

PÂMELA CHRISTIANE DE ALMEIDA PEREIRA

**EFEITO INIBIDOR DOS ÂNIONS CARBOXILATO E BENZOATO NA CORROSÃO
DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Sílvia M. Mesquita Tamborim

**Alegrete
2015**

PÂMELA CHRISTIANE DE ALMEIDA PEREIRA

**EFEITO INIBIDOR DOS ÂNIONS CARBOXILATO E BENZOATO NA CORROSÃO
DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em 30 de março de 2015.

Banca examinadora:

Prof. Dr^a Silvia Margonei Mesquita Tamborim
Orientadora
UFRGS/RS

Prof. Dr. Marco Durlo Tier
UNIPAMPA/RS

Prof. Dr. Ederli Marangon
UNIPAMPA/RS

Prof^a. Dr^a. Viviane Dalmoro
UFRGS/RS

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho, o meus sinceros agradecimentos:

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia, PPEng da UNIPAMPA, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Sílvia Margonei Mesquita Tamborim pela orientação, valiosas sugestões e amizade.

Aos colegas do PPEng pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso.

Aos bolsistas Edvaldo Faour Junior, Thalita Maria Vieira Silva, Raphael Paim Martins e Eduardo Pio pelo empenho durante os ensaios laboratoriais.

Aos Técnicos Marcelo, Claiton e Raquel pela colaboração e acompanhamento nas atividades realizadas no Laboratório de Engenharia Civil.

À Unipampa que mantém seu nível de excelência em ensino, pesquisa e extensão e propicia à comunidade ensino gratuito e de qualidade.

Aos familiares e amigos pela compreensão, amizade, convivência e horas compartilhadas.

E a Deus pela presença em todos os momentos de minha vida.

RESUMO

A corrosão das armaduras do concreto é considerada um grande problema na construção civil, seja pela manutenção geralmente de difícil execução e custo elevado ou pelos sérios danos causados, podendo conduzir à completa ruína de estruturas. Diversas técnicas têm sido estudadas para retardar a corrosão, dentre elas destaca-se o uso de aditivos inibidores de corrosão pela sua eficácia. No presente estudo inibidores de corrosão contendo os ânions carboxilato e benzoato foram inseridos no concreto armado com o intuito de analisar o comportamento eletroquímico frente à corrosão destes ânions. Para isso utilizaram-se as técnicas de corrosão acelerada por imersão modificada (CAIM) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os perfis das curvas de comportamento típico da corrente *versus* tempo, bem como as medidas de impedância indicaram um comportamento inibidor da corrosão associado à presença dos ânions no concreto armado. Análises de perda de massa confirmaram os resultados encontrados a partir do ensaio CAIM à medida que mostraram uma redução na perda de massa da armadura nas misturas dos concretos contendo os ânions benzoato ou carboxilato. Mais ainda, a presença dos ânions carboxilato e benzoato juntos sugere um efeito sinérgico contra a corrosão. Também foram realizados ensaios para avaliar a influência da presença dos inibidores nas propriedades físicas do concreto.

Palavras-chave: Carboxilato. Benzoato. Inibidor de corrosão. Concreto armado.

ABSTRACT

The corrosion of concrete reinforcement is considered a major problem in construction, or for the maintenance usually difficult to implement and costly or by serious damage, which can lead to complete ruin structures. Various techniques have been studied to retard corrosion, among which stands out the use of additives for corrosion inhibitors effective. In the present study corrosion inhibitors containing carboxilate and benzoate anions were inserted into reinforced concrete to study the electrochemical behavior related to corrosion of these anions. For this were used techniques of accelerated corrosion by modified immersion (CAIM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The profiles of the typical behavior of the current versus time curves, as well as the impedance measurements indicated a corrosion inhibitor behavior associated with the presence of anions in the concrete. Weight loss analysis confirmed the results achieved by CAIM assay as showed a decrease on wheight on reinforced of reinforced concrete when in presence of benzoate and carboxilate anions. Moreover, the presence of carboxylate and benzoate anions suggests a synergic effect together against corrosion. Tests were also conducted to evaluate the influence of the presence of inhibitors in the physical properties of the concrete.

Keywords: Carboxilate. Benzoate. Corrosion inhibitor. Reinforced concrete.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da corrosão de armadura no concreto	19
Figura 2: Diagrama simplificado de potencial e pH sistema Fe-H ₂ O.....	22
Figura 3: Atuação simultânea de mecanismos de transporte em uma estrutura marítima.....	30
Figura 4: Variação do teor crítico de cloretos em função da qualidade do concreto e a umidade do ambiente.....	35
Figura 5: Esquema da montagem do sistema do ensaio CAIM.....	38
Figura 6: Arranjo experimental típico para a realização de medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos	40
Figura 7: Corpos de prova cilíndricos.....	49
Figura 8: Secagem dos corpos de prova em estufa (a). Pesagem para verificação de constância de massa (b).....	50
Figura 9: Etapas do processo de imersão dos corpos de prova. (a) imersão de um terço da altura, (b) imersão dois terços da altura, (c) imersão total.....	50
Figura 10: Balança hidrostática (a); banho Maria (b).....	51
Figura 11: Etapas do ensaio: secagem em estufa (a), pesagem (b), imersão no banho termorregulador (c).....	52
Figura 12: Pesagem e identificação das barras de aço (a), colocação das barras envoltas em fio de cobre nas fôrmas com auxílio de espaçadores (b) e corpos de prova prismáticos concretados (c).....	53
Figura 13: Procedimento do ensaio CAIM. Fonte de voltagem constante (a), aquário com os corpos de prova contendo solução salina (b), cpu para aquisição e armazenamento dos dados (c), multímetro (d) e interface do programa 9932 V 1.0. para aquisição de dados (e).....	54
Figura 14: Recipientes de vidro fechados durante ensaio CAIM.....	55
Figura 15: Imersão das barras em solução de limpeza.....	55
Figura 16: Representação esquemática dos corpos de prova utilizados para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	56
Figura 17: Corpo de prova parcialmente imerso em solução 3,5% NaCl.....	57
Figura 18: Comportamento típico da corrente <i>versus</i> tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 30V por 8 horas em meio que simula ambiente marinho (3,5% NaCl).....	66

Figura 19: Comportamento típico da corrente <i>versus</i> tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 30 V por 24 horas em meio que simula ambiente marinho (3,5% NaCl).....	67
Figura 20: Comportamento típico da corrente <i>versus</i> tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 0,05 A por 8 horas em solução 3,5% NaCl.....	68
Figura 21: Diagrama de Nyquist dos corpos de prova de concreto armado na presença ou ausência dos inibidores em solução contendo 3,5% de NaCl após 96 dias de ciclos de imersão e secagem.....	70
Figura 22: Diagramas de Bode (A) Módulo da impedância <i>versus</i> Log f e (B) ângulo de fase <i>versus</i> Log de f dos corpos de prova de concreto armado na presença ou ausência dos inibidores em solução contendo 3,5% de NaCl após 96 dias de ciclos de imersão e secagem.....	71
Figura 23: Ilustração do processo de adsorção do grupamento benzoato (R-C ₆ H ₅) ou carboxilato (R- grupamento alquil, alquenil, alquinil ou aril) sobre a estrutura da barra de aço.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valor crítico de cloretos em concreto.....	34
Tabela 2: Composição química, compostos e características físico-mecânicas do cimento CP IV-32.....	45
Tabela 3: Composição granulométrica do agregado miúdo.....	45
Tabela 4: Composição granulométrica do agregado graúdo.....	45
Tabela 5: Composição química e características mecânicas do aço CA-50.....	46
Tabela 6: Especificações do benzoato de sódio P. A.....	47
Tabela 7: Composição das misturas para dosagem dos corpos de prova.....	47
Tabela 8: Resistência mecânica à compressão axial aos 28 dias (MPa).....	58
Tabela 9: ANOVA, fator único, nível 5% para resistência mecânica à compressão axial aos 28 dias.....	59
Tabela 10: ANOVA, fator único, nível 5% para as misturas referência e carboxilato/benzoato: resistência mecânica à compressão axial aos 28 dias.....	59
Tabela 11: Determinação da absorção de água por imersão após 72h (%).....	60
Tabela 12: ANOVA, fator único, nível 5% para absorção de água por imersão após 72h.....	60
Tabela 13: Determinação da absorção de água por imersão e fervura (%).....	61
Tabela 14: ANOVA, fator único, nível 5% para absorção de água por imersão e fervura.....	61
Tabela 15: Determinação do índice de vazios após imersão (%).....	61
Tabela 16: ANOVA, fator único, nível 5% para índice de vazios após imersão.....	62
Tabela 17: Determinação do índice de vazios após imersão e fervura (%).....	62
Tabela 18: ANOVA, fator único, nível 5% para índice de vazios após imersão e fervura.....	62
Tabela 19: Valores de absorção por capilaridade g/cm ²	64
Tabela 20: ANOVA, fator único, nível 5% para absorção por capilaridade.....	65
Tabela 21: Porcentagem de perda de massa (%).....	69

