corrosão [68].

Nas regiões fissuradas, o processo corrosivo pode ser lento ou até ser interrompido, porque estas fissuras podem ser fechadas devido à presença de grãos anidros do cimento, que na presença de umidade podem se hidratar fechando a fissura, ou pela ausência de substâncias necessárias para as reações de oxidação e outros fatores tais como [68]:

- O controle catódico causado pelo fluxo de oxigênio para a reação catódica. Esta limitação é aplicada a estruturas que estão completamente saturadas com água.

- A falta de eletrólito que eleva a resistividade e conseqüentemente limita áreas catódicas e o efeito galvânico. Isto é aplicado em estruturas com umidade relativa nos poros < 90%, como mostra a Figura 4.

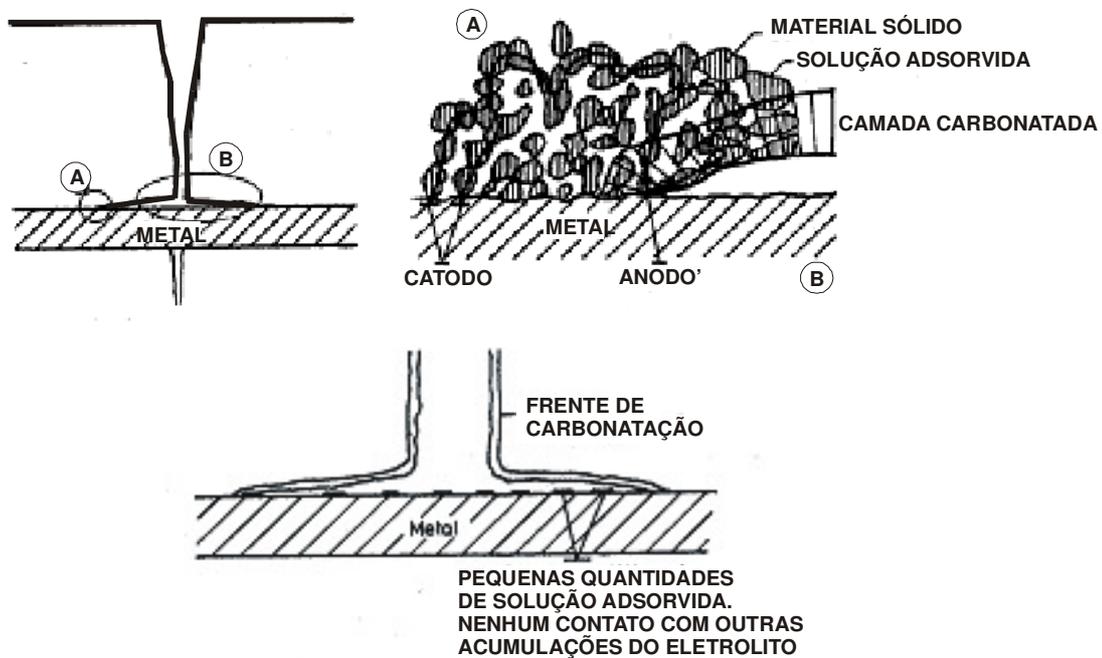


Figura 4 – Existência do eletrólito, a corrente de corrosão é limitada pela resistividade do concreto, e somente a água adsorvida em pequenas áreas catódicas é que funcionam como eletrólito [68].

- repassivação como resultado dos produtos de corrosão selarem as fissuras e vazios, em seguida neutralizando substâncias que penetram e elevam o pH para valores que prejudicam o aço. Esta situação é aplicada aos casos iniciados por carbonatação, como pode ser visto pela Figura 5.

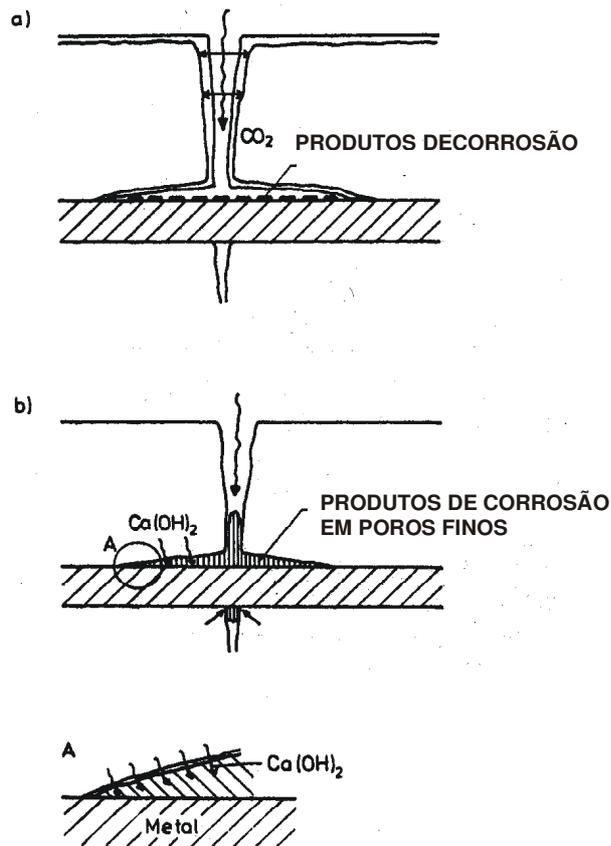


Figura 5 – Penetração de CO₂ na fissura aumentando a camada de carbonatação [68].

Em geral o processo corrosivo pode ser acompanhado pelas fissuras no concreto armado. Muitos estudos têm sido realizados para determinar densidades de corrente e potenciais do reforço no concreto e os mecanismos dos processos das áreas anódicas e catódicas. Em ambientes alcalinos, potenciais acima deste, têm oxidação de íons hidroxilas, segundo a reação [47]:



Do ponto de vista da corrosão das barras de aço, o tempo de vida útil de uma estrutura de concreto armado ou não, divide-se em estágio de iniciação e estágio de propagação. A duração do período de iniciação é determinada pela rapidez de como a

camada de concreto altera suas propriedades devido à presença de substâncias, neutralizadoras ou ativadoras, que penetram até o aço e devido à concentração dessas substâncias. Outro fator a ser levado em consideração, que está relacionado com a penetração de substâncias nocivas, é o processo de difusão, para o qual devem ser levados em consideração os seguintes parâmetros [68]:

- diferença de concentração e concentração do ambiente menos a concentração inicial que ocorre no material da substância que está difundindo;
- distância do transporte: espessura da cobertura de concreto;
- a permeabilidade do concreto em relação à substância;
- a capacidade do concreto de reagir com estas substâncias;
- valor de entrada, se aplicável, que é requerido para iniciação do processo corrosivo.

O processo corrosivo tem início no estágio de propagação e os fatores que determinam a taxa de corrosão decidem a duração deste estágio, tais como [68]:

- teor de umidade do concreto expresso pela umidade relativa nos poros;
- temperaturas ao redor das áreas de corrosão;
- composição química da solução no poro ao redor do aço;
- porosidade do concreto;
- espessura da camada de concreto.

A Figura 6 mostra o modelo de corrosão esquemático desenvolvido por Tutti [68].

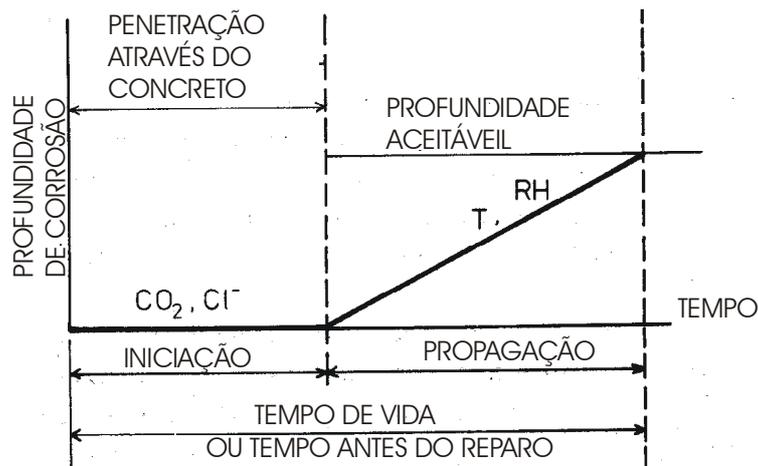


Figura 6 – Croqui esquemático da corrosão do aço em concreto [68]

A Figura 7 mostra que durante o período de iniciação, onde ocorre o ingresso dos agentes agressivos tais como íons Cl^- e CO_2 , a velocidade de corrosão é constante, porém, no período de propagação, onde possivelmente já tenha ocorrido alguma reação de oxiredução, a velocidade de corrosão aumenta em presença de umidade relativa e temperatura.

Segundo o modelo idealizado por Tutti [68] (Figura 6), podemos dizer que o período de iniciação é o tempo que um determinado agente agressivo leva para atravessar a camada de concreto e atingir o aço, provocando assim a quebra do filme passivo, e o período de propagação é a acumulação progressiva da deterioração, até alcançar um nível inaceitável pelo aço.

2.2.3 – Carbonatação

Muitos dos danos que iniciam o processo de corrosão em armaduras de aço contidas em concreto são iniciados com a neutralização da alcalinidade do concreto devido a carbonatação ou pela elevada concentração de íons cloreto [68]

A velocidade de ingresso dos íons agressivos e a profundidade de carbonatação estão relacionadas à quantidade de CO₂ do ambiente, à quantidade capaz de se absorvida pelo concreto e a permeabilidade do concreto ao CO₂ [68].

O concreto contém substâncias que tornam a solução nos poros básica tais como: CaO, Na₂O e K₂O. O hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, tem uma solubilidade limitada que depende da concentração de OH⁻ na solução. Os íons Na⁺ e K⁺ são consideravelmente mais solúveis e quase totalmente dissolvidos. Como resultado dos álcalis, quantidades muito pequenas de Ca(OH)₂ são dissolvidas na solução existente nos poros do concreto. O óxido de cálcio, CaO, é considerado a substância dominante no cimento [68].

A neutralização do concreto segue inicialmente a reação abaixo tomando espaço e várias reações intermediárias ocorrem, vide reação 23, sendo o produto final sempre CaCO₃ [68]:



Quando o CO₂ entra no concreto, NaOH e KOH aumentam a solubilidade para o Ca(OH)₂.

A Figura 7 apresenta um modelo esquemático para o processo de carbonatação [68].

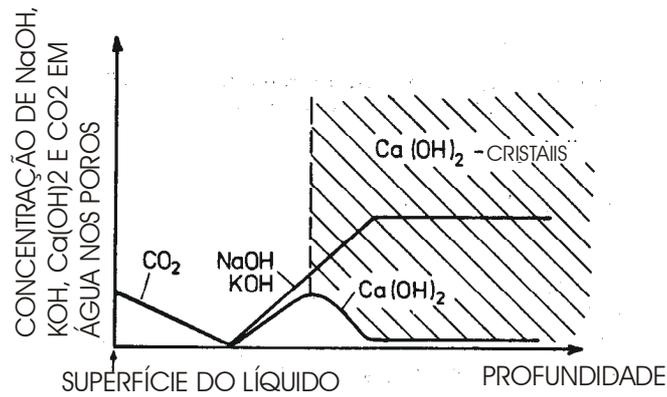


Figura 7 – Croqui esquemático do perfil das concentrações para carbonatação do concreto [68].

Outro fator que contribui para a carbonatação é a facilidade com que os agentes agressivos penetram nos capilares do concreto. Seus canais capilares são interligados, possibilitando desta forma que várias substâncias sejam transportadas através deles. A difusão de CO_2 e outros gases tais como O_2 , transportados através dos capilares, tomam espaço parcialmente através de uma fase gasosa e parcialmente através de uma fase líquida. Dependendo da concentração de CO_2 ou O_2 na fase gasosa há outra concentração, consideravelmente menor, do mesmo gás na fase líquida. Ambas as fases são penetradas. Isto resulta em um estado onde a resistência é completamente dependente da fase líquida [68].

Conforme a Figura 8, o concreto tem um sistema de capilares heterogêneo com poros grandes e pequenos interligados um ao outro por canais. Quando o concreto carbonata, o fluxo de CO_2 rapidamente penetra através de poros preenchidos com ar, mas é retardado pelos poros menores preenchidos com água.

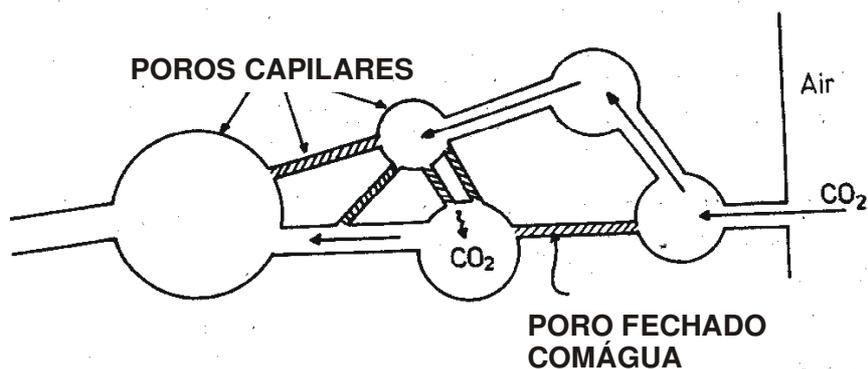


Figura 8 – Croqui esquemático de difusão de CO_2 em concreto [68].

Quando o carbonato de cálcio, insolúvel, deposita-se nos poros do concreto, a carbonatação é benéfica, pois os poros são vedados impedindo o acesso de agentes agressivos externos para o interior do concreto.

2.2.4 – Corrosão Induzida por Cloretos

A corrosão das armaduras de aço torna-se mais complicada quando existe uma elevada concentração de cloretos. Estes íons podem ingressar na estrutura através da água de dosagem, dos agregados, do ambiente externo ou pela adição de CaCl_2 com o objetivo de acelerar o processo de cura. Conforme a concentração de íons cloreto se eleva, a corrosão generalizada ou localizada também aumenta, tornando-se visível ou apresentando pites. O resultado deste tipo de corrosão é a formação de uma camada de óxido escura na superfície do aço. O processo corrosivo inicia quando uma certa quantidade de íons cloreto chega ao redor do aço, denominado valor limite que depende da concentração de OH^- . Quando a concentração é muito grande o valor limite pode ser [68]:

$$\frac{c_{Cl^-}}{c_{OH^-}} = 0.61 \quad (\text{concentração em equivalente/l}) \quad (27)$$

A afinidade dos íons ou substâncias com a superfície do aço e sua promoção de corrosão ou efeito de liberação de metal determina a concentração em que ocorre corrosão em um dado potencial no metal. O potencial pode ser alterado em presença de umidade, mudando também o valor limite dado pela equação anterior. O cloreto pode estar presente no concreto em três diferentes formas: quimicamente ligado, fisicamente adsorvido nas paredes dos poros e livre ou de acordo com a Figura 9.

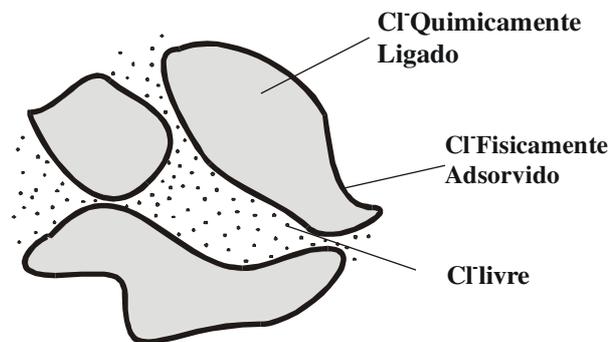


Figura 9 – Ocorrência de íons Cl^- em diferentes formas no concreto [68].

O equilíbrio dos íons cloreto prevalece nas três fases apresentadas na Figura 10. Se a concentração for alterada em uma das fases, as outras duas também serão alteradas. Porém, a corrosão do aço ocorre somente em presença dos íons que se encontram livres na solução. Por outro lado, a concentração de OH^- , que neutraliza o processo corrosivo também aumenta. Quando isso ocorre, os íons cloreto são ligados a um volume maior do que os íons OH^- .

A concentração de hidróxido (OH^-) na solução do poro em concretos feitos de cimento Portland é elevada. Esta concentração é determinada pelo teor de Na^+ e K^+ e pelo teor de líquido no concreto.

O ingresso de íons cloreto em estruturas de concreto armado pode ocorrer de diversas formas. Concretos secos, por exemplo, quando expostos a líquidos, podem absorver os íons cloreto por força capilar. Este tipo de ingresso pode ter sua velocidade de ingresso reduzida devido à presença de compostos que cristalizam dentro dos poros ou mesmo devido à presença de poros fechados durante sua formação. A Tabela 5 dá estas relações para cimento Portland e cimento com escória [68].

Em relação ao limite de cloreto, parte dos íons presentes no momento do preparo do concreto combina com as fases alumino-ferríticas, formando cloroaluminatos que são incorporados às fases sólidas do cimento hidratado. Somente os íons livres, que ficam dissolvidos na fase líquida são considerados perigosos [68].

Além do mecanismo de difusão, os cloretos e outros íons penetram muito mais rapidamente por capilaridade do que por difusão. Segundo o modelo de iniciação de Tutti [68], o período de iniciação por cloretos depende de:

- concentração de cloretos no meio externo;
- natureza do cátion que acompanha o cloreto;
- qualidade do concreto: tipo de cimento, proporção de aluminato tricálcico, fator água/cimento;
- temperatura;
- abertura e quantidade de fissuras.

A profundidade que os íons cloretos podem alcançar através do processo de difusão segue a lei:

$$x = K \cdot \sqrt{t} \quad (30)$$

onde x é a profundidade que os íons cloretos podem alcançar em um dado tempo t e K depende dos fatores acima mencionados.

2.2.5 – Propagação da Corrosão

Geralmente o aço utilizado em estruturas de concreto armado está protegido por ações físicas e químicas. O efeito físico limita a mobilidade de várias substâncias ao redor do metal e previne a penetração de várias substâncias através do concreto. A corrosão do aço em estruturas de concreto tem uma taxa de corrosão de 20-200/ $\mu\text{m}/\text{ano}$ [68].

Em uma fissura, por exemplo, pode-se ter a velocidade de corrosão acelerada devido à presença de umidade, caso não existam grãos de cimento anidro. Outros fatores que influenciam a velocidade de corrosão são [68]:

- composição química do líquido que circunda o aço,
- - condutividade do eletrólito, que determina o contato entre as áreas anódicas e catódicas;
- fornecimento de O_2 ;
- temperatura, que pode afetar a solubilidade de várias substâncias tais como O_2 e a mobilidade das substâncias que participam no processo de corrosão;

- teor de umidade em materiais finamente porosos que circundam o aço exposto pela umidade relativa no sistema dos poros. A umidade relativa é uma medida de permeabilidade do material contra gases;
- porosidade do concreto, que é o principal fator físico que afeta a mobilidade da água e substâncias ao redor do aço. Uma matriz menos permeável tem, por exemplo, um coeficiente de difusão efetivo menor para O_2 ;
- espessura da camada de concreto;
- teor de íons cloreto, que é um fator na composição química e que afeta a condutividade do eletrólito. Os íons cloreto têm sua importância primária na sequência de iniciação. Durante o estágio de propagação, eles controlam o processo de corrosão, porém, de modo que os ataques concentrem-se em áreas menores. A velocidade de corrosão aumenta com um aumento no teor do cloreto.

Conforme a lista acima, alguns fatores variam com o tempo e outros são constantes. A concentração geralmente aumenta nas áreas anódicas, parcialmente devido à penetração de íons cloretos e parcialmente devido à redistribuição de cloretos através do fluxo de corrosão.

As áreas de corrosão geralmente não apresentam a mesma característica. Em um período com umidade constante e corrosão provocada por íons cloretos, o teor de cloretos aumenta nas áreas anódicas até a sua concentração se igualar ao transporte por difusão. Quando isto ocorre, a área anódica aumenta através de uma extensão local ou devido ao surgimento de novas áreas anódicas [68].

A velocidade de corrosão não é constante durante o estágio de propagação enquanto o ambiente ao redor do aço não é alterado. Isto ocorre porque os produtos de corrosão são extremamente impermeáveis e formam barreiras de difusão reduzindo a velocidade com o tempo (Figura 10). Assim, os primeiros produtos de corrosão formados são expostos a tensões provocadas por novos produtos de corrosão. Um dos produtos formados é a magnetita [68].

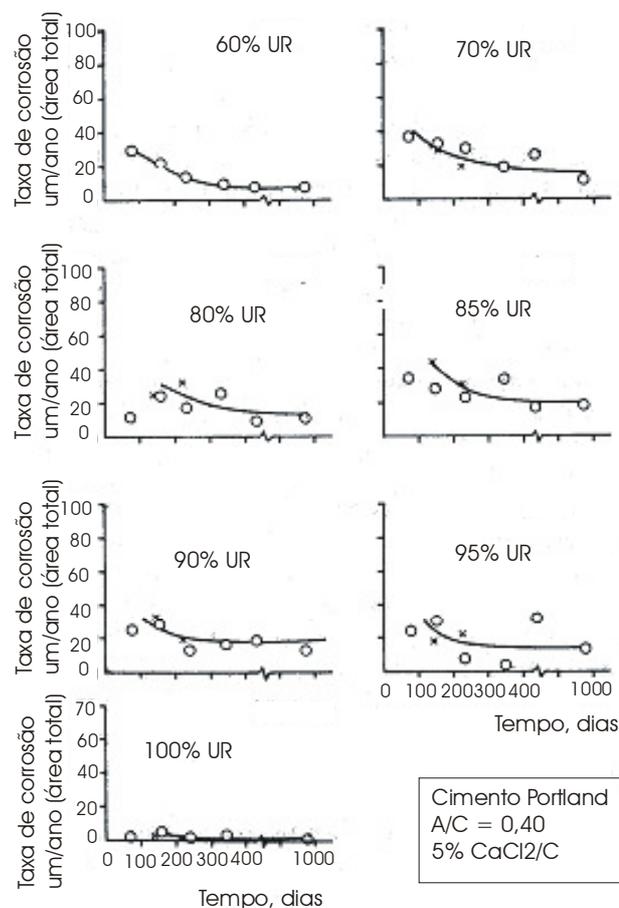


Figura 10 – Medida da velocidade de corrosão em função do tempo para diferentes umidades relativas [68].

O mecanismo de iniciação e o efeito da composição química são dependentes de várias relações entre esses fatores e a taxa de corrosão.

A resistividade das estruturas de concreto é determinada pela espessura da camada de concreto, pelo fator água/cimento e pelo teor de cloretos. Se o concreto está seco, a condutividade é reduzida, como pode ser visto na Figura 11.

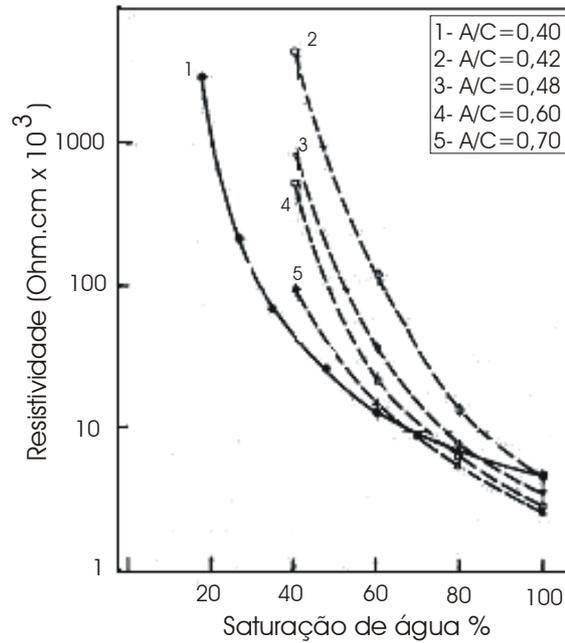


Figura 11 – Efeito da saturação da água na resistividade [68].

No entanto, a impermeabilidade do concreto contra o ingresso de O_2 aumenta com o aumento da umidade relativa, conforme a Figura 12. O processo catódico, consumidor de O_2 , pode ser um fator limitante. Se for assumido que o O_2 que alcança o aço é consumido, então $D_{eff,O_2} = 10^{-8} m^2 / s$ e uma espessura de concreto de 20mm, a velocidade de corrosão é de $750 \mu m Fe/ano$, sendo o produto de corrosão formado o Fe_3O_4 [12].

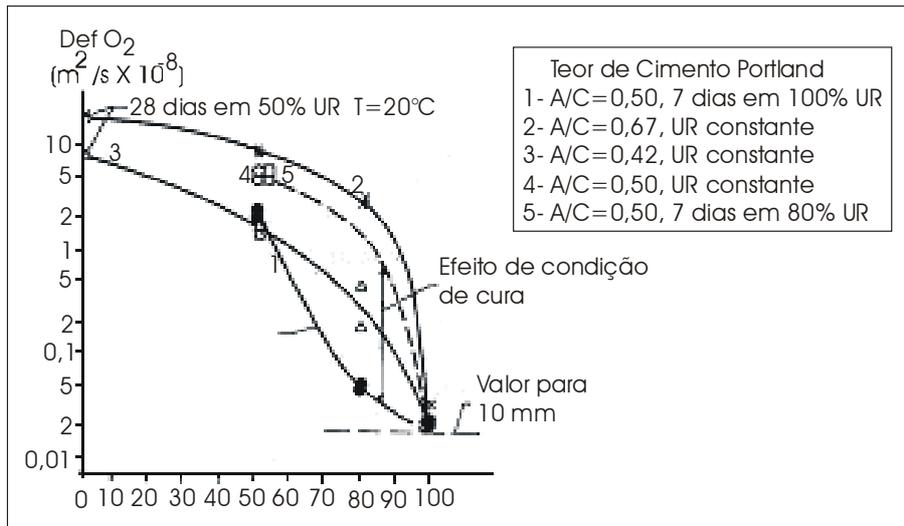


Figura 12 – Medida efetiva do coeficiente de difusão de CO₂ para diferentes umidades [68].

A condutividade e o coeficiente de difusão para O₂ em concreto estão traçados na Figura 13. Quando a umidade relativa aumenta, os dois fatores, apresentam efeito oposto na velocidade de corrosão. Enquanto o gás tem efeito limitante devido à sua impermeabilidade, a condutividade estimula o processo corrosivo.

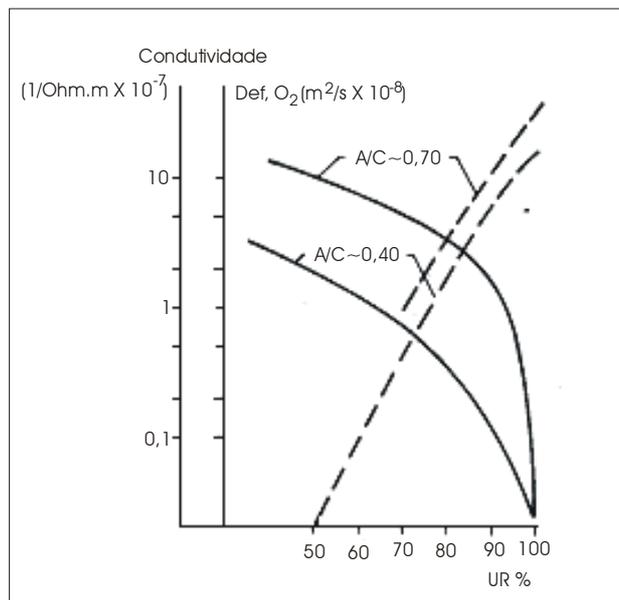


Figura 13 – Coeficiente de difusão e condutividade e sua relação com a umidade relativa [68].

Nota-se que a velocidade de corrosão que ocorre para os teores de umidades em torno de 90% não são diretamente proporcionais à condutividade do eletrólito.

2.2.6 – Estágio Final

O processo corrosivo do aço em concreto ocorre nos seguintes casos extremos ou, mais provavelmente, em combinação com os dois [68]:

- quando ocorre a liberação de íons para o eletrólito;
- o ferro muda diretamente sobre o produto final e é acumulado sobre a superfície do metal original.

Em ambos os casos citados acima, a área da seção transversal do aço que foi atacada é reduzida. A resistência máxima do aço é um fator de grande importância e deve ser levada em consideração quando se determina a redução máxima admissível da área da seção transversal. O primeiro mecanismo ocorre devido à baixa permeabilidade do concreto. Porém, em concretos com áreas defeituosas, este tipo de mecanismo pode ocorrer com mais facilidade sendo característico de estruturas que são expostas à pressão líquida unilateral e a líquidos que contenham cloretos. O caso mais comum é quando os produtos de corrosão acumulam sobre o aço original. Estes produtos além de terem boa aderência ao aço, seu acúmulo aumenta o volume do aço original provocando a fratura da cobertura de concreto e, em muitos casos, nestes pontos de fratura a camada de revestimento descola deixando o aço exposto. A umidade presente nos poros transporta parte destes produtos de corrosão até a superfície externa do concreto que em contato com o O_2 assumem uma coloração marrom. A profundidade de carbonatação pode variar de 0 a 50mm na mesma estrutura. Os óxidos férricos e hidróxidos férricos

que podem ser formados estão representados na Figura 14. O metal original aumenta seu tamanho em quase duas vezes quando o Fe_2O_3 é formado [68].

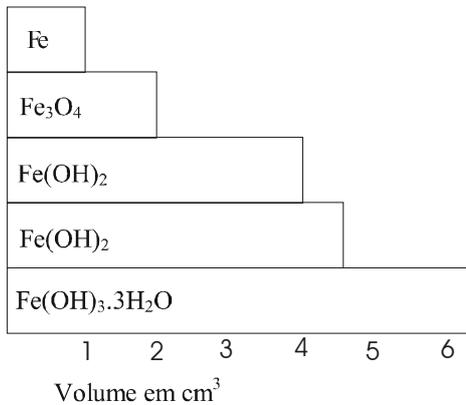


Figura 14 – Volume relativo para vários produtos de corrosão [68].

2.3 – Métodos Para Inspeção

Muitos esforços têm sido realizados para detecção e acompanhamento da corrosão do aço em concreto armado. Em concreto armado a corrosão pode provocar patologias de diversas formas como, por exemplo, manchas na superfície, fissuras ao longo das barras, descolamento de partes da camada de concreto entre outras. Ainda assim a corrosão pode se manifestar sem apresentar nenhum sinal visível.

Assim, deve ser realizada in situ uma inspeção visual preliminar de toda a estrutura e, dependendo do dano, uma inspeção detalhada que tem como objetivo quantificar a extensão da deterioração e caracterizar todos os elementos da estrutura. Além disso, é necessário também realizar alguns ensaios em laboratório.

2.3.1 – Inspeção Visual

Geralmente quando uma estrutura apresenta um estágio avançado de corrosão começam a surgir manchas de ferrugem sobre a superfície externa do concreto. Com o tempo a tendência é a camada trincar e descolar da estrutura.

Além de verificar a natureza e a causa do problema é necessário também ser realizado [5]:

- um levantamento fotográfico de toda a estrutura;
- verificar a coloração das manchas de óxido na superfície do concreto, situação e tamanho das fissuras;
- identificar a agressividade do ambiente;
- eliminar parte do recobrimento em pontos específicos para verificar o estado das barras tais como espessura da camada de concreto, perda de massa da barra, quantidade e coloração dos óxidos formados e aspecto do concreto.

A inspeção detalhada tem como objetivo determinar a extensão da deterioração em todas as partes ou elementos estruturais com a realização de ensaios em laboratórios.

2.3.2 – Análise de íons cloreto e CO₂

Este tipo de análise pode ser realizado com a retirada de amostras das estruturas danificadas em diferentes pontos. Estas amostras são posteriormente cortadas em tiras de modo a obter o perfil de concentração em função da distância até a superfície. Cada tira é então moída e depositada em água destilada (para dosagem do teor de cloretos

livres) ou em ácido cítrico (para se obter o teor total de cloretos). Desta forma é possível aplicar os métodos de análise quantitativa química, eletroquímica ou espectroscópica. Estas técnicas permitem analisar amostras em laboratório [69]. Porém, esta técnica não é muito precisa, pois parte dos íons cloreto ligado podem passar para a solução no momento da moagem ou em contato com a água.

Para analisar o grau de carbonatação, caracterizada com pH inferior a 9, geralmente utiliza-se solução de fenolftaleína sobre as camadas secas. Porém esta técnica não é muito precisa, pois uma mesma amostra pode estar carbonatada em partes onde a fenolftaleína não foi aplicada.

2.3.3 – Medida de Potencial de Eletrodo

A medida de potencial de eletrodo é uma técnica eletroquímica comumente utilizada por engenheiros para avaliar a severidade da corrosão em estruturas de concreto. Pode-se medir a diferença de potencial entre um eletrodo padrão de referência de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) colocado na superfície do concreto com o aço estrutural do concreto. A Figura 15 mostra um esquema básico para a realização de tal medida. O eletrodo de referencia é conectado ao pólo positivo do voltímetro e o aço estrutural é conectado ao pólo negativo [70].

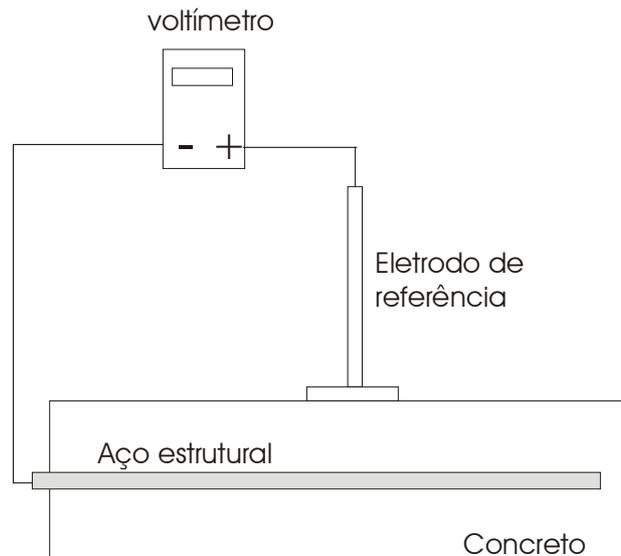


Figura 15 – Esquema básico para medição do potencial de eletrodo.

Os eletrodos geralmente utilizados são: eletrodo de calomelano saturado (ecs), eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e eletrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄). Segundo a Norma ASTM-876, quando se efetua medida com um eletrodo devem-se seguir os seguintes valores de potenciais [71]:

Tabela 6 – Medidas de Potenciais segundo a Norma ASTM-876

$E_{CORR} (V_{Cu/CuSO_4})$	Probabilidade de corrosão
$E < - 0,200 \text{ V}$	90% de probabilidade de nenhuma corrosão
$-0,200\text{V} < E < 0,350 \text{ V}$	crescente probabilidade de corrosão
$- 0.350 < E$	90% de probabilidade de corrosão

Fonte: ASTM-876 [71]

Porém, alguns fatores podem influenciar na leitura do potencial, tais como oxigênio, concentração de cloreto, inibidores de corrosão, resistência elétrica do concreto e sistemas de proteção catódica. A avaliação tornou-se mais complicada

devido aos avanços em concreto e tecnologias de reparos, tais como material de revestimento mais denso, inibidores de corrosão e sistemas de proteção catódica [70].

A *concentração de oxigênio* na interface aço/concreto afeta a leitura do potencial, pois, uma queda na concentração do oxigênio na superfície do aço pode levar a uma leitura mais negativa. Por exemplo, o aço que está dentro de um concreto denso com baixa permeabilidade pode ter uma leitura de potencial de corrosão mais negativa do que um concreto poroso com permeabilidade mais elevada. Porém, tal leitura negativa não necessariamente indica uma elevada probabilidade de corrosão. A *carbonatação* reduz o valor do pH da interface aço/concreto e aumenta a corrosão do aço. Neste caso, a leitura do potencial deve trocar em direção a valores mais negativos. Porém, uma pequena troca em valores pode ser associada com um grande aumento na taxa de corrosão. A *concentração de íons cloreto* causa significativa corrosão do aço e está associada com uma significativa troca de potencial de corrosão em direção a valores mais negativos. O uso de *inibidores de corrosão* troca o potencial de corrosão para valores positivos ou negativos, dependendo do tipo de inibidor utilizado, se catódico ou anódico. Um inibidor de corrosão anódico é um agente fortemente oxidante, como, por exemplo, nitrito de cálcio, que pode trocar o potencial para valores mais positivos e reduz significativamente a taxa de corrosão. Em contraste a este tipo de inibidor anódico, o inibidor catódico troca o potencial em direção a valores mais negativos, com uma correspondente redução na severidade da corrosão do aço. A elevada *resistência do concreto* pode levar a erros significantes na leitura do potencial de corrosão. A Figura 16 mostra um esquema ilustrando o circuito de medição. A medida do potencial lido é o potencial entre os dois terminais do resistor interno do voltímetro. Existem dois modos para aprimorar a leitura neste caso. O primeiro é reduzir a resistência do concreto, como, por exemplo, molhando a superfície do concreto. O segundo é usar um

voltímetro com uma resistência interna elevada (maior que 20 MΩ). Posicionando o eletrodo de referência na superfície do concreto diretamente acima do aço, pode também, diminuir a resistência do concreto e aumentar a precisão na leitura [70].

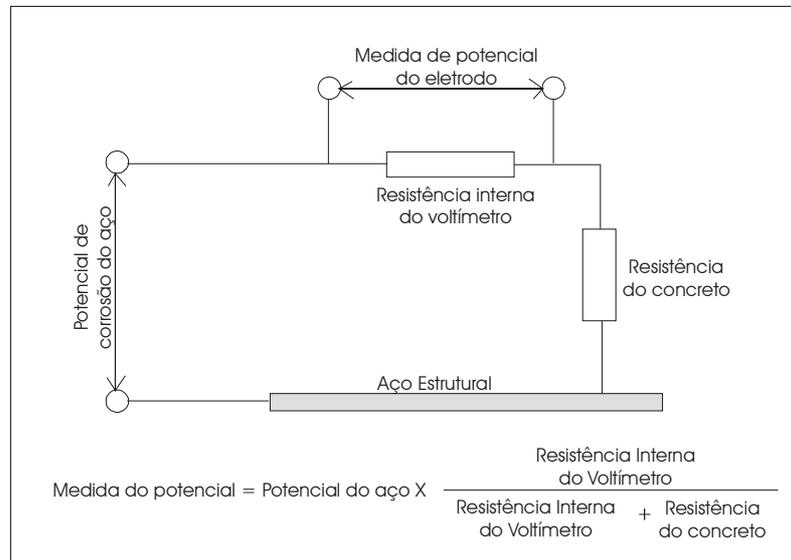


Figura 16 – Ilustração esquemática do circuito de medição do potencial do aço em concreto

Algumas precauções devem ser tomadas para as medidas de potencial de eletrodo. A norma ASTM 876 fornece um procedimento de medida satisfatório para seguir. A seguinte informação deve ser obtida antes de realizadas as medidas [71]:

- informação básica sobre a estrutura tal como os materiais e o projeto do aço, mistura do concreto utilizado, e se nenhum, a composição do concreto, a qualidade e quantidade de cobertura;
- históricos dos reparos e proteção;
- inspeção prévia das condições, incluindo dados de potencial prévio, inspeção visual e análise de teor de cloreto.

O potencial de eletrodo deve ser sempre validado por outras medidas antes de uma interpretação da probabilidade da corrosão ser feita. Os métodos selecionados usualmente dependem na fonte disponível e nas condições específicas da estrutura [70].

2.3.4 – Método de Estudo em Laboratório

A corrosão em estruturas de concreto armado pode ser avaliada através de ensaios eletroquímicos em laboratório. Dentre estes ensaios estão as curvas de polarização.

2.3.4.1 – Curvas de Polarização

Nesta técnica pode-se variar o potencial do aço a partir do potencial de corrosão, tanto no sentido anódico (valores + positivos), como no sentido catódico (valores + negativos). Esta variação pode ser feita de forma potenciodinâmica, potenciostática ou galvanostática. A Figura 17 mostra a forma do gráfico potencial (E) x densidade de corrente [72].

A curva (a) é característica de aço em estado passivo, enquanto que a curva (b) apresenta um aço em estado ativo. Geralmente estas curvas apresentam uma região linear com intervalo de 100 a 200mV em torno do potencial de corrosão, onde as inclinações destas retas são conhecidas como inclinações de Tafel. Conforme a Figura 18b, tem-se o valor da corrente de corrosão i_{corr} , extrapolando-se as duas retas, β_a , curva

anódica, e β_c , curva catódica. Esta quando ocorre pode ser convertida à velocidade de corrosão segundo a Lei de Faraday:

$$veloc_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (32)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday (96500 Coulombs).

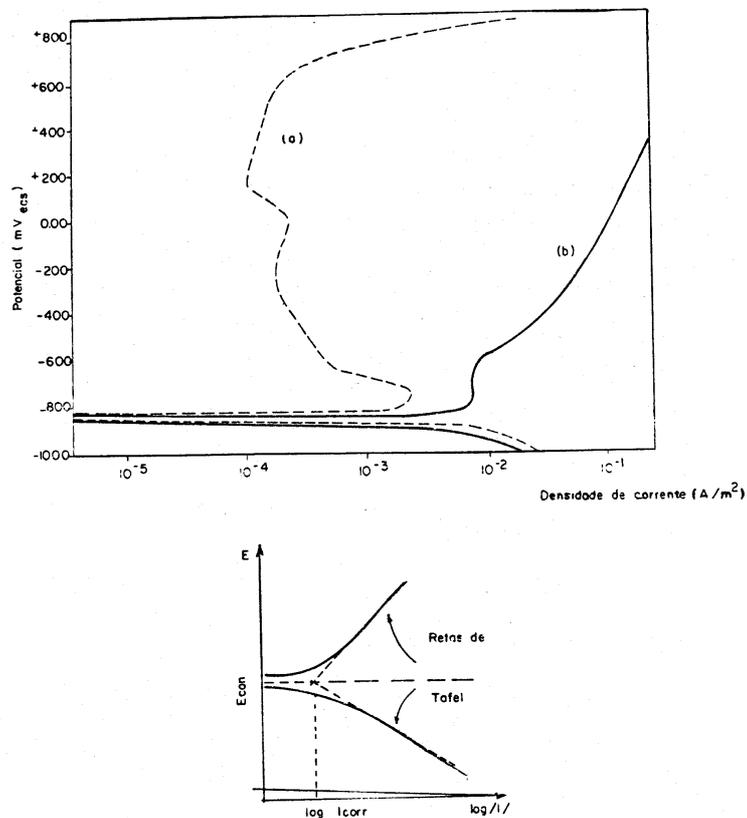


Figura 17 – Curvas de polarização de amostras de aço embutidas em argamassa de cimento Portland comum: (a) imersa em solução e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e (b) imersa em solução de NaCl [72]

Segundo Faraday, uma corrente de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ corresponde à uma perda de massa de ferro de $9,1 \text{ g de Fe}/\text{cm}^2$, ou seja, uma perda de 11 mm/ano em espessura.

A grande vantagem das curvas de polarização é obter informações sobre os comportamentos do aço a potenciais fora da vizinhança do potencial de corrosão. Na Figura 17, as amostras testadas apresentam o mesmo potencial de corrosão (-850 mV_{ECS}), com corrosão lenta devido à pouca disponibilidade de oxigênio para alimentar a região catódica. Neste caso ambas amostras têm a mesma corrente de corrosão (i_{corr}). Para a amostra com cloretos a corrosão ocorrerá três vezes mais rápida [69].

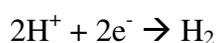
Devido à resistividade elevada do concreto, deve ser levada em consideração a queda ôhmica, pois, a resistividade do concreto varia conforme o fator água/cimento, porosidade, umidade relativa, sais presentes na fase líquida e tipo de cimento. Esta variação torna difícil a interpretação da evolução das curvas de polarização [69].

2.4 – Proteção Catódica

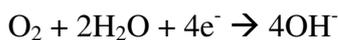
O metal geralmente é obtido por processos metalúrgicos do minério original que tem como tendência natural, retornar a sua forma original sob a ação de oxigênio e água. Esta ação é chamada de corrosão, sendo o exemplo mais comum a ferrugem do aço. A corrosão é um processo eletroquímico que envolve a passagem de correntes elétricas em uma escala micro ou macro. A mudança de forma metálica para combinada ocorre pela reação [73]:



Esta reação produz elétrons livres, que passam de um lado anódico para o lado catódico. Em soluções ácidas a reação catódica é:



Em uma solução neutra a reação catódica envolve o oxigênio dissolvido na solução:



O princípio da proteção catódica está em conectar um anodo externo ao metal a ser protegido e possibilitar a passagem de corrente DC de modo que toda a superfície do metal torne-se catódica e por esta razão o metal não irá corroer. O anodo externo pode ser um anodo galvânico, onde a corrente é um resultado da diferença de potencial entre os dois meios, ou pode ser um anodo de corrente impressa, onde a corrente é impressa de uma fonte de força Dc externa. Em termos eletroquímicos, o potencial elétrico entre o metal e o eletrólito com o qual está conectado é mais negativo, devido ao fornecimento de elétrons, a um valor o qual as reações anódicas são bloqueadas, ocorrendo somente reações catódicas. Considerando-se que o metal a ser protegido, neste caso, é aço carbono, sendo o material de uso comum na construção civil, a proteção catódica de aço carbono em concreto pode ser aplicado de maneira similar. A proteção catódica pode ser realizada de dois modos [73]:

- 1) pelo uso de anodos galvânicos (sacrifício), ou
- 2) com uso de corrente impressa.

2.4.1 – Proteção Catódica Galvânica

Na proteção catódica galvânica o fluxo de corrente elétrica é originário da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e outro escolhido como anodo e que apresenta um potencial mais negativo. Segundo a Tabela 7 podemos observar os potenciais dos metais utilizados na proteção catódica galvânica [4].

Tabela 7 – Série galvânica prática

Material	Volt*
Magnésio comercialmente puro	-1,75
Liga de magnésio (6% Al, 3% Zn, 0.15% Mn)	-1,60
Zinco	-1,10
Liga de alumínio (5% Zn)	-1,05
Alumínio comercialmente puro	-0,80
Aço (limpo)	-0,50 a -0,80
Aço enferrujado	-0,20 a -0,50
Ferro fundido (não-grafitizado)	-0,50
Chumbo	-0,50
Aço em concreto	-0,20
Cobre, bronze, latão	-0,20
Ferro fundido com alto teor de silício	-0,20
Aço com carepa de laminação	-0,20
Carbono, grafite, coque	+0,30

Fonte: Corrosão – Vicente Gentil⁴

* Potenciais típicos normalmente observados em solos neutros e água, medidos em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄. Valores um pouco diferentes podem ser encontrados em diferentes tipos de solos.

Na prática os anodos galvânicos utilizados são ligas de magnésio, zinco ou alumínio por apresentarem maior diferença de potencial em relação aos materiais metálicos mais usados em estruturas a serem protegidas, e devem cumprir as seguintes exigências [4]:

- bom rendimento teórico da corrente em relação às massas consumidas;
- a corrente não deve diminuir com o tempo (formação de películas passivantes);
- o rendimento prático da corrente não deve ser muito inferior ao teórico.

Neste tipo de proteção, devido a pouca diferença de potencial, geralmente em torno de $1,2 V_{ecs}$, para que seja possível uma proteção, é necessário que a resistência do circuito seja baixa, desta forma será possível uma corrente capaz de proteger a estrutura. Sendo assim, proteção catódica galvânica só é possível em eletrólitos com baixa resistividade, como, por exemplo, água do mar que possui uma resistividade em torno de 20 a 25 Ohm.cm. Uma desvantagem deste tipo de proteção é a necessidade de reposição dos anodos após seu consumo e a vantagem é que está menos sujeito a interrupções durante seu funcionamento. A Figura 18 mostra um modelo de proteção catódica galvânica [4].

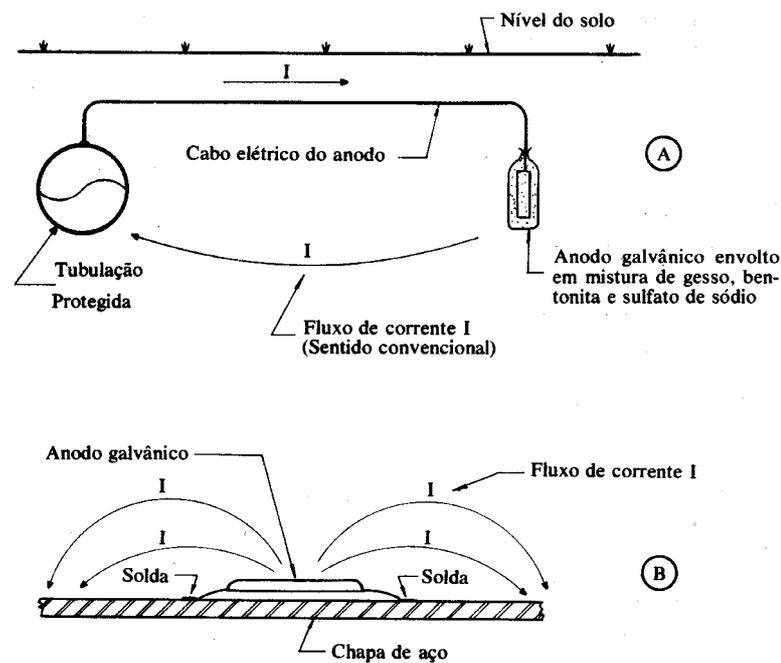


Figura 18 – Proteção catódica galvânica para uma tubulação enterrada (A) e para uma chapa de aço mergulhada em um eletrólito (B) [4].

2.4.2 – Proteção Catódica por Corrente Impressa

Neste sistema, a corrente elétrica é produzida por uma força eletromotriz proveniente de uma fonte geradora de corrente contínua, geralmente retificadores que são alimentados por corrente alternada ou bateria ou gerador, conforme o tipo de sistema. A Figura 19 apresenta um modelo de proteção catódica por corrente impressa [4].

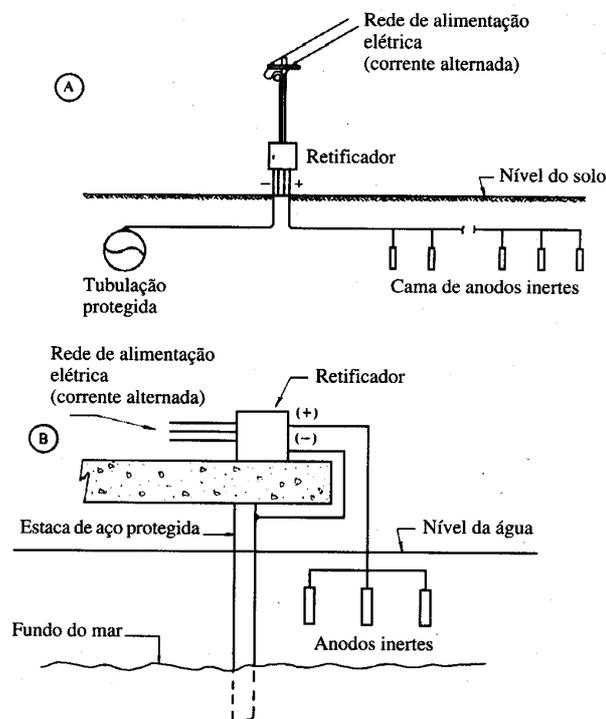


Figura 19 – Proteção catódica por corrente impressa para uma tubulação enterrada (A) e para uma estaca de píer de atracação de navios (B) [4].

O dimensionamento do sistema de proteção catódica por corrente impressa depende da dimensão da estrutura a ser protegida, proximidade de outras estruturas metálicas, presença de revestimento protetor e resistividade do eletrólito. A densidade

de corrente requerida para o sistema de proteção pode ser calculada a partir da seguinte expressão [4]

$$D_c = 73,73 - 13,35 \log \rho \quad (45)$$

onde,

ρ = resistividade do eletrólito (Ωcm)

D_c = densidade de corrente (mA/cm^2)

Para o sistema de proteção catódica galvânica a massa dos anodos pode ser calculada a partir da seguinte fórmula:

$$M = \frac{8769TI}{0,85C} \quad (46)$$

onde:

M = massa total de anodos (Kg)

T = tempo de vida ou vida útil dos anodos (anos)

I = corrente fornecida pelos anodos (A)

C = capacidade de corrente do anodo (A.h/Kg)

0,85 = fator de utilização do anodo (considerado que a corrente liberada é suficiente até que 85% da massa do anodo sejam consumidas)

Caso a corrente liberada pelo anodo não seja conhecida, poderá ser calculada segundo a Lei de Ohm:

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad (47)$$

onde:

ΔV = força eletromotriz (V)

R = resistência total do sistema (Ω)

A resistência total do sistema esta relacionada às resistências entre anodo e enchimento condutor, entre enchimento e o solo, e a resistência do próprio enchimento [4].

A resistência do eletrólito pode ser dada segundo:

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad (48)$$

onde;

R = resistividade do eletrólito (Ω)

ρ = resistividade do eletrólito (Ωcm)

L = comprimento do condutor (cm)

S = área da seção transversal do enchimento (cm^2)

A massa dos anodos para o sistema de proteção catódica por corrente impressa pode ser obtida segundo a equação abaixo:

$$M = \frac{DTU}{0,85} \quad (49)$$

onde:

M = massa total de anodos (Kg)

D = desgaste esperado do anodo (Kg/A.ano)

T = tempo de vida do leito de anodos (anos)

I = corrente fornecida por leito de anodos (A)

0,85 = fator de utilização do anodo

Escolhido o método de proteção a ser aplicado e definido o tipo e número de anodos, estes devem ser instalados de modo a ter uma uniformidade na corrente em toda

a estrutura. A distribuição dos anodos é em função da geometria da estrutura e da resistividade do meio [72].

No caso de estruturas de concreto ou enterradas, as medidas de potenciais do aço realizadas diretamente na superfície do concreto são não reais, pois, devido à elevada resistividade do eletrólito, deve-se levar em consideração a queda ôhmica. Para que o valor seja o mais próximo possível do real é necessário que o eletrodo de referência utilizado esteja o mais próximo possível da superfície metálica.

A queda ôhmica pode ser estimada conforme a seguinte expressão [72]:

$$R = \rho D_c H \quad (50)$$

onde:

ρ = resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)

D_c = densidade de corrente (mA/cm^2)

h = distância entre a armadura e a superfície (cm) na qual se encontra o eletrodo de referência, conforme a Figura 20.

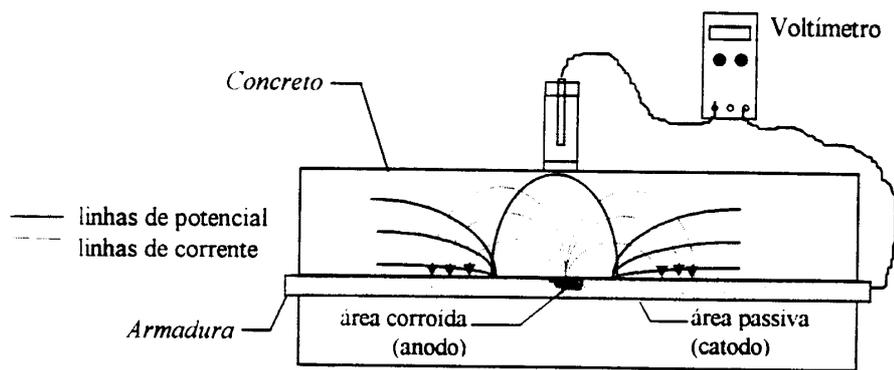


Figura 20 – Medições de potencial e corrente [72].

Os seguintes métodos foram sugeridos para eliminar o efeito da queda ôhmica durante a leitura do potencial [72]:

- a leitura do potencial deve ser feita em provadores conectados à armadura, com o eletrodo de referência o mais próximo possível do aço.
- extrapolação dos resultados com medições prévias de potencial em distâncias variadas da estrutura. Os dados deverão ser computados e extrapolados a uma distância zero.
- interrupção da corrente de proteção. Neste método, o efeito da queda ôhmica desaparece no momento que a corrente é interrompida, enquanto o efeito da polarização se dissipa lentamente.

Estas técnicas partem do princípio que o potencial medido é a soma do potencial de corrosão, do potencial de polarização e dos componentes da queda ôhmica.

2.4.3 – Proteção Catódica em Concreto Armado

Estruturas de concreto armado geralmente apresentam uma resistividade da ordem de 10^5 a 10^6 Ω .cm quando seco. Os retificadores nestes casos são usados somente quando há alteração na umidade relativa da estrutura, por exemplo, períodos de chuva, que alteram a resistividade para uma ordem de 10^2 a 10^3 Ω .cm [72].

O mais importante no dimensionamento de sistemas de proteção catódica em concreto armado é, além do tipo de proteção, a escolha dos pontos onde os anodos ativos ou inertes serão instalados, de modo que se obtenha a melhor distribuição de corrente em toda a armadura.

As estruturas de concreto não são uniformes ao longo da armadura, e devido a essa característica, os pontos escolhidos para aplicação da proteção catódica geralmente são os locais de maior probabilidade de incidência de corrosão. Estes locais são as bases de pilares, lajes, junções, arestas onde há acúmulo de água, que propicia a corrosão, e nas zonas de respingos, onde o concreto sofre um ciclo de secagem e molhagem devido à variação das marés em estruturas marinhas (Figura 21). Nesta última região, a corrosão é intensificada pelo gradiente de concentração de íons e de oxigênio [72].

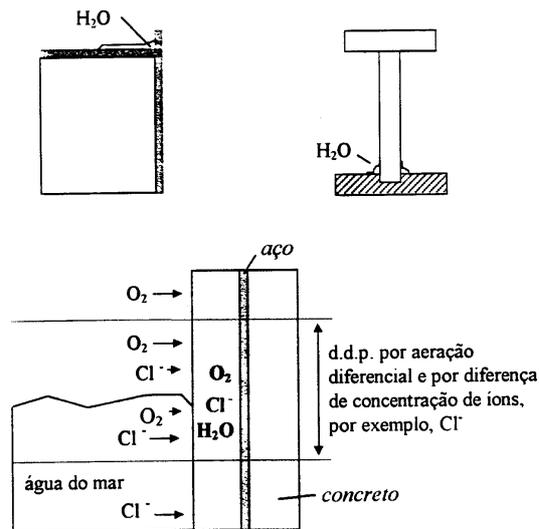


Figura 21 – Diferença de potencial na armadura de concreto devido a aeração diferencial e por gradiente de concentração de íons [72].

Em construções de grande porte, geralmente tem sido utilizado o sistema galvânico devido ao seu baixo custo em relação ao sistema de corrente impressa. Neste caso, para a proteção catódica galvânica é importante a escolha do anodo, em função dos seguintes fatores [74]:

- eficiência
- corrente de proteção a ser fornecida limitada pelas reações de oxi-redução
- vida útil
- tempo de reposição dos anodos
 - interação com o meio externo

Outra forma de garantir a perfeita localização dos anodos é fazer um mapeamento do potencial ao longo da armadura, com objetivo de indicar as regiões mais propícias à corrosão e desta forma, a melhor distribuição da corrente necessária à proteção.

O sistema de proteção catódica tem como objetivo levar o potencial da armadura para o domínio de imunidade do ferro, segundo diagrama de Pourbaix [51], situado abaixo da linha do hidrogênio, onde a reação do hidrogênio é termodinamicamente favorecida. Caso a corrente de proteção seja excessiva ou mal distribuída poderá ocorrer a acidificação do meio provocando assim a formação de hidrogênio atômico.

Os seguintes critérios para proteção catódica em concreto armado foram sugeridos por Bazzoni e Lazzari [74]:

1 – potencial mínimo de proteção → voltagem negativa (catódica) de, pelo menos $-0,85V$ entre a estrutura e um eletrodo de referência de $Cu/CuSO_4$ conectando o eletrólito. A determinação desta voltagem é feita com a corrente de proteção aplicada, (algumas vezes é usado $-0,77_{esc}V$); o valor máximo é de $-1,10V_{esc}$ usado para evitar fragilização por hidrogênio. Este método é fácil de medir, pode ser considerado conservativo, algumas vezes inclui queda ôhmica, diz respeito a superproteção.

2 – variação de 100mV → variação catódica de 100mV entre a superfície da estrutura e um eletrodo de referência conectando o eletrólito. Esta variação no potencial de polarização deve ser determinada por interrupção da corrente de proteção. Quando a corrente é interrompida, há uma variação imediata no potencial, a despolarização é usualmente medida após 4 horas. Este critério é mais usado o período de tempo de queda e de tempo de deslocamento ainda está sob debate e nenhuma informação concernente a superproteção.

A imunidade da estrutura está garantida entre $-0,85 V_{esc}$ e $-1,05 V_{esc}$. Conforme o diagrama de Pourbaix, o potencial do metal está ligado diretamente com o pH do eletrólito, assim para estruturas de concreto armado o pH é um fator determinante [74].

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Introdução

Como mencionado no capítulo introdutório da presente tese, a corrosão das armaduras embutidas em concreto é muito mais complexa do que as corrosões aquosas tradicionais, onde os eletrólitos são, em princípio, “constantes”. Em outras palavras, uma barra de ferro imersa em água do mar, significa que dispomos de um sistema bem caracterizado do ponto de vista eletroquímico, onde pressões e temperaturas são praticamente constantes, composição química e mecanismos de ataque vastamente conhecido na literatura. O mesmo não ocorre no concreto. Por se tratar um eletrólito “sólido”, sujeito a variações de composições, de temperatura, de umidades relativas, de resistividades, etc., o estudo da corrosão tornou-se muito mais complexo do que o correspondente em água do mar. Some-se a isso, que, quando se projeta um sistema de proteção catódica para uma estrutura ao relento, por exemplo, um viaduto, o mesmo é submetido a uma variação de parâmetros climáticos importantes, como períodos de seca e de chuva, variações na umidade relativa do ar, e demais fatores que influenciam certamente na resistividade do concreto e, em consequência, nos parâmetros básicos de um projeto de proteção catódica. O presente capítulo visa apresentar os materiais e os métodos empregados nesta Tese, métodos estes que originam uma metodologia a ser seguida para um estudo científico e preciso da corrosão do ferro neste meio.

3.2 – Experimentais

Para a análise Experimental optou-se por trabalhar com pastas de cimento Portland CII F, por ser um dos tipos mais utilizado na construção civil, sendo as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e teores de NaCl de 0%, 1%, 2% e 5%, adicionados à água de dosagem, com o objetivo de acelerar o processo corrosivo, totalizando 12 misturas. Para a obtenção das umidades trabalhou-se com soluções salinas de carbonato de potássio (K_2CO_3), nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), cloreto de lítio (LiCl), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), cloreto de estrôncio ($SrCl_2$) e sulfato de potássio (K_2SO_4), e a partir da saturação das amostras em câmara úmidas foram obtidas também umidades com secagens em estufas a 60°C, com o objetivo de medir resistividades para tais misturas em determinadas umidades relativas.

Foram confeccionados quatro tipos de amostras: três tipos são pastas de cimento Portland com as características mencionadas acima e classificadas em Tipo I, Tipo II e Tipo III, um quarto modelo de amostra, Tipo IV, é uma viga de concreto armado, confeccionada para análise em ambiente externo, durante um período de 12 meses, para avaliação de sistema de proteção catódico galvânico com pastilhas de zinco.

As três primeiras amostras foram destinadas a:

Tipo I – obtenção de medidas de resistividades;

Tipo II – obtenção de medidas de resistividades e curvas de polarização anódicas e catódicas em corpos sólidos;

Tipo III – obtenção de extratos aquosos (conforme anexo I) para medidas de pH, resistividades e curvas de polarização anódicas e catódicas em extratos aquosos.

Descrevemos, a seguir, as seguintes etapas:

- 1 – Preparação das amostras;
- 2 – Obtenção das umidades relativas com utilização de soluções salinas e de secagens em estufas;
- 3 – Curvas de polarizações anódicas e catódicas em extratos aquosos e em amostras sólidas;
- 4 – Medidas de resistividades dos extratos aquosos e das amostras sólidas;
- 5 – Análise de Difração de Raios-X das amostras sólidas.

3.2.1 – Preparação das Amostras

Para a preparação das amostras Tipos I, II e III, como já mencionado, optou-se então por utilizar cimento Potland Tipo CPII-F e as seguintes razões água/cimento (A/C) e teores de NaCl (por peso de cimento) conforme a Tabela 8 abaixo:

Tabela 8 – Relação de teor de NaCl para cada fator água/cimento

Razão A/C	%NaCl (pp)			
0.3	0	1	2	5
0.4	0	1	2	5
0.5	0	1	2	5

3.2.1.1 – Amostras Tipo I

Este modelo de amostra foi confeccionado para a obtenção de medidas de resistividades. As dimensões foram definidas com o objetivo de se obter o valor de ρ

direto, a partir de medidas de resistência, conforme a equação $R = \rho \frac{L}{A}$. Tais dimensões são mostradas na Figura 22 a seguir:

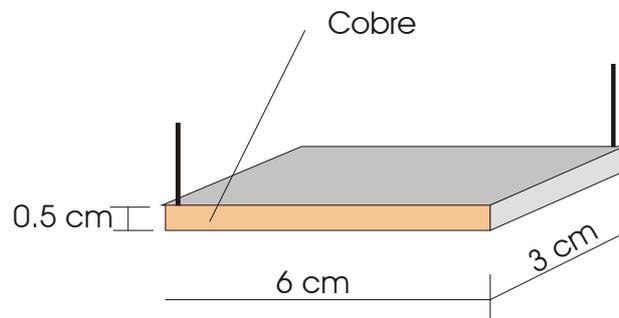


Figura 22 - Dimensões da amostra para a medida de resistividade

Para preparação destas amostras foram confeccionados moldes de acrílico com capacidade para 30 amostras. Estas amostras foram preparadas visando a medição de resistividade de pastas de cimento. Então, a estas amostras foram aderidas durante a moldagem, chapas de cobre conforme a Figura 23 a seguir:



Figura 23– Forma de acrílico para moldagem das amostras e lançamento da pasta

Após a moldagem, as amostras foram levadas para câmara úmida por 72 hs, para então serem desmoldadas e onde permaneceram por mais 25 dias. Após 28 dias de cura, as amostras foram então estocadas em 6 dessecadores, contendo cada um uma

solução salina diferente necessária para obtenção da umidade desejada em cada um dos dessecadores.

3.2.1.2 - Amostras Tipo II

As amostras Tipo II, apresentadas na Figura 24, foram confeccionadas para a obtenção das medidas de resistividade e curvas de polarização anódicas e catódicas em corpos sólidos. Estas amostras foram produzidas devido às dificuldades encontradas na obtenção das medidas de resistividades das amostras Tipo I que por terem chapas de cobres aderidas as laterais, em umidades muito baixas as chapas descolavam, impossibilitando desta forma as medidas de resistividades. As dimensões das amostras Tipo II são mostradas na Figura 24 a seguir:

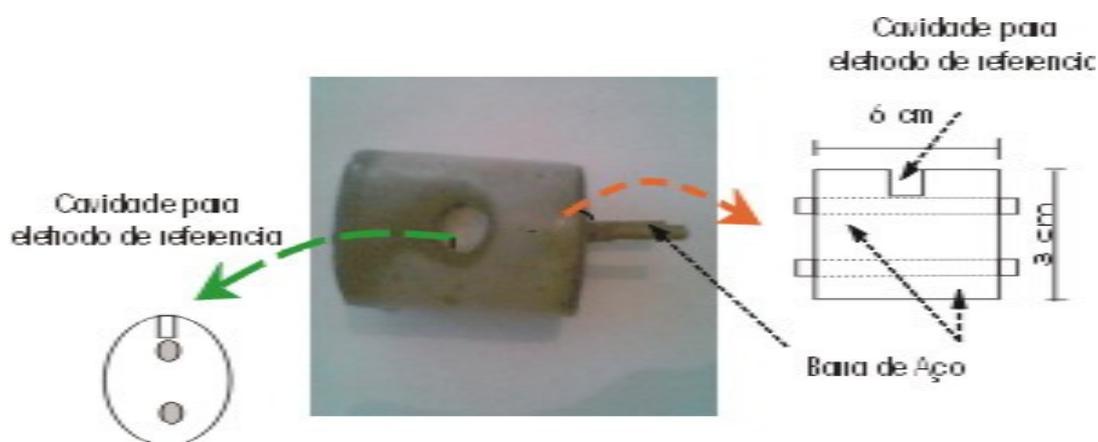


Figura 24 – Amostra cilíndrica para realização de medidas de resistividades e curvas de polarização anódicas e catódicas.

Estas amostras permaneceram em câmara úmida por 28 dias.

3.2.1.3 – Amostras Tipo III

Foram confeccionadas 36 amostras cilíndricas, para obtenção dos extratos aquosos, medindo 10 cm X 20 cm e armazenadas em câmara úmida por um período de 1, 7 e 28 dias. Alcançada cada idade foi então preparados os extratos aquosos e medido o pH e a resistividade diretamente na solução final.



Figura 25 : Cilindro padrão para obtenção dos extratos aquosos

3.2.1.4 – Amostra Tipo IV

Foi confeccionada uma viga de concreto armado, Figura 26, contendo duas barras de aço independentes, sendo uma protegida catodicamente com 4 anodos de zinco. Esta amostra foi exposta em um ambiente altamente salina



Figura 26: Prismas de concreto armado para exposição em ambientes externos

3.2.2 – Obtenção das umidades relativas

Para a obtenção das umidades desejadas, foram preparadas as seguintes soluções salinas:

Carbonato de potássio – $K_2CO_3 \rightarrow 60\%$

Cloreto de estrôncio – $SrCl_2 \rightarrow 70\%$

Sulfato de potássio – $K_2SO_4 \rightarrow 90\%$

Estas soluções foram depositadas cada uma em um dessecador diferente, com o objetivo de obter em cada um uma umidade relativa diferente. Após um período de duas semanas, as amostras do Tipo I foram então armazenadas nos dessecadores conforme a Figura 27.



Figura 27 – Dessecador com umidade relativa controlada

A umidade relativa dentro dos dessecadores foi acompanhada através de termohigrômetro e das amostras acompanhadas com pesagem semanal até a obtenção de massa constante, quando então foram realizadas as medidas de resistividades.

Para as amostras do Tipo II, a umidade relativa foi obtida colocando as amostras, após o período de cura em câmara umidade, em estufa a 60°C e acompanhadas de pesagem até a obtenção da massa correspondente a UR de 25%, 50%, 70%, 80%, 90% e 100%, conforme a equação [76]:

$$UR = \frac{P_2 - P_1}{P_2 - P_3} \times 100\% \quad (51)$$

onde:

P_1 = peso da amostra seca em estufa

P_2 = peso da amostra saturada na câmara úmida

P_3 = peso da amostra depois de submersa em água

Após isto, as amostras foram imediatamente parafinadas, conforme as Figura 28, como o objetivo de manter a umidade das mesmas até que todos os testes fossem realizados.



Figura 28: amostras sendo parafinadas

3.2.3 – Curvas de Polarização

Os ensaios de polarização foram realizados de duas formas: em extratos aquosos obtidos das amostras Tipo III e diretamente em amostras sólidas Tipo II. O objetivo deste ensaio é avaliar o comportamento do aço nestes meios.

3.2.3.1 - Extrato Aquoso

Para a obtenção do extrato aquoso, obtido das amostras Tipo III, seguiu-se o método proposto por Miranda e Nogueira [77]. Para tal, as amostras foram quebradas e submetidas à moagem úmida durante um período de 4 hs em moinho de bolas de porcelana, utilizando-se a seguinte dosagem: para cada 1kg de amostra / 1 litro de água destilada. A mistura final foi então filtrada com auxílio de uma bomba de vácuo. Para cada extrato foi medido o pH e a resistividade.

Para obtenção das curvas em extrato aquoso, foi utilizado um corpo-de-prova embutido em resina com uma face exposta de aproximadamente 1 cm^2 , eletrodo de trabalho e com o auxílio de um potenciostato, um micro computador e uma célula eletroquímica a três eletrodos, conforme a Figura 29, as curvas foram então levantadas.

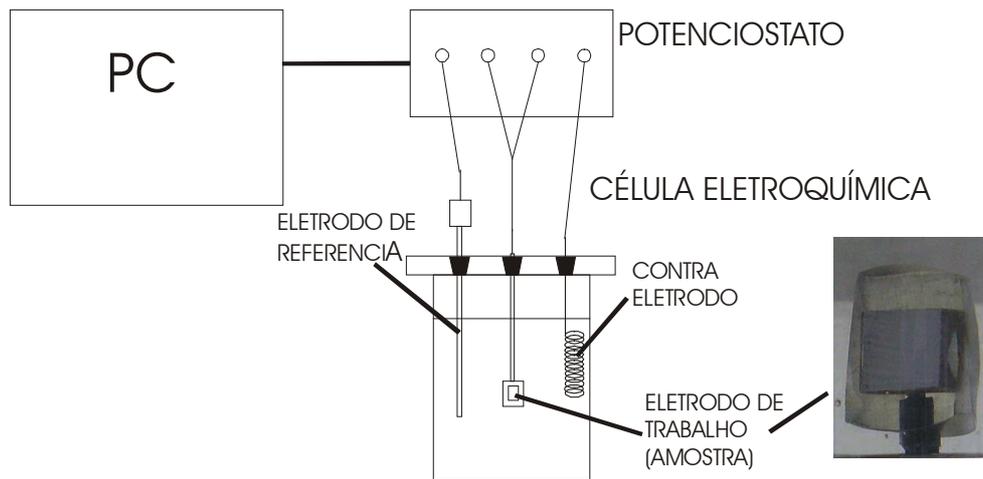


Figura 29: Esquema de teste para obtenção de curvas de polarização com solução aquosa obtida de extrato de pasta de cimento

3.2.3.1 - Amostras sólidas (Tipo II)

Para o segundo tipo de polarização, depois de obtida a umidade desejada de 25%, 50%, 70%, 80%, 90% e 100%, as amostras foram imediatamente parafinadas, conforme a Figura, com o propósito de manter a UR de cada uma delas, podendo-se assim realizar as medidas de resistividade e polarização.

Para a obtenção destas curvas de polarização, foi utilizado o mesmo equipamento mostrado na Figura, porém com um outro modelo de célula eletroquímica que é mostrada na Figura 30.

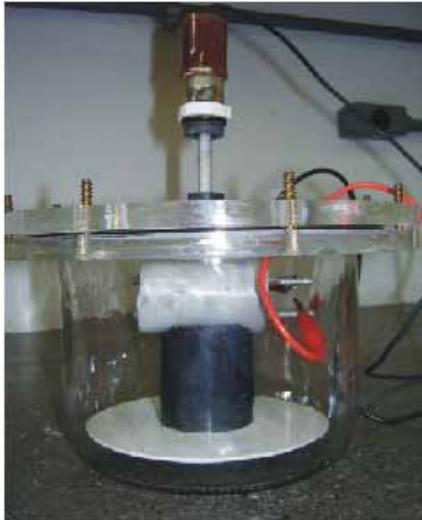


Figura 30: Célula eletroquímica para obtenção de curvas de polarização de amostras sólidas

3.2.4 – Medidas de Resistividade

Para a obtenção das medidas de resistividade, foi utilizado um medidor de resistividade de solo. Este ensaio foi realizado em amostras Tipo I e Tipo II. A medida segue o esquema da Figura 31 a seguir.