LISTA DE ABREVIATURAS

°C - graus Celsius

A - Ampere

a/c - relação água/cimento

ANOVA - Análise de Variância

C₃A - aluminato tricálcico

-C₆H₅COO⁻ - ânion benzoato

Ca(OH)₂ - hidróxido de cálcio

CaCl₂ - cloreto de cálcio

CaCO₃ - carbonato de cálcio

Cl - Cloro

Cl⁻ - íon cloreto

cm - centímetro

CO₂ - dióxido de carbono ou gás carbônico

-COO⁻ - ânion carboxilato

CP - corpo de prova

CP IV-32 - Cimento Portland Pozolânico

CPs corpos de prova

dm - decímetro

F

F_c - resistência à compressão axial

F_{crítico}

gl - graus de liberdade

H₂O - água

M - metro

m² - metro quadrado

mg - miligrama

mm - milímetro

MPa - Mega Pascal

MQ - média dos quadrados

NaC₆H₅CO₂ - benzoato de sódio

NaCl - cloreto de sódio

O₂ - oxigênio

pH - potencial de hidrogênio

SQ - soma dos quadrados

U.R. - umidade relativa

valor-P - probabilidade do resultado ser algo puramente ao acaso

LISTA DE SIGLAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAIM - Corrosão Acelerada por Imersão Modificada
CEB - Comité Euro-Internacional de Beton
EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
NBR - Norma Brasileira Regulamentada
UNIPAMPA - Universidade Federal do Pampa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Objetivo Geral.....	15
1.2	Objetivos Específicos.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Corrosão das armaduras no concreto armado.....	17
2.2	Passividade da armadura	20
2.3	Mecanismos de transporte no concreto	23
2.3.1	<i>Permeabilidade.....</i>	24
2.3.2	<i>Absorção capilar.....</i>	25
2.3.3	<i>Difusão.....</i>	26
2.3.4	<i>Migração.....</i>	28
2.3.5	<i>Mecanismos combinados.....</i>	29
2.4	Corrosão no concreto armado por ataque de íons cloretos.....	30
2.5	Despassivação da armadura por ação dos íons cloretos.....	32
2.6	Limite crítico de cloretos.....	33
2.7	Técnicas eletroquímicas de avaliação e monitoramento da corrosão	35
2.7.1	<i>Ensaio CAIM.....</i>	37
2.7.2	<i>Impedância Eletroquímica.....</i>	39
2.8	Inibidores de Corrosão.....	41
2.8.1	<i>Inibição da corrosão associada aos ânions carboxilato e benzoato..</i>	42
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.1	Materiais e Métodos.....	44
3.1.1	<i>Cimento Portland.....</i>	44
3.1.2	<i>Agregado Miúdo.....</i>	45
3.1.3	<i>Agregado Graúdo.....</i>	45
3.1.4	<i>Armadura.....</i>	46
3.1.5	<i>Água de amassamento.....</i>	46
3.1.6	<i>Inibidores de corrosão.....</i>	46
3.1.7	<i>Solução salina.....</i>	47
3.2	Produção do concreto.....	47

3.3	Ensaio.....	48
3.3.1	<i>Resistência mecânica à compressão axial.....</i>	48
3.3.2	<i>Absorção de água por imersão.....</i>	49
3.3.3	<i>Absorção de água por capilaridade.....</i>	51
3.3.4	<i>Ensaio CAIM.....</i>	52
3.3.5	<i>Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....</i>	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1	Resistência mecânica à compressão axial.....	58
4.2	Ensaio de absorção.....	60
4.2.1	<i>Ensaio de absorção de água por imersão.....</i>	59
4.2.2	<i>Ensaio de absorção de água por capilaridade.....</i>	64
4.3	Ensaio CAIM: comportamento médio da corrente <i>versus</i> tempo.....	66
4.4	Análise da perda de massa.....	69
4.5	Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....	69
5	CONCLUSÕES.....	74
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

O concreto de cimento Portland é considerado o material artificial de maior consumo pelo homem (JOHN e SATO, 2006; ABCP, 2003).

Segundo Metha e Monteiro (1994), a versatilidade e menor custo do concreto de cimento Portland apresentam-se como vantagens em relação a outros materiais de construção, o que justifica sua aplicação em larga escala e nos mais diversificados usos.

De acordo com Graeff (2007), o concreto armado exposto a ambientes pouco agressivos apresenta considerável durabilidade em comparação a outros materiais de construção, desde que adequadamente dosado e executado. Entretanto, erros de projeto e execução, combinados a ambientes agressivos, podem conduzir a severos processos de deterioração.

Há poucas décadas, os projetistas de estruturas de concreto armado concentravam-se quase que exclusivamente nas propriedades mecânicas do concreto, principalmente resistência à compressão. Atualmente, preocupações com custos de manutenção, recuperação e reforço das estruturas têm direcionado o foco dos projetistas para aspectos relacionados à durabilidade das estruturas.

Diferentes mecanismos causam a deterioração de estruturas de concreto armado ou de seus elementos. Metha e Monteiro (1994) subdividem-nos em: degradação do concreto por ação de substâncias agressivas, corrosão da armadura, fissuração e desgaste mecânico e reações expansivas deletérias de origem química.

A corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado é considerada uma das manifestações patológicas de maior ocorrência; seu estudo é de suma importância, uma vez que a evolução do processo corrosivo acelera a redução de desempenho, comprometendo significativamente a segurança estrutural das construções (HELENE, 1997; GRAEFF, 2007).

Como consequências do processo corrosivo, as estruturas podem desenvolver fissuras e destacamento do concreto, causando sérios danos ao uso e integridade das mesmas; provocando a necessidade de manutenção que é normalmente de difícil execução e tem custos elevados (REGATTIERI, 1999).

A corrosão consiste na deterioração dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo estar, ou não, associada a esforços mecânicos. Ao

se considerar o emprego de materiais de construção, é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas (FIGUEIREDO, 1994).

Segundo Shackelford (2008), a corrosão é uma forma comum de ataque eletroquímico onde regiões iônicas de baixa concentração se corroem e perdem o material à solução; tal fenômeno pode ser impedido pela seleção cuidadosa dos materiais, pela adequação do projeto, por revestimentos protetores, pela proteção galvânica e por inibidores químicos.

O mecanismo do processo corrosivo depende do meio corrosivo, do material e das condições operacionais. Diversos fatores desencadeiam os processos corrosivos e aumentam o risco de aparecimento precoce de danos estruturais. Dentre eles destacam-se: a baixa qualidade do concreto empregado; deficiências na etapa de execução resultando em concretos com elevada porosidade, segregações e ninhos; espessuras de cobertura reduzidas, ou o mau posicionamento das armaduras (CABRAL, 2000).

Fortes (1995) afirma que o mecanismo da corrosão do aço, no concreto, só se desenvolve em presença de água ou ambiente com umidade relativa elevada (U.R. > 60%).

Para evitar a ocorrência de corrosão, deve-se utilizar um concreto de boa qualidade, cobertura adequado da armadura e ainda técnicas complementares para melhorar o desempenho das estruturas em meios agressivo (GENTIL, 2012).

Diversas técnicas têm sido estudadas para retardar a corrosão, podendo ser divididas em técnicas para aumento de resistência do concreto à penetração de agentes agressivos ou pelo aumento da resistência da armadura à corrosão. Estas técnicas incluem: inibidores de corrosão, adições minerais, aditivos químicos para reduzir a relação água/cimento, proteção superficial do concreto, proteção catódica das armaduras, revestimento/pintura epóxi, galvanização, entre outros.

Os inibidores de corrosão são muito empregados como método preventivo. Contudo, existem produtos industrializados próprios para a inibição da corrosão em estruturas com corrosão instalada que são aplicados na superfície do concreto armado com o intuito de mitigar este processo. No caso da sua utilização como aditivos, uma das vantagens é o fato de não exigir mão de obra especializada

podendo ser adicionado à água de amassamento, o que proporciona uma distribuição homogênea.

O efeito dos inibidores baseia-se na ruptura do circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão (HELENE, 1986).

Neste sentido, o presente trabalho busca elucidar o comportamento eletroquímico através de ensaios de corrosão acelerados em estruturas de concreto armado contendo dois ânions com propriedades inibidoras da corrosão, o ânion benzoato ($-C_6H_5COOH$) proveniente do sal benzoato de sódio ($NaC_6H_5CO_2$) e o ânion carboxilato ($-COOH$) proveniente do óleo de soja.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito inibidor da corrosão promovida pelos ânions benzoato e carboxilato na armadura de estruturas de concreto armado através de técnicas eletroquímicas como o ensaio de corrosão acelerada por imersão modificada (CAIM) e o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

1.2 Objetivos Específicos

- Analisar a influência do uso dos ânions carboxilato e/ou benzoato na estrutura dos poros do concreto.
- Analisar os efeitos provocados na resistência à compressão axial com o uso dos ânions carboxilato e/ou benzoato.
- Comparar os resultados obtidos no ensaio CAIM pela aplicação de voltagem nos diferentes corpos de prova contendo ou não ânions carboxilato e/ou benzoato através das curvas corrente *versus* tempo.
- Analisar os resultados de porcentagem de perda de massa dos corpos de prova após ensaio CAIM.
- Comparar os resultados obtidos no ensaio CAIM pela aplicação de corrente nos diferentes corpos de prova contendo ou não ânions carboxilato e/ou benzoato através das curvas corrente *versus* tempo.