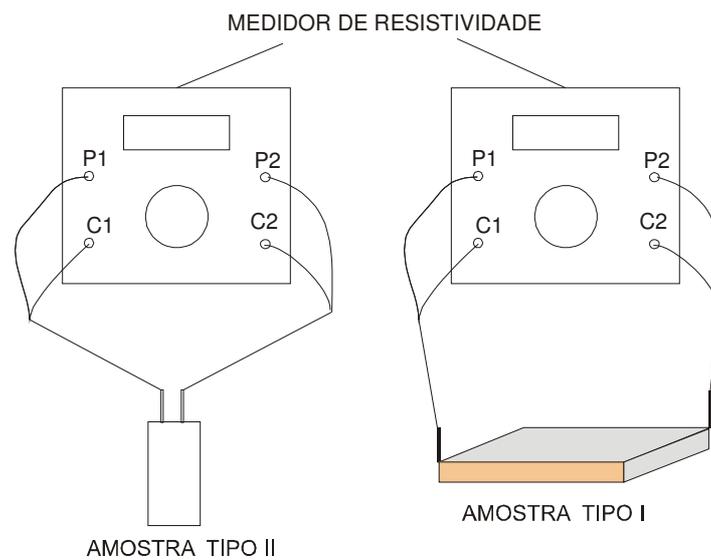


Figura 31: Esquema de medida de resistividade das amostras Tipo I e II (P1 e P2 são os potenciais e C1 e C2 são as correntes).

A medida de resistividade da amostra Tipo IV foi realizada após um ano e foi utilizado o método de quatro pontas, originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medição de resistividade elétrica da terra e é conhecido hoje como método de Wenner. A técnica consiste em colocar quatro pinos em linha, onde a distancia a entre os pinos devem ser iguais e como pode ser observado na Figura 32 abaixo, onde os pinos $C1$ e $C2$ são as correntes e, $P1$ e $P2$ são os potenciais [78].

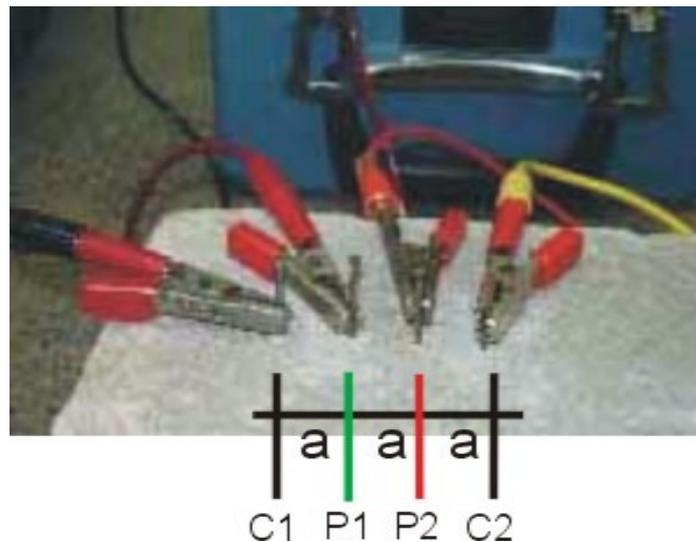


Figura 32: Medida de resistividade em amostras sólidas pelo método de Wenner

A corrente de teste é injetada entre $C1$ e $C2$, essa corrente circula pelo solo (no nosso caso uma viga de concreto armado) e provoca um diferente aumento do potencial nos pinos $P1$ e $P2$. Essa diferença de potencial é interpretada como uma tensão que dividida pela corrente injetada em $C1$ e $C2$, obtém-se uma resistência de terra chamada de Rt . A resistividade será [78]:

$$\rho = 2\pi a R t \quad (52)$$

onde a é a distancia entre os eletrodos

3.2.5- Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de todas as misturas utilizadas nesta tese, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação de Co K α (35 Kv/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ .

3.3 – Simulação Numérica

Foi utilizado um programa computacional baseado no método dos elementos de contorno desenvolvido no Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ. Este programa tem como objetivo analisar de forma mais realista a eficiência de sistemas de proteção catódica para oleodutos e estruturas offshore. A simulação computacional de tais projetos contribui para o aumento da confiabilidade e redução de custos. Na presente Tese, utilizou-se tal programa em versão bidimensional, para a obtenção da distribuição de potencial e de densidade de corrente na interface aço/concreto. Esta técnica permite definir os diversos parâmetros de projetos, tais como o valor da corrente de proteção adequada para um dado posicionamento dos anodos [79].

Nesta simulação foi representada uma viga de concreto, contendo um anodo galvânico (zinco) e uma barra de aço carbono, conforme a Figura 33.

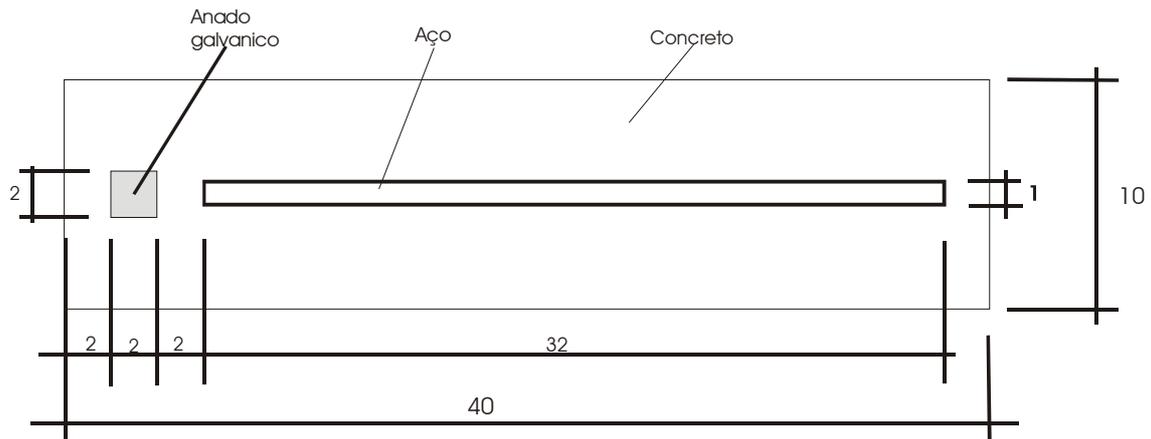


Figura 33: Dimensões (cm) da viga e posicionamento do aço e do anodo galvânico.

Os dados de entrada para execução do programa foram:

- geometria do sistema
- curvas de polarização e medidas de resistividade das amostras sólidas Tipo II
- potencial definido do anodo de zinco ($-0,770 (V_{enh})$)
- condutividade (considerado $i=0$ para o contorno)
- meio finito
- não foi considerada simetria
- condições de contorno: potencial de $-0,770_{enh} V$ para o anodo; $i = 0$ para o contorno e curvas de polarização.

Através desse programa foi possível definir o potencial da barra de aço na presença da do anodo galvânico com o objetivo de avaliar o alcance da proteção catódica em concreto.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Análises de Difração de raios-X

As Figuras de 34 a 39, representam respectivamente os espectros referentes às amostras com razão A/C = 0,3, 0% NaCl (Figura 34), A/C = 0,3, 5% NaCl (Figura 35), A/C = 0,4, 0% NaCl (Figura 36), A/C = 0,4, 5% NaCl (Figura 37), A/C = 0,5, 0% NaCl (Figura 38) e A/C = 0,5, 5% NaCl (Figura 39).

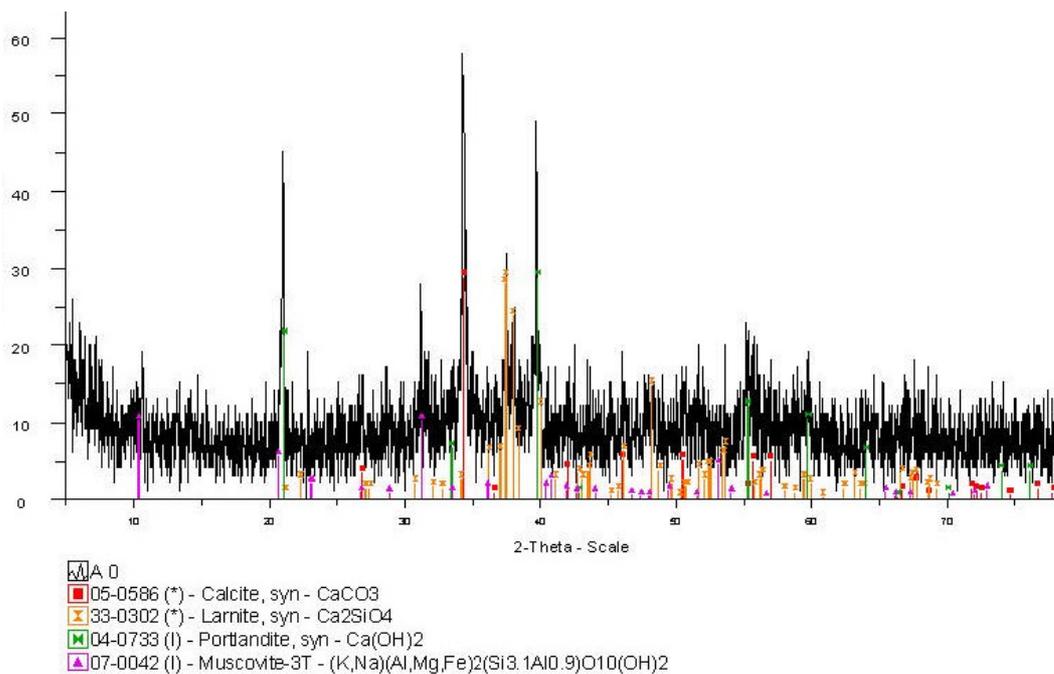


Figura 34: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,3 sem NaCl

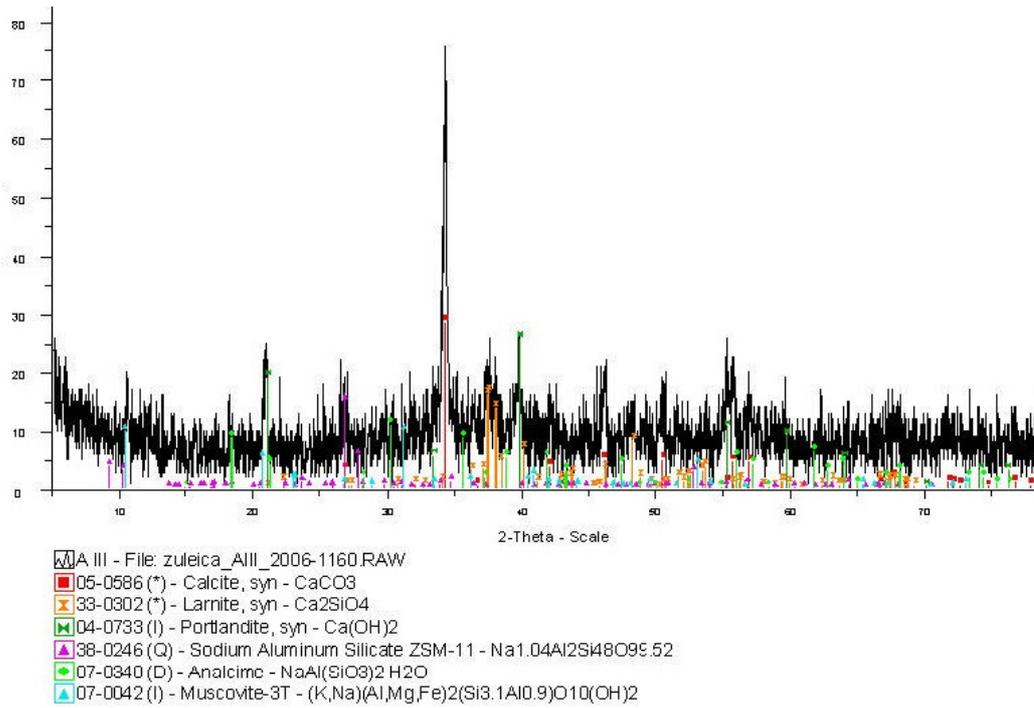


Figura 35: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,3 com 5% de NaCl

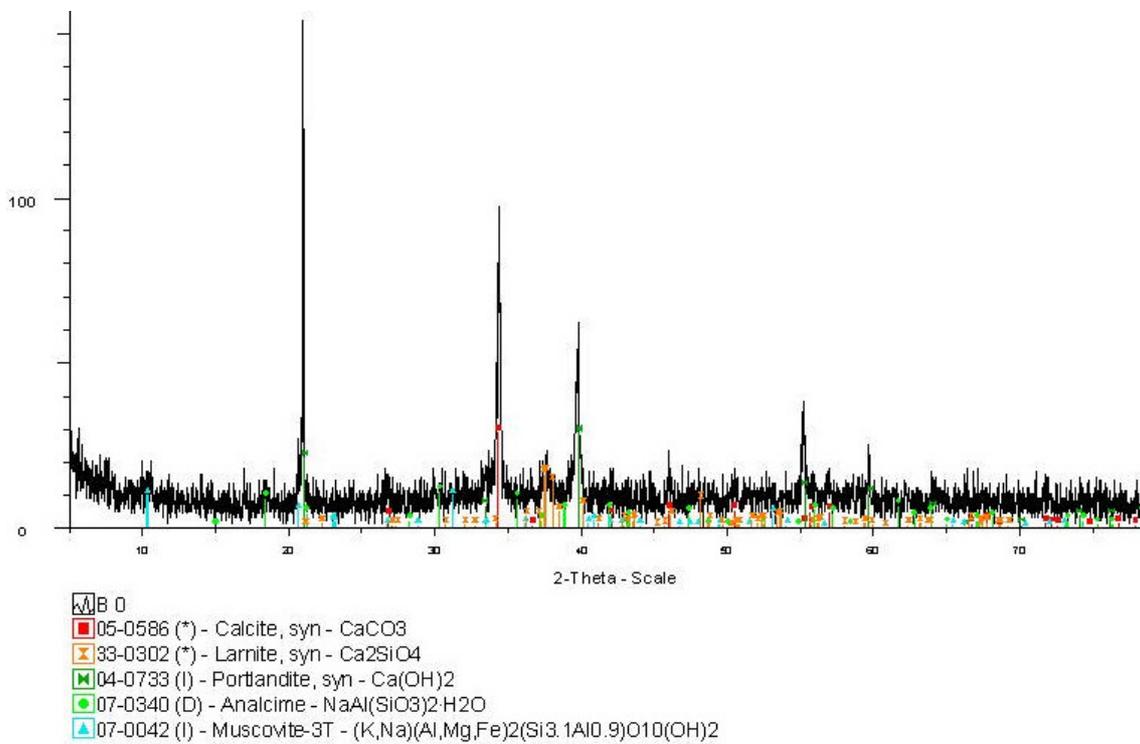


Figura 36: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,4 sem NaCl

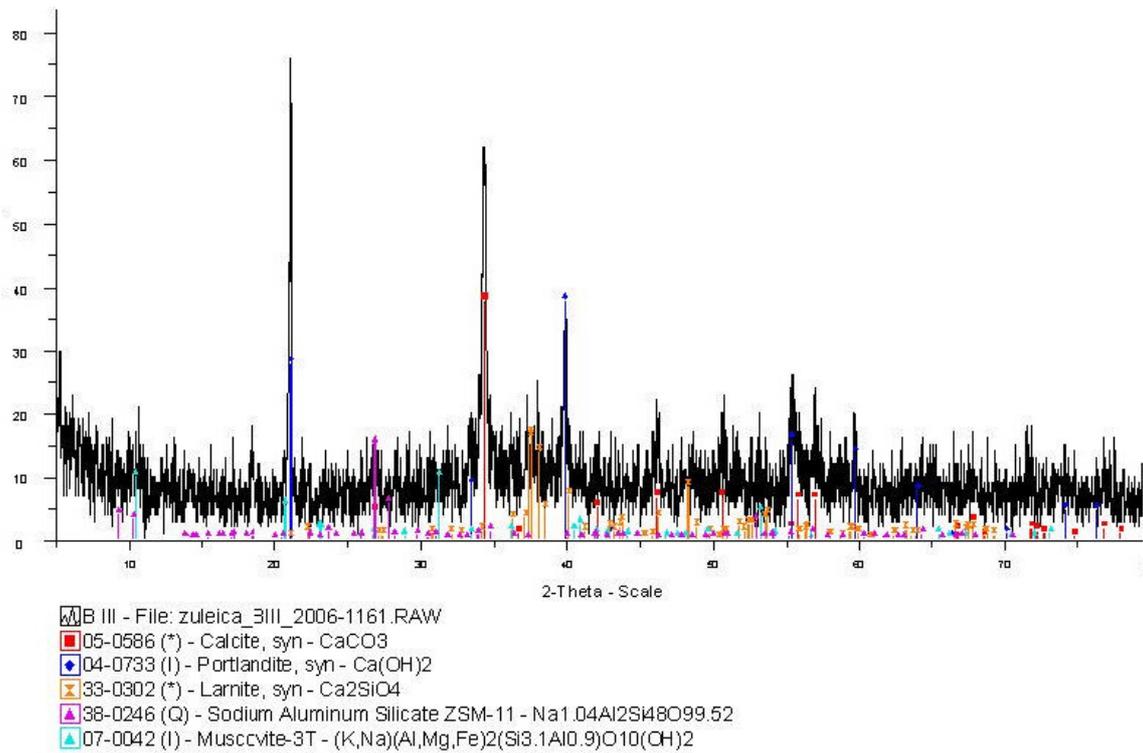


Figura 37: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,4 com 5% de NaCl

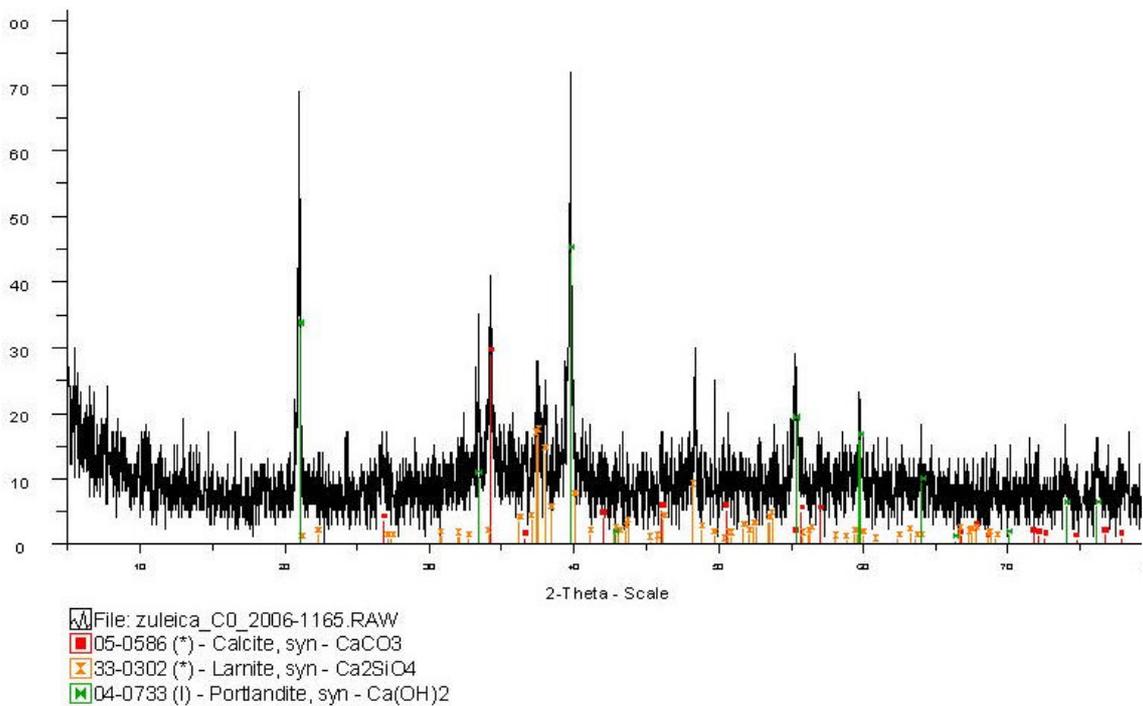


Figura 38: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,5 sem NaCl

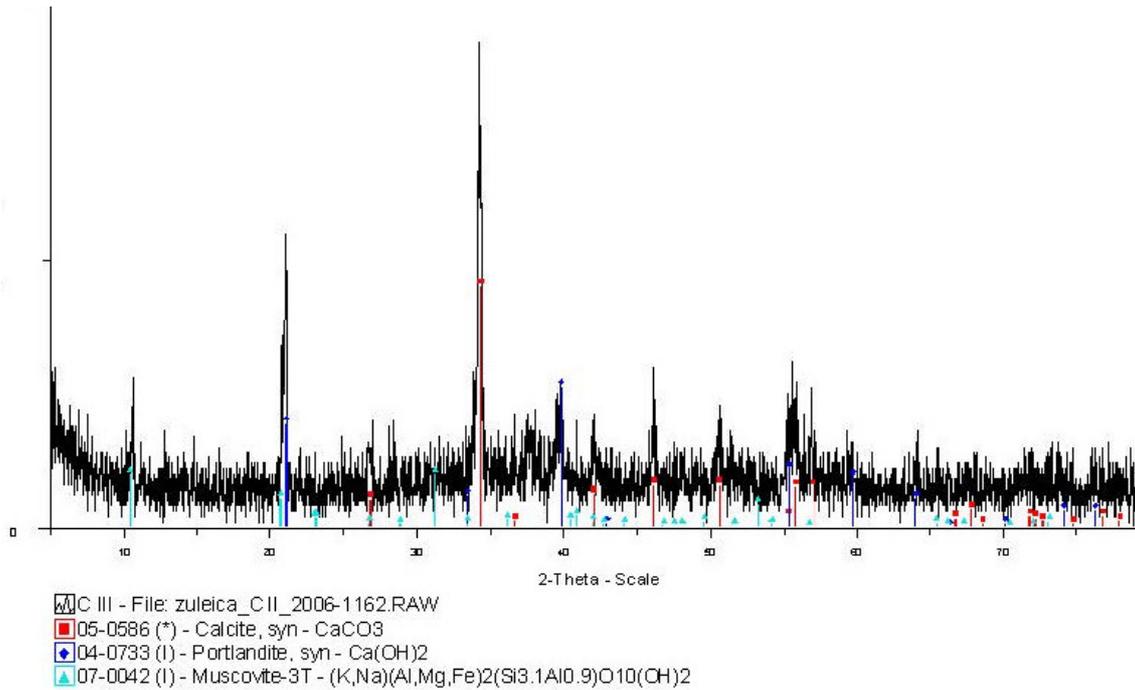


Figura 39: Análise de Difração de Raios-X para Fator A/C 0,5 com 5% NaCl

Como pode ser observado em todas os espectros, os picos referentes à Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e à Calcita, CaCO_3 , estão assinalados. Outros produtos, como a larnita, Ca_2SiO_4 , muscovita e alumino-silicato de sódio apresentam linhas de pouca intensidade. Não há evidências difratométricas de substâncias cloretadas. Assinalemos, contudo, que os espectros apresentados são do escopo de uma análise qualitativa, não representando, assim, as reais proporções entre as diversas formas mineralógicas representadas. Quanto à presença de produtos cloretadas, análises por AgCl em meio ácido mostraram uma alta turvação da fase líquida dos extratos aquosos correspondentes às amostras acima analisadas, o que indicou, sem ambigüidade, a presença de formas ricas em cloreto nas amostras submetidas às diversas composições A/C e % NaCl. Uma explicação trivial do não aparecimento de raias de difração mas a presença assegurada de formas cloretadas nas amostras, consiste em admitir que estas últimas se encontram

sob forma de géis ou quaisquer outras dimensões de partículas amorfas não detectadas pela difração de raios-X.

4.2 – pH

O pH do extrato aquoso e os potenciais de corrosão do aço foram obtidos das misturas de pastas de cimento com idades de cura de 1, 7 e 28 dias conforme a Tabela 10. Admitiu-se que os valores de pH obtidos segundo os parâmetros definidos acima podem ser extrapolados como idênticos, para os demais sistemas estudados. Como já descrito em “Materiais e Métodos”, capítulo 3, as amostras de que fizemos uso para tais medidas, foram as amostras cilíndricas Tipo III.

Tabela 10: pH e potencial de corrosão (E_{corr} (V)_{enh}) dos Extratos Aquosos

A/C	%NaCl	TEMPO DE CURA (dias)					
		1		7		28	
		pH	E_{CORR}	pH	E_{CORR}	pH	E_{CORR}
0,3	0	12,68	-0,42175	11,80	-0,52915	12,02	-0,51450
	1	11,67	-0,51940	12,60	-0,58520	12,83	-0,52430
	2	11,83	-0,61950	11,88	-0,60965	11,72	-0,54870
	5	12,32	-0,69745	12,14	-0,68035	12,41	-0,61450
0,4	0	11,73	-0,44370	12,82	-0,48765	11,78	-0,52185
	1	11,91	-0,51210	12,79	-0,52430	12,47	-0,47545
	2	11,66	-0,55115	12,07	-0,52430	12,49	-0,51940
	5	11,44	-0,51450	11,76	-0,53160	12,61	-0,52185
0,5	0	12,03	-0,37292	12,84	-0,52185	11,90	-0,55600
	1	12,00	-0,48765	12,84	-0,53405	11,98	-0,53650
	2	12,94	-0,51210	11,15	-0,50965	12,93	-0,53405
	5	12,84	-0,49745	13,00	-0,52430	12,43	-0,49499

Embora as amostras apresentem formulações distintas, para cada sub-grupo da razão A/C, podemos observar que, concernente aos valores do pH, a média aritmética de um universo de 12 valores, foi de 12,16 para A/C=0,3, com um desvio padrão $\sigma = 0,40$;

média = 12,13 e $\sigma = 0,23$ para razão A/C=0,4; uma média =11,12 e $\sigma = 5,77$ para razão A/C=0,5. Uma comparação da tabela 10 com os dados acima sugerem que os valores médios de pH são praticamente independentes do teor de NaCl e do tempo de cura, porém influencia, como era de se esperar, nos valores de E_{corr} . A Figura 40 mostra uma região do diagrama E-pH do sistema Fe-H₂O, onde estão indicadas as faixas de pH e E_{corr} , obtidos dos dados acima.

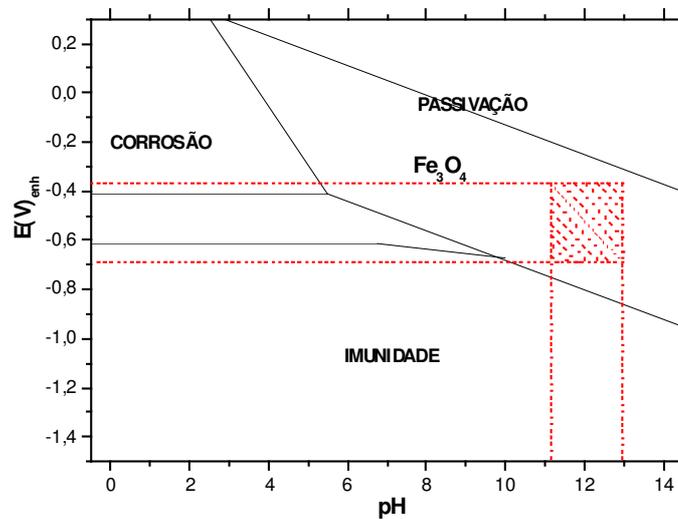


Figura 40: Diagrama E x pH dos Extratos Aquosos, mostrando as faixas de variação dos pH e dos potenciais do aço neste meio.

4.3 – Medidas de Resistividades

4.3.1 – Extratos Aquosos

Uma vez obtidos os extratos aquosos de amostras sólidas de pastas de cimento com tempo de cura de 1, 7 e 28 dias, foram realizadas medidas de resistividades. As medidas de resistividades estão plotadas na Tabela 11.

Tabela 11: Resistividade dos extratos Aquosos em Ohm.cm

Extrato aquoso Resistividade – Ohm.cm				
A/C	% NaCl	1 dia	7 dias	28 dias
0,3	0	119	133	154
	1	108	77	69
	2	63	58	55
	5	31	33	48
0,4	0	119	140	143
	1	56	70	135
	2	43	54	65
	5	24	37	36
0,5	0	85	82	90
	1	50	64	84
	2	40	60	65
	5	23	40	37

As Figuras 41, 42 e 43 mostram as resistividades em função do % de NaCl (por peso de cimento) adicionado à mistura, para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5.

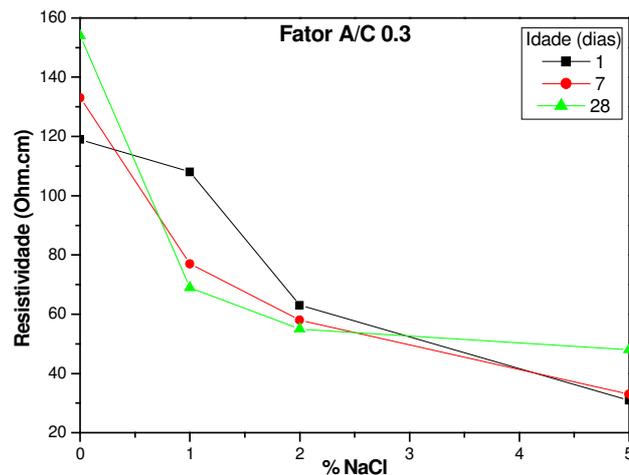


Figura 41: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão A/C=0,3 com tempo de cura de 1, 7 e 28 dias

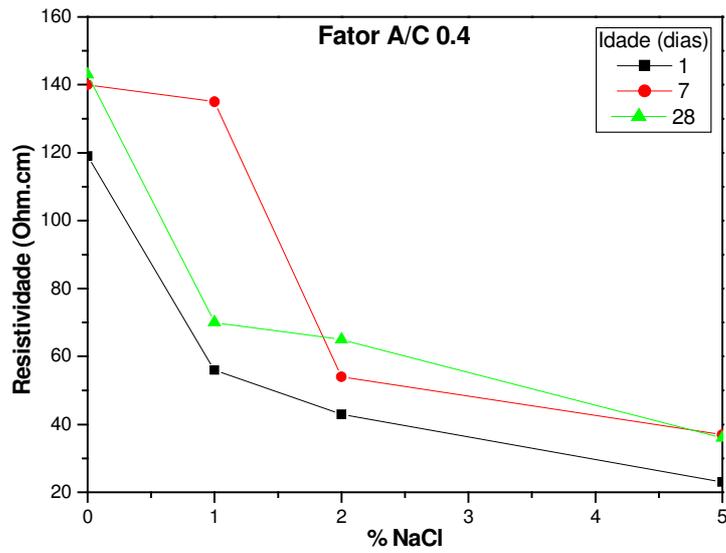


Figura 42: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão A/C=0,4 com tempo de cura de 1, 7 e 28 dias

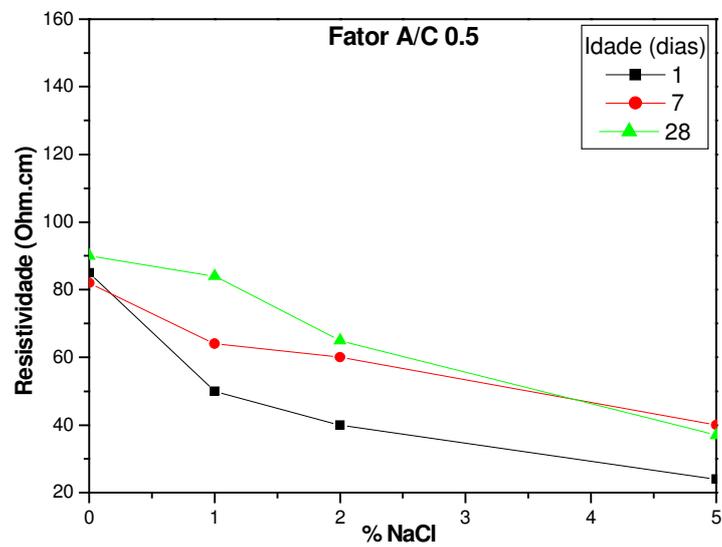


Figura 43: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão A/C=0,5 com tempo de cura de 1, 7 e 28 dias

Como pode ser observado, há uma concordância qualitativa entre as curvas referentes a $A/C = 0,3$ e $A/C = 0,4$ e uma diferença significativa de ambos em relação a $A/C = 0,5$. Com efeito, podemos extrair das Figuras 41 e 42 que as resistividades decrescem, como era de se esperar, em função de uma maior concentração de NaCl, sendo que as maiores variações ocorrem na medida que os tempos de cura também aumentam. Por exemplo, da Figura 43 obtêm-se um $\Delta\rho$ de $\cong 100$ Ohm.cm para os tempos de cura de 1 dia, o mesmo comportamento é observado para as amostras com $A/C = 0,4$, Figura 42. Já para a razão $A/C = 0,5$, as resistividades indicadas na Figura 43, apresentam menores variações em função do % de NaCl.

As Figuras 44, 45 e 46 mostram a variação de resistividade para as misturas citadas anteriormente, porém, em função do tempo de cura.

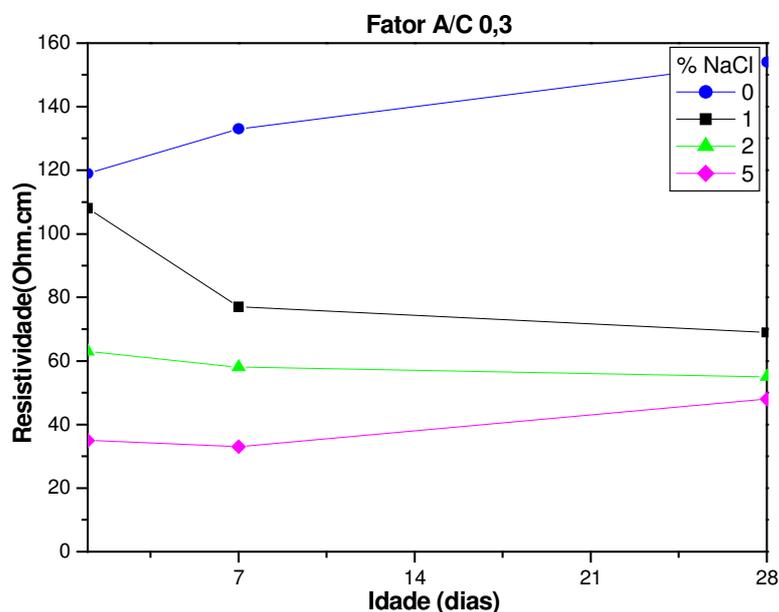


Figura 44: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão $A/C=0,3$ com teores de NaCl (pp) de 0%, 1%, 2% e 5%

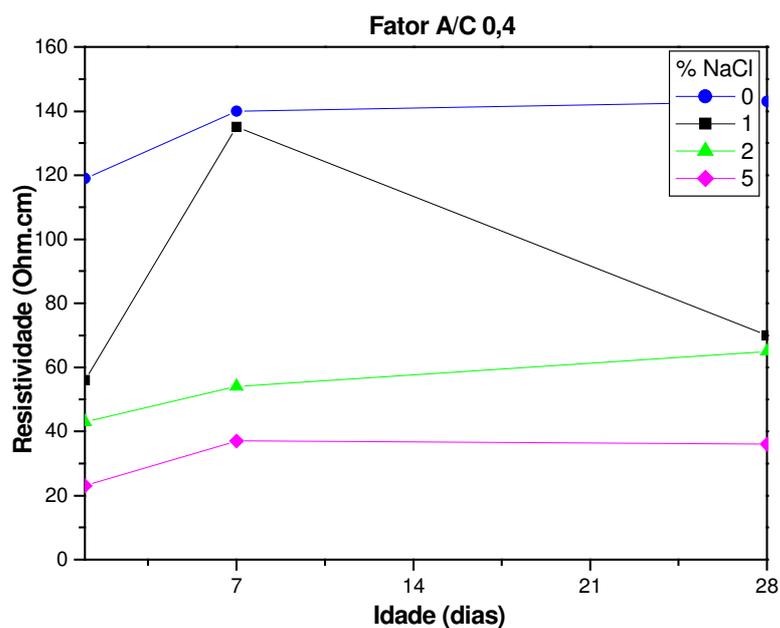


Figura 45: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão A/C=0,4 com teores de NaCl (pp) de 0%, 1%, 2% e 5%

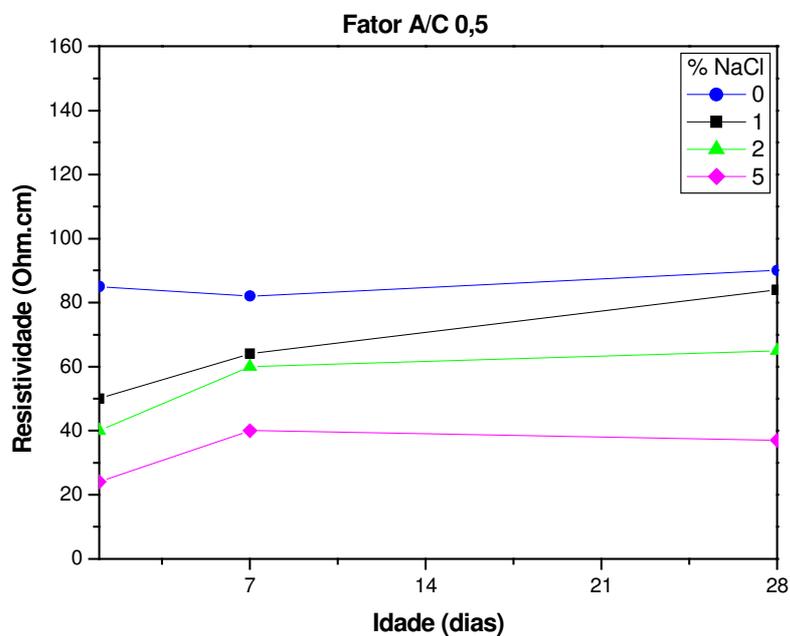


Figura 46: Resistividade do extrato aquoso obtido da pasta de cimento com razão A/C=0,5 com teores de NaCl (pp) de 0%, 1%, 2% e 5%

Observa-se nesta seqüência, que para a razão $A/C = 0,3$, o extrato aquoso isento de NaCl, a resistividade apresenta o maior aumento, diminuindo significativamente para as demais razões A/C . Para a razão $A/C = 0,4$, a Figura 45, também apresenta um aumento de resistividade para o extrato isento de NaCl, com 1% e 5%. Porém, o extrato com 1% apresenta um aumento na resistividade como aumento do tempo de cura de 1 para 7 dias e uma queda aos 28 dias de cura. Já a razão $A/C = 0,5$ em todos os extratos observa-se uma inflexão de resistividade seguida de uma estabilização após o tempo de cura de 7 dias. Podemos observar melhor estas conclusões na Figura 47 que mostra a resistividade para todas as razões A/C em função do tempo de cura e podemos ver nitidamente que há uma queda na resistividade com o acréscimo de NaCl para cada razão A/C .