- Avaliar o comportamento eletroquímico das diferentes misturas testadas através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.
- Propor um mecanismo de inibição do processo corrosivo dos diferentes corpos de prova.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Corrosão das armaduras no concreto armado

Segundo Callister (2002), nos mecanismos de deterioração dos metais existe uma perda efetiva de material, seja ela por dissolução (corrosão) ou pela formação de uma incrustação ou película de material não-metálico (oxidação).

A corrosão é o processo no qual um metal retorna ao seu estado natural, de forma espontânea, pois corresponde a uma redução da energia livre de Gibbs pela perda de elétrons por oxidação, para atingir um estado termodinamicamente mais estável (HELENE, 1993; SILVA, 2011).

A deterioração por ação química no concreto pode ocorrer na pasta de cimento, no agregado e na armadura de aço-carbono. Se a superfície metálica estiver em contato com um gás, poderá haver interação entre os dois, com formação de um sal ou um óxido. Nesta camada de óxido constituída, ocorre a difusão de íons do metal e do oxigênio, que será tanto mais lenta quanto mais espessa for a camada (DIAS, 2008).

Há vários mecanismos para o acúmulo de óxidos na superfície dos metais. Em alguns casos, dependendo do tipo de metal, o revestimento de óxidos é brando e fornece proteção contra ataques ambientais; no entanto para outros, o revestimento tende a apresentar falhas e não culmina numa proteção efetiva. O oxigênio não é o único gás atmosférico que pode ser responsável pelo ataque químico direto; problemas similares ocorrem com nitrogênio e enxofre, por exemplo (SHACKELFORD, 2008).

A corrosão por ação eletroquímica pode ocorrer na armadura. Na superfície metálica existem pequenas regiões com potenciais elétricos diferentes em virtude de alterações em sua composição, de variações de temperatura ou de alterações do meio ambiente. Estes pontos constituem pequenas regiões anódicas ou catódicas que na presença de umidade, sais e/ou gases dissolvidos desencadeiam o processo de corrosão (DIAS, 2008).

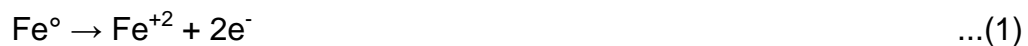
Os processos de corrosão eletroquímica são mais frequentes na natureza e se caracterizam por ocorrer na presença de água em estado líquido e formar pilhas

ou células de corrosão, com a circulação de elétrons na superfície metálica (GENTIL, 2012).

A pilha de corrosão é constituída de quatro elementos fundamentais: área anódica ou superfície onde é verificada a corrosão; área catódica, ou superfície protegida onde não há corrosão; eletrólito, ou solução condutora/condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas; ligação elétrica entre as áreas anódicas e catódicas (GENTIL, 2012).

Segundo Dotto (2006), na corrosão da barra de aço de estruturas de concreto armado ocorre simultaneamente pelo menos uma reação de oxidação e uma reação de redução.

Nos sítios anódicos ocorre a reação de oxidação, e o metal se dissolve de acordo com a reação:



Nos sítios catódicos ocorrem as reações de redução, sendo fortemente influenciadas pelo pH da solução nos poros do concreto. As duas reações catódicas mais comuns são a redução de oxigênio dissolvido e a liberação de hidrogênio gasoso.

Em meio ácido a reação mais comum de ocorrer é a redução de hidrogênio conforme reação abaixo:



Em meios alcalinos, ou neutros, o oxigênio dissolvido e a água são as espécies que se reduzem:



De forma simplificada, o processo de corrosão aquosa pode ser exemplificado através da figura 1. Os íons metálicos, Fe^{2+} , migram em direção ao catodo a partir

da barra metálica e os íons hidroxilas, OH^- , migram em direção ao anodo, e numa região intermediária esses íons se encontram formando o $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hidróxido de ferro II ou hidróxido ferroso.

Tanto o oxigênio quanto o íon hidroxila podem gerar corrosão. O hidrogênio atômico pode provocar a fragilização ao difundir-se para o interior da barra de aço ocasionando perda de ductilidade e possível fratura da mesma (SCHROEDER apud DOTTO, 2006).

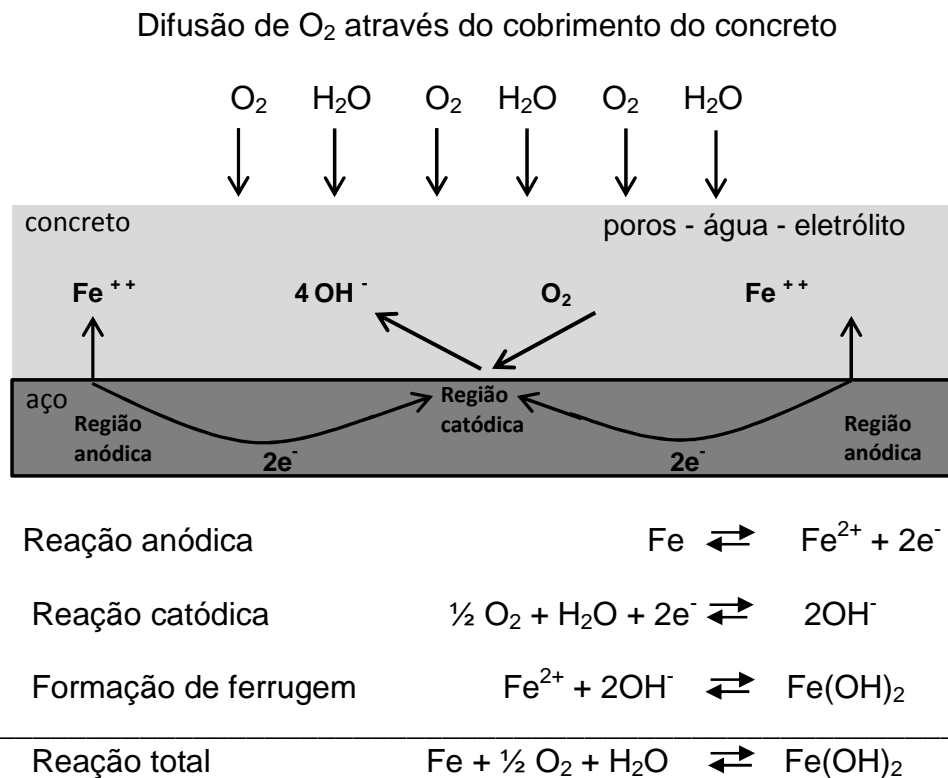


Figura 1: Esquema da corrosão de armadura no concreto (RATTMANN, 2005, p.36).

Gentil (2012) explica que a corrosão e deterioração observadas no concreto podem estar vinculadas a fatores mecânicos, físicos, biológicos ou químicos.

Os fatores mecânicos tais como vibrações podem gerar fissuras, líquidos em movimento contendo partículas em suspensão podem ocasionar erosão no concreto; em ambos os casos há possibilidade do contato da armadura com o meio corrosivo. No caso de líquidos contendo substâncias agressivas ao concreto, pode ocorrer o fenômeno combinado erosão-corrosão que é ainda mais prejudicial.

Os fatores físicos como variações de temperatura podem provocar choques térmicos, pois as diferenças nas características térmicas dos componentes do

concreto podem gerar microfissuras possibilitando a penetração de agentes corrosivos.

Entre os fatores biológicos, a presença de microrganismos pode ocasionar meios corrosivos para a massa do concreto e armadura pela liberação de produtos de seu metabolismo (ácido sulfúrico, enxofre, entre outros).

Os fatores químicos estão relacionados com a presença de substâncias químicas nos diferentes ambientes (água, solo, atmosfera), podendo agir na pasta do cimento, no agregado e na armadura.

Comentando ainda sobre a corrosão eletroquímica das armaduras, esta apresenta-se, principalmente, nos tipos uniforme, puntiforme, intergranular, transgranular e fragilização pelo hidrogênio.

A corrosão uniforme ocorre sobre toda a extensão da armadura quando exposta ao meio corrosivo. Geralmente não ocasiona consequências graves.

A corrosão puntiforme caracteriza-se por desgastes localizados sob forma de pites ou alvéolos.

A corrosão intergranular se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico; quando combinada a solicitações mecânicas, pode ocasionar fratura frágil do material.

A corrosão transgranular é a que se processa intragrãos da rede cristalina, levando também à fratura quando houver solicitação mecânica.

A fragilização pelo hidrogênio é a ocasionada por hidrogênio atômico que, ao difundir-se para o interior do aço da armadura, possibilita a fragilização com consequente perda de ductibilidade e possível fratura da armadura.

Os últimos três tipos de corrosão citados na armadura são extremamente graves quando combinadas à solicitações mecânicas e meio corrosivo, pois podem promover corrosão sob tensão fraturante, que leva à perda de estabilidade das estruturas de concreto armado (GENTIL, 2012).

2.2 Passividade da Armadura

Passivação pode ser entendida como a resistência à corrosão proporcionada por uma película fina de um filme de óxido estável e aderente formado na superfície

do metal. Esse filme superficial é formado a partir de uma reação eletroquímica intensa e de curta duração que fornece proteção ao metal através de um processo de corrosão benéfica (HELENE, 1993).

Segundo Dotto (2006), a proteção que o concreto oferece às armaduras nele embutidas se dá pelos processos físico e químico.

A proteção física é promovida pela camada de cobrimento que envolve o aço contra a exposição ao ambiente. Desde que bem dosado, compacto e com espessura adequada, o cobrimento atua como uma barreira interpondo-se entre o meio corrosivo e a armadura (HELENE, 1993; NBR 6118, 2014).

A armadura de uma estrutura não sofre corrosão, desde que o concreto que a protege esteja livre de deteriorações e contaminações (CASCUDO, 1997).

A proteção química, denominada camada de passivação constitui-se de uma película de óxido fortemente aderida à armadura formada no momento em que o aço é envolvido pela pasta de cimento. Esta passivação só é possível devido ao alto pH da solução dos poros que as envolve com valores de pH variando entre 12,3 e 13,5 (NEVILLE, 1997).

As causas mais frequentes da oxidação do ferro no concreto armado são produzidas pela ação do tempo, exposição a águas agressivas e a ação de gases agressivos presentes na atmosfera, produzindo a carbonatação e a agressividade química (HELENE, 1993).

A pasta do cimento Portland possui um equilíbrio estável entre a fase sólida, composta de silicatos de cálcio hidratados insolúveis, e o fluído dos poros com pH 13 a 14 originados pela concentração de íons Na^+ , K^+ , Ca^{+2} e OH^- (METHA E MONTEIRO, 1994).

A alta alcalinidade nos poros do concreto e a disponibilidade de oxigênio configuram uma proteção química e permitem a existência espontânea de um filme de óxido de ferro: Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4 (DOTTO, 2006).

O Diagrama potencial x pH, conforme mostrado na Figura 2, para o sistema ferro-solução a 25°C prevê este filme que normalmente é transparente, compacto, contínuo e estável, agindo como uma barreira altamente protetora contra a dissolução do ferro por um período de tempo indefinido.

Verifica-se que em meio com pH da ordem de 12, o ferro encontra-se passivado por uma película Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 ou pela mistura desses dois óxidos,

dependendo do potencial de corrosão das armaduras. Porém, este equilíbrio pode romper-se quando o pH do concreto aumenta (>13) ou é reduzido (< 8) (GENTIL, 2012).

Devido à presença desta película protetora de caráter passivo que envolve a armadura, conhecida como proteção química, temos a garantia de que não ocorrerá corrosão (HELENE, 1993).

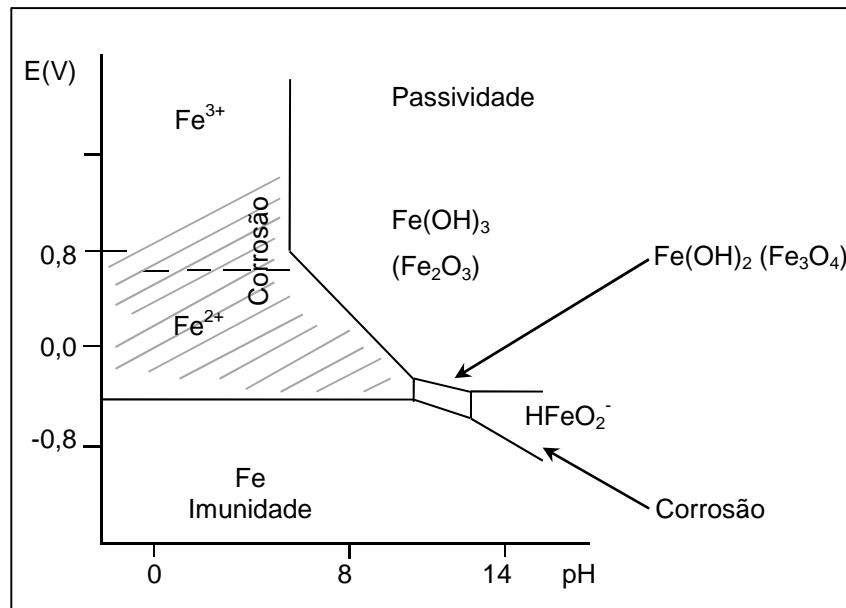


Figura 2: Diagrama simplificado de potencial e pH sistema Fe-H₂O.(GENTIL, 2012, p.25).

Diversas pesquisas elucidam a composição deste filme de óxido passivo:

Reinoehl e Beck (1969) durante a realização de um estudo sobre passividade e proteção anódica, descreveram o filme óxido passivo como tendo composição variável: uma camada de magnetita (Fe₂O₃) na interface metal/óxido e uma de hematita (γ-Fe₂O₃) mais oxidada na interface óxido/solução, não necessariamente separadas.

Gutiérrez e Martinez (1986) identificaram compostos como magnetita (Fe₃O₄) e/ou hematita (α-Fe₂O₃) e íons ferrosos (Fe⁺²) na camada passiva do ferro em soluções alcalinas (pH=13) através da utilização da técnica de PMR (Potential-Modulated Reflectance).

Schmuki et al. (1995) e Schmuki e Virtanen (1997) demonstraram que o filme passivo de ferro pode ser formado de Fe₂O₄ com pouquíssimo Fe⁺² ou formado por γ-Fe₂O₃ contendo na sua estrutura aproximadamente, 5% de Fe⁺².

Montemor et. al (1995) realizaram um estudo comparativo entre as camadas passivas formadas em aços submetidos à soluções saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH} = 13$) e soluções de pasta de cimento, verificando diferenças significativas na espessura e composição conforme o meio de exposição.

Dotto (2006), ao realizar estudos comparativos de corrosão induzida por íons cloreto entre sistemas aço-concreto com ou sem pozolanas, atribuiu o efeito protetor à camada de portlandita que se forma na interface aço/pasta.

A manutenção da camada passiva depende da espessura, uniformidade e estanqueidade que o concreto de cobertura proporciona ao longo do tempo às referidas armaduras e a apreciável reserva alcalina (HELENE, 1993).

2.3 Mecanismos de transporte no concreto

As propriedades relacionadas ao transporte de massa nos materiais cimentícios constituem fator chave para a durabilidade das estruturas de concreto, e conseqüentemente, para a previsão de sua vida útil, tendo em vista que a corrosão está diretamente relacionada com a maneira como os fluidos podem penetrar através da microestrutura (REGATTIERI, 1999).

O principal fator de deterioração de estruturas de concreto armado é a interação destas com o meio (NEPOMUCENO, 1992).

Desta forma, é imprescindível que se tenha conhecimento do ambiente no qual a estrutura estará inserida e dos agentes agressivos presentes, para definir ainda na fase de projeto, quais as características o concreto deve possuir, pois é na solução dos poros que ocorre a maioria das reações químicas entre os componentes do cimento e os agentes agressivos.

Para Neville (1997), excluindo-se a degradação por fatores mecânicos, os processos de deterioração das estruturas devem-se, em sua totalidade, à presença de fluidos.

A penetração de fluidos e íons no concreto pode se dar através de vários mecanismos, dependendo do estado inicial do material poroso e das características do fluido, do íon e dos gases percolantes, bem como das condições de temperatura e pressão (REGATTIERI, 1999).

Segundo Nepomuceno (1992), os mecanismos de transporte no concreto, responsáveis pela iniciação da maioria dos processos de corrosão na armadura, dependem das características físicas e químicas e da concentração superficial das substâncias (líquidos e gases) que penetram no material, das condições ambientais, do grau de umidificação do concreto e da temperatura.

Medeiros (2005) considera a permeabilidade, absorção capilar, migração iônica e de difusão de íons como os principais mecanismos de penetração de agentes agressivos no concreto, dentre eles os cloretos.

O presente estudo tem por finalidade avaliar o efeito inibidos dos ânions carboxilato e benzoato em processos corrosivos da armadura em concreto frente à infiltração cloretos. A seguir serão descritos os principais mecanismos de transporte no concreto.

2.3.1 Permeabilidade

A permeabilidade ou percolação é o mecanismo pelo qual um fluido (gás ou líquido) penetra através dos poros do material, como efeito de um gradiente de pressão (BERTOLINI, 2010).

MEHTA e MONTEIRO (1994) definem permeabilidade como a facilidade com que um fluido pode escoar através de um sólido, sob um gradiente de pressão externa, sendo determinada pela continuidade e tamanho dos poros na estrutura do sólido.

É uma propriedade dos materiais saturados. O ingresso de cloretos, quando dissolvidos na água, pode se dar por este processo.

A redução de permeabilidade deve ser a primeira linha do sistema de defesa contra qualquer processo físico-químico de deterioração no concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Para tanto, deve-se reduzir a relação água/cimento e impedir ao máximo a evaporação da água de hidratação da pasta durante a cura (MILITITSKY, 2008).