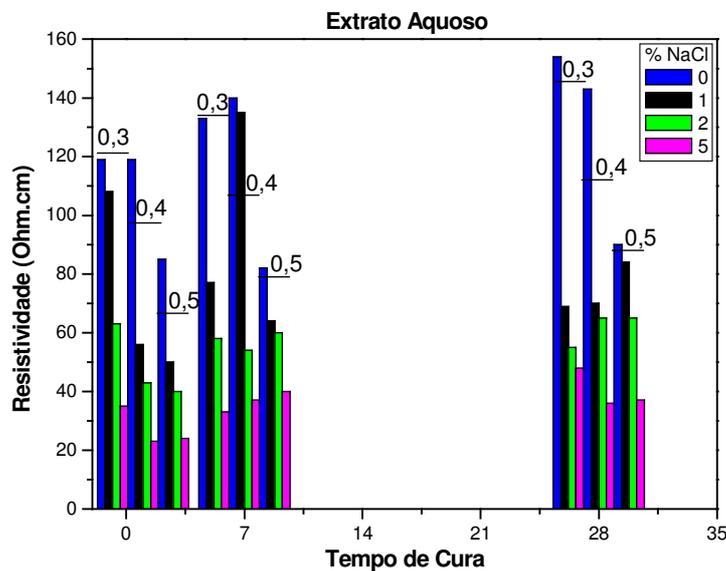


Figura 47: Resistividade para todas as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente, em função do tempo de cura.

4.3.2 – Amostras Tipo I

4.3.2.1 – Estabilização de Massa

Como mencionado no capítulo 3, “Materiais e Métodos”, as amostras Tipo I permaneceram em seis diferentes dessecadores, contendo cada um uma solução salina capaz de proporcionar uma determinada umidade relativa dentro destes ambientes. Para saber se estas amostras tinham a umidade desejada para as medidas de resistividades, elas foram pesadas uma vez por semana até a estabilização, estando assim com a referida umidade. Das seis umidades inicialmente propostas, somente as amostras de três umidades foram utilizadas para tais medidas: carbonato de potássio (K_2CO_3)→60%, cloreto de estrôncio ($SrCl_2$)→70%, e sulfato de potássio (K_2SO_4)→90%. As outras três por proporcionarem um ambiente inferior a 60% UR, para este modelo de amostra proposto, não permitiam boa aderência das chapas de cobres que descolavam durante os ensaios, impedindo deste modo um perfeito contato elétrico. Os gráficos das Figuras 48, 49 e 50 a seguir, mostram a estabilização de peso das Amostras Tipo I para UR de 60%, 70% e 90% para cada razão A/C=0,3.

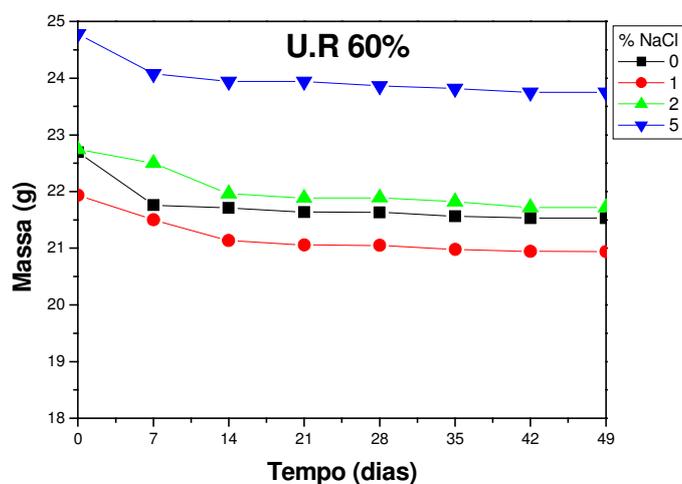


Figura 48: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 60% UR e razão A/C=0,3

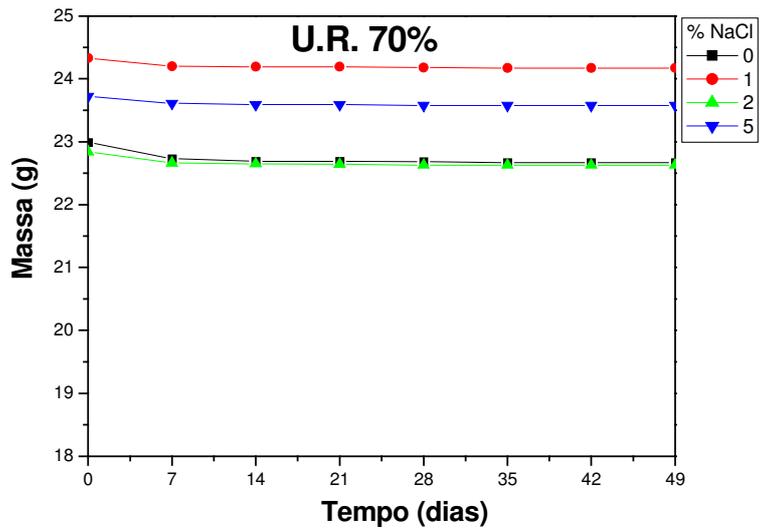


Figura 49: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 70% UR e razão A/C=0,3

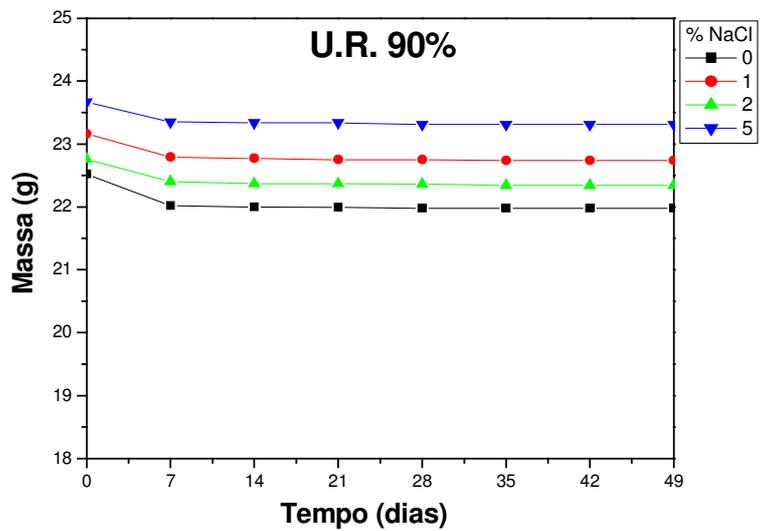


Figura 50: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 90% UR e razão A/C=0,3

Os gráficos das Figuras 51, 52 e 53 a seguir, mostram a estabilização de peso das Amostras Tipo I para UR de 60%, 70% e 90% para cada razão A/C=0,4.

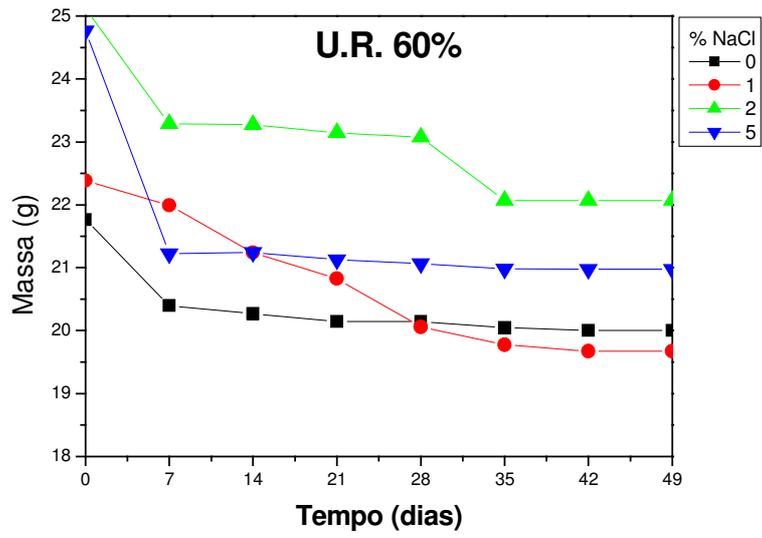


Figura 51: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 60% UR e razão A/C=0,4

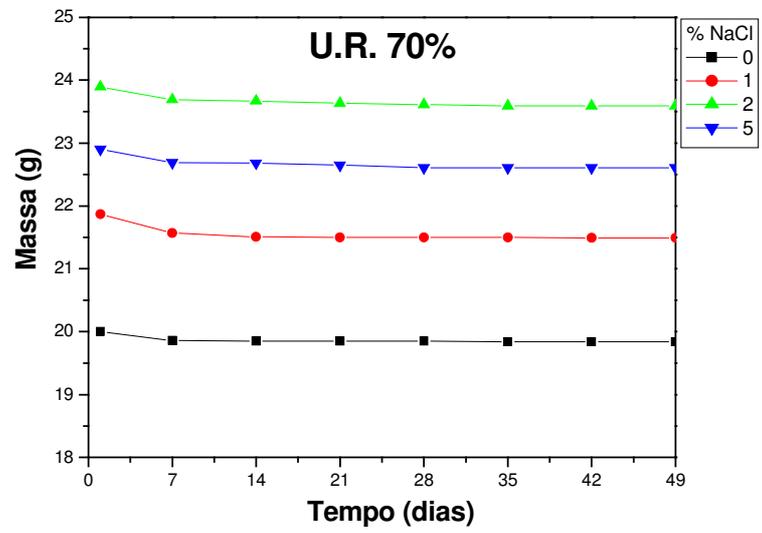


Figura 52: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 70% UR e razão A/C=0,4

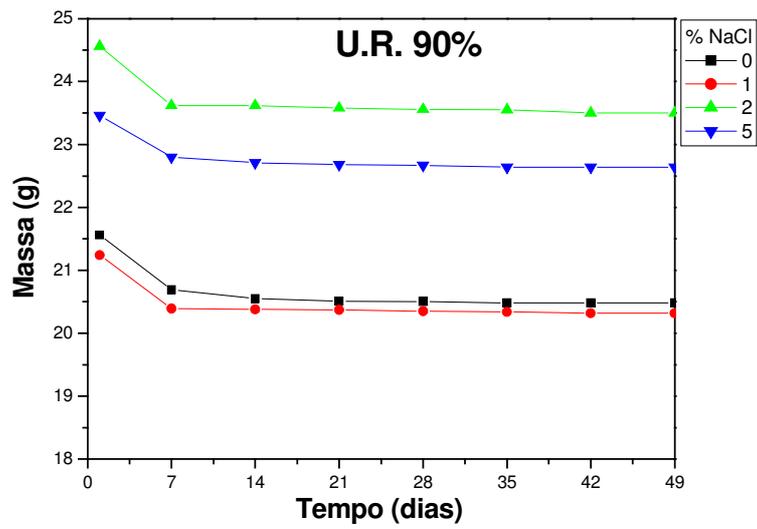


Figura 53: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 90% UR e razão A/C=0,4

Os gráficos das Figuras 54, 55 e 56 a seguir, mostram a estabilização de peso das Amostras Tipo I para UR de 60%, 70% e 90% para cada razão A/C=0,5.

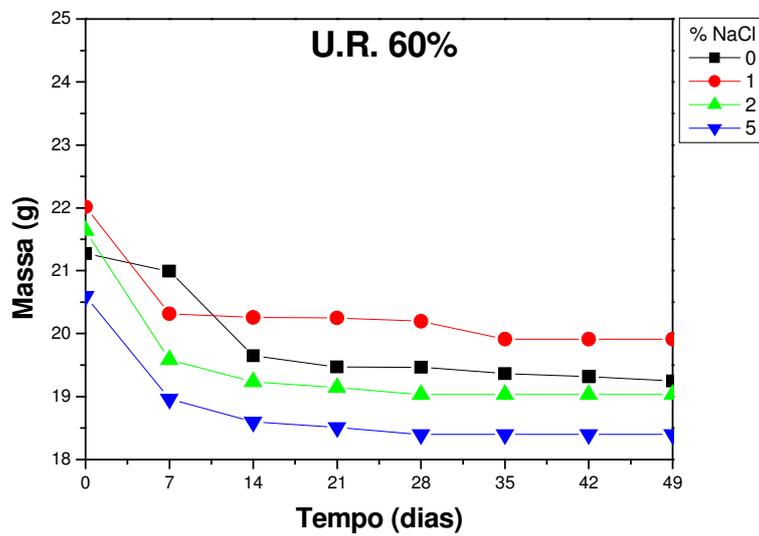


Figura 54: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 60% UR e razão A/C=0,5

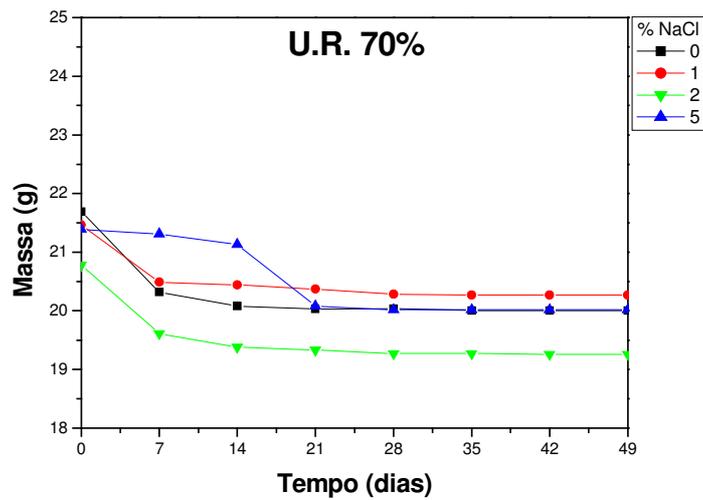


Figura 55: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 70% UR e razão A/C=0,5

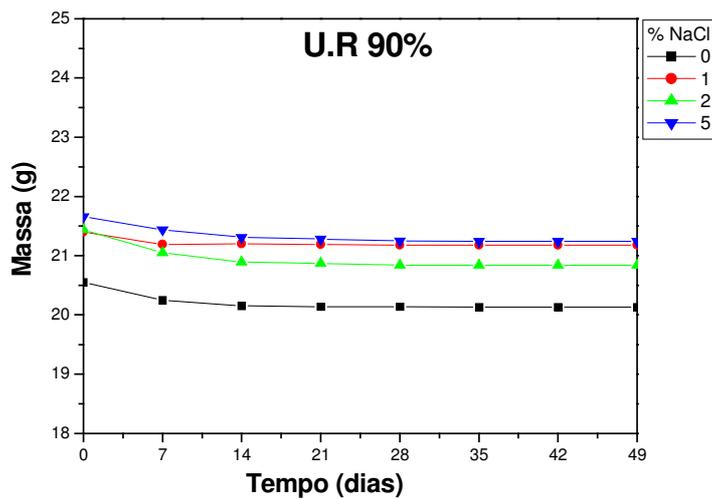


Figura 56: Estabilização de peso das Amostras Tipo I com 90% UR e razão A/C=0,5

Como pode ser observado, após um período de 7 dias, foi possível acompanhar a estabilização da massa de cada corpo-de-prova ensaiado. Na maioria das amostras, esta estabilização foi observada a partir da 3ª semana. As amostras com razão A/C=0,4 foram as que apresentaram um tempo de estabilização mais rápido a 70% e 90% U.R., já a partir da 2ª semana, visto que as amostras foram estocadas nos dessecadores

saturadas, pois permaneceram 28 dias para cura em câmara úmida, considerando assim esta saturação como 100% UR e a partir daí, traçadas as curvas de desorção de cada corpo de prova. Para o razão A/C= 0,5 a 70% U.R., as amostras com 5% de NaCl só estabilizaram a partir da 4ª semana, o que pode ser atribuído a serem tais amostras mais porosas e, por isso, absorveram maior quantidade de água. Estabilizadas as massas, foram então realizadas as medidas de resistividade de cada amostra.

4.3.2.2 – Medidas de Resistividade

As medidas de resistividade foram realizadas conforme descrito no capítulo de Materiais e Métodos e os valores estão plotados na Tabela 12. Observou-se que a maior e a menor resistividade encontrada para este tipo de amostra são com razão A/C=0,5, respectivamente, sem NaCl e com 5% de NaCl, para UR de 60% e 90%. Sugere-se que, esta razão A/C é a que apresenta maior porosidade, o que de fato seria um fator que influenciou na resistividade por apresentar maior número de poros vazios. Por outro lado, com 5% de NaCl, e UR de 90% e, sendo neste caso mais higroscópico devido ao teor de NaCl, apresentou a menor resistividade.

Tabela 12: Resistividades das amostras Tipo I em KOhm.cm

Teor de Umidade Relativa (%)											
60				70				90			
% NaCl	Razão A/C			% NaCl	Razão A/C			% NaCl	Razão A/C		
	0,3	0,4	0,5		0,3	0,4	0,5		0,3	0,4	0,5
0	18,15	20,00	45,00	0	4,99	5,89	3,68	0	3,49	2,38	1,92
1	16,56	12,50	22,50	1	4,75	4,00	2,12	1	3,40	2,36	1,75
2	15,57	4,65	17,00	2	4,16	2,91	2,09	2	3,30	1,89	1,66
5	8,9	4,00	1,52	5	3,59	2,79	1,76	5	2,41	1,84	1,25

As Figuras 57, 58 e 59 mostram as medidas de resistividade para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5 das amostras sólidas Tipo I, com chapas de cobre, para as UR de 60%, 70% e 90%.

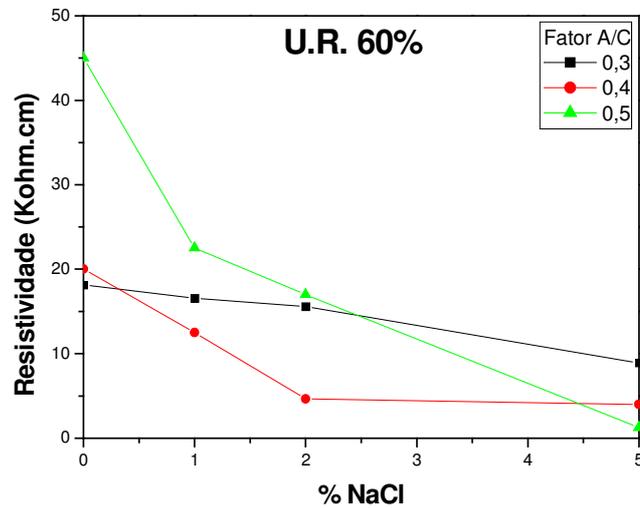


Figura 57: Resistividade em função da % NaCl das amostras Tipo I para razão A/C=0,3 e UR=60%

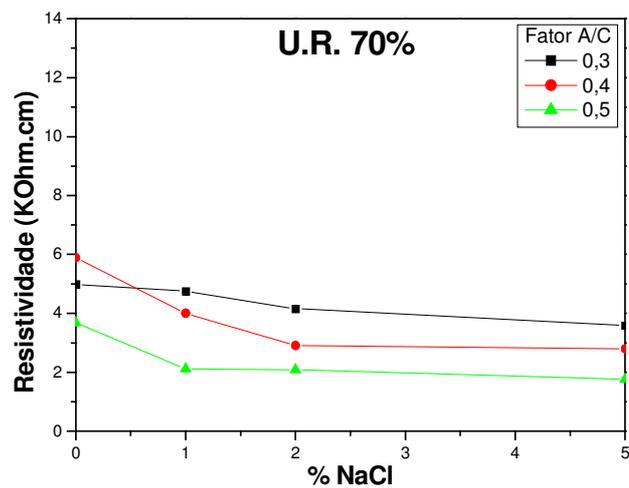


Figura 58: Resistividade em função da % NaCl das amostras Tipo I para razão A/C=0,3 e UR=70%

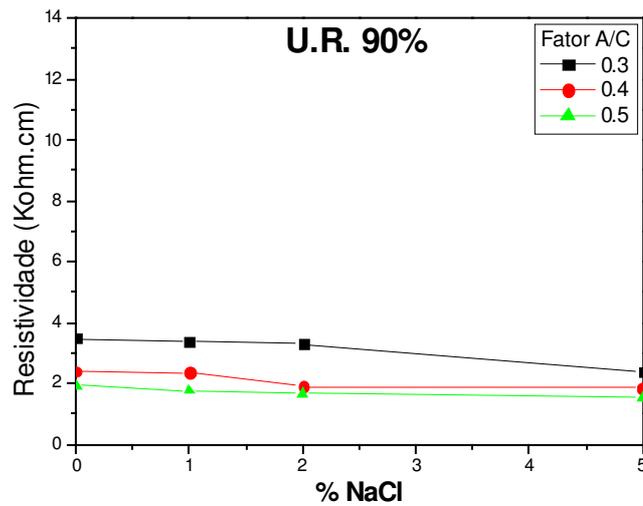


Figura 59: Resistividade em função da % NaCl das amostras Tipo I para razão A/C=0,3 e UR=90%

Observa-se nestas Figuras 57, 58 e 59, um sensível decréscimo da resistividade á medida que a umidade relativa aumenta. Tal comportamento sugere que para valores de UR $\geq 70\%$, há uma sensível estabilidade da resistividade, situando-se numa faixa de 2 a 5 Kohm.cm, independente do percentual de NaCl. Tal fenomenologia é evidenciada na Figura 18a-c.

As Figuras 60, 61 e 62, mostra as variações de Resistividade em função da UR para os Fatores A/C 0,3, 0,4 e 0,5 consecutivamente.

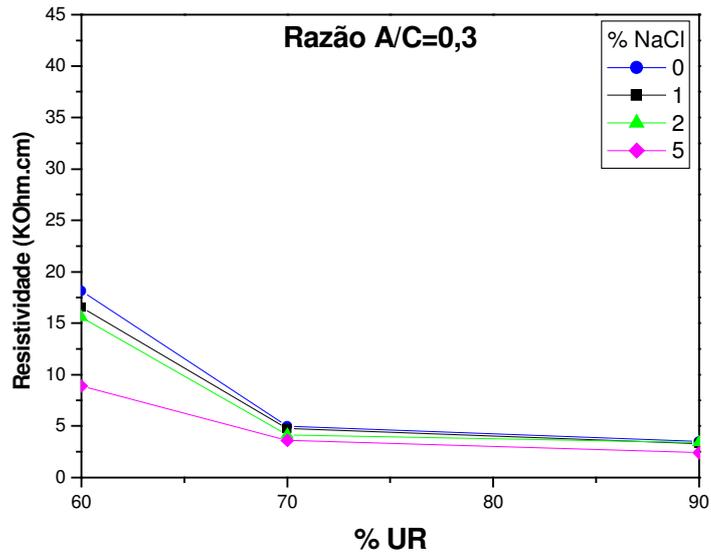


Figura 60: Resistividade das amostras Tipo I em função da UR para razão A/C=0,3

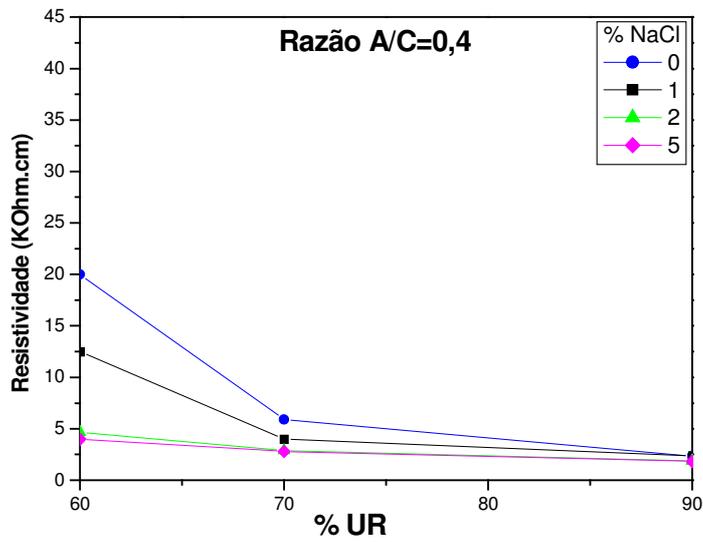


Figura 61: Resistividade das amostras Tipo I em função da UR para razão A/C=0,4

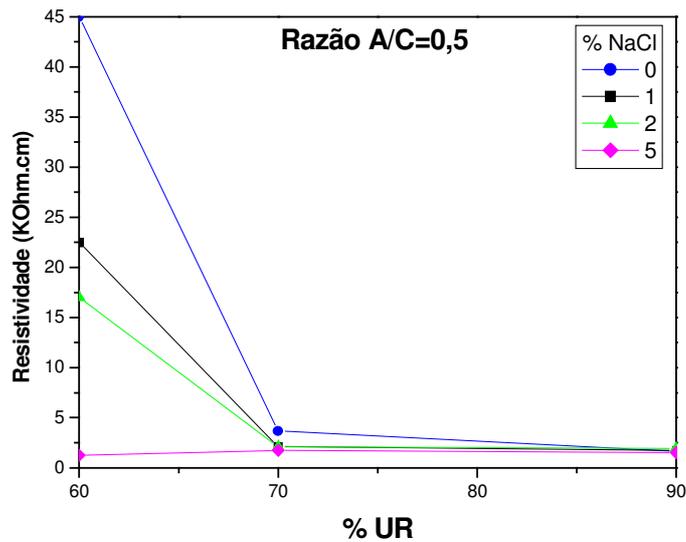


Figura 62: Resistividade das amostras Tipo I em função da UR para razão A/C=0,5

Para a razão $A/C = 0,3$, Figura 60, observa-se que as maiores resistividades são para UR de 60%.e que as maiores variações de resistividade são de 60% para 70% UR. Para o Fator $A/C 0,4$, Figura 61, a variação de resistividade é mais acentuada para a mistura sem adição de NaCl e com 1%, e apresenta também uma queda de 60% para 70% de UR.

A Figura 62 mostra a resistividade para a razão $A/C=0,5$, é o que apresenta de fato as maiores resistividades, e apresenta também a maior variação de resistividade de 60% para 70% de UR em relação aos outros dois Fatores A/C . Mais uma vez, tal fenomenologia e melhor observada na Figura 63 que mostra a resistividade para todas as razões A/C em função da UR.

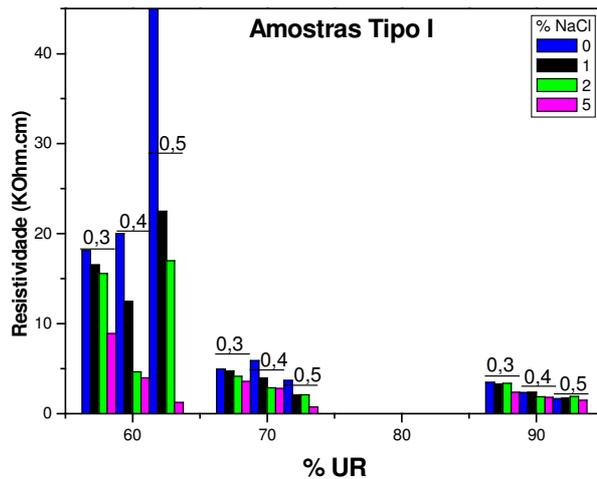


Figura 63: Resistividade das amostras Tipo I em função da UR de 60%, 70% e 90% para todas as razões A/C.

4.3.3 – Amostras Sólidas Tipo II

Após o tempo de cura de 28 dias, foram realizadas medidas de resistividades para as todas as razões A/C e os valores estão plotados na Tabela 13 e nas Figuras 64-69.

Tabela 13: Medidas de resistividade das Amostras Tipo II em Kohm.cm

% UR	% NaCl	Razão A/C			% UR	% NaCl	Razão A/C			% UR	% NaCl	Razão A/C		
		0,3	0,4	0,5			0,3	0,4	0,5			0,3	0,4	0,5
25	0	8,7	21,1	16,7	70	0	6,3	4,1	3,7	90	0	3,3	2,4	1,9
	1	5,0	19,6	13,4		1	5,1	3,8	2,7		1	3,3	2,3	1,8
	2	4,8	9,4	11,6		2	4,0	3,1	2,5		2	3,1	2,3	1,7
	5	4,1	5,6	7,2		5	2,5	3,0	2,3		5	2,4	1,7	1,5
50	0	6,5	6,9	15,4	80	0	5,2	4,3	3,0	100	0	3,0	2,2	1,8
	1	4,9	6,3	5,0		1	3,7	3,4	2,3		1	2,9	2,1	1,7
	2	4,0	5,9	4,1		2	3,5	3,0	2,2		2	2,6	1,9	1,5
	5	2,6	4,9	2,8		5	2,8	2,2	1,9		5	2,4	1,8	1,3

Conforme a Tabela 13 acima, observou-se que os valores máximos e mínimos foram obtidos em umidades de, respectivamente, 25% e 100%, como de fato esperado. Essa variação de resistividade com o teor de NaCl demonstra que, como presumido nesta Tese, o dimensionamento de sistemas de proteção de estruturas de concreto devem ser vinculados às condições nas quais o concreto foi elaborado e às condições ambientais. Inclusive, de forma ainda mais criteriosa, a variação de umidade das estruturas deveria ser considerada nos sistemas de proteção, pois, a estrutura pode estar parcialmente molhada.

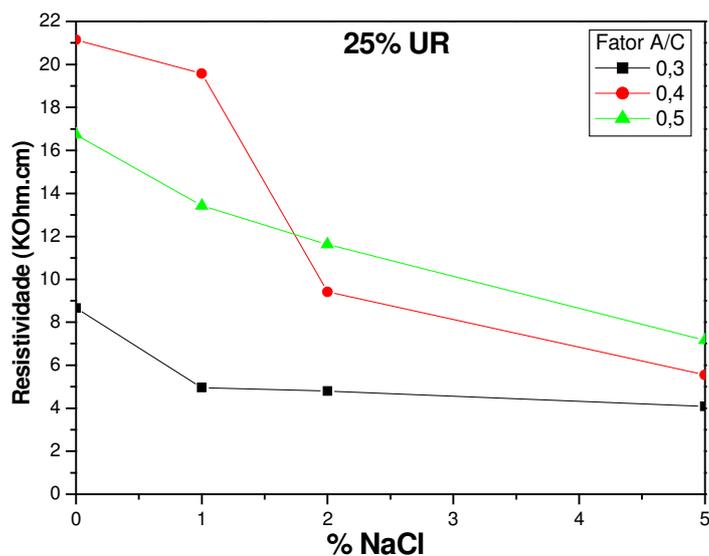


Figura 64: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 25%

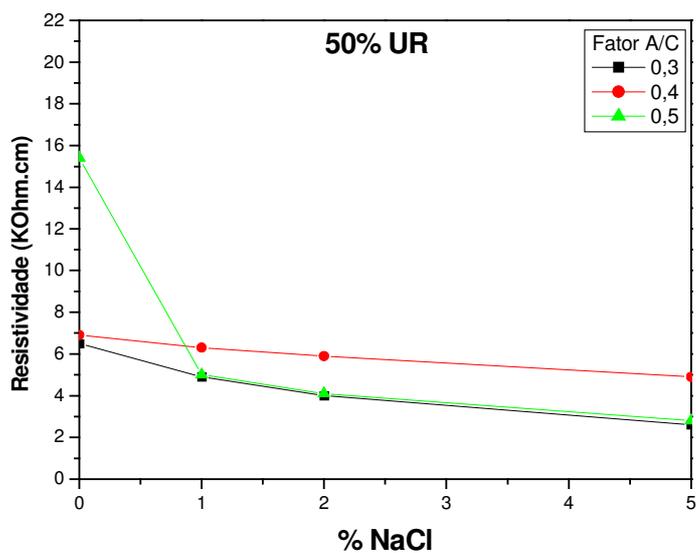


Figura 65: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 50%

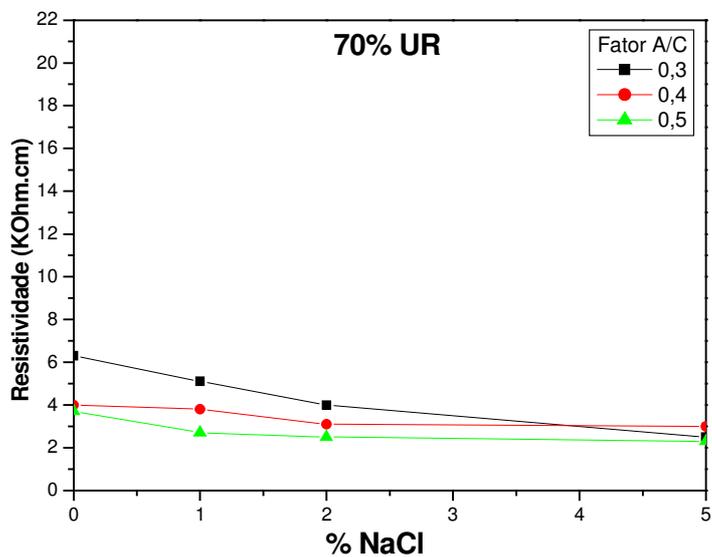


Figura 66: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 70%

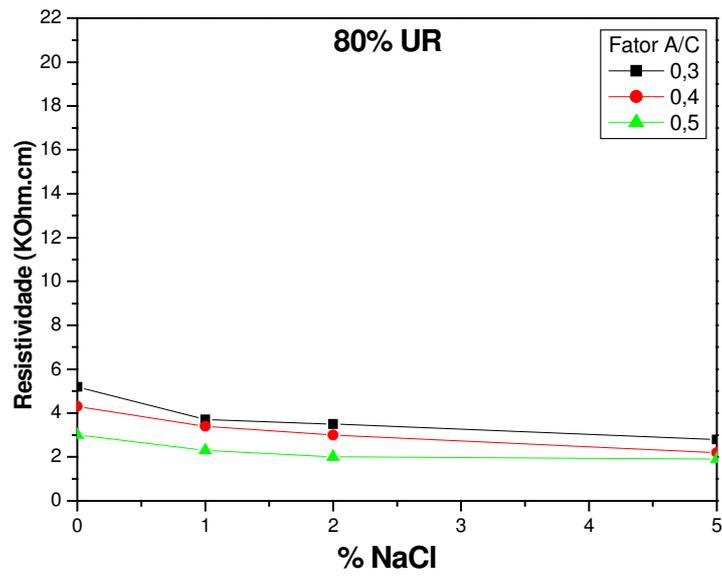


Figura 67: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 80%

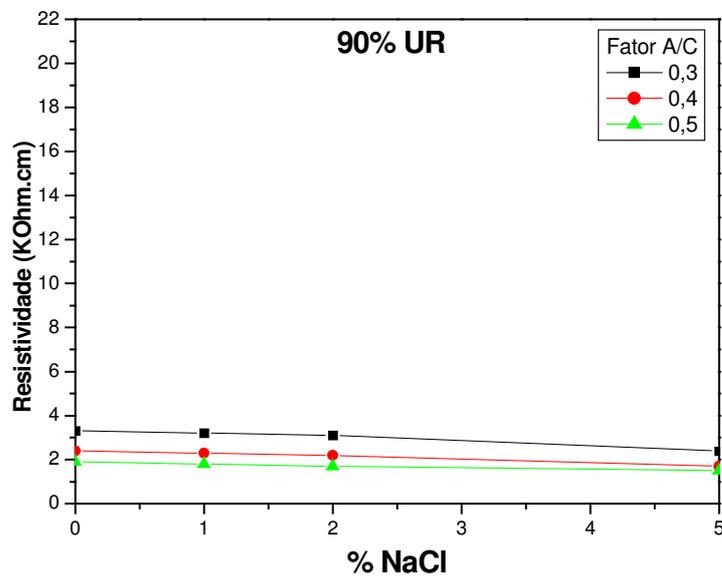


Figura 68: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 90%

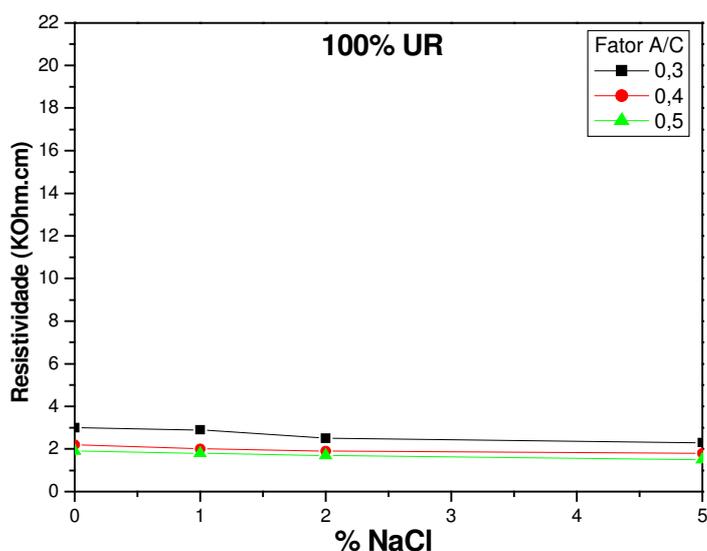


Figura 69: Resistividade das amostras Tipo II em função do % de NaCl para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 e UR de 100%.

Observa-se nesta Figuras um decréscimo da resistividade conforme aumenta a UR e o % de NaCl. Para a UR de 25%, a Figura 67, mostra uma queda sensível para a razão A/C=0,4 com a adição de 2% de NaCl. Com 50% de UR, o mesmo é observado para a razão A/C=0,5 com 1% de NaCl. Acima de 70% de UR, Figura 69, as variações em queda de resistividade dão de quase 1 a 2 Kohm.cm para 1 % de NaCl apresentando uma variação muito pequena entre os demais teores de NaCl. Com 90% e 100% de UR, Figuras 68 e 69, observa-se que a variação de resistividade entre os % de NaCl são praticamente constantes. Estas variações podem ser observadas de uma forma mais clara nas Figuras 70, 71 e 72, que mostra as resistividades para cada razão A/C em função da UR.

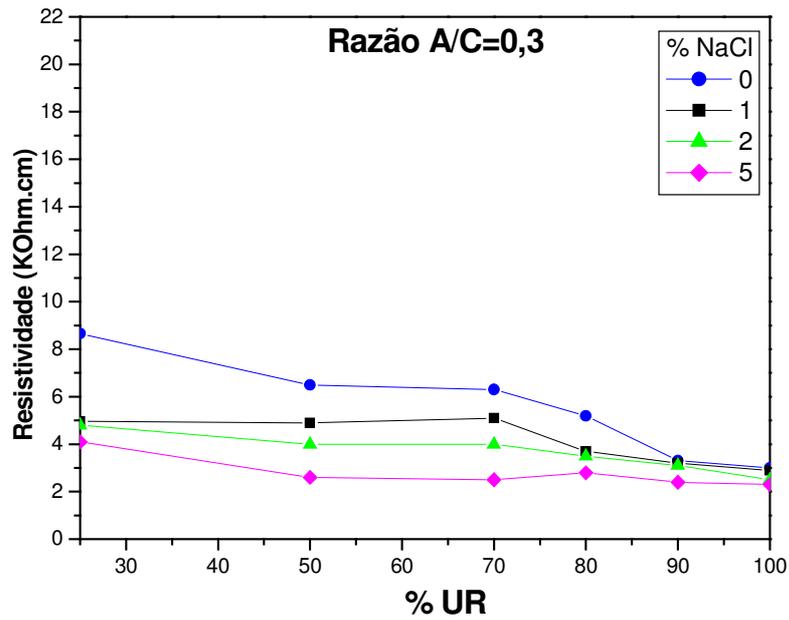


Figura 70: Resistividade em função da UR para as amostras Tipo II com razão A/C=0,3

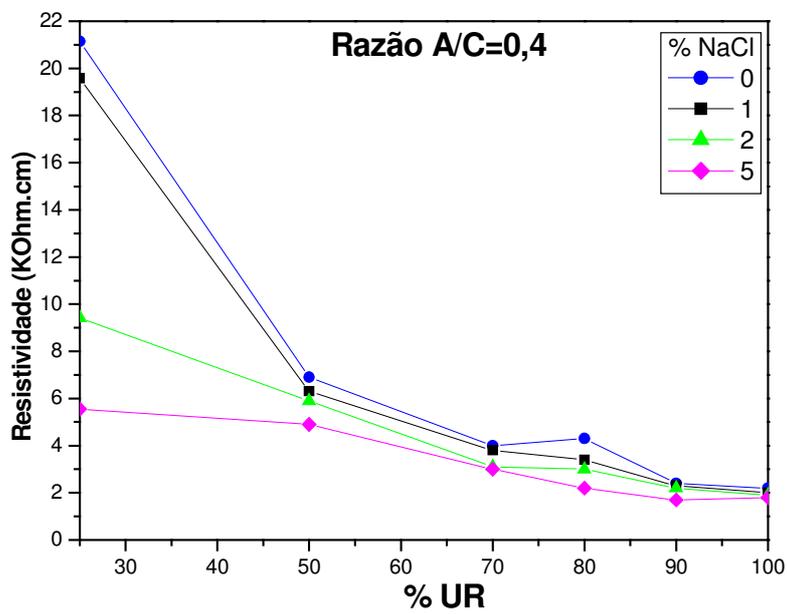


Figura 71: Resistividade em função da UR para as amostras Tipo II com razão A/C=0,4

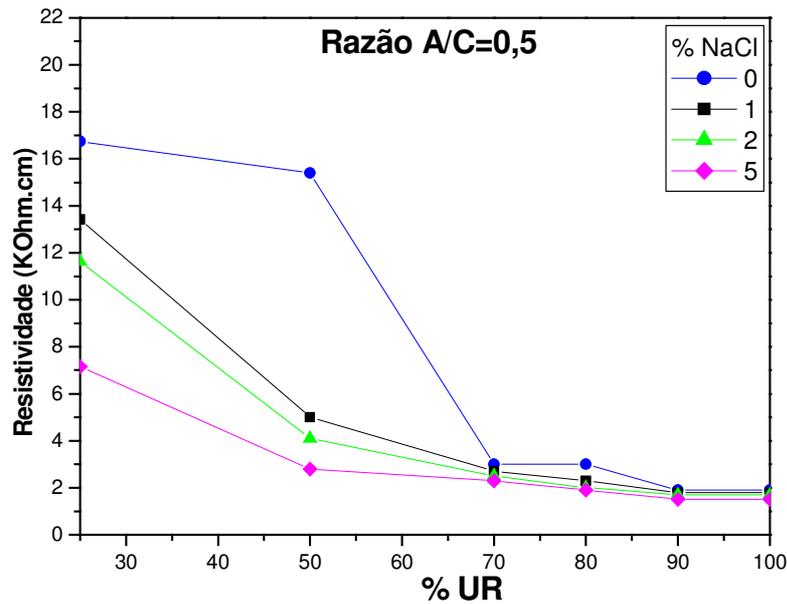


Figura 72: Resistividade em função da UR para as amostras Tipo II com razão A/C=0,5

Observa-se que a razão A/C=0,4, Figura 71, é a que apresenta as maiores variações para as amostras isentas de NaCl e com 1% de NaCl chegando a quase 14 Kohm.cm para ambas as misturas entre as UR de 25% e 50%. Para a razão A/C=0,5, Figura 72, esta sensível variação é observada também nas amostras sem NaCl. Porém entre as UR de 50% e 70% para as demais misturas as quedas são observadas somente entre as UR de 25% e 50%, chegando em torno de 6 a 8 Kohm.cm de queda em resistividade. Já a razão A/C=0,3, Figura 70, apresenta variações pequenas da ordem de quase 2 Kohm.cm entre as UR de 25% e 50%, 70% e 80% e 80% e 90%. Para as amostras sem NaCl e com 1%, observa-se uma constante entre 25% e 70%, seguida de uma queda de quase 2 Kohm.cm entre 70% e 80% de UR e permanecendo quase constante.

A Figura 73 mostra as variações de resistividade para todas as razões A/C em função da UR. Observa-se que a partir de 70% UR a resistividade cai conforme aumenta a razão A/C, a UR e o teor de NaCl.

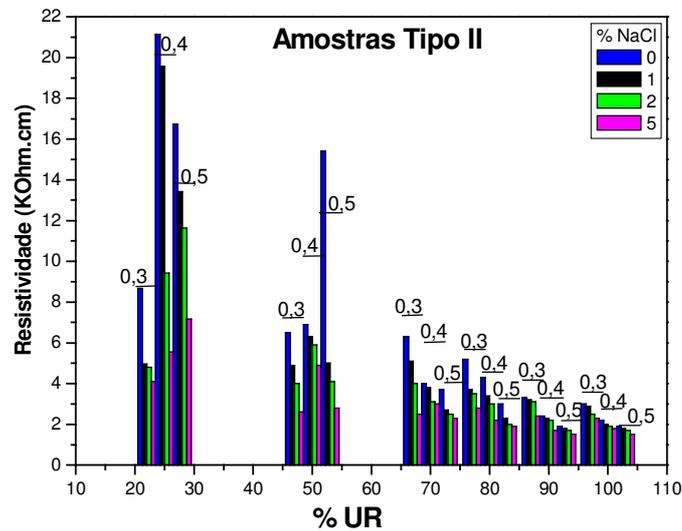


Figura 73: Resistividades da amostras Tipo II em função da UR para todas as razões A/C e teor de NaCl.

De acordo com os estudos realizados por Tutti [68], a resistividade apresenta uma queda conforme aumenta a razão A/C e a UR, o que pode ser visto na Figura 13 da Revisão Bibliográfica desta tese. Embora, o estudo realizado por Tutti tenha sido com diferentes misturas, os resultados realizados nesta Tese, apresentam a mesma tendência, ou seja, houve uma queda de resistividade conforme o aumento da razão A/C e da UR, conforme a Figura 73.

4.3.4 – Amostra Exposta no Campo

A resistividade da amostra que foi para exposição em campo protegida com anodos galvânicos de zinco, teve sua resistividade medida pelo método de Wenner, após um ano em exposição, no estado em que retornou ao laboratório, apresentando uma resistividade de 100 Ohm.cm, conforme a Figura 74 a seguir.



Figura 74: Medida de Resistividade da amostra exposta de campo pelo método de Wenner.

Após 24 hs de imersão em água destilada a resistividade foi novamente medida, chegando a 80 Ohm.cm. Após realizada a segunda medida de resistividade, a amostra foi aberta, conforme a Figura 75 a seguir.



Figura 75: Exposição do aço da amostra de campo para análise visual

De acordo com a Figura 75, observa-se o aço não apresenta sinais de corrosão generalizada.

A Figura 76 mostra a medida de potencial do aço da amostra Tipo IV em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ecs).



Figura 76: Medida de potencial do aço da amostra Tipo IV

Observa-se que o potencial do aço encontra-se em torno de $-676 \text{ mV}_{\text{ecs}}$ estando portanto dentro da região de imunidade e portanto não estando protegida catodicamente. Após as medidas de resistividade e potencial foi feito extrato aquoso deste concreto e verificou-se que o pH deste concreto era 11,85, o que pode ser o motivo do aço não apresentar sinais de corrosão generalizada, pois o concreto encontrava-se alcalino

4.4 – Curvas de Polarização

4.4.1 – Extratos Aquosos

Como mencionado no Capítulo 3, Materiais e Métodos, foram realizados extratos aquosos obtidos de pastas de cimento com tempo de cura de 1, 7 e 28 dias, para então serem obtidas as curvas de polarização anódicas e catódicas para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5. As Figuras 77, 78 e 79, mostram as curvas de polarização para a razão A/C 0,3;

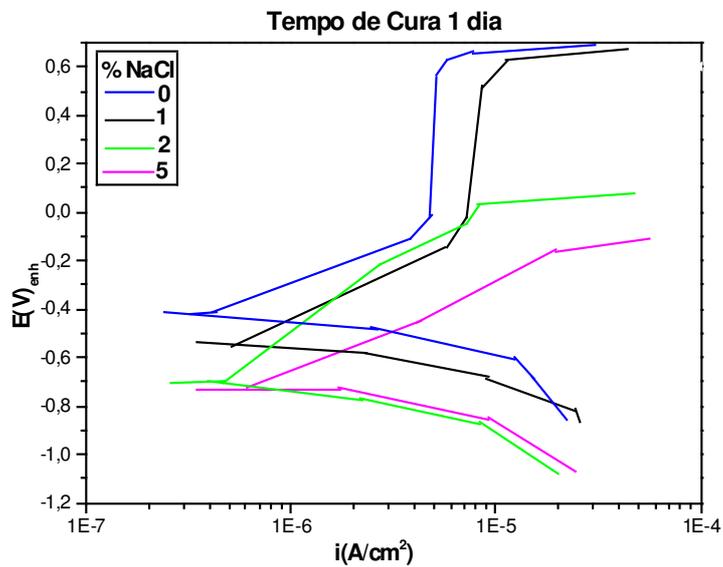


Figura 77: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,3. Tempo de cura=1 dia

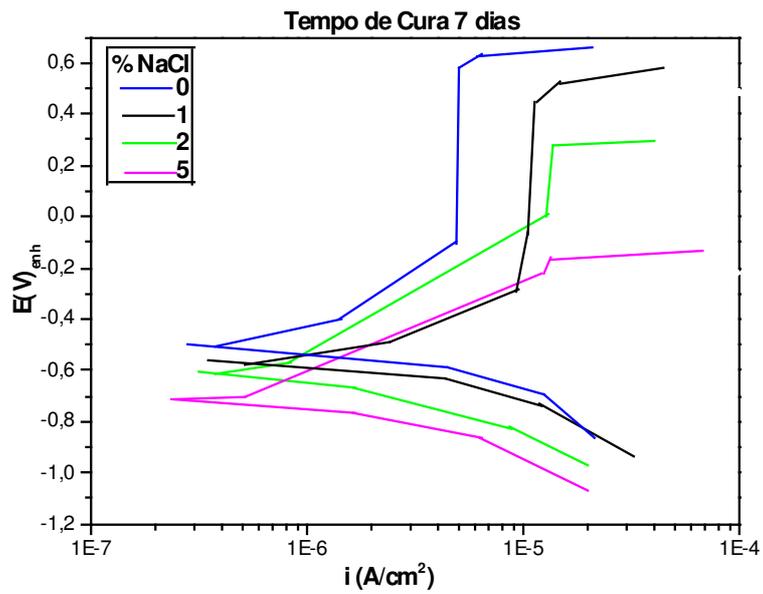


Figura 78: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,3. Tempo de cura=7 dias

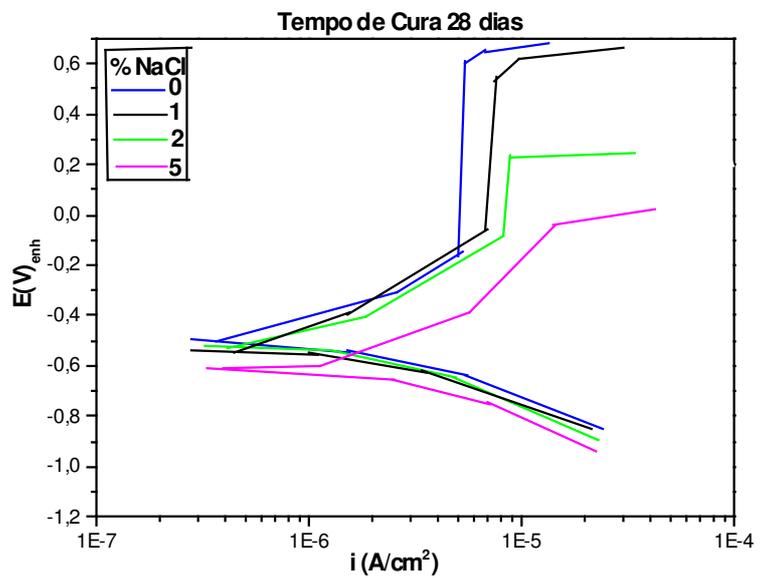


Figura 79: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,3. Tempo de cura=28 dias

Observa-se que para a razão $A/C=0,3$, os potenciais de corrosão dos extratos aquosos variam de $-0,373 V_{enh}$ até $-0,697 V_{enh}$. As curvas sem NaCl e com 1% deste sal apresentam regiões de passivação de aproximadamente $0,600 V_{enh}$. Para os três tempos de cura observa-se praticamente o mesmo comportamento para tais curvas. O aumento do teor de cloreto reduz significativamente a região de passivação. Com 2% de cloreto há um aumento da região de passivação com o tempo de cura. Entretanto, a faixa de potenciais onde é observada a passivação do material, é bem menor do que a apresentada nas curvas anódicas com 1% e sem cloreto. Pode-se notar a ausência total de passivação nas amostras com 5% de cloreto.

As Figuras 80, 81 e 82, mostram as curvas de polarização dos extratos aquosos para a razão $A/C=0,4$.

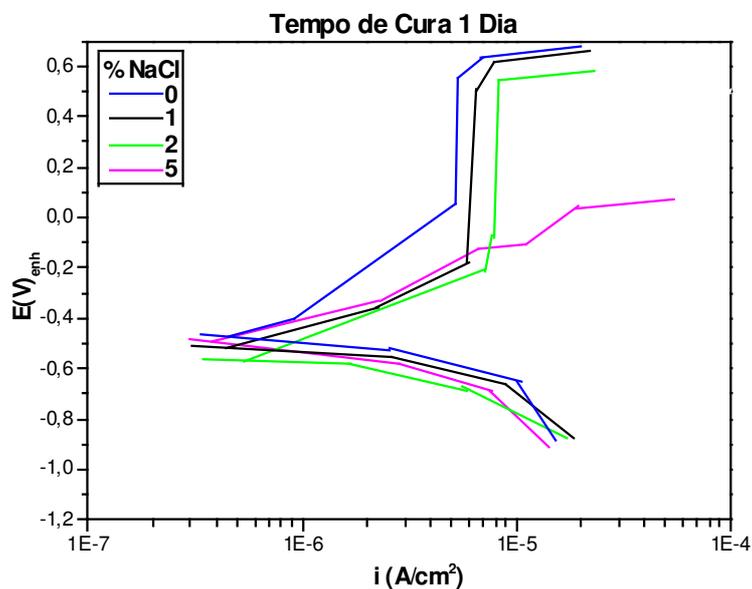


Figura 80: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão $A/C=0,4$. Tempo de cura=1 dia

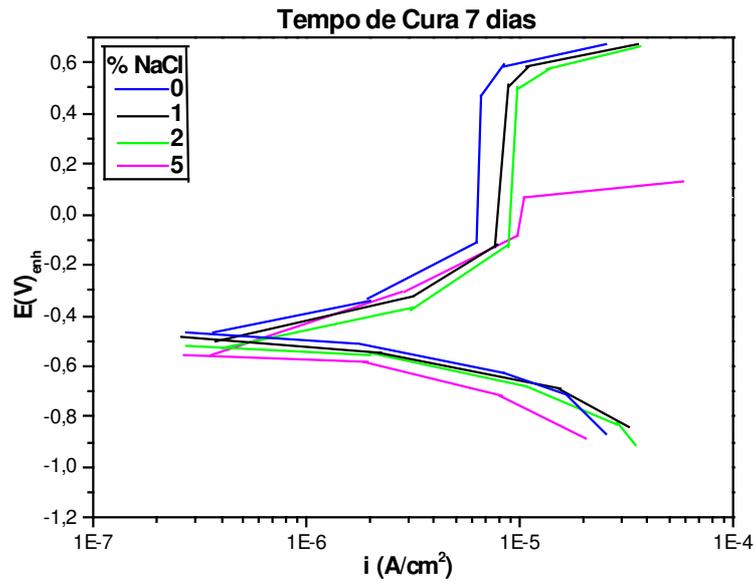


Figura 81: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,4. Tempo de cura=7 dias

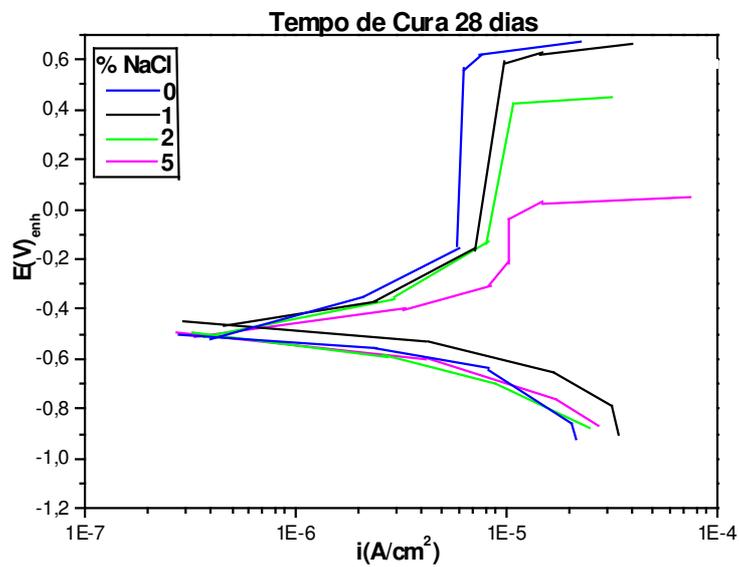


Figura 82: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,4. Tempo de cura=28 dias

Observa-se que para as amostras isentas de NaCl há um aumento da região de passivação com o tempo de cura. Para as curvas com 1% e 2% de NaCl e tempo de cura de 1 e 7 dias, a região de passivação encontra-se na mesma faixa, em torno de $0,800 V_{enh}$. Porém, as curvas com 2% e tempo de cura de 7 dias, apresenta uma redução na região de passivação com tempo de cura de 28 dias, em torno de $0,300 V_{enh}$. Já as curvas com 5% apresentam um aumento na região de passivação com o tempo de cura, porém com 1 dia, não existe região de passivação, surgindo apenas a partir de 7 dias em torno $0,100 V_{enh}$ e aumentando para quase $0,200 V_{enh}$ aos 28 dias.

As Figuras 83, 84 e 85, mostram as curvas de polarização dos extratos aquosos para a razão $A/C=0,5$ e tempos de cura também de 1, 7 e 28 dias.

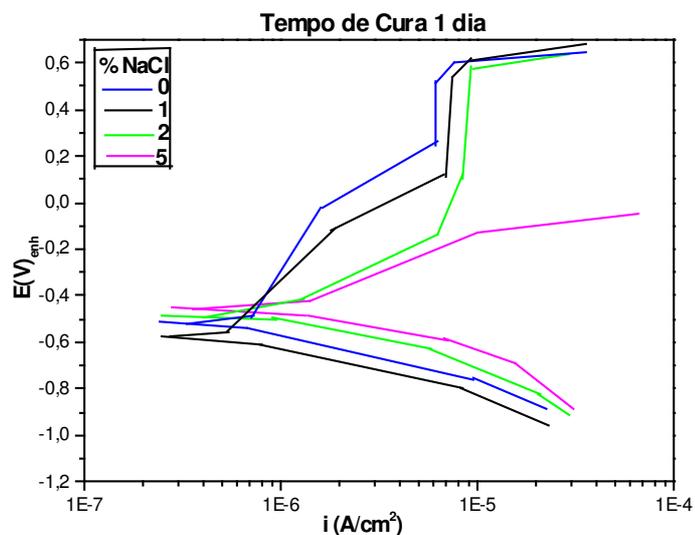


Figura 83: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão $A/C=0,5$. Tempo de cura=1 dia

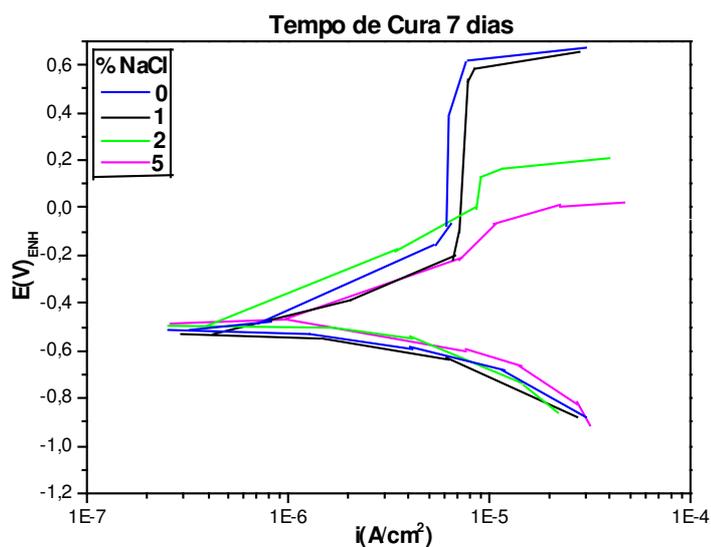


Figura 84: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,5. Tempo de cura=7 dias

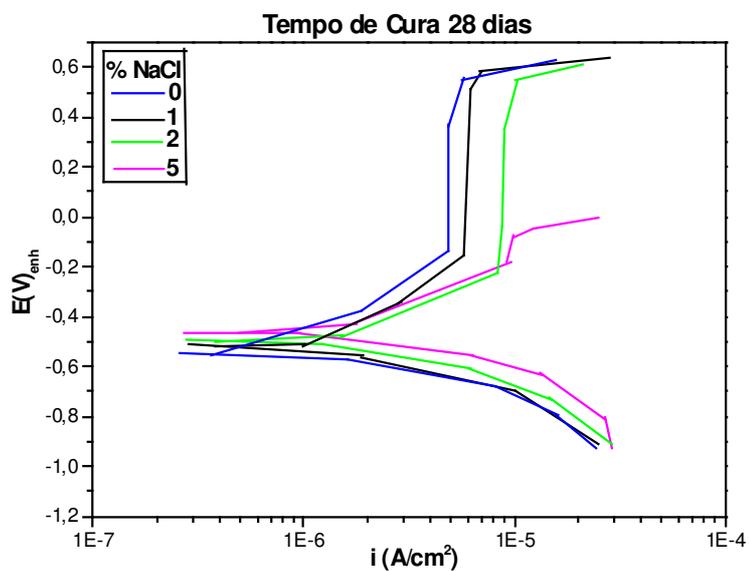


Figura 85: Curvas de polarização anódicas e catódicas. Razão A/C=0,5. Tempo de cura=28 dia

Pode ser observado que para os extratos sem NaCl e com 1% de NaCl, para o tempo de cura de 1 dia a região de passivação é menor e aumenta aos 7 dias e

permanecendo em torno de $0,800 V_{enh}$ aos 28 dias, semelhante as razões $A/C=0,3$ e $A/C=0,4$. As curvas com 2% de NaCl apresentam região de passivação com 1 dia em torno de $0,700 V_{enh}$ e reduzindo para quase $0,200 V_{enh}$ com 7 dias e tornando a aumentar para quase $0,700 V_{enh}$ ao 28 dias. Já as curvas com 5%, como já era esperado, apresenta um comportamento semelhante às outras razões A/C aumentado com o tempo de cura, sendo somente observada uma pequena região em torno de $0,100 V_{enh}$ aos 28 dias.

4.4.2 – Amostras Sólidas Tipo II

As Figuras 86-91 mostram as curvas de polarização do aço nas amostras sólidas Tipo II em função da UR de 25%, a 100%, para a razão $A/C=0,3$.

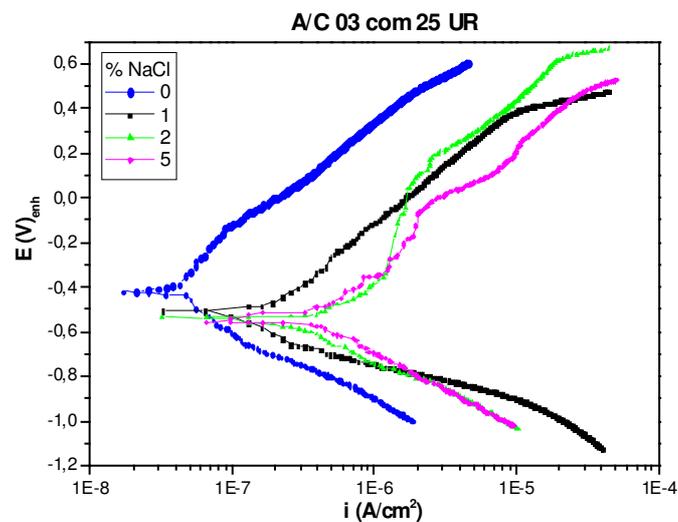


Figura 86: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão $A/C=0,3$ e UR 25%

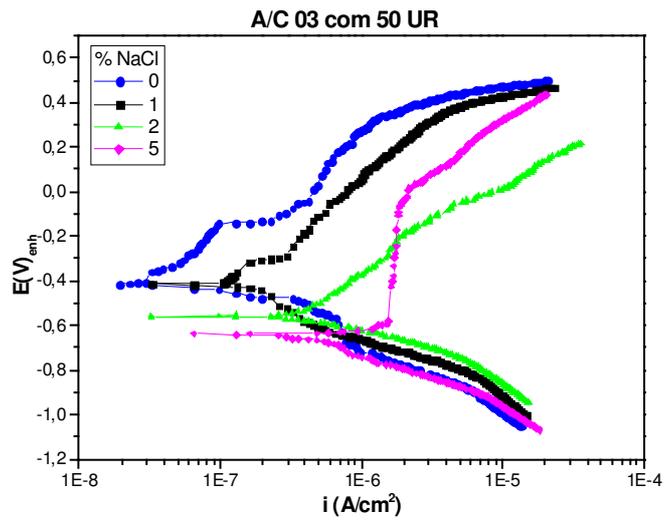


Figura 87: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,3 e UR 50%

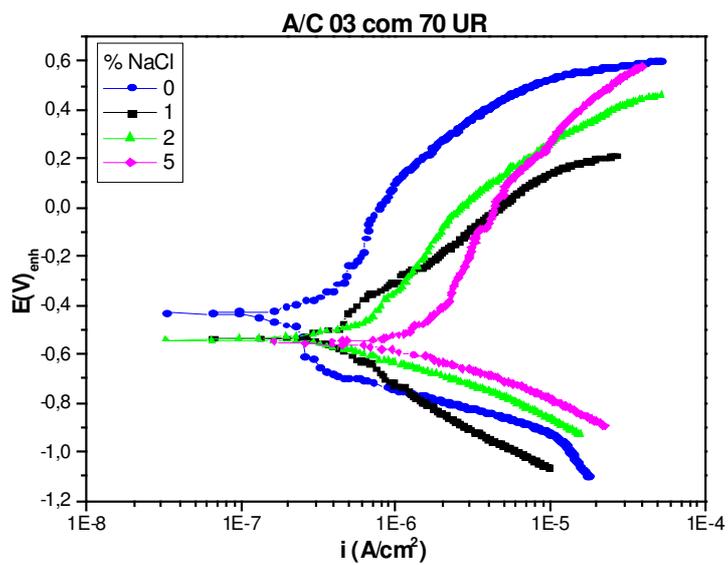


Figura 88: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,3 e UR 70%

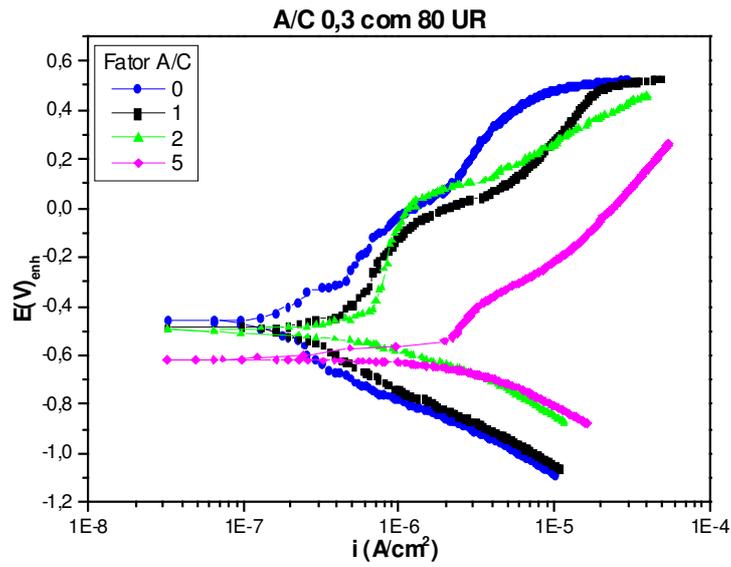


Figura 89: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,3 e UR 80%

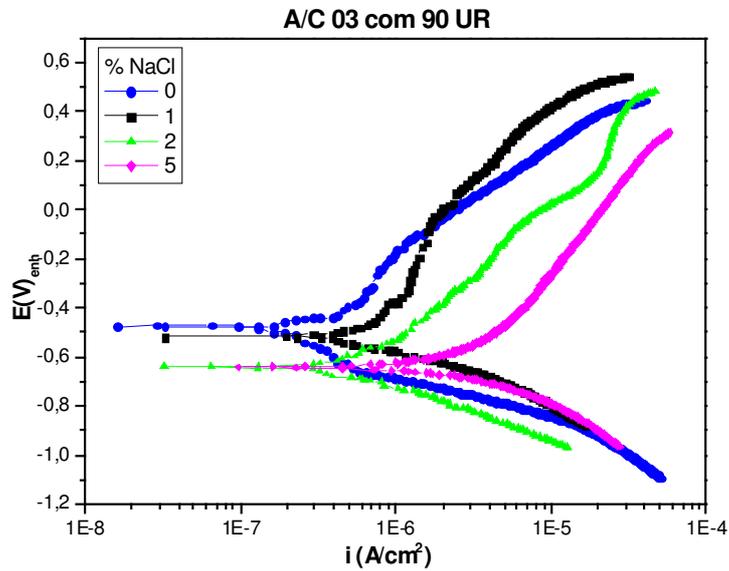


Figura 90: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,3 e UR 90%

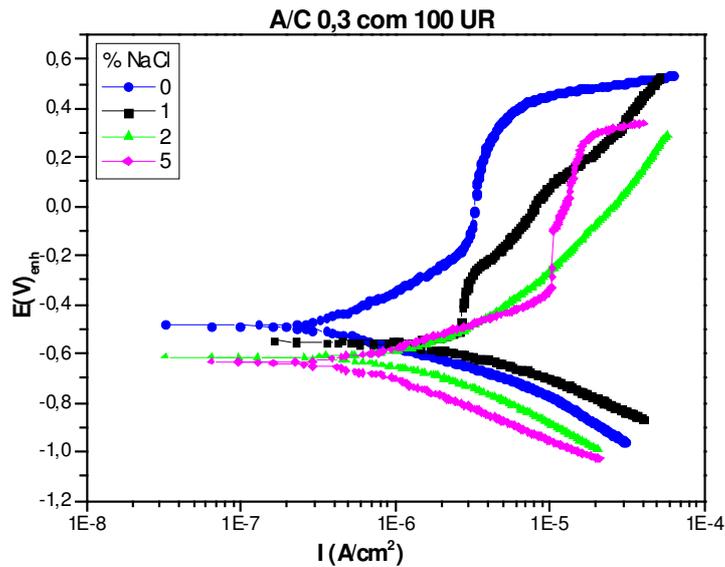


Figura 91: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,3 e UR 100%

Observa-se que as curvas isentas de NaCl, a região de passivação aumenta com a UR, apresentando para estas amostras uma região de passivação de quase 0,400 V_{enh}. Para as amostras com adição de 1% de NaCl apresenta um comportamento semelhante a amostra isenta de NaCl, porém com um aumento da região de passivação até a UR de 90% e redução desta em UR de 100%. Com 25% de UR, Figura 86, observa-se tal região de passivação somente para a curva com 2% de NaCl. Para 50% de UR, Figura 87, a região de passivação só aparece para a curva com 5% de NaCl e as curvas catódicas para todos os teores de NaCl são praticamente coincidentes. A 70% UR, Figura 88, aparece uma pequena região de passivação para a curva sem adição de NaCl. Com 80% UR, Figura 89, observa-se que a região de passivação aparece para as curvas com 1% e 2% de NaCl e as curvas catódicas neste caso não coincidem. Com 100% UR, Figura 91, a região de passivação aparece nas curvas sem NaCl, com 1% e 5% de NaCl.

As Figuras 92-97 mostram as curvas de polarização anódicas e catódicas para as UR de 25% a 100%, respectivamente, para a razão A/C 0,4.