Segundo Helene (1993), existe uma faixa de dimensões dos poros que facilitam a permeabilidade, entre $0,1\mu\text{m}$ e $1000\mu\text{m}$.

Para o regime laminar, estacionário e não turbulento, a permeabilidade de água no concreto pode ser modelada pela lei de Darcy, conforme a equação 1 abaixo (NEVILLE, 1997).

$$V = \frac{kH}{x} = \frac{Q}{S} \quad \dots(1)$$

Onde:

V = velocidade de percolação da água, em m/s;

k = coeficiente de permeabilidade da água no concreto, em m/s;

H = gradiente de pressão da água, em m.c.a;

x = espessura de concreto percolado pela água, em m;

Q = vazão de água percolada, em m³/s;

S = área da superfície confinada por onde a água percola, em m².

2.3.2 Absorção capilar

Este mecanismo de transporte de líquidos se dá através dos poros capilares devido à tensão superficial do líquido. A entrada depende de características do líquido, como viscosidade, densidade e tensão superficial. Também depende de fatores relacionados ao concreto quanto à estrutura da rede de poros e às condições de umidade (BERTOLINI, 2010).

Segundo Helene (1993), a absorção não acontece em concretos saturados e para que ocorra é necessário que os poros estejam total ou parcialmente secos.

Para Cascudo (1997), a absorção depende da interconexão e principalmente do diâmetro dos poros. O autor afirma que, quanto menor for o diâmetro, maior será a força de sucção capilar. Helene (1993) afirma que os fatores que controlam o diâmetro dos poros do concreto são a relação a/c, grau de hidratação e a composição do cimento (modificada com o uso de adições minerais).

Uma das formas de controle da absorção capilar é o uso de aditivo incorporador de ar, pois promove a formação de pequenas bolhas de ar no interior do concreto, interrompendo a rede de poros diminuindo assim a capilaridade do conjunto (DIAS, 2008).

Mesmo que a absorção não seja usada como uma forma de medir a qualidade do concreto, afirma-se que, dentre os concretos de boa qualidade, a absorção sempre esteja abaixo de 10% em massa (NEVILLE, 1997).

De acordo com Helene (1993), a absorção capilar pode ser modelada pela lei de Jurim, conforme equação abaixo, que relaciona a altura de ascensão capilar ao tempo de contato com a água:

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{v \cdot r \cdot \frac{t}{\eta}} \quad \dots(2)$$

Onde:

h = altura ou penetração da água no capilar, em m;

v = tensão superficial da água, em kg/m ($\approx 75 \times 10^{-4}$);

r = raio do capilar, em m;

η = viscosidade de água, em kg.s/m²;

t = período de tempo para atingir a penetração h , em s.

A entrada de íons cloreto pelo mecanismo de absorção capilar acontece quando estes estão dissolvidos em água. Conforme Santos (2000), este fenômeno é bastante comum quando o concreto é exposto a ciclos de molhagem e secagem, condição esta mais próxima à realidade das estruturas expostas ao ambiente externo.

2.3.3 Difusão

O transporte por difusão pode ser definido como o movimento de massa de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração, causado por gradiente de concentração ou diferença de potencial químico (TANG, 1999).

Não é necessária a movimentação da água para este processo, mas sim um gradiente de concentração de íons entre o interior e a superfície do concreto.

Segundo Bertolini (2010), o coeficiente de difusão no estado estacionário pode ser medido através da primeira lei de Fick, mostrada na equação 3.

$$J = -D_{eff} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad \dots(3)$$

Onde:

J = fluxo da substância, em mol/(cm².s);

D_{eff} = coeficiente efetivo de difusão, em cm²/s;

$\frac{\partial c}{\partial x}$ = gradiente de concentração na direção do fluxo, em mol/cm⁴.

A equação representa o fluxo em função do gradiente de concentração, na direção x , o sinal negativo demonstra que o fluxo ocorre da concentração mais alta para a mais baixa.

No entanto, nas estruturas reais existem variações tanto do gradiente de concentração quanto do fluxo com o tempo, caracterizando o processo de difusão no estado não estacionário (não linear). Assim, este mecanismo e o perfil de concentração passam a ser regidos pela segunda lei de Fick conforme a equação abaixo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_a \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots(4)$$

A solução para a equação (4) é dada pela equação abaixo

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_a \cdot t}} \right) \quad \dots(5)$$

Onde:

C = concentração na profundidade considerada;

C_0 = concentração inicial do agente agressivo que penetrou no interior do concreto;

C_s = concentração do agente agressivo na superfície do concreto, admitida constante;

erf = função do erro de Gauss;

x = profundidade considerada, geralmente em m;

D_a = coeficiente aparente de difusão, geralmente em m²/s;

t = tempo considerado, geralmente em s.

Pode-se utilizar esta lei para prever a vida útil de um elemento de concreto armado pois, conhecendo-se os parâmetros como C , C_0 , C_s e D_{eff} , é possível estimar em quanto tempo (t), os agentes agressivos alcançarão a armadura. Segundo Cabral (2000), existem outras formulações mais recentes para se modelar a penetração de agentes agressivos para o interior do concreto, mas a segunda lei de Fick é utilizada em função da sua simplicidade de resolução matemática e devido a sua consagração.

A difusão iônica é mais efetiva quando os poros da pasta de cimento hidratado estão saturados, mas também ocorre em concretos parcialmente saturados (NEVILLE, 1997).

No concreto a difusão ocorre devido ao contato íntimo da solução presente nos poros com o meio ambiente, sendo o fenômeno mais intenso quanto maior a sua concentração na solução externa (MONTEIRO, 1996).

Quando os poros do concreto estão totalmente saturados de água e o sistema está submetido a baixas pressões, o processo de ingresso predominante é o mecanismo de difusão dos cloretos, podendo-se considerar neste caso um estado de difusão pura (ANDRADE et al. apud GUIMARÃES, 1997).

Segundo Neville (1997), deve-se notar que o coeficiente de difusão varia com a idade, porque o sistema de poros do concreto varia com o tempo, especialmente com a evolução de hidratação do cimento.

2.3.4 Migração

A migração é caracterizada pela movimentação de substâncias com carga elétrica, provocada pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico.

A migração de íons cloreto é impulsionada pelo campo elétrico formado a partir da pilha de corrosão eletroquímica. A presença desses íons no concreto reduz a resistividade elétrica e aumenta a condutividade do eletrólito, favorecendo o aumento da corrosão (MISSAU, 2004).

Durante este fenômeno, os íons cloreto (com carga negativa) se movem no sentido da armadura, desde que a mesma esteja polarizada positivamente (BAUER, 1995).

O mecanismo de migração iônica dos cloretos, um processo eletrolítico, é governado pela condutividade da solução dos poros, o que depende da concentração dos diversos íons presentes nesta solução. A condutividade do íon OH⁻ é bastante alta quando comparada aos outros íons. Assim, a taxa de concentração de OH⁻ define a condutividade e o pH da solução dos poros, de forma que o aumento da concentração de OH⁻ aumenta a intensidade da corrente elétrica (DAL RI, 2002).

O transporte de massa, neste caso, obedecerá à Lei de Faraday (HELENE, 1993), descrita na equação abaixo:

$$m = \frac{i.t.a}{n.F} \quad \dots(6)$$

Onde:

m = massa do metal corroído, em g;

i = corrente elétrica em A;

t = tempo em s;

a = massa atômica;

n = valência dos íons de metal;

F = constante de Faraday (96.493C).

A maior ou menor resistência à migração de íons cloretos também está vinculada aos fatores que influenciam na penetração de cloretos citados anteriormente.

2.3.5 Mecanismos combinados

Em muitas situações os mecanismos de transporte no concreto podem atuar simultaneamente, ou sucessivamente, ao longo do tempo, dependendo das

condições de exposição (temperatura, umidade, dentre outras) a que o concreto esteja submetido.

Helene (1986) constatou que as maiores proporções de penetração de cloretos são observadas onde há ocorrência de mecanismos atuando simultaneamente, principalmente de difusão associada à absorção capilar.

De acordo com Guimarães (1997), geralmente a difusão pura ou a permeabilidade pura só acontecem em estruturas saturadas, onde as forças capilares não podem atuar. Já para o concreto seco ou não saturado, a sucção capilar é o fenômeno predominantemente.

Um exemplo típico de mecanismos atuando simultaneamente pode ser visualizado em estruturas no ambiente marinho, conforme exemplificado na Figura 3.