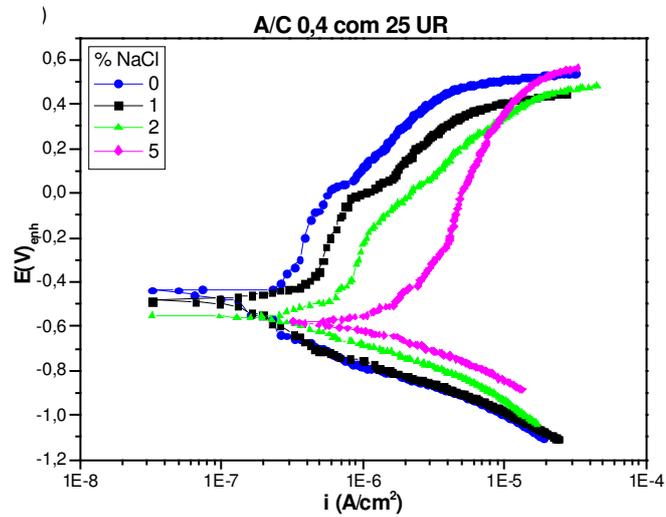


Figura 92: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 25%

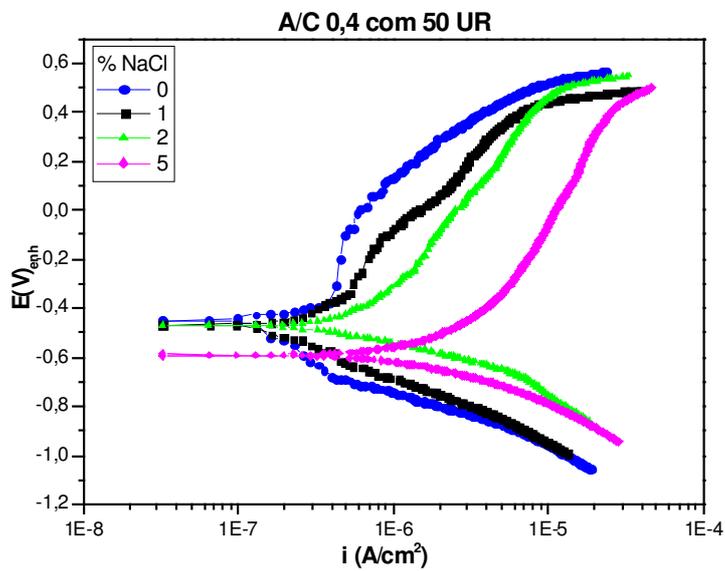


Figura 93: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 50%

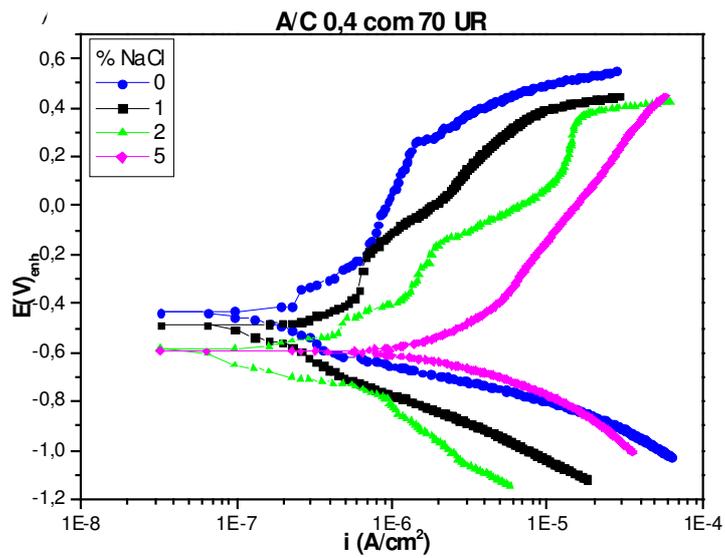


Figura 94: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 70%

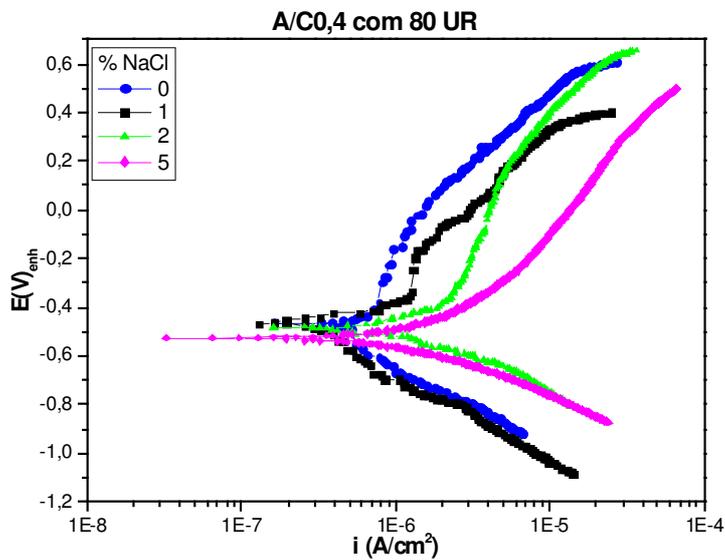


Figura 95: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 80%

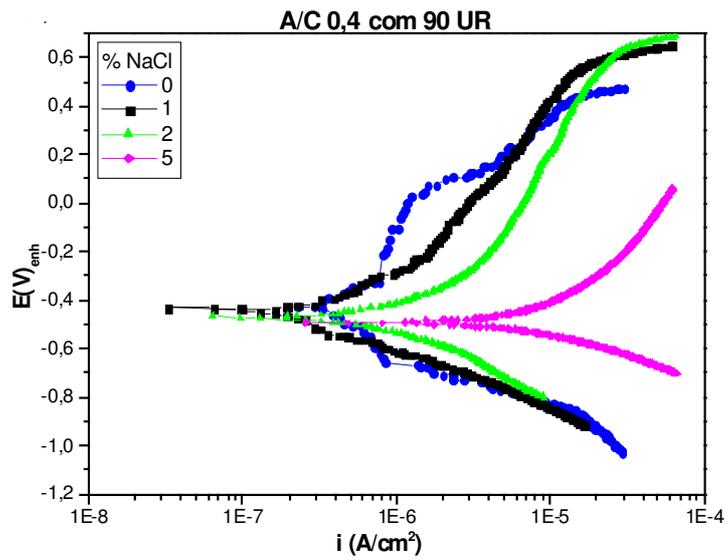


Figura 96: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 90%

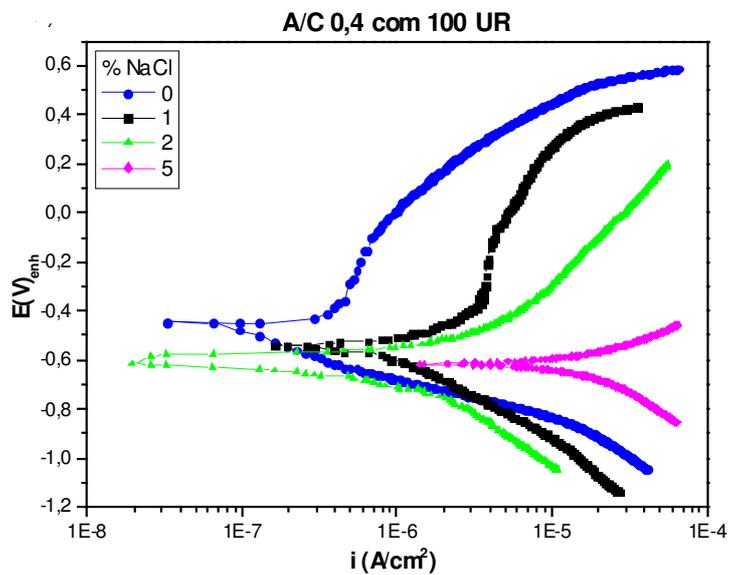


Figura 97: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,4 e UR 100%

Podemos observar que à UR de 25%, Figura 92, existe uma semelhança no comportamento anódico entre as curvas isentas e com 1% de NaCl, e região de passivação para ambas as curvas é de 0,450 V_{enh}. A curva com 2% de NaCl apresenta também um comportamento semelhante às outras duas. Já as curvas com 5% apresentam aumento da taxa de corrosão conforme aumenta a UR. Com 50% UR, Figura 93, podemos observar que a curva isenta de NaCl e com 1% começam a se diferenciar tanto em relação ao potencial de corrosão como de pite. Pode-se observar que a densidade máxima de corrente aumenta para todas as curvas, conforme aumenta o teor de NaCl e com a UR.

A Figura 98-103 mostra as curvas de polarização para UR de 25% a 100% para a razão A/C=0,5.

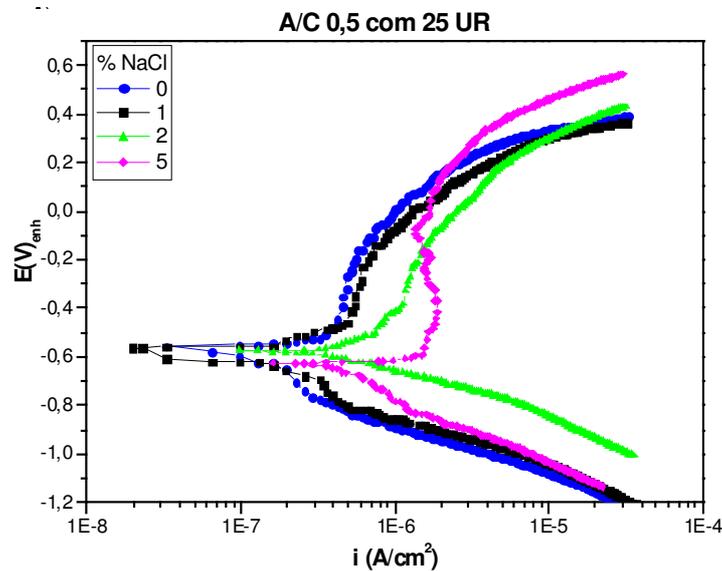


Figura 98: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,5 e UR 25%

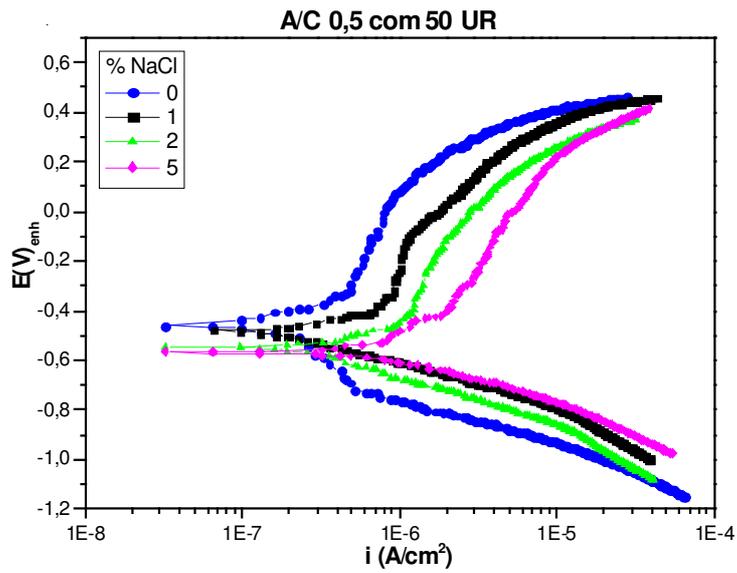


Figura 99: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão $A/C=0,5$ e UR 50%

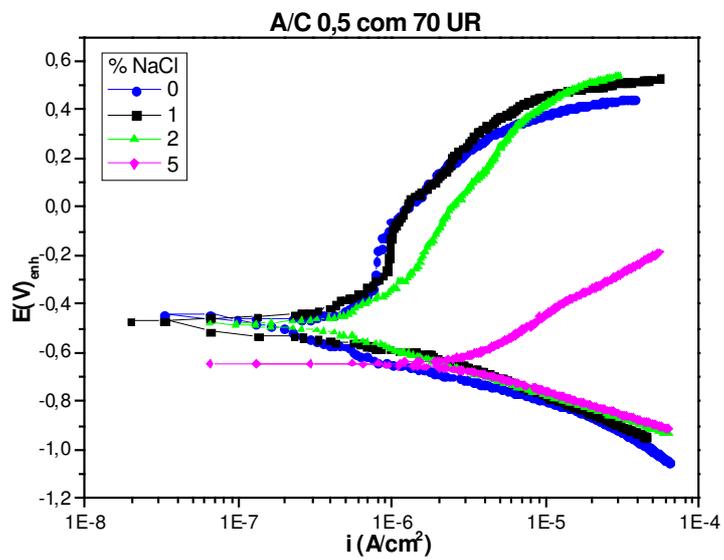


Figura 100: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão $A/C=0,5$ e UR 70%

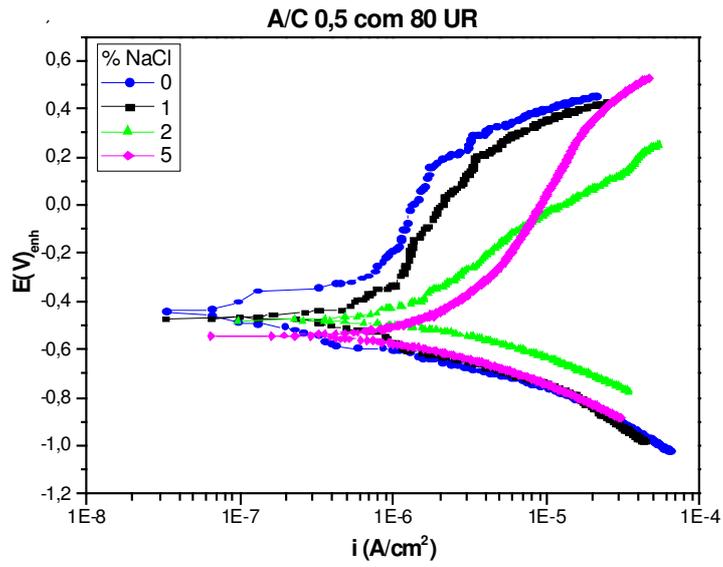


Figura 101: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão $A/C=0,5$ e $UR 80\%$

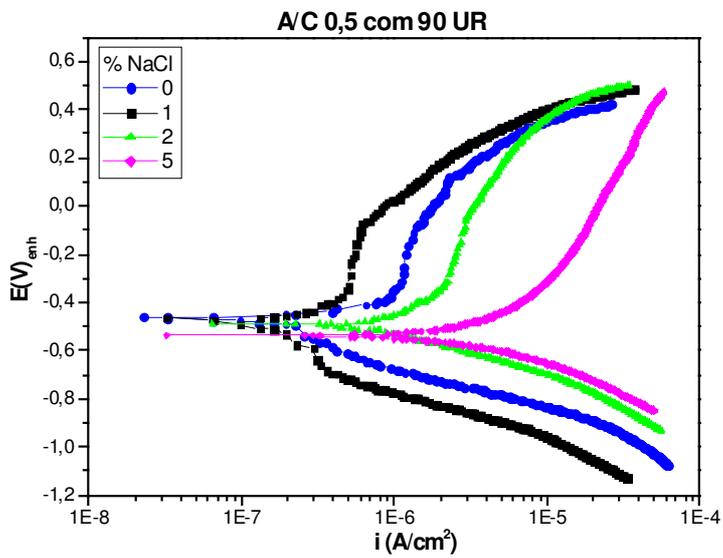


Figura 102: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão $A/C=0,5$ e $UR 90\%$

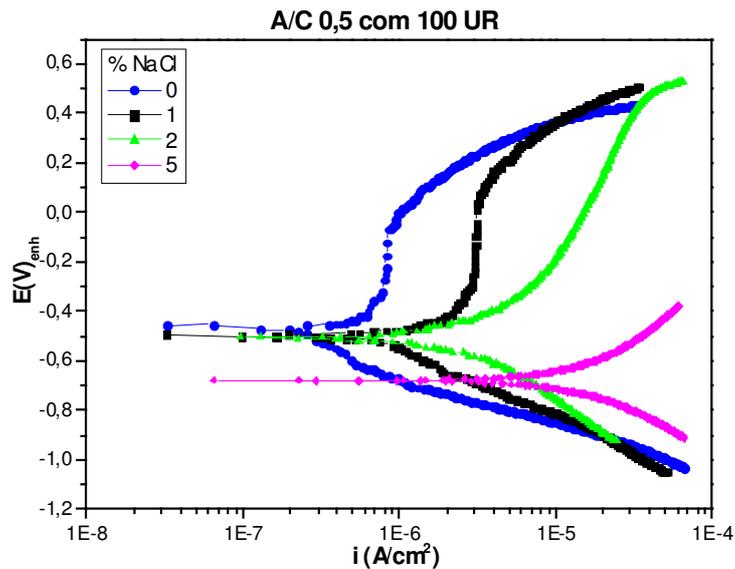


Figura 103: Polarizações anódicas e catódicas. Amostras sólidas Tipo II. Razão A/C=0,5 e UR 100%

Observa-se que para todas as UR as amostras isentas e com 1% de NaCl, apresentam região de passivação e comportamento anódico semelhantes. Para 25% e 70% de UR, estas curvas estão bem próximas. Com 50% UR, Figura 99, a curva com 2% tem comportamento semelhante a curva com 1%. Observa-se mais uma vez semelhança entre a curvas isenta e com 5% de NaCl. Neste caso a região de passivação é em torno de 0,350 V_{enh} para ambas. Com 70% e 80% ainda observa-se uma semelhança entre estas curvas. Já com 90% e 100% de UR o comportamento anódico é bem diferente. As curvas com 2% de NaCl em 25% e 50% UR apresentam um comportamento semelhante as curvas com 1% e a partir de 70% elas começam a se diferenciar e se aproximar das curvas com 5% de NaCl, que são as curvas com maiores densidade máximas de correntes e aumentam com a UR.

4.4.3 – Comparação Entre as Curvas de Polarização em Extrato Aquoso e em Amostras Sólidas Tipo II

As Figuras 104, 105 e 106 mostram a comparações entre as curvas de polarização em extratos aquosos e as amostras sólidas Tipo II, para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5.

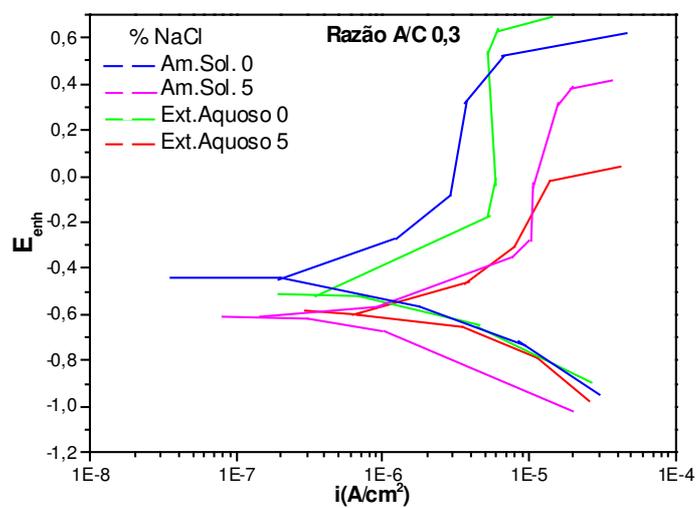


Figura 104: Curvas de polarização dos extratos aquosos e amostras sólidas (Tipo II).

Razão A/C=0,3

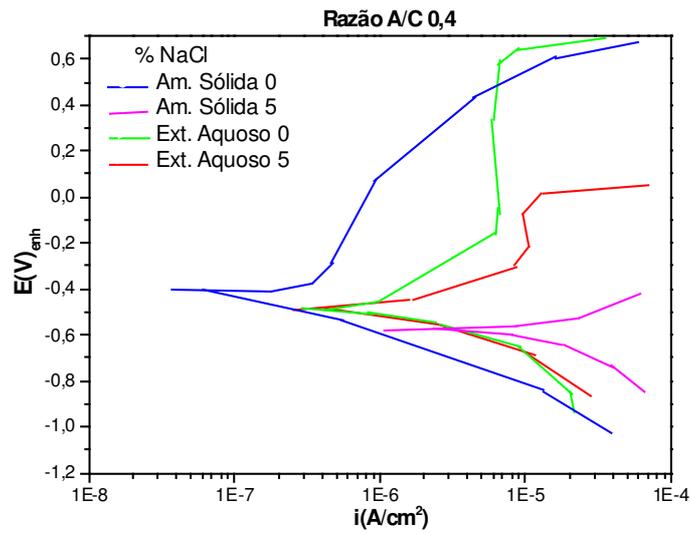


Figura 105: Curvas de polarização dos extratos aquosos e amostras sólidas (Tipo II).

Razão A/C=0,4

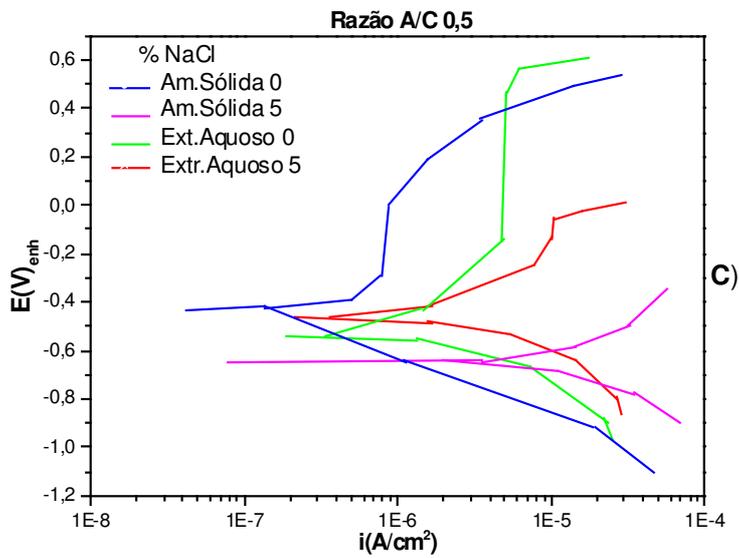


Figura 70: Curvas de polarização dos extratos aquosos e amostras sólidas (Tipo II).

Razão A/C=0,5

Tomando-se como parâmetro as curvas isentas de NaCl e com 5%, observa-se que para todas as razões A/C as curvas anódicas apresentam densidades de correntes

máximas diferentes e potenciais de pites diferentes para as curvas com 5%. As curvas catódicas somente para a razão $A/C=0,3$ são próximas, mas não semelhantes e para as outras duas razões elas não são semelhantes em nenhum caso.

4.5 – Corrente Máxima de Corrosão

De maneira muito preliminar, as correntes máximas de corrosão relativas aos diversos parâmetros com os quais foram traçadas as curvas de polarização mostradas nas Figuras 107-112, podem ser associados às perdas de espessura e considerando-se que:

- 1) que a corrosão pelo menos nos seus estágios iniciais sejam generalizada;
- 2) que a lei de Faraday é aplicável em tais circunstâncias, isto é, que $1\text{mA}/\text{cm}^2 \cong 11\text{mm}/\text{ano}$
- 3) que o valor da corrente máxima, I_{max} , é aquele obtido pelo seu valor imediatamente precedente a passivação.

Nestas condições, as Tabelas 14 e 15, a seguir apresentam tais resultados para as amostras cilíndricas (TipoII) e para os Extratos Aquosos.

Tabela 14: Perda de espessura e E_{corr} para todas as razões A/C e UR de 25% a 100%

		Razão A/C					
		0,3		0,4		0,5	
UR %	%NaCl	Perda de espessura (mm/ano)	E_{corr} V(enh)	Perda de espessura (mm/ano)	E_{corr} V(enh)	Perda de espessura (mm/ano)	E_{corr} V(enh)
25	0	0,0005	-0,41930	0,0026	-0,43630	0,0043	-0,55600
	1	0,0020	-0,50475	0,0050	-0,48520	0,0053	-0,56080
	2	0,0036	-0,53475	0,0077	-0,55360	0,0082	-0,57185
	5	0,0045	-0,55985	0,0269	-0,58050	0,0169	-0,62420
50	0	0,0025	-0,41440	0,0043	-0,44860	0,0055	-0,46070
	1	0,0033	-0,41453	0,0055	-0,46560	0,0074	-0,47780
	2	0,0172	-0,56100	0,0104	-0,47055	0,0104	-0,54380
	5	0,0194	-0,63650	0,0344	-0,59020	0,0212	-0,56335
70	0	0,0046	-0,43150	0,0051	-0,43640	0,0069	-0,44360
	1	0,0050	-0,53405	0,0069	-0,48510	0,0098	-0,46560
	2	0,0071	-0,54140	0,0142	-0,58530	0,0126	-0,48080
	5	0,0201	-0,54895	0,0439	-0,59380	0,0496	-0,64635
80	0	0,0047	-0,45340	0,0082	-0,46535	0,0101	-0,44120
	1	0,0055	-0,48500	0,0142	-0,46560	0,0119	-0,47290
	2	0,0076	-0,49500	0,0244	-0,48280	0,0185	-0,47885
	5	0,0235	-0,61950	0,0369	-0,52430	0,0376	-0,54140
90	0	0,0048	-0,47780	0,0085	-0,43140	0,0104	-0,46070
	1	0,0082	-0,51760	0,0133	-0,43315	0,0110	-0,46315
	2	0,0103	-0,64145	0,0284	-0,46640	0,0220	-0,49000
	5	0,0439	-0,64195	0,0129	-0,49105	0,0806	-0,53815
100	0	0,0270	-0,48280	0,0090	-0,44625	0,0068	-0,45585
	1	0,0290	-0,54850	0,0316	-0,53885	0,0311	-0,49255
	2	0,0633	-0,61220	0,0504	-0,61460	0,0689	-0,50720
	5	0,1159	-0,63170	0,2204	-0,61705	0,2400	-0,67810

Tabela 15: Perda de espessura e E_{corr} V(enh) para todos os Extratos aquosos

A/C	%NaCl	E_{corr} V(enh)			Perda de espessura(mm/ano)		
		1	7	28	1	7	28
0,3	0	-0,42175	-0,52915	-0,51450	0,0555	0,0568	0,0692
	1	-0,51940	-0,58520	-0,52430	0,0850	0,1061	0,0798
	2	-0,61950	-0,60965	-0,54870	0,1007	0,1257	0,0874
	5	-0,69745	-0,68035	-0,61450	0,1242	0,1676	0,1008
0,4	0	-0,44370	-0,48765	-0,52185	0,0584	0,0700	0,0700
	1	-0,51210	-0,52430	-0,47545	0,0709	0,0767	0,0830
	2	-0,55115	-0,52430	-0,51940	0,0863	0,0808	0,1061
	5	-0,51450	-0,53160	-0,52185	0,1415	0,0931	0,1115
0,5	0	-0,37292	-0,52185	-0,55600	0,0640	0,0673	0,0540
	1	-0,48765	-0,53405	-0,53650	0,0840	0,0776	0,0650
	2	-0,51210	-0,50965	-0,53405	0,0946	0,0850	0,0957
	5	-0,49745	-0,52430	-0,49499	0,1377	0,1103	0,1134

Embora o método para a determinação das correntes máximas de corrosão seja grosseiro, não nos foi possível no escopo do presente trabalho, determinar por métodos eletroquímicos mais rigorosos taxas de corrosão precisas tendo em vista que os corpos-de-prova de pastas de cimento são sólidos, o que, devido às porosidades e demais fatores pertinentes, não nos permitiria uma extrapolação precisa das correntes catódicas envolvidas.

Por outro lado, observa-se que as correntes máximas de corrosão (I_{max}) para cada curva, nota-se um aumento na velocidade de corrosão com o aumento da UR e do teor de NaCl, sendo esta velocidade mais relevante com UR de 100% e 5% de NaCl

As Figuras 107-112, mostram as perdas de espessura (mm/ano) em função do teor de NaCl para todas as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5 das amostras sólidas Tipo II.

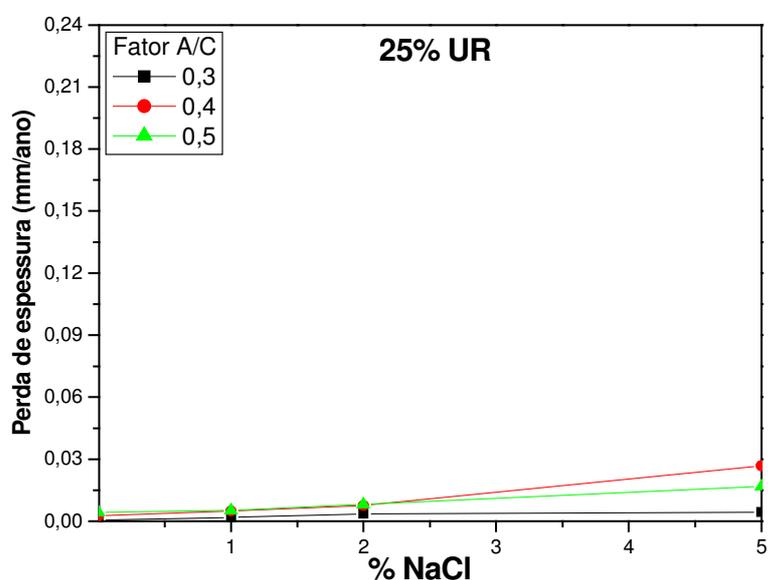


Figura 107: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25% a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

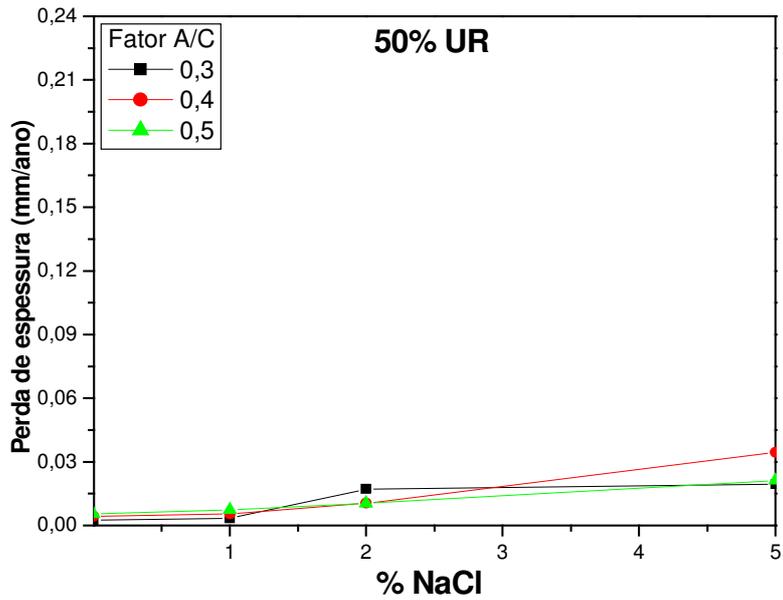


Figura 108: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25 a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

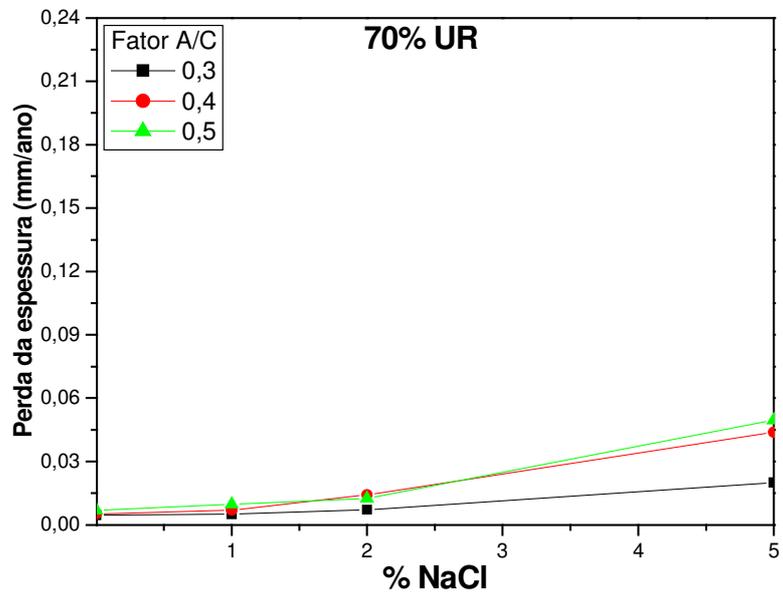


Figura 109: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25 a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

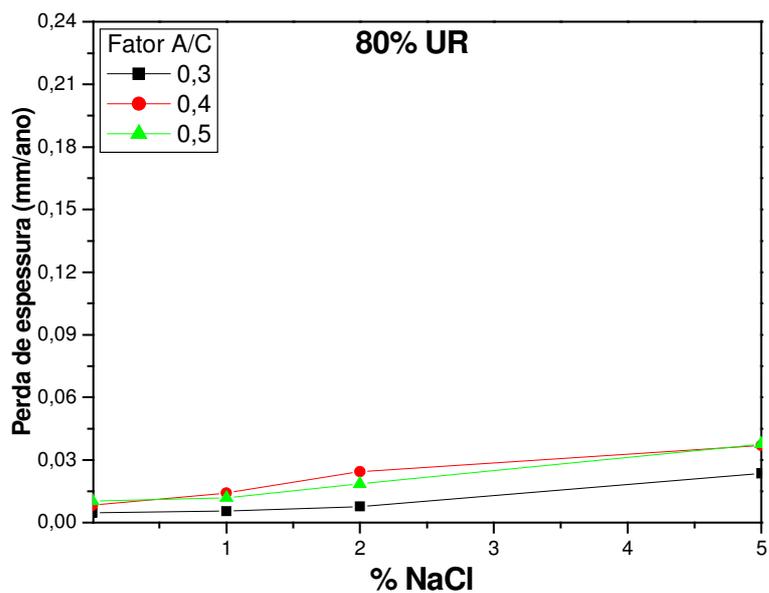


Figura 110: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25 a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

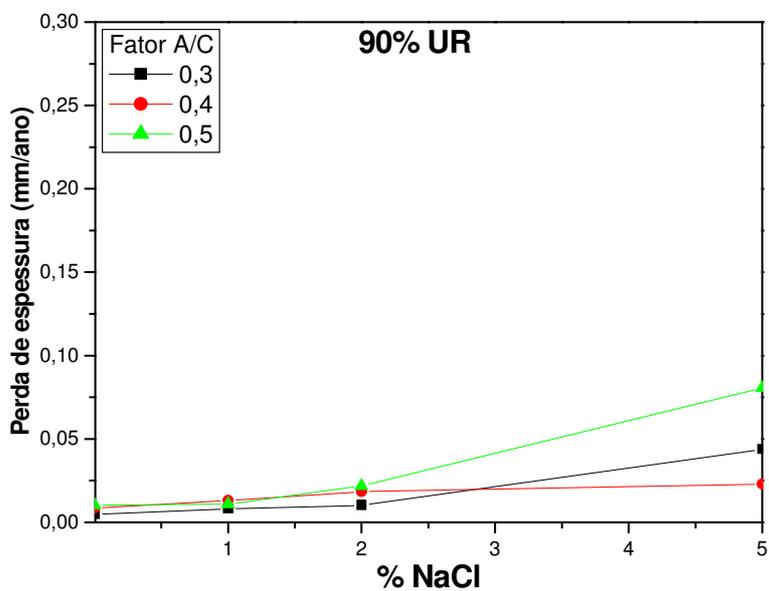


Figura 111: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25 a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

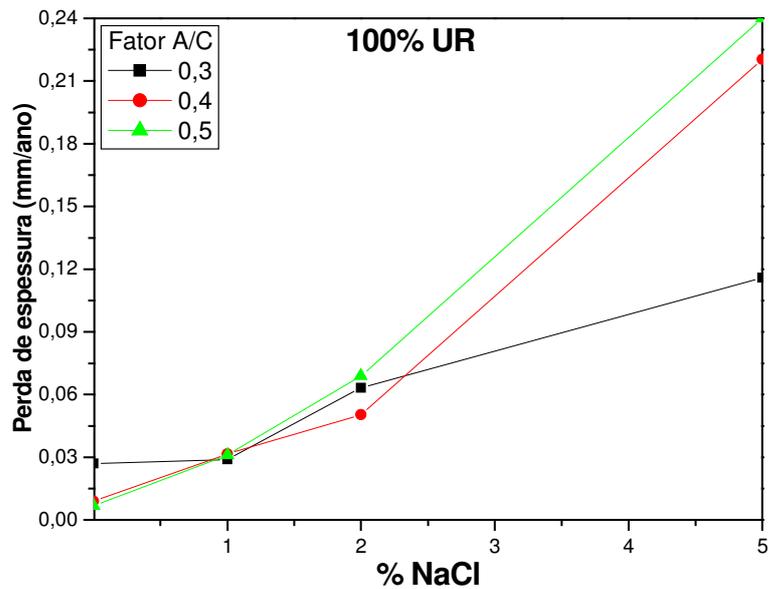


Figura 112: Corrente máxima de corrosão (I_{max}) para todas as razões A/C e UR de 25 a 100% das Amostras sólidas(Tipo II)

Observa-se que a razão A/C=0,3 é a que apresenta a menor perda de massa em relação às razões A/C=0,4 e A/C=0,5, porém apresentando uma crescente perda com o aumento da UR e do teor de NaCl. Já a razão A/C=0,4 apresenta as maiores perdas de massa, aumentando sensivelmente com o aumento da UR e do teor de NaCl, e chegando a 100% de UR em amostras com 5% de NaCl a uma perda de espessura de 0,17 mm/ano.

As Figuras 113, 114 e 115 a seguir, mostram as perdas de espessuras em extratos aquosos das razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5 e tempo de cura de 1, 7 e 28 dias, respectivamente, em função do teor de NaCl adicionado.

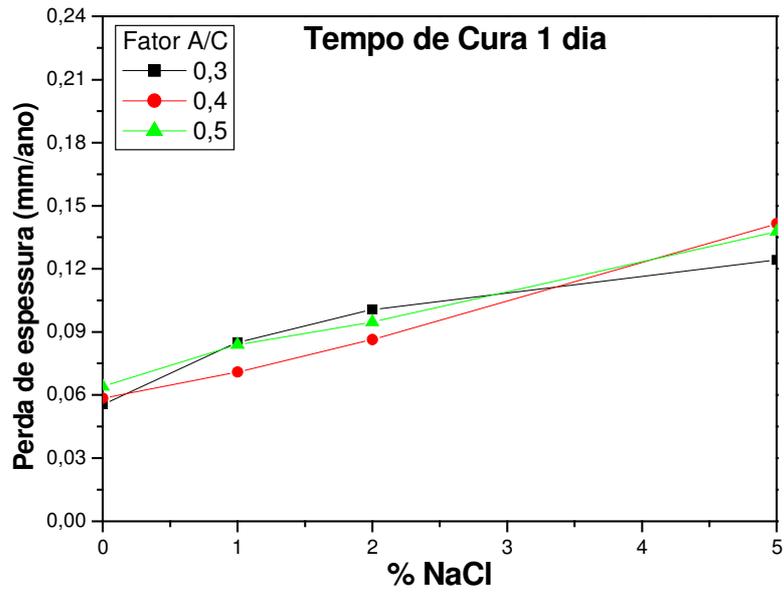


Figura 113: Perda de massa (mm/ano) do aço em extrato aquoso em função do teor de NaCl para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente.

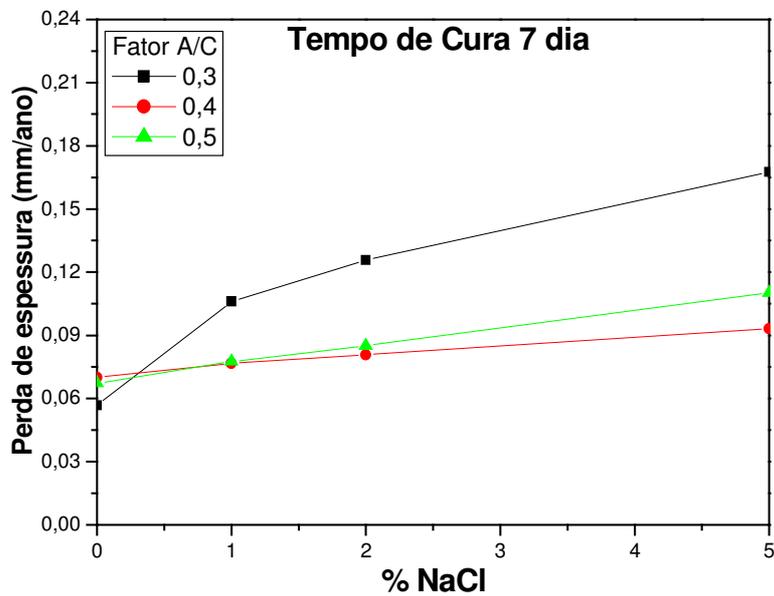


Figura 114: Perda de massa (mm/ano) do aço em extrato aquoso em função do teor de NaCl para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente.

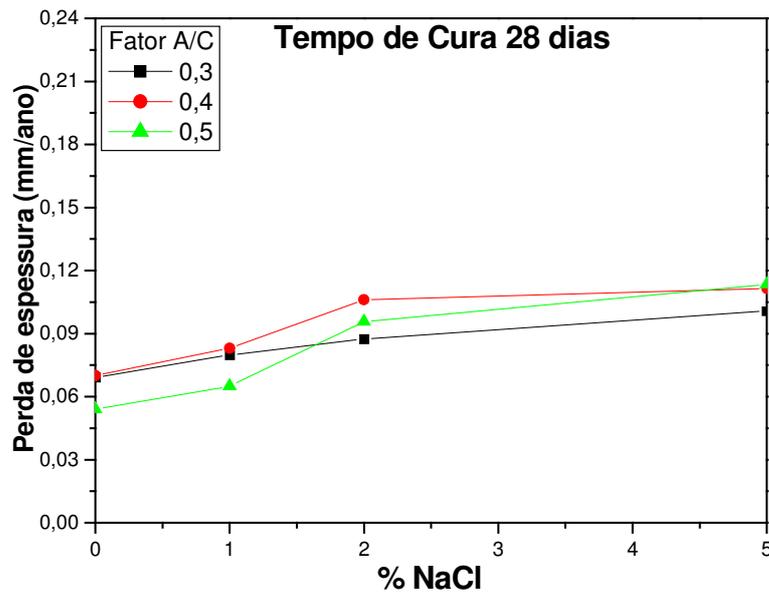


Figura 115: Perda de massa (mm/ano) do aço em extrato aquoso em função do teor de NaCl para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente.

No caso dos extratos aquosos, observa-se um comportamento bem diferente das amostras sólidas e que para cada tempo de cura tem-se um razão A/C que apresenta a maior perda de massa. Com 1 dia de cura a razão A/C=0,5 é a que apresenta as maiores perdas de massa em amostras isentas e com 5% de NaCl. Para 1% e 2%, esta perda é maior para a razão A/C=0,3. Com tempo de cura de 7 dias a razão A/C= 0,3 é a que apresenta as maiores perdas para as amostras com teores de NaCl maiores que 1%. Já com tempo de cura de 28 dias a razão A/C=0,4 é a que apresenta a maior perda independente do teor de NaCl.

Em comparação com os estudos realizados por Tutti [68], há uma concordância com os resultados de perda de espessura aqui apresentados. Houve um aumento de corrosão conforme o aumento da UR e do % de NaCl. As amostras com razão A/C=0,5

a partir de 70% UR são as que apresentam as maiores perdas de espessuras, o que pode sugerir que por ser uma amostra com maior razão A/C, apresenta maior porosidade e como o Cl torna a pasta mais higroscópica, faz com que ela retenha mais água e, portanto apresentando assim mais corrosão.

4.6 – Análise Fotográfica das Barras de Aço Contidas nas Amostras Tipo II

Após a obtenção das medidas de resistividade e do levantamento das curvas de polarização anódicas e catódicas, as amostras Tipo II, foram quebradas e as barras de aço contidas nestas amostras foram extraídas, fotografadas e analisadas em um microscópio para análise visual. Tomaram-se como parâmetros as amostras com 25%, 50% e 100% UR, sem NaCl e com 5% de NaCl respectivamente. Estas análises visuais são mostradas através de fotografias a seguir nas Figuras 116, 117 e 118, para as razões A/C=0,3, 0,4 e 0,5 respectivamente.

As figuras a seguir mostram as análises fotográficas das barras de aço contidas nas amostras Tipo II com razão A/C=0,3 sem adição de NaCl e com 5% de NaCl e com 25%, 50% e 100% UR.

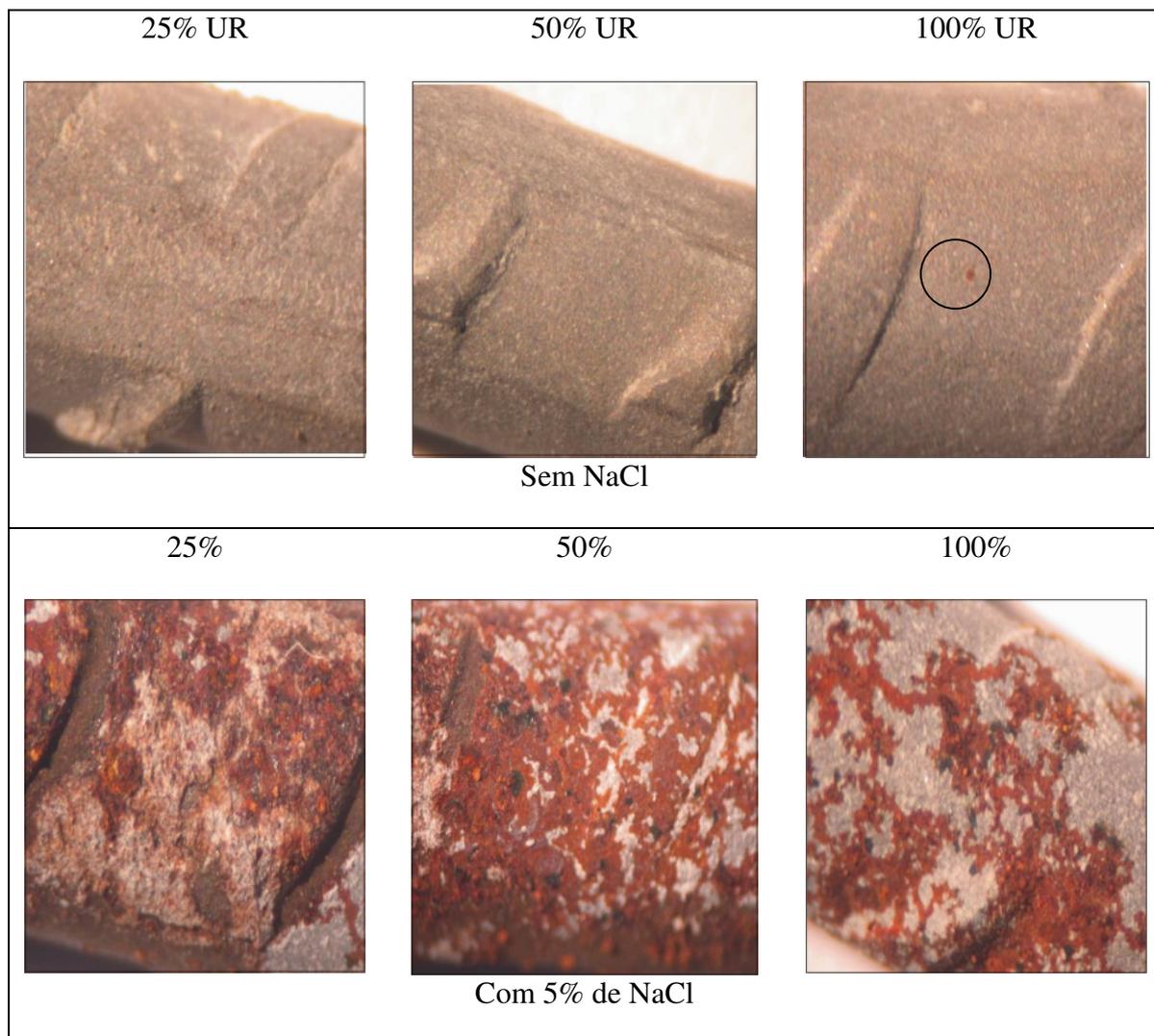


Figura 116: Análise visual da barra de aço contida nas amostras Tipo II com razão A/C=0,3 sem NaCl e com 5% de NaCl para as UR de 25%, 50% e 100%.

Observa-se que para as barras de aço contidas nas amostras de pastas de cimento com razão A/C=0,3 e sem NaCl, não apresenta corrosão para as UR de 25% e 50%. Porém, conforme o gráfico de corrente máxima de corrosão, Figura 112, observa-se que a barra de aço, contida em pasta de cimento e com 100% de UR apresenta uma corrente de corrosão maior que as outras duas UR, o que pode ser também observado na foto da Figura 116 para a barra de aço em 100% de UR, apresenta um ponto de corrosão. Ainda de acordo com o gráfico da Figura 112, observa-se que para as barras de aço contidas em pastas com 5% de NaCl é a que apresenta menor corrente máxima de

corrosão e de acordo com a foto da Figura 116, apresenta menor corrosão generalizada. Para 25% e 50% UR, de acordo com os gráficos das Figuras 107-111, para as barras em pastas com razões $A/C=0,4$ e $A/C=0,5$ e sem adição de NaCl, a corrente máxima de corrosão é quase zero.

As figuras a seguir mostram as análises fotográficas das barras de aço contidas nas amostras Tipo II com razão $A/C=0,4$ sem adição de NaCl e com 5% de NaCl e com 25%, 50% e 100% UR.

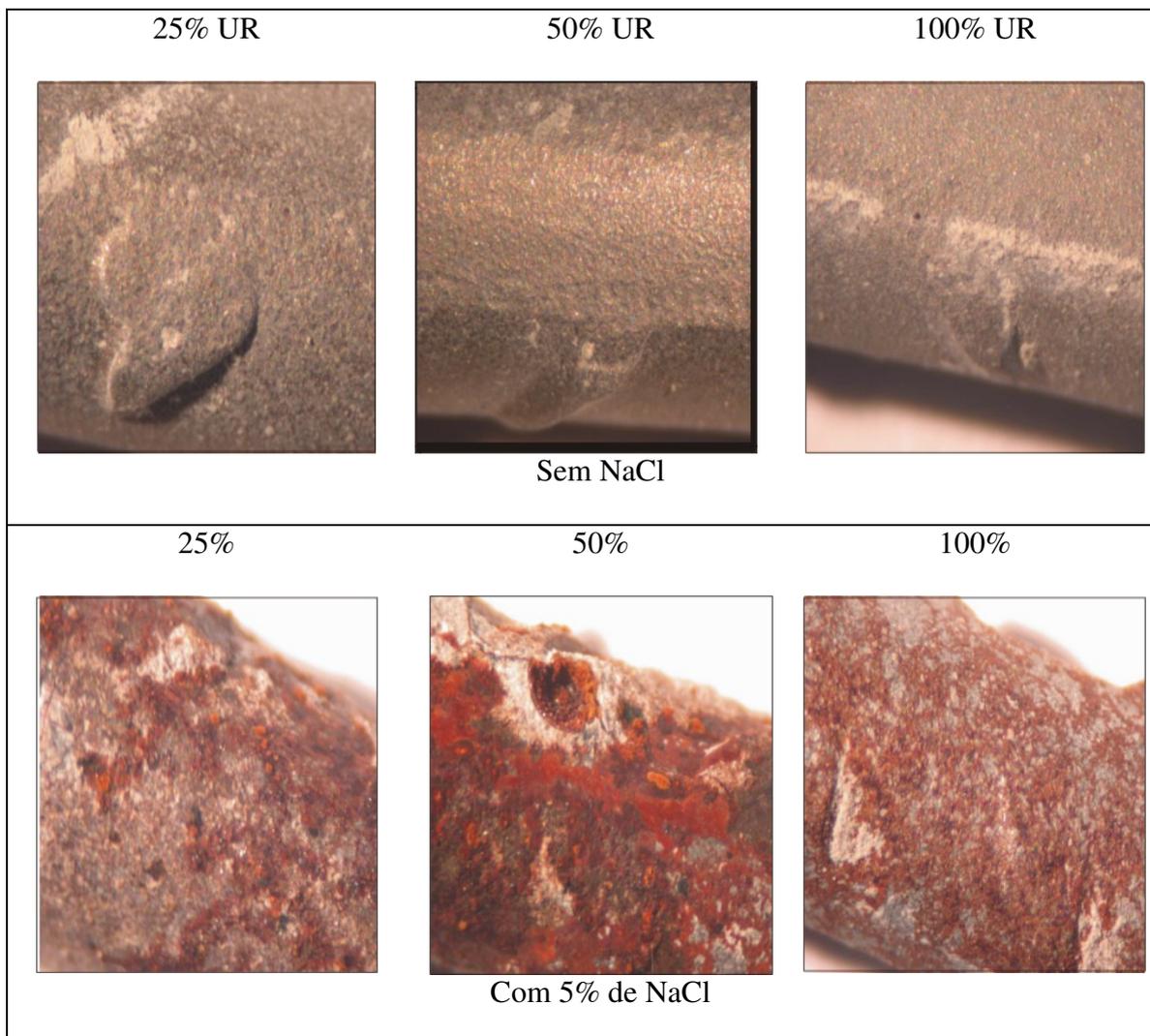


Figura 117: Análise visual da barra de aço contida nas amostras Tipo II com razão $A/C=0,4$ sem NaCl e com 5% de NaCl para as UR de 25%, 50% e 100%.

Para as barras de aço em pastas de cimento com razão $A/C=0,4$ e sem adição de NaCl, independente da UR, as barras não apresentaram corrosão, porém com adição de 5% de NaCl e 50% UR foi a que apresentou maior corrente máxima de corrosão, de acordo com o gráfico da Figura 108, e de acordo com a análise fotográfica da Figura 117 maior corrosão generalizada.

As figuras a seguir mostram as análises fotográficas das barras de aço contidas nas amostras Tipo II com razão $A/C=0,5$ sem adição de NaCl e com 5% de NaCl e com 25%, 50% e 100% UR.

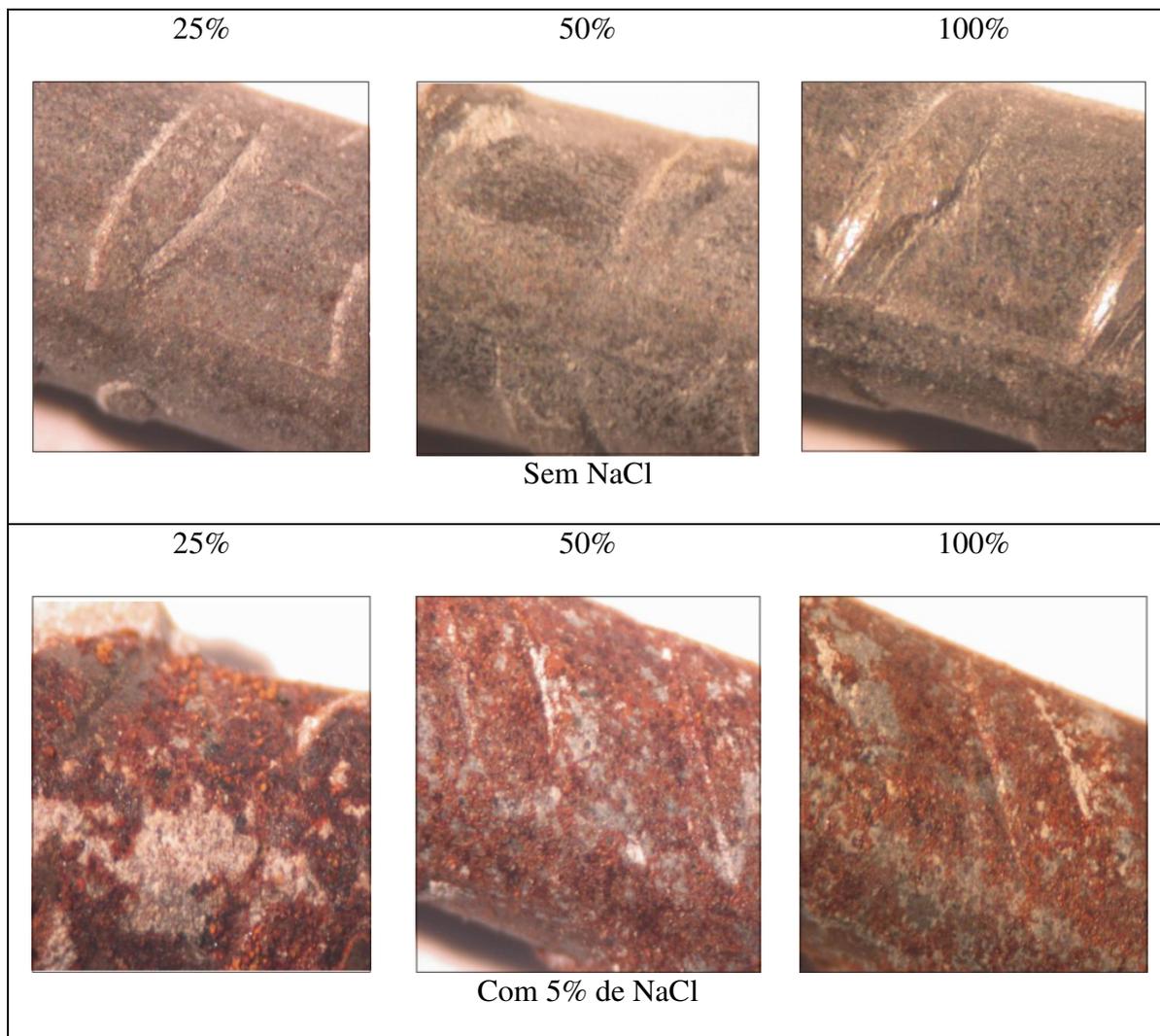


Figura 118: Tabela 13: Análise visual da barra de aço contida nas amostras Tipo II com razão $A/C=0,5$ sem NaCl e com 5% de NaCl para as UR de 25%, 50% e 100%.

Para as barras contidas em pastas com razão $A/C=0,5$ e sem adição de NaCl, não apresentaram corrosão, porém com 5% de NaCl como as outras duas razões $A/C=0,4$ e $A/C=0,3$, as barras apresentaram corrosão generalizada, neste caso, de acordo com a análise fotográfica, apresentando maior corrosão em 25%UR.

4.7 – Proteção Catódica de Amostras de Concreto

4.7.1 – Obtenção da Densidade de Corrente de Proteção

Geralmente o dimensionamento de sistemas de proteção catódica está baseado no cálculo da densidade de corrente (DC) elétrica necessária para manter a estrutura na região de imunidade. Esse cálculo de DC é tradicionalmente feito através da expressão (53) quando esta não pode ser obtida em campo. A fórmula utilizada neste caso é a seguinte [4]:

$$DC=73,73-13,35\log\rho \quad (53)$$

Onde ρ é a resistividade do eletrólito, Ohm.cm.

O procedimento visto como ideal é a obtenção da DC direta no campo, visto que diversos parâmetros além da resistividade devem ser levados em conta como, por exemplo, umidade relativa da estrutura e o pH.

Considerando a expressão (53), foram calculados valores de DC que seriam necessários à proteção de estrutura em concreto, com as características aqui estudadas, a partir dos valores de resistividades obtidas nas amostras sólidas Tipo II e nos extratos aquosos. Estes valores estão plotados nas Tabelas 16 e 17 respectivamente.

Tabela 16: Densidades de Correntes obtidas a partir da expressão (53) e resistividades das amostras sólidas Tipo II

Densidade de Corrente $\rightarrow i$ (A/cm ²)									
% UR	% NaCl	Razão A/C			% UR	% NaCl	Razão A/C		
		0,3	0,4	0,5			0,3	0,4	0,5
25	0	2,113E-6	1,600E-6	1,735E-6	80	0	2,412E-6	2,522E-6	2,731E-6
	1	2,434E-6	1,642E-6	1,863E-6		1	2,609E-6	2,658E-6	2,885E-6
	2	2,458E-6	2,068E-6	1,946E-6		2	2,641E-6	2,731E-6	2,911E-6
	5	2,549E-6	2,369E-6	2,223E-6		5	2,771E-6	2,911E-6	2,995E-6
50	0	2,282E-6	2,248E-6	1,782E-6	90	0	2,675E-6	2,860E-6	2,995E-6
	1	2,446E-6	2,300E-6	2,434E-6		1	2,675E-6	2,885E-6	3,026E-6
	2	2,564E-6	2,338E-6	2,549E-6		2	2,712E-6	2,885E-6	3,060E-6
	5	2,814E-6	2,446E-6	2,771E-6		5	2,860E-6	3,060E-6	3,133E-6
70	0	2,300E-6	2,549E-6	2,609E-6	100	0	2,731E-6	2,911E-6	3,027E-6
	1	2,423E-6	2,593E-6	2,792E-6		1	2,750E-6	2,938E-6	3,040E-6
	2	2,564E-6	2,712E-6	2,836E-6		2	2,814E-6	2,995E-6	3,133E-6
	5	2,836E-6	2,731E-6	2,885E-6		5	2,860E-6	3,072E-6	3,216E-6

Tabela 17: Densidades de Correntes obtidas a partir da expressão (53) e resistividades dos extratos aquosos.

Densidade de Corrente $\rightarrow i$ (A/cm ²)				
A/C	% NaCl	1 dia	7 dias	28 dias
0,3	0	4,602E-6	4,537E-6	4,452E-6
	1	4,658E-6	4,854E-6	4,918E-6
	2	4,970E-6	5,018E-6	5,049E-6
	5	5,382E-6	5,345E-6	5,128E-6
0,4	0	4,602E-6	4,507E-6	4,490E-6
	1	5,039E-6	4,409E-6	4,529E-6
	2	5,192E-6	5,060E-6	4,952E-6
	5	5,530E-6	5,279E-6	5,295E-6
0,5	0	4,797E-6	4,818E-6	4,764E-6
	1	5,105E-6	4,962E-6	4,804E-6
	2	5,234E-6	4,999E-6	4,952E-6
	5	5,555E-6	5,234E-6	5,279E-6

Os valores destacados nas Tabelas 14 e 15 correspondem aos valores máximos e mínimos das resistividades das amostras sólidas Tipo II e dos extratos aquosos respectivamente.

Com o objetivo de comparar estes valores de densidade de corrente calculados a partir da expressão (53), foram obtidos valores de densidade de corrente diretamente das curvas de polarização catódicas em ambos extratos aquosos e amostras sólidas Tipo II.

Considerando que as amostras Tipo II apresentam similaridades químicas com as amostras Tipo III, utilizadas para obtenção dos extratos aquosos e medidas de pH (vide capítulo Materiais e Métodos), tomou-se como parâmetro o maior valor obtido, pH=13. Assim, a partir deste valor de pH, observou-se que no diagrama, conforme a Figura 119, o potencial é de, aproximadamente, $-0,860 V_{enh}$.

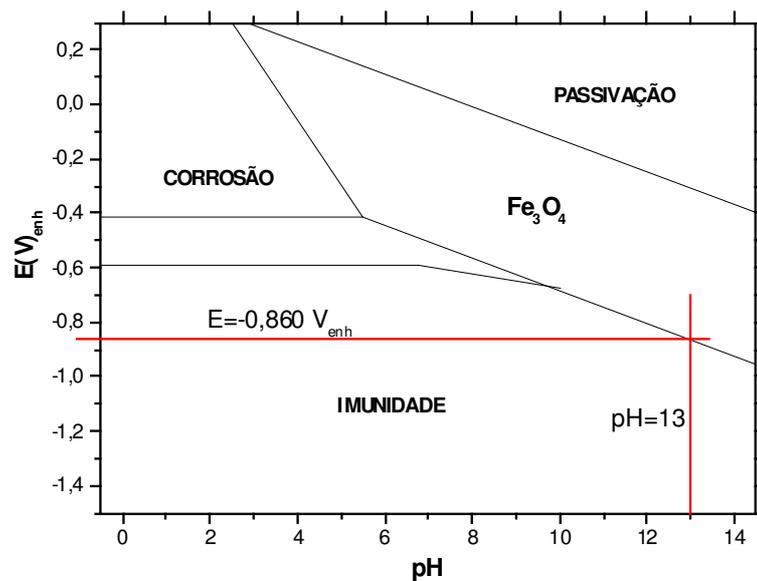


Figura 119: Determinação do Potencial de $-0,860 V_{enh}$ a partir do $pH=13$

A partir deste potencial determinado de acordo com a Figura 119, foi então traçada uma reta nas curvas de polarização catódicas levantadas em extratos aquosos e em amostras sólidas Tipo II e assim obtido a densidade de corrente (DC) para cada curva. As Tabelas 18 e 19 mostram estes valores. Os valores em destaques são os

correspondentes para a comparação com os calculados a partir da expressão (53) e mostrados nas Tabelas 16 e 17.

Tabela 18: Densidades de Correntes obtidas das curvas de polarização catódicas das amostras sólidas Tipo II.

Densidade de Corrente $\rightarrow i$ (A/cm ²); E = -0,860 V _{enh} para um pH=13									
% UR	% NaCl	Razão A/C			% UR	% NaCl	Razão A/C		
		0,3	0,4	0,5			0,3	0,4	0,5
25	0	7,299E-7	2,452E-6	5,820E-7	80	0	1,826E-6	4,351E-6	2,187E-5
	1	5,254E-6	3,025E-6	9,299E-7		1	2,637E-6	3,293E-6	2,003E-5
	2	3,237E-6	6,159E-6	1,093E-5		2	9,682E-6	1,833E-5	5,390E-5
	5	2,822E-6	1,071E-5	1,863E-6		5	1,365E-5	2,078E-5	2,512E-5
50	0	4,128E-6	3,541E-6	3,410E-6	90	0	1,069E-5	1,321E-5	1,254E-5
	1	7,209E-6	5,094E-6	1,547E-5		1	1,340E-5	9,336E-6	2,768E-6
	2	9,336E-6	1,711E-5	8,859E-6		2	4,276E-6	1,037E-5	3,306E-5
	5	3,360E-6	1,516E-5	2,036E-5		5	1,594E-5	1,398E-4	4,852E-5
70	0	4,512E-6	1,971E-5	1,571E-5	100	0	1,600E-5	1,274E-5	1,000E-5
	1	2,061E-6	2,216E-6	1,932E-5		1	3,555E-5	6,387E-6	1,415E-5
	2	9,336E-6	1,124E-6	2,383E-5		2	7,848E-6	3,717E-6	1,572E-5
	5	1,684E-5	1,684E-5	2,990E-5		5	3,854E-6	6,183E-5	4,530E-5

Tabela 19: Densidades de Correntes obtidas das curvas de polarização catódicas dos extratos aquosos.

E = -0,860 V _{enh} para pH=13				
Densidade de Corrente $\rightarrow i$ (A/cm ²)				
A/C	% NaCl	1 dia	7 dias	28 dias
0,3	0	2,192 E-5	2,057 E-5	2,400 E-5
	1	2,527 E-5	2,107 E-5	2,107 E-5
	2	6,196 E-6	1,003 E-5	1,736 E-5
	5	8,594 E-6	5,309 E-6	1,286 E-5
0,4	0	1,425 E-5	2,371 E-5	2,001 E-5
	1	1,736 E-5	3,370 E-5	3,319 E-5
	2	1,542 E-5	3,031 E-5	2,133 E-5
	5	1,203 E-5	1,624 E-5	2,527 E-5
0,5	0	1,736 E-5	2,527 E-5	1,872 E-5
	1	1,142 E-5	2,308 E-5	1,977 E-5
	2	2,336 E-5	2,082 E-5	2,336 E-5
	5	2,701 E-5	2,879 E-5	2,768 E-5

Comparando os valores obtidos experimentalmente, obtidos das curvas de polarização com os calculados a partir da expressão (53), observou-se que tais valores não estão dentro da mesma ordem de grandeza, pois, sendo o concreto um meio muito complexo, não podemos levar apenas em consideração a fórmula citada acima, que tem como parâmetro principal apenas a resistividade e como já mencionado anteriormente devemos considerar outros parâmetros como pH e umidade relativa do concreto.

4.7.2 – Simulação Numérica

A simulação numérica foi realizada através de um programa computacional baseado no Método dos Elementos de Contorno com o objetivo de avaliar o alcance da proteção catódica galvânica com anodos de zinco embutidos em estruturas de concreto armado. Esta análise foi realizada tomando-se como parâmetro, as medidas de resistividades e as curvas de polarização catódicas das amostras Tipo II.

As Figuras 120 a 136 mostram os perfis do potencial (E) ao longo do comprimento da barra de aço, 36 cm, aproximadamente. Nos gráficos estão representados os E em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (enh), sendo que experimentalmente foram medidos com o eletrodo de Cu/CuSO₄ posicionado junto à barra para minimizar o efeito da queda ôhmica na leitura. O potencial inicial representa o ponto máximo próximo ao anodo de zinco e, por isso, o potencial é praticamente o mesmo deste anodo, ou seja, $-0,770 V_{enh}$. Para cada razão A/C estão apresentados 6 gráficos que representam as UR de 25% a 100%.

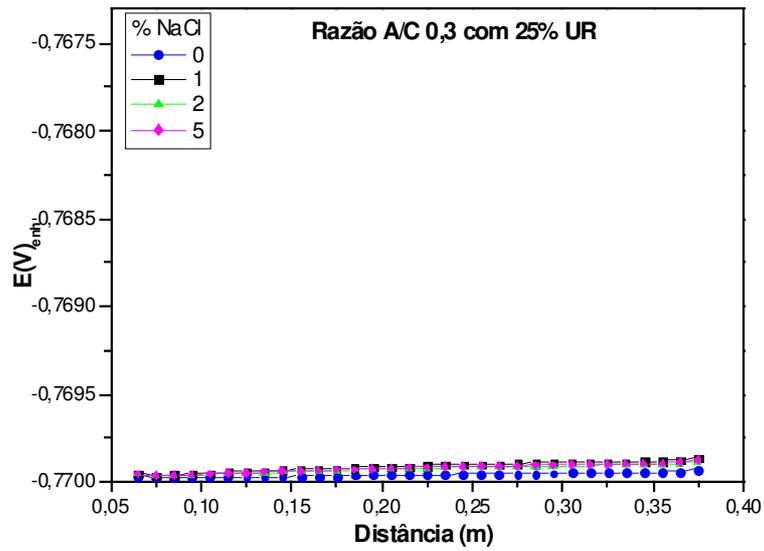


Figura 120: Razão A/C=0,3 e UR de 25%

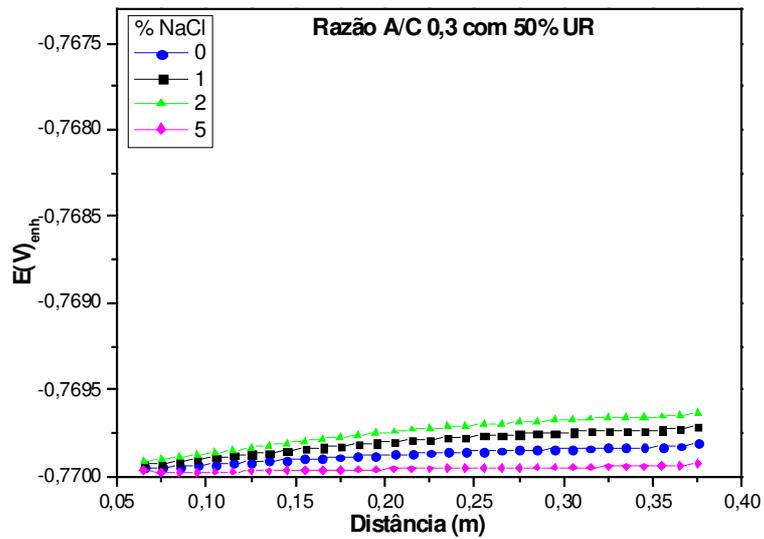


Figura 121: Razão A/C=0,3 e UR de 50%

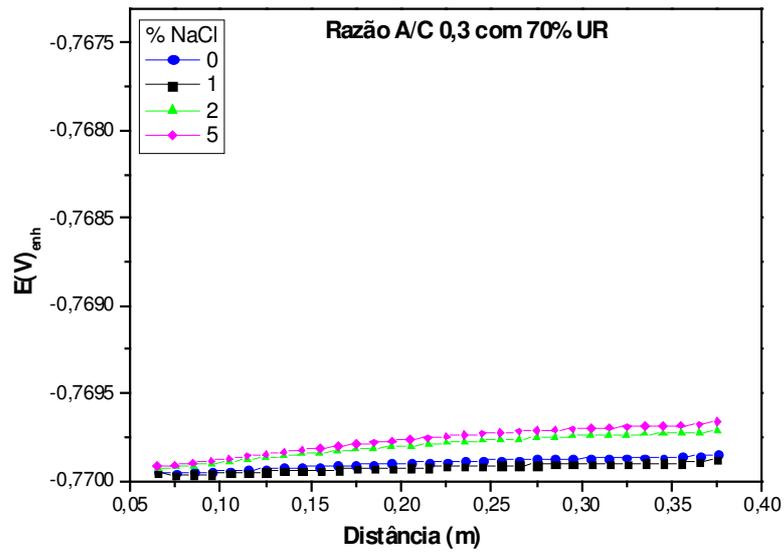


Figura 122: Razão A/C=0,3 e UR de 70%

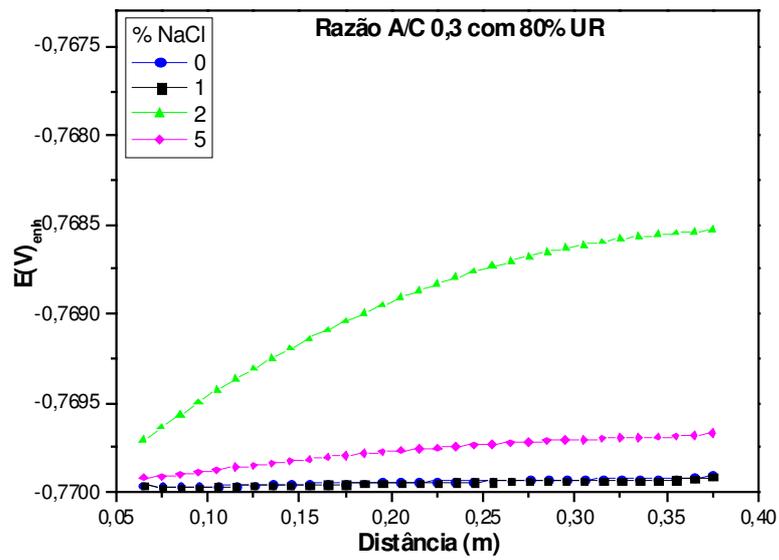


Figura 123: Razão A/C=0,3 e UR de 80%

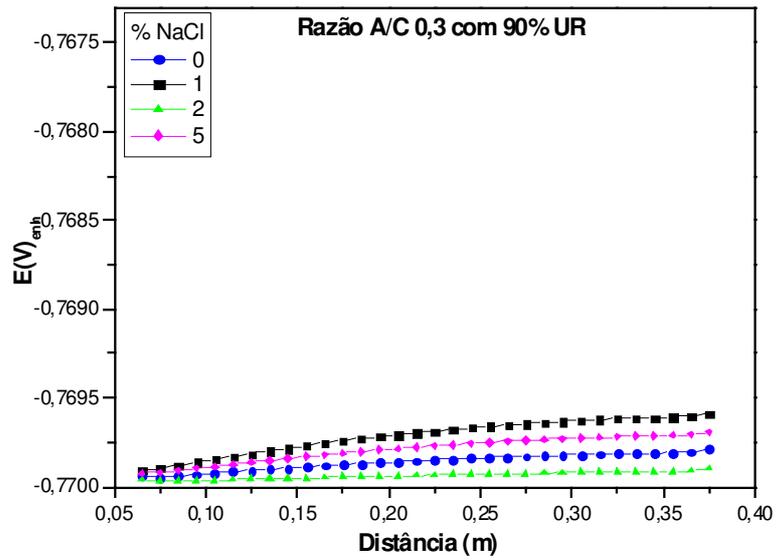


Figura 124: Razão A/C=0,3 e UR de 90%

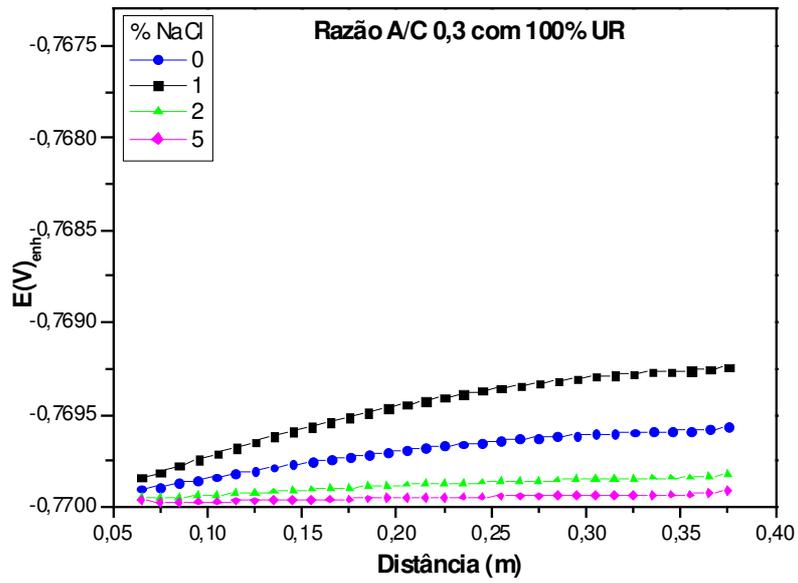


Figura 125: Razão A/C=0,3 e UR de 100%.