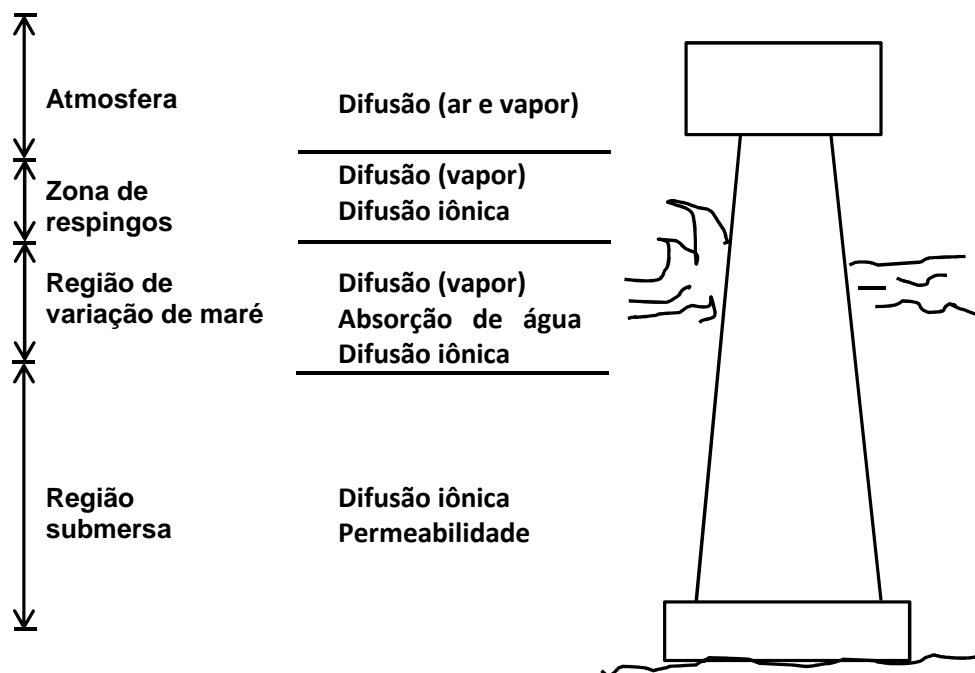


Figura 3: Atuação simultânea de mecanismos de transporte em uma estrutura marítima. (Concrete Society Working Party apud Perraton et al., 1992).

2.4 Corrosão no concreto armado por ataque de íons cloretos

Ao penetrarem no concreto, os íons agressivos também contribuem para a redução da resistividade elétrica, aumentando a condutividade do eletrólito e,

consequentemente, a taxa de corrosão. A profundidade de penetração e o teor de cloretos são altamente dependentes do microclima da atmosfera onde está inserido o componente estrutural (HELENE, 1993).

Segundo Medeiros (2005) além dos mecanismos de transporte no concreto citados anteriormente, há outros fatores responsáveis pela infiltração de cloretos nas estruturas de concreto armado, sendo: fissuras, concentração de cloretos no ambiente externo, temperatura, umidade e qualidade do concreto no que se refere principalmente à distribuição e tamanho dos poros, pasta hidratada e a interconexão entre eles.

Diversas pesquisas na área da corrosão apontam a ação dos íons cloreto como o principal mecanismo de deterioração das estruturas de concreto armado. A entrada de tais íons na estrutura pode acarretar a corrosão das armaduras de forma pontual e bastante agressiva, pois os íons não são consumidos no processo e seguem despassivando a camada protetora das barras da armadura (HELENE, 1994, CASCUDO, 1997; TORRES, 2006; DOTTO, 2006).

Segundo Cascudo (1997), a contaminação por íons cloreto pode ocorrer na própria composição do concreto, quando estes estão presentes na água de amassamento ou em componentes como agregados e aditivos aceleradores de pega contendo cloreto de cálcio (CaCl_2). Além destes, podem ser provenientes do ambiente, quando o concreto está em contato com água do mar, atmosfera marinha em geral, poluentes industriais e produtos agressivos.

Os cloretos são encontrados no concreto em diferentes formas: combinados quimicamente ao C-S-H ou como cloroaluminatos (sal de Friedel), adsorvidos fisicamente às paredes dos poros, ou livres na solução dos poros do concreto. Mesmo que apenas os cloretos livres sejam capazes de despassivar e corroer as armaduras, uma parte dos cloretos combinados pode se tornar disponível às reações de corrosão em condições favoráveis, como a elevação da temperatura ou ocorrência de carbonatação. Assim, é recomendada a determinação do teor de cloretos totais e não apenas o de cloretos livres.

Os cloretos são especialmente agressivos, pois, diferentemente do ataque por CO_2 ou soluções ácidas, os íons cloreto podem danificar as armaduras mesmo em condições de alta alcalinidade da solução dos poros, visto que tais íons não são consumidos no processo de corrosão, permanecem disponíveis para novas reações

(RATMANN, 2005). Desta forma, a presença de pequenas quantidades do íon pode provocar altas taxas de corrosão (HELENE, 1986). As reações que regem a corrosão por íons cloretos são demonstradas a seguir de forma simplificada:



O íon cloreto participa da reação apenas como catalisador para a formação do óxido expansivo, sendo liberado para novas reações e permitindo o desenvolvimento da corrosão (RATMANN, 2005).

A corrosão por ação dos íons cloreto tende a gerar microfissuras na camada de revestimento, devido às forças expansivas da formação da ferrugem, que expõem ainda mais a estrutura à entrada deste agente corrosivo, a tal ponto de ocorrerem lascamentos e descolamentos do revestimento (HELENE, 1993).

O movimento e aumento na concentração iônica de cloretos no concreto se dão devido aos mecanismos de transporte citados anteriormente: Permeabilidade, Absorção capilar, Difusão e Migração. Não só o transporte do cloreto, mas de outras substâncias dissolvidas, de líquidos em geral e de gases no interior do concreto, é influenciado pela estrutura porosa da pasta de cimento endurecida.

2.5 Despassivação da armadura por ação dos íons cloretos

De acordo com a NBR 6118 (2014), a despassivação por ação de cloretos, consiste na ruptura local da camada de passivação, causada por elevado teor de íon-cloro.

Dotto (2006) destaca duas condições básicas para a despassivação das armaduras:

- Presença de uma quantidade suficiente de íons cloreto, provenientes tanto do meio externo como do interior do concreto que podem atingir a armadura por difusão e desencadear o processo corrosivo.

- Diminuição da alcalinidade do concreto; principalmente devido às reações de carbonatação ou devido à penetração de substâncias ácidas.

Diversos modelos têm sido propostos para o sistema metal/solução, tentando explicar a quebra da camada passiva por ação dos íons cloreto. Rattmann (2005) define três teorias que resumem os efeitos dos íons cloretos na corrosão do aço:

- **Teoria da Adsorção:** os íons cloretos são adsorvidos na superfície metálica competindo por átomos de ferro com as espécies que poderiam contribuir para a passividade do metal (oxigênio dissolvido ou com os íons hidroxilas). A dissolução é facilitada tão logo haja a adsorção dos íons cloreto.
- **Teoria do Filme Óxido:** ocorre quando os íons cloretos penetram preferencialmente nos pontos fracos da rede cristalina do filme óxido passivo, movendo-se até a interface metal/óxido e reagindo com íon férrico. Os íons cloreto diminuem a tensão superficial interfacial ocorrendo a formação de rupturas e falhas deixando o filme passivo debilitado.
- **Teoria do Complexo Transitório:** os íons cloreto formam complexos com átomos da superfície do metal. A estabilidade do complexo ferro/cloreto é que determina a cinética do processo de corrosão. Os íons hidroxila livres podem reagir com esse complexo e originar hidróxido de ferro e íons cloretos livres, para se complexar com novos íons ferrosos.

A despassivação e, posterior corrosão das armaduras, ocorre predominantemente em ambientes com umidade relativa entre 60% e 98% ou quando o concreto está sujeito a ciclos de molhagem e secagem (HELENE, 1997).

2.6 Limite crítico de cloretos

Segundo Bauer (1995), um ponto bastante polêmico em relação aos cloretos seria sua concentração crítica máxima, abaixo da qual não ocorre despassivação da

armadura. A maioria das normas estrangeiras fixam os teores de cloreto em relação à massa de cimento, conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Valor crítico de cloretos em concreto

País	Norma	Limite máximo de cloreto	Referido a
EUA	ACI-318	≤ 0,15% em ambiente de Cl	Cimento
EUA	ACI-318	≤ 0,3% em ambiente normal	Cimento
EUA	ACI-318	≤ 1% em ambiente seco	Cimento
Inglaterra	CP-110	≤0,35% pelo menos em 95%	Cimento
Austrália	AS 3600	≤0,22%	Cimento
Noruega	NS 3474	≤0,6%	Cimento
Espanha	EH 91	≤0,40%	Cimento
Europa	Eurocódigo	≤0,22%	Cimento
Japão	JSCE-SP 2	≤0,6kg/m ³	Cimento
Brasil	NBR 6118	≤0,05%	Água

Fonte: GENTIL, 2012, pg.216.

Apesar de existirem muitos estudos quanto ao montante necessário de cloretos para o desencadeamento da corrosão, ainda não existe um consenso quanto aos valores.

Alguns autores (ANDRADE, 1992; CASCUDO, 1997) consideram um valor médio comumente aceito como teor limite para a despassivação das armaduras de 0,4% em relação à massa de cimento. Já Mehta (2003) afirma que concentrações entre 0,6 e 0,9kg/m³ de cloretos no concreto, ou de 200 a 1200mg/l de cloretos na solução dos poros, são o suficiente para o início do processo corrosivo.