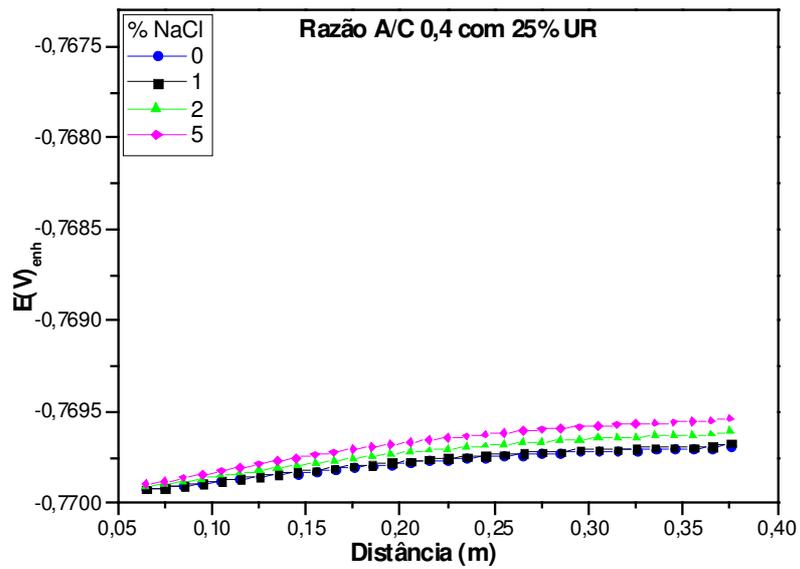


Figura 126: Razão A/C=0,4 e UR de 25%

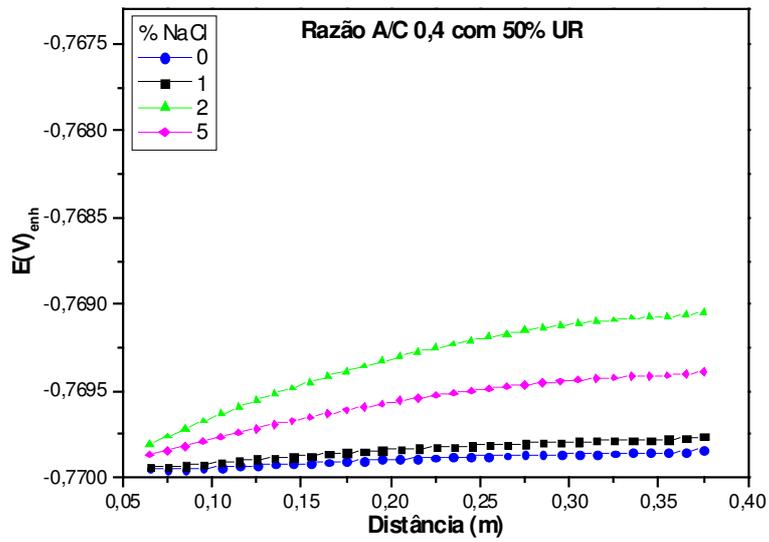


Figura 127: Razão A/C=0,4 e UR de 50%

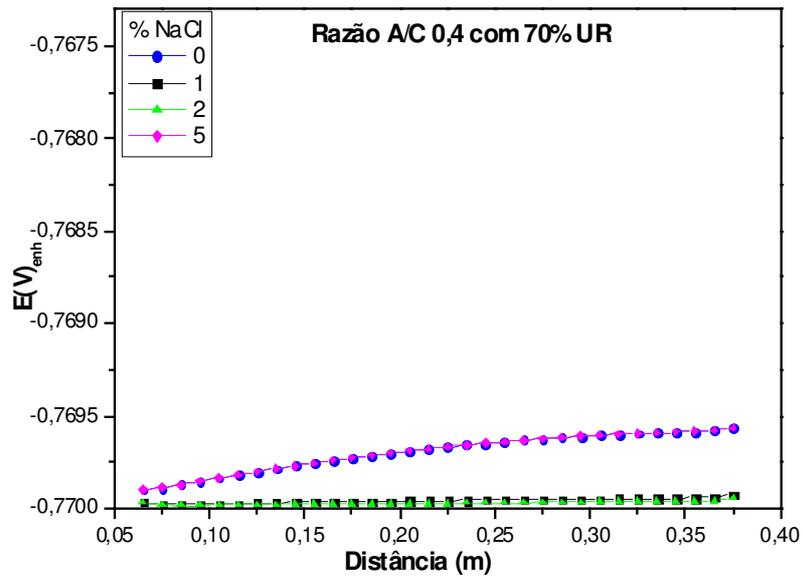


Figura 128: Razão A/C=0,4 e UR de 70%

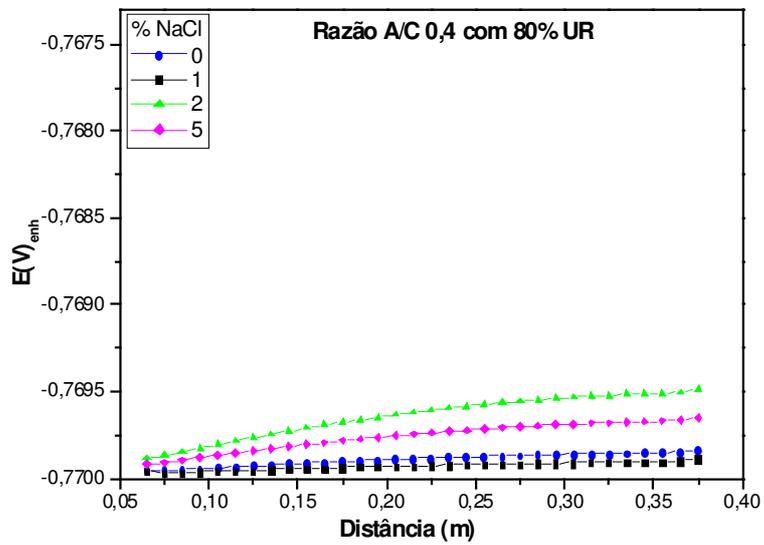


Figura 129: Razão A/C=0,4 e UR de 80%

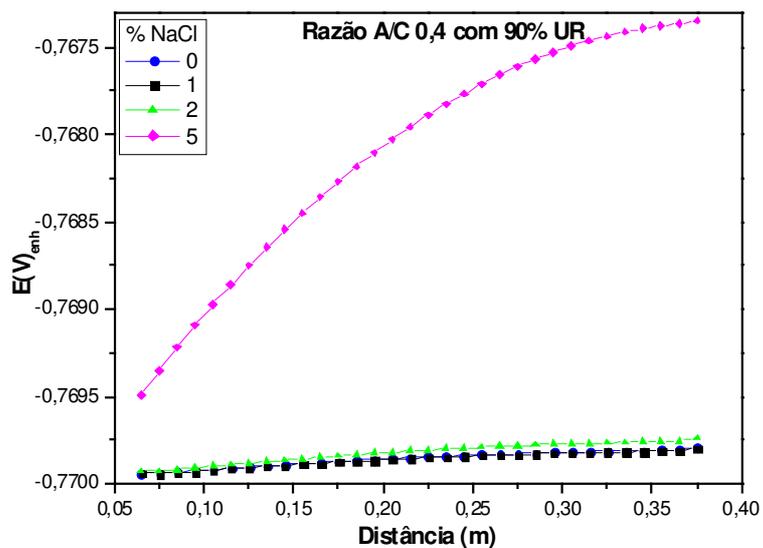


Figura 130: Razão A/C=0,4 e UR de 25%

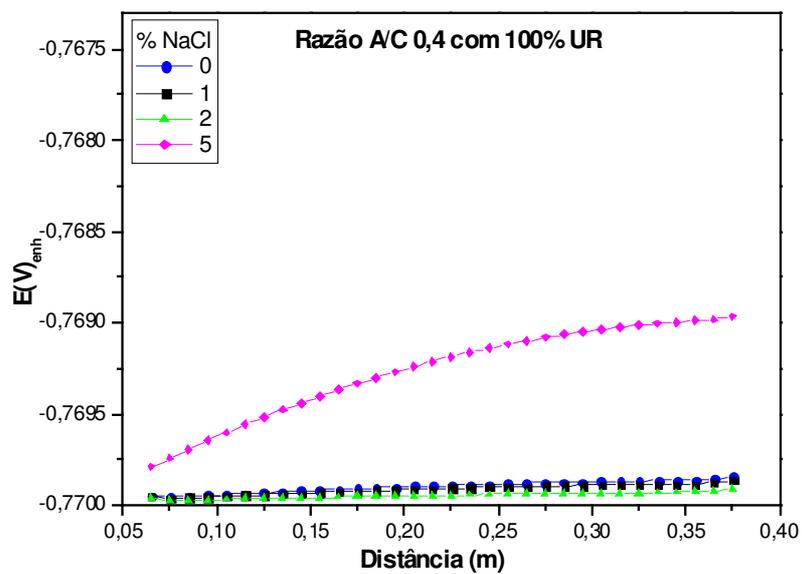


Figura 131: Razão A/C=0,4 e UR de 100%.

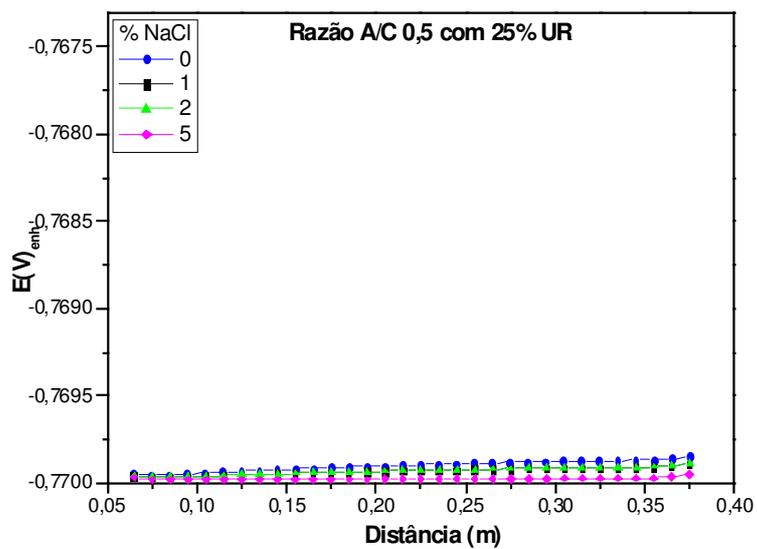


Figura 132: Razão A/C=0,5 e UR de 25%

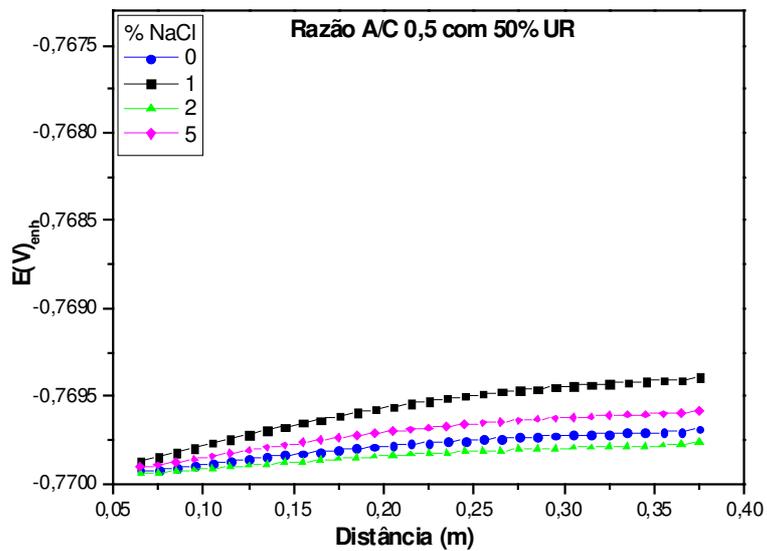


Figura 133: Razão A/C=0,5 e UR de 50%

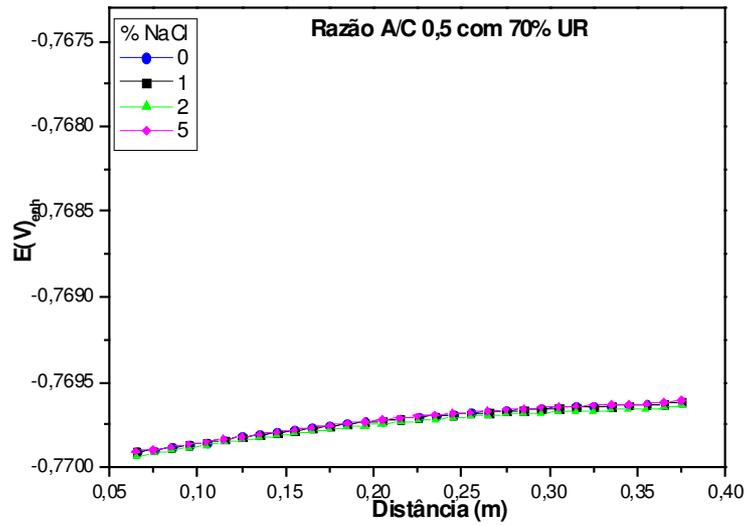


Figura 134: Razão A/C=0,5 e UR de 70%

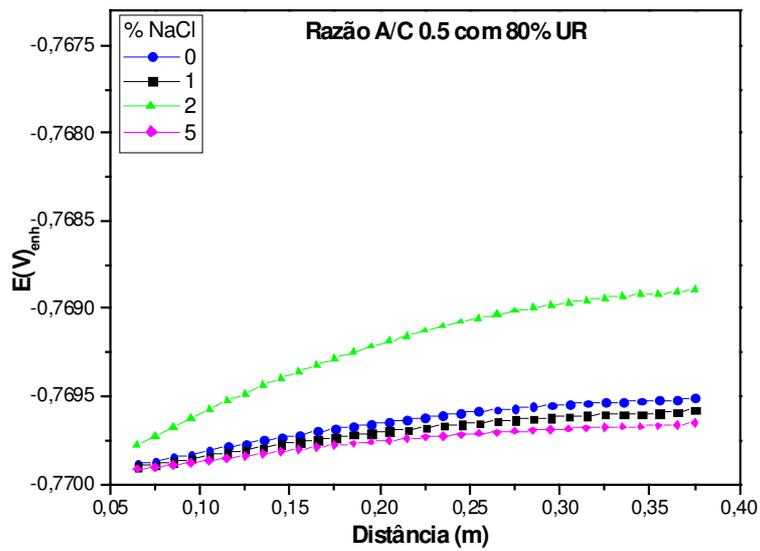


Figura 135: Razão A/C=0,5 e UR de 80%

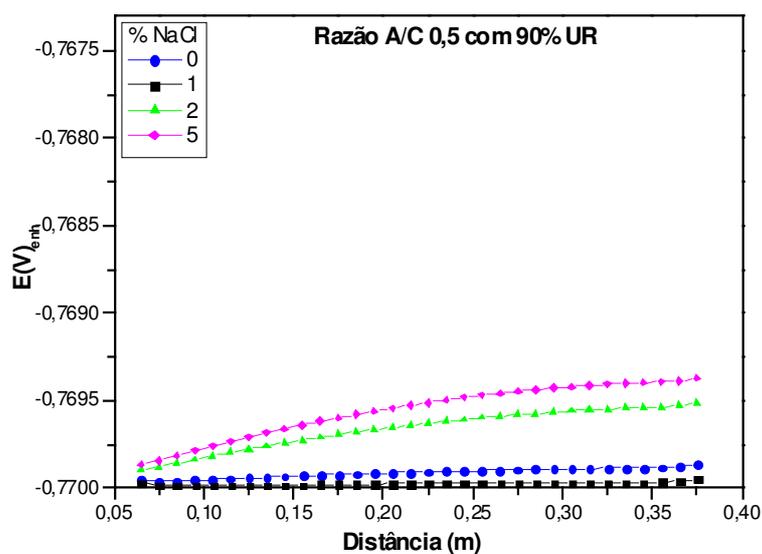


Figura 136: Razão A/C=0,5 e UR de 90%

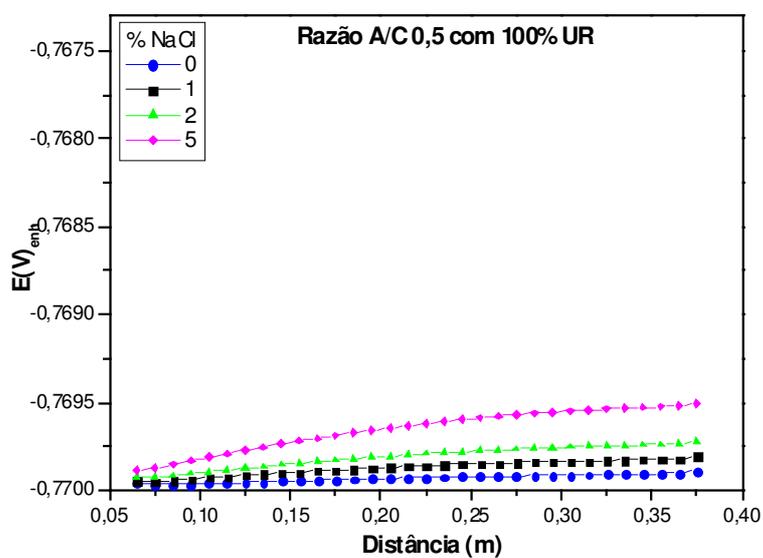


Figura 137: Razão A/C=0,5 e UR de 100%.

Observa-se que as amostras com A/C=0,3 isentas de NaCl e em UR de 50%, 80%, 90% e 100%, Figuras 121, 123, 124 e 125, são as que apresentam os maiores afastamentos do potencial de $-0,770V$ para as. Com UR de 25%, todas as curvas estão

bem próximas do potencial de proteção, apresentando praticamente o mesmo comportamento.

Para a razão $A/C=0,4$, Figuras 126-131, as curvas que mais se afastam do potencial do zinco são as amostras com adição de 5% de NaCl e com altos valores de UR, sendo a de 90% UR a que apresenta maior afastamento. Com 80% de UR as curvas com 1% e 2% de NaCl estão bem próximas do potencial do zinco.

Em relação às demais razões A/C , a razão de 0,5, Figuras 132-137, é uma mistura bem mais porosa e os maiores afastamentos ocorreram em amostras com 2% de NaCl e UR de 80%. Com 90% e 100% de UR os maiores afastamentos são referentes às curvas com 5% de NaCl.

Os perfis de potencial estão intimamente relacionados às curvas de polarização, visto que estas são aplicadas como condição de contorno para a simulação. De fato, exemplificado para a razão $A/C=0,4$ e UR de 90%, Figura 96, vê-se claramente que para a faixa de potencial entre $-0,700 V_{enh}$ e $-0,800 V_{enh}$, os potenciais calculados na simulação, a curva referente a 5% de NaCl se afasta das demais substancialmente tal qual apresentada na simulação, Figura 130.

Com isso, cada curva de polarização, associada ao respectivo valor de resistividade da pasta, gera um diferente perfil de potencial e, o alcance da proteção catódica está assim relacionado a estes fatores. Conforme verificado no diagrama da Figura 119, na faixa de $pH=13$, o E do aço é de aproximadamente $-0,860 V_{enh}$. Com isso, tendo o zinco um potencial de $-0,770 V_{enh}$ destaca-se a princípio a incapacidade de

se alcançar a imunidade do aço em concreto com $\text{pH} \sim 13$, com este anodo, segundo observado no diagrama da Figura 138.

Para as três razões A/C o anodo de zinco não torna o aço imune à corrosão, e isso ocorre porque os valores de pH das pastas são muito alcalinos tornando-se assim o aço protegido contra a corrosão generalizada devido a passividade proporcionada pelo meio alcalino.

Para esta análise tomou-se como parâmetro os potenciais da simulação numérica e, uma vez que as misturas são semelhantes, os valores de pH dos extratos aquosos.

A Figura 138 mostra a localização do potencial do zinco e da simulação numérica para as razões A/C 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente.

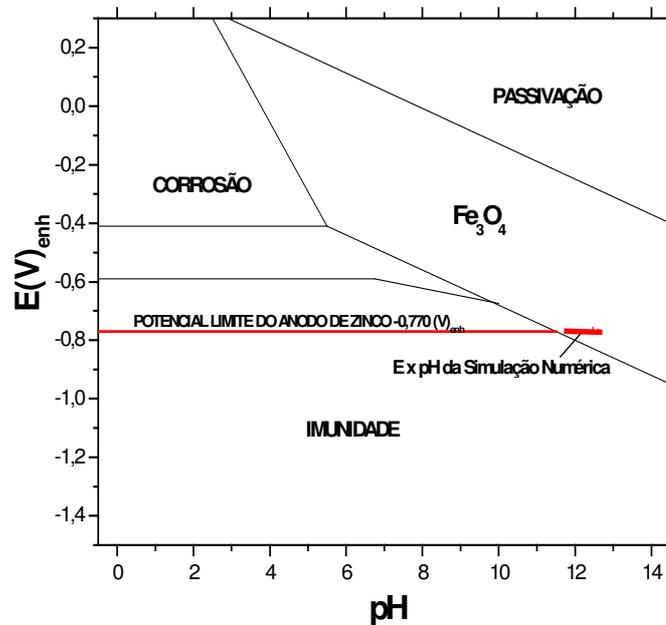


Figura 138: E x pH para razão A/C=0,3, 0,4 e 0,5

Observa-se que o potencial do anodo galvânico de zinco, o mesmo utilizado nas amostras que foram expostas em campo, é de $-0,770 V_{enh}$ que, para os meios como concreto que apresentam características alcalinas, não está na verdade exercendo função de proteção catódica, pois a estrutura neste caso está na região de passivação e não de imunidade. Porém por outro lado, observa-se que conforme o pH do concreto for reduzindo com o tempo, o que é uma causa natural em concreto, a estrutura poderá vir a ser protegida catodicamente, quando o pH reduzir para valores menores que 11,5.

A Norma Nace RP 0169 2002 [80] apresenta os seguintes critérios para avaliação de sistemas de proteção catódica:

-Potencial mínimo de proteção: “Potencial negativo (catódico) de, pelo menos, $-0,850$ mV entre a estrutura e o eletrólito, relativo ao eletrodo de referência de $Cu/CuSO_4$, com aplicação da Proteção Catódica.”

-Variação de 100 mV catódicos: “variação catódica de 100 mV, medida entre a superfície da estrutura e um eletrodo de referência contando o eletrólito, determinada por interrupção da corrente de proteção.”

O critério de proteção mínima é o de uso mais freqüente na prática. A variação de 100 mV catódicos é aplicada com o desligamento do sistema de proteção catódica para eliminação da queda ôhmica. No presente estudo, os potenciais alcançados com os anodos de zinco ficaram em, no máximo $\pm 0,760 V_{enh}$, ou seja, apenas 10 mV de variação em 36 cm de distância.

Simulações admitindo com até 6 anodos apresentaram resultados semelhantes. Como nestes sistemas de proteção catódica não é possível interromper a corrente, visto

que o sistema é galvânico, mas sendo o eletrodo de referência colocado junto à barra, pode-se admitir que a queda ôhmica presente seja desprezível. Como os potenciais de corrosão se situaram na faixa entre $-0,400 V_{enh}$ e $-0,670 V_{enh}$, desconsiderando as possíveis quedas ôhmicas nas leituras, pode-se admitir que o critério de 100 mV catódicos estaria sendo obedecido.

5 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados e nas discussões pertinentes podemos concluir do presente trabalho que:

- A passivação do aço pelo concreto em pH ~12,0, não assegura, por si só, uma total proteção às estruturas de aço nele contidas. As curvas de polarização mostraram que, em presença de cloretos, há evidências de pites, ou de corrosões generalizadas, dependentes das condições de umidade, da razão A/C, das concentrações de NaCl e do potencial de eletrodo. Para o pH=12,00, o desprendimento de O₂ se realiza, reversivelmente, em torno de +0,700V_{enh}, o que torna significativo, para tais corrosões localizadas, valores inferiores a este.
- Há uma clara dependência entre as medidas de resistividade das argamassas com os teores de NaCl. Constatou-se que, para amostras submetidas a umidades inferiores a 70%, a resistividade tende a diminuir quanto maior a concentração de NaCl. Para teores superiores a 80%, a resistividade é praticamente independente da concentração em NaCl, sendo então relevante somente o aumento de umidade.
- As curvas de polarização obtidas em amostras sólidas de pastas de cimento, e em extratos aquosos das mesmas apresentam importantes diferenças quantitativas. Contudo, qualitativamente as principais conclusões sobre a corrosividade das argamassas podem ser correlacionadas. Os extratos aquosos apresentaram

resultados mais reprodutíveis e definem as regiões de corrosão, passivação e corrosões localizadas com maior grau de intensidade do que nas curvas obtidas diretamente nas amostras sólidas. Em ambos eletrólitos, houve um aumento de corrente com o aumento do teor de NaCl.

- As perdas de espessura apresentaram aumento de corrosão com o aumento da UR e do teor de NaCl, sendo as maiores perdas para razão $A/C=0,5$ em UR maiores que 70%.
- As DC calculadas a partir da expressão (53) não estão dentro da mesma ordem de grandeza que os valores obtidos diretamente das curvas de polarização, por isso valores de DC devem ser obtidos diretamente do meio que se pretende proteger.
- A simulação numérica mostra que a proteção catódica galvânica anodos de zinco, para o meio estudado, só estará efetivamente protegendo o aço catodicamente quando o pH reduzir para valores menores que $\leq 10,0$.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NEVILLE, A.D., *Propriedades do Concreto*, 2ª ed. São Paulo, Pini, 1997
- [2] METHA, P.K., *Concreto, Estrutura, Propriedades e Materiais*, 1ª ed. São Paulo, Pini, 1994
- [3] BAUER, L.A.F., *Materiais de Construção*, 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000
- [4] GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2001
- [5] ANDRADE, C., *Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão da Armadura*, 1ª ed., São Paulo, Pini, 1992
- [6] BRUNAUER, S., e COPELAND., L.E., “*The Chemistry of Concrete*”, Science American Journal, abril 1964
- [7] POURBAIX, A., KISSEL, J., “*Les Effets Combines de l'alcalinité et de la Teneur en Chlorure de Bétons sur la Corrosion de l'acier*”, Cebelcor, Bruxelles, RT 313 F458, 1996
- [8] POLDER, R.B., “*Test Methods for on site Measurement of Resistivity of Concrete*”, Construction and Building Materials, Rilem TC –154 technical Recommendation, v.15, pp 125-131, 2001
- [9] ANDRADE, C., SANJUAN M.A., ALONSO, M.C., “*Measurements of Chloride diffusion Coefficient from Migration Tests*”, NACE, Corrosion, paper 319, 1993
- [10] POLDER, R.B., “*Chloride Diffusion and Resistivity Testing of Five Concrete Mixes for Marine Environment*”, RILEM, pp 225-233, 1997
- [11] HUNKELER, F., “*The Resistivity of Pore Water Solution*”, Construction and Building Materials, v. 10, n° 15, pp 381-389, 1996

- [12] **MORRIS, W., VICO, A., VAZQUEZ, M., SANCHEZ, S.R.**, “*Corrosion of Reinforcing Steel Evaluated by Means corrosion of Concrete Resistivity measurements*”, Corrosion Science, v. 44, 1, pp 81-99, Jan 2002
- [13] **VÁZQUEZ, M., VICO, A.**, “*Chloride Induced Corrosion of Reinforcing Steel Evaluated by concrete Resistivity Measurements*”, Electrochemical Acta, v.49, pp 4447-4453, 2004
- [14] **BROWNE, R.D.**, “*Design Prediction of The Life for Reinforced Concrete on Marine and Other Chloride Environments*”, Durab. Building Materials, v. 1, pp 113-125, 1982
- [15] **SALEEM, M., SHAMEENT, M., et all**, “*Effect of Moisture, Chloride and Sulphate contamination on the Electrical resistivity of Portland Cement Concrete*”, Construction and Building Materials, v. 10, 3, pp 209-214, 1996
- [16] **LEWIS, D.A., COPENHAGEM, W.J.**, “*The corrosion of Reinforced Steel in Concrete in Marine Atmosphere*”, South African Industrial Chemistry, v. 2, 10, 1957
- [17] **JINGYAO, C., CHUNG, D.L.**, “*Electrical Polarization and Depolarization in Cement*”, Cement and Concrete Ressearch, v. 34, pp 481-485, 2004
- [18] **BAZANT, Z.P., KAPLAN, M.F.**, *Concrete at High Temperatures: Material Properties and Mathematical Models*, Longman group, England, 1996
- [19] **HERTZ, K.D.**, “*Danish Investigations on Silica Fume Concrete at Elevated Temperature*”, ACI, Materials Journal, v. 89, 4, pp 345-347, 1992
- [20] **HANNA, G.B., KOTKAT, M.F.**, “*Effect of Temperature on Physical and Mechanical Properties of Concrete Containing Silica fume*”, Cement Concrete Research, v. 26, 5, pp 669-675, 1996

- [21] **LATASTE, J.F.**, “*Electrical Resistivity Measurement Applied to Cracking Assessment on Reinforced Concrete Structures in Civil Engineering*”, E. International, v. 36, pp 383-394, 2003
- [22] **BENTEER, A., DIAMOND, S., LAFAYETTE, W., BERKE, N.**, *Steel Corrosion in Concrete: fundamentals and Civil Engineering Practice*, London, Spon Press, 1997
- [23] **BROWNE, R.D.**, *Performance of Concrete in Marine Environment*, ACI SP-65, Detroit, American Concrete Institute, 1980
- [24] **SAGUES, A.A., POWERS, R.G.**, “*Sprayed Zinc Galvanic Anodes for Concrete Marine Bridges Substructures*”, SHRP-5-405, National Research Council, Washington, 1994
- [25] **MONFORE, G., LENTZ, A.E.**, “*Physical Properties of Concrete at Very low Temperatures*”, Journal of the PCA Research Development Laboratories, Bulletin 145, pp 33-39, may 1962
- [26] **CHRISTENSEN, B.J., COVERDALE, R.T., OLSON, R.A., FORD, S.J., et all**, “*Evaluation of Corrosion in Reinforced Concrete*”, Journal American Ceramic Society, v. 77, pp 2789-2804, 1994
- [27] **MORRIS, W., MORENO, E.I., SAGÜES, A.A.**, “*Practical Evaluation of Resistivity of Concrete en Test Cylinders Using A Wenner Array Probe*”, Cement and Concrete Research, v. 26, 12, pp 1779-1787, 1996
- [28] **BROOMFIELD, J., MILLAND, S.**, “*Measuring Concrete Resistivity to Assess Corrosion Rates*”, Concrete Society, v. 36, 2, pp 37-39, fev 2002
- [29] **INSTITUTE OF CORROSION**, “*Hal-Cell Potential Surveys of Reinforced Concrete Structures: Current Practice Sheet*”, **The Concrete Society**, v. 34, n° 7, pp 43-45, jul 2000

- [30] **CORDON, W.A.**, *Freezing and thawing of Concrete*, Detroit, American concrete Institute, 1966
- [31] **GOWERS, K., MILLARD, S.**, “*Measurements of Concrete Resistivity For Assessment of Corrosion Severity of Steel Using Wenner Technique*”, *ACI Materials Journal*, pp 536-541, set/oct 1999
- [32] **KUMAR, R., BHATTACHARJIE, B.**, “*Porosity, Pore Size Distribution and in Situ Strength of Concrete*”, *Cement and Concrete Research*, n° 33, pp 155-164, 2003
- [33] **VILLELA, T.R.**, *Corrosão em Estruturas de Concreto Armado*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1991
- [34] **HACHANI, TRIKI, E., RAHARINAIVO, A., CHAIEB, M.T.**, “*Determination de Diffusion des Chlorures dans des Béton*”, *Materials and Structures*, Springer Netetherlands, v. 4, n°3, pp 172-176, may 1991
- [35] **POURBAIX, M.**, “*Applications os Electrochemistry in Corrosion Science and Practice*”, *Corrosion Science*, n° 14, pp 25-28, 1974
- [36] **MOSKVIN, V.** “*Passivation and Disturbed Passivity of Steel en Concrete*”, *RILEM*, n° 5, 1965
- [37] **BASHEER, L., KROPP, J., CLELAND, D.J.**, “*Assessment of the Durability of Concrete from its Permeation Properties*”, *Construction and Building Materials*, n° 15, pp 93-103, 2001
- [38] **POWERS, T.C., COPELAND, L.E., MANN, H.M.**, “*Capillary Continuity or Discontinuity in Cement Pastes*”, *Journal Portland Cement Association, Research Development Laboratories*, 1 (2), pp 38-48, 1959
- [39] **VERBECK, G.J.**, “*Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete Marking Material*”, *ASTM, 169A*, pp 211-219, 1982

- [40] NILSON, L.O., et al., “*Chloride Penetration into Concrete*”, Road Directorate, Copenhagen, The Report n° 53, pp 151, 1996
- [41] CRANK, J., *Mathematics of Diffusion in Concrete*, Oxford, Clarendon Press, 1956
- [42] VERBECK, G.J., “*Mechanisms of Corrosion of Steel Corrosion of Metals in Concrete*”, ACI SP-49, pp 211-219, 1987
- [43] GLANVILLE, W.H., *The Permeability of Portland Cement Concrete*, London, Harrison and Sons, 1931
- [44] MUREER, L.B., “*Permeability of Concrete: Theoretical Considerations, Laboratory Methods*”, The common Wealth Engineering, pp 349-357, 1945
- [45] ROSE, D.A., “*Water Movement in Unsaturated Porous Materials*”, RILEM, 25, pp 119-124, 1965
- [46] KHAN, M.J., LYNSDALE, C.J., “*Strength, Permeability and Carbonation of High-Performance Concrete*”, Cement and Concrete Research, n° 32, pp 123-131, 2002
- [47] MOSKVIN, V., *Concrete and Reinforced Concrete Deterioration and Protection*, Mir Publishers, 1983
- [48] REGOURD, M., *Physical-Chemical Studies of Cement Pastes, Mortars and Concretes Exposed to Sea Water*, ACI SP-65, Detroit, American Concrete Institute, 1980
- [49] SCHIBL, P., *Corrosion of Steel in Concrete*, RILEM, 60-C5C, London, Chapman and Hall, 1988
- [50] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon press, NY, pp 312, 1966
- [51] HIME, W., ERLIN, B., “*Some Chemical and physical aspects of Phenomena Associated with Chloride Induced Corrosion*”, Corrosion, Concrete and Chloride, ACI SP-102, American Institute, pp 1-12, 1987

- [52] PAGE, C.L., TREADAWAY, K.W.J., “*The Mechanisms of Corrosion Protection in Reinforced Concrete Marine Structures*”, *Nature* 258, pp 514-515, 1975
- [53] LEEK, D.S., POOLE, A.B., “*The Breakdown of The Passive Film on High Yield Mild Steel by Chloride Ions*”, *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier Applied Science, pp 65-73, may 1990
- [54] PAGE, C.L., TREADAWAY, K.W.J., “*Aspects of Electrochemistry of Steel in Concrete*”, *Nature*, 279 (5862), pp 109-115, 1982
- [55] SAGOU, K.K., GLASSER, F.P., “*Analysis of the Steel Concrete Interface*”, Elsevier Applied Science, London, pp 74-86, 1990
- [56] HOAR, T.P., “*The Anodic Behavior of Metals*”, *Corrosion Science*, n ° 7, pp 341-355, 1967
- [57] ALVEREZ, M.G., GALVELE, J.R., “*The Mechanisms of Pitting of High Purity Iron in NaCl Solutions*”, *Corrosion Science*, n° 24, pp 27-48, 1984
- [58] SALTA, M. M., PEREIRA, E. V., “*Factors Influencing The Corrosion in Reinforced Concrete. State of the Art*”, MEDACHS – Interreg IIIB Atlantic Space – Project n° 197, Lisboa
- [59] STATFULL, R.F., “*Effect on Reinforced Concrete in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Environments*”, *Materials Protection*, n° 3, 12, pp 74-80, 1964
- [60] GOUDA, V.K., HALAKA, W.Y., “*Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel Embedded in Concrete*”, *British Corrosion*, n° 5, pp 204-208, 1970
- [61] TREADAWAY, K.W., PAGE, C.L., MACMILLAN, G.L., “*The Prediction of Reinforcement Corrosion*”, *Durability of Construction Materials, Journal Corrosion*, v.3, pp 1323-1329, 1987

- [62] **MACMILLAN, G.L., TREADAWAY, K.W.**, “*Exposure Trial of concrete Durability in Arabian Golf Conditions*”, *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, pp 109-118, may 1990
- [63] **AMOUD, O.B., MASLEHUDDIN, M.**, “*The Effect of Chloride and Sulfate Ions on Reinforcement Corrosion*”, *Cement Corrosion and Cement Concrete Research*, 23 (1), pp 139-146, 1993
- [64] **PAGE, C.L., MASLEHUDDIN, M.**, “*Influence of Chloride and Sulfate Contamination and Temperature on Reinforcement Corrosion*”, Elsevier Applied Science, pp 23-54, 1988
- [65] **MASLEHUDDIN, M.**, “*Effect of Temperature and Sulfate Contamination on the Chloride Binding Capacity of Cement*”, Bahrain Society of Engineers, pp 735-750, 1993
- [66] **EVANS, U.R.**, *An Introduction to Metallic Corrosion*, 3^a ed., Londres, 1968
- [67] **CASCUDO, O.**, *O controle da Corrosão de Armaduras em Concreto*, Ed. UFG, 1997.
- [68] **TUUTTI, K.**, *Corrosion of Steel in Concrete*, CBI, 1982
- [69] **SHORT, N.R.**, *The Diffusion of Chloride Ions Through Portland and Blended Cement Pastes*, Silicates Industries, n° 10, 237, 1982
- [70] **GU, P., BEAUDOIN, J. J.**, “*Obtaining Effective Half-cell Potential Measurements in Reinforced Concrete Structural*”, National Research Council of Canada, pp 1206-1220, jul 1998
- [71] **NORMA ASTM 876**, *Standard Specification*, American Society
- [72] **MATTEDI, V.A.**, *Proteção Catódica em Estruturas de Concreto Aramado e Protendido*, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1999

- [73] **KEAN, R. L., DAVIES, K.G.**, “*protection Cathodic*”, ARK Corrosion Services, DTI Publications, nº 1, 1981
- [74] **BAZZONI, B., A. BAZZONI, L. LAZZARI**, “*Field Application of Cathodic Prevention on Reinforced Concrete structures*”, NACE-Corrosion, Materials Performance, paper 312, dez 1996
- [75] **HARTT, W.H.**, *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, The Royal Society of Chemistry, London, 1996
- [76] **PETRUCCI, E. G. R.**, *Materiais de Construção*, 11ª ed. São Paulo Ed. Globo, 1998
- [77] **MIRANDA, L., NOGUEIRA, R.P.**, “*Medidas de potencial de Eletrodo em Armaduras de Concreto*”, Seminário Nacional de Corrosão na Construção Civil, Rio de Janeiro, paper 196, 1986
- [78] **GIROTTO, E. M., SANTOS, I. A.**, “*Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetua-los corretamente*”, Química Nova, Vol 25, nº 4, pp 639-647, 2002
- [79] **BRASIL, S. L. D., TELLES, J. C., SANTIAGO, J. A.**, “*Modelagem Computacional em Proteção Catódica*”, V Encontro de Modelagem Computacional, IP Uerj, dez 2002
- [80] **NORMA RP0169-2002**, “*Control of External Corrosion on Underground or Submergeal Metallic Piping Systems*”, NACE Item nº 21001, 29p, Houston, 2002