A Figura 4 mostra o teor crítico de íons cloreto e assim o risco de corrosão, em relação a alguns dos fatores que regem a penetração e o alcance de tais íons até as armaduras. Dentre os fatores, destacam-se o tipo e consumo de cimento, a relação a/c (determinante quanto à permeabilidade do concreto), a presença de adições minerais, a existência de carbonatação, a umidade ambiente, entre outros.

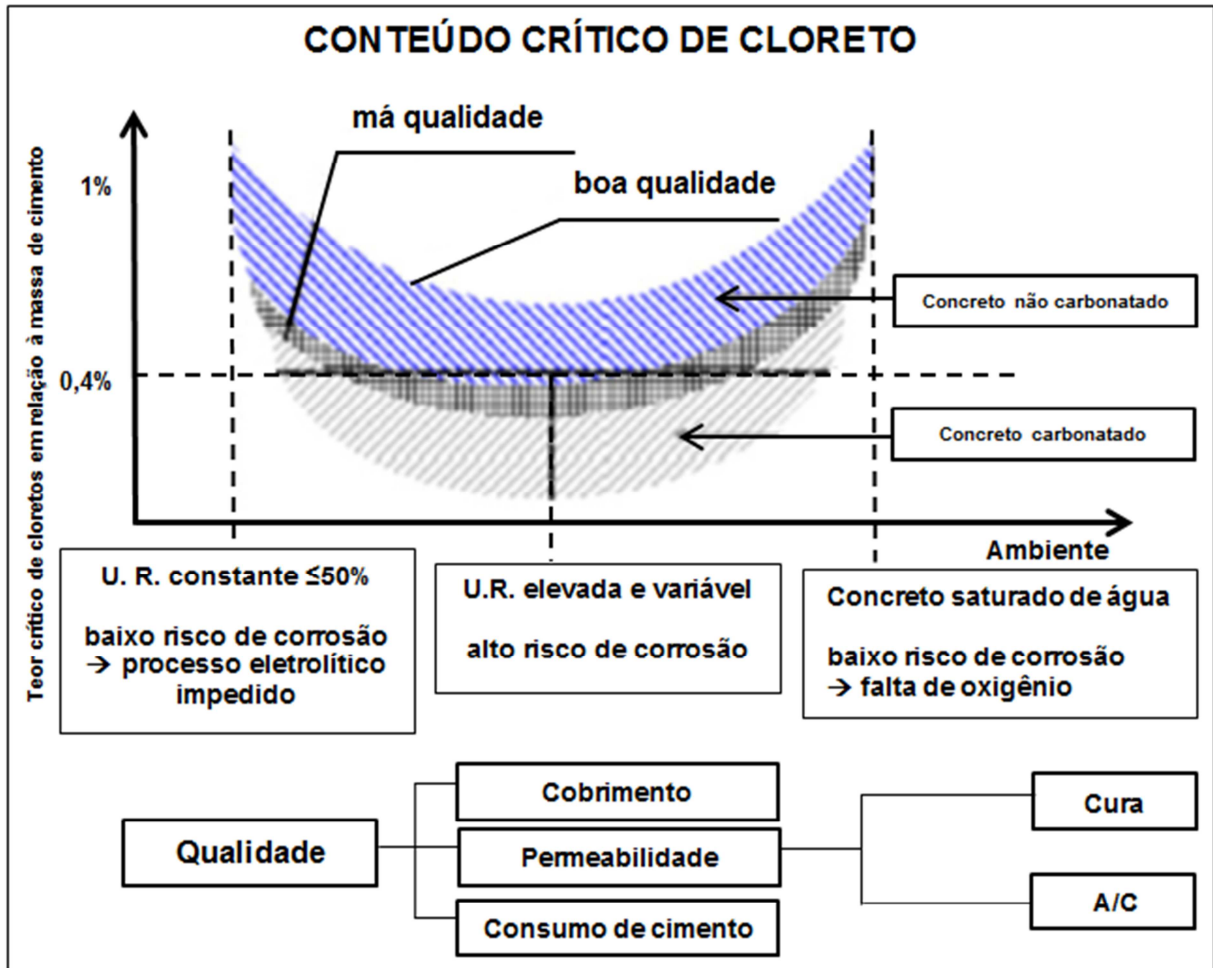


Figura 4: Variação do teor crítico de cloretos em função da qualidade do concreto e a umidade do ambiente (CASCUDO, 1997, p49).

2.7 Técnicas eletroquímicas de avaliação e monitoramento da corrosão

As técnicas eletroquímicas que são comumente utilizadas para o estudo da corrosão de armaduras no concreto permitem uma avaliação termodinâmica e cinética da corrosão entre as quais podemos citar:

- **Potencial de Corrosão (E_{corr}):** também designado como medida de potencial em circuito aberto, consiste na medida do potencial de corrosão do metal em relação a um eletrodo de referência colocado em contato com a superfície do concreto (WOLYNEC, 2003; SILVA, 2006).

O princípio desta técnica é baseado na análise, in loco, qualitativa de potenciais em corpos de provas ou em pontos na estrutura de concreto armado.

O registro da diferença de potencial é proporcionado em virtude da formação de uma pilha de corrosão, através do eletrodo constituído pelo aço/concreto e o eletrodo de referência que mantém o potencial estável.

Este ensaio é padronizado pela ASTM C876-91 e de acordo com os valores de potencial de corrosão obtidos (E_{corr}), tem-se a probabilidade de ocorrer corrosão (SILVA, 2006). Há uma relação entre a existência de atividade ou passividade no elemento metálico e o potencial obtido, de maneira que valores mais negativos indicam atividade corrosiva e valores menos negativos sugerem a passivação do aço (CASCUDO, 1997; TORRES, 2006).

Esta técnica apresenta inúmeras vantagens, tais como: rapidez e facilidade na execução; sensibilidade para detectar mudanças no estado superficial da armadura; é um método não destrutivo, além de possibilitar o levantamento de potenciais eletroquímicos; delimitação de áreas comprometidas e monitoramento da estrutura. Entre as desvantagens citam-se: grande quantidade de variáveis que interferem na técnica; não fornece dados quantitativos do processo de corrosão; aponta, apenas, zonas prováveis de corrosão; apresenta limitações ao se deparar com concretos de alta resistividade; sofre interferência da espessura do revestimento nas leituras dos potenciais; a umidade interfere no processo (JOUKOSKI, 2003).

Esta técnica fornece informações qualitativas que devem ser utilizadas como complementação de outros ensaios e nunca de forma isolada ou absoluta (OLIVEIRA, 2005 apud DUGATTO, 2006). Segundo Andrade (1992), o potencial de corrosão das armaduras embebidas no concreto é uma grandeza que indica a situação de corrosão ou estado passivo destas, de forma aproximada.

- **Resistividade Elétrica:** Segundo Helene (1993), trata-se de metodologia de ensaio com base na alteração da resistência elétrica de um metal em função da redução da sua seção transversal. Portanto à medida que a barra vai corroendo-se e tornando-se mais fina, a resistência elétrica aumenta. Duas são as maiores dificuldades desta técnica. A primeira relativa à homogeneidade da corrosão; é preciso que a corrosão se manifeste de maneira uniforme para assegurar uma alteração proporcional da resistência. Para contornar esses problemas foi desenvolvida uma sonda baseada numa ponte de corrente alternada.

A avaliação da taxa de corrosão, ou seja, o monitoramento da estrutura é feito a partir da inserção de sondas em locais considerados críticos.

A armadura não é monitorada diretamente, mas seu estado e taxa de corrosão é inferido através da resposta que a sonda localizada próximo ao local sob exame fornece.

- **Curvas de Polarização:** as curvas de polarização registram, sob condições controladas, as relações corrente/potencial do sistema de corrosão.

Esta técnica avalia a inércia que um sistema metal/solução possui para desenvolver um processo de transferência da carga através da interface, devido a uma polarização imposta, tanto no sentido anódico como no sentido catódico. A partir dessa polarização, quanto maior a resistência oferecida pelo sistema, menor é a velocidade do processo de corrosão da armadura. O potenciostato é o equipamento conhecido para obtenção de curvas de polarização. Este permite a aplicação de potencial ao sistema em direção à polarização anódica ou catódica (LIMA, 2000; DOTTO, 2006, NUNES, 2011).

Segundo Andrade (1992), as curvas de polarização permitem a análise do tipo de processo corrosivo em andamento através da observação da magnitude dos valores numéricos medidos. Esta técnica é considerada destrutiva, devido à polarização imposta ao sistema, não sendo possível realizar medidas periódicas com o mesmo eletrodo.

Através dessas relações são produzidas informações sobre taxas de corrosão, películas, passividade, tendência à corrosão por pite e outros.

No presente trabalho serão enfatizadas as técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliação e monitoramento do processo de corrosão que foram: o Ensaio de Corrosão Acelerada por Imersão Modificada (CAIM) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

2.7.1 Ensaio CAIM

O ensaio CAIM se enquadra nas categorias gravimétrica e eletroquímica pelo fato de a resposta ser em função da perda de massa da armadura, ao mesmo tempo

que a penetração dos cloretos nos corpos de prova é estimulada eletricamente, através da aplicação de uma diferença de potencial entre a armadura e a solução salina na qual o corpo de prova está imerso.

A diferença de potencial inicia com a conexão das barras de aço, de cada corpo de prova a uma fonte de voltagem constante, gerando um pólo positivo na armadura, estimulando a migração dos íons cloreto da solução para a zona em torno do metal, onde se dão as reações anódicas de oxidação acelerada do aço pela perda de elétrons (Figura 5).

A solução salina utilizada deve conter uma concentração de cloreto de sódio (NaCl) de 35 gramas por litro, valor equivalente ao encontrado nos mares brasileiros.

Após muitos testes e trabalhos realizados, este ensaio tem se apresentado com uma grande sensibilidade nos resultados do processo corrosivo (TORRES, 2006; TRINDADE, 2013). O ensaio “CAIM” foi desenvolvido por Lima (1990), no LEME/UFRGS, a partir de um ensaio similar realizado por Varela e Espinosa (1988). O ensaio sofreu diversas modificações por diferente pesquisadores, como Seliestre et al. (1993 e 1994), Marchesan et al. (1997) e Kirchhein et al. (2005).

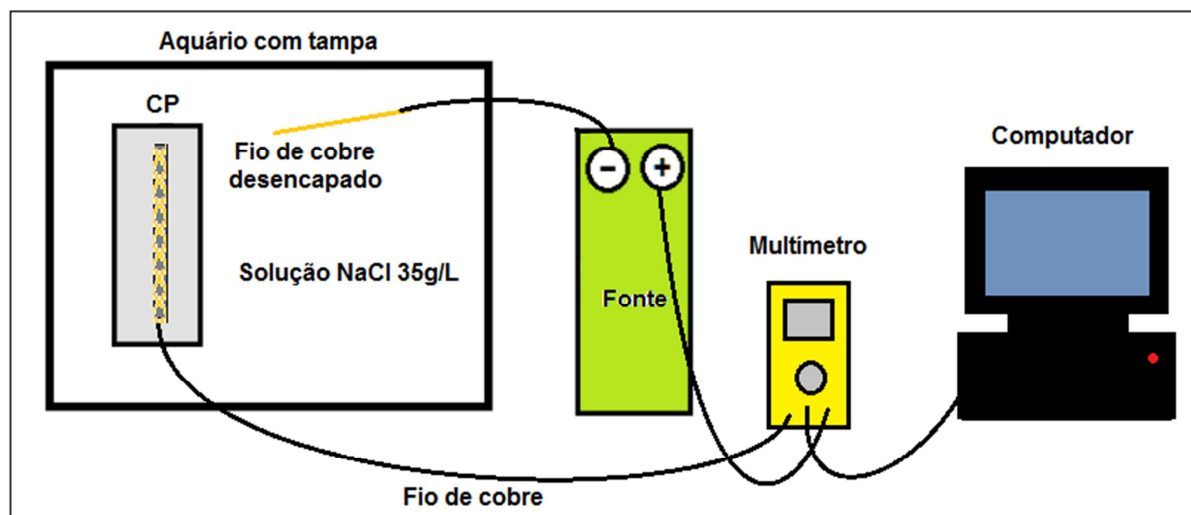


Figura 5: Esquema da montagem do sistema do ensaio CAIM.

Torres (2006) fixou as variáveis para teste e estudou a variação das mesmas em diferentes níveis. A partir daí e novos experimentos formou-se um conjunto de dados de resultados para um posterior estudo de comparação e desenvolvimento da técnica (TORRES, 2006; GRAEFF, 2007).

No ensaio CAIM, os corpos de prova de concreto, contendo uma barra de aço, são imersos em uma solução salina (35 g de NaCl/l de água) e os cloretos são estimulados a migrarem pelo efeito da diferença de potencial, apresentando alta sensibilidade e bons resultados. O nível da solução deve estar na altura até o cobrimento, por facilitar o acesso de oxigênio nas proximidades da armadura.

Por estas razões, considera-se que esta é uma técnica interessante e com grande potencial de utilização para avaliar a degradação provocada pela corrosão em estruturas de concreto armado. Se constitui num ensaio sensível, que pode ser usado de forma eficiente para obter dados comparativos de desempenho.

O presente ensaio possui como delimitações e limitações:

- a) a composição iônica da solução dos poros é composta por vários íons, sendo possível que todos participem da migração imposta pelo ensaio CAIM. Assim, a corrente total medida no ensaio não corresponde exclusivamente ao fluxo de íons cloretos;
- b) no momento em que se estabelece o fluxo de íons, os cloretos podem reagir com o C_3A ($3 CaO \cdot Al_2O_3$) do cimento, fazendo com que o fluxo constante seja atingido somente depois de completadas todas as reações possíveis. Entretanto, o cálculo da carga total passante, desde o início do experimento, não distingue o fluxo simples do fluxo de cloretos em conjunto com as reações;
- c) devido à elevada diferença de potencial aplicada durante os ensaios, pode ocorrer à elevação da temperatura da solução (efeito Joule), o que também pode ter influência sobre a velocidade no fluxo de íons.

2.7.2 Impedância Eletroquímica

É o processo que representa o grau de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado ao circuito encontra ao percorrê-lo, fornecendo valores a respeito da velocidade de corrosão. A técnica baseia-se na aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo embebido. Após isso, compara-se a perturbação inicial com a resposta do eletrodo, pela medida da

mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes (CASCUDO, 1997).

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 6. A aplicação de corrente alternada na célula eletroquímica é feita através de um potenciostato, com uma dada frequência programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência que encaminha os dados ao microcomputador para processamento (WOLYNEC, 2003).

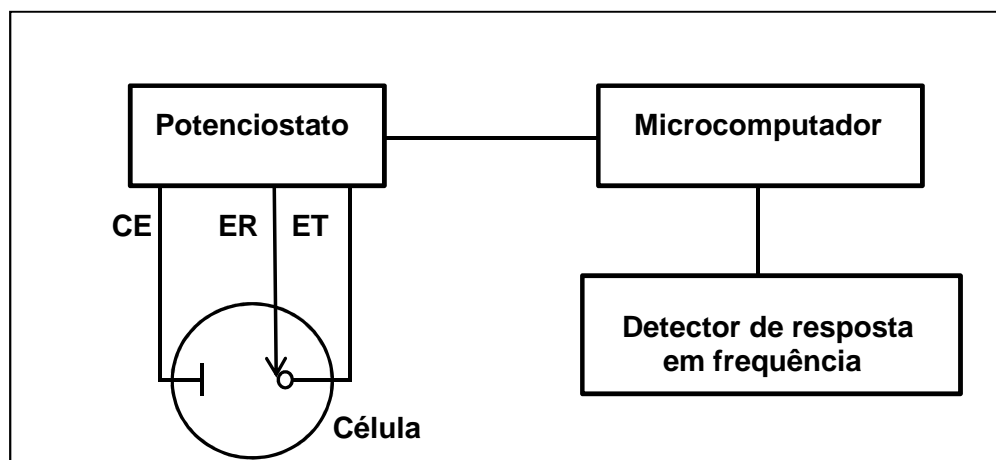


Figura 6: Arranjo experimental típico para a realização de medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003, p117).

A impedância pode medir a resistência física global de um determinado material em um dado meio, quanto maior a impedância do sistema, mais passivo este será, ou seja, maior a restrição do eletrodo à passagem de corrente. Segundo Dotto (2006), a EIE consiste numa combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. É através da lei de Ohm ($V=I.R$) que se determina a corrente resultante caso uma voltagem alternada for aplicada a um circuito. Através da técnica se torna possível medir a resistência do concreto, o filme do produto da corrosão, entre outros.

Torres (2006) cita como vantagens desta técnica sua precisão, sensibilidade para detectar e caracterizar o estado da armadura, sua reprodutibilidade; possibilidade de obtenção de informações sobre a cinética do processo e do mecanismo do controle eletroquímico.

2.8 Inibidores de corrosão

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos da corrosão em armaduras de concreto armado. Dentre os processos e métodos mais utilizados estão os agentes inibidores.

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão (GENTIL, 2012).

Segundo Andrade (1992), os inibidores de corrosão são substâncias que possuem a capacidade de reduzir a atividade da reação anódica, da reação catódica, ou de ambas. No caso particular do concreto, estas substâncias devem ser ativas em um meio alcalino, e não alterar substancialmente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Os inibidores de corrosão adicionados em armaduras de concreto mais utilizados comercialmente são à base de nitrito de cálcio e nitrito de sódio, e os orgânicos principalmente à base de aminas.

O uso de inibidores apresenta grande interesse, pois estes funcionam como películas protetoras, sobre as áreas anódicas e catódicas, que interferem na ação eletroquímica (CASCUDO, 1997).

Existem diferentes classificações para inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento, tem-se então, quanto à composição, inibidores orgânicos e inorgânicos; quanto ao comportamento (RAMANATHAN, 20--)

- **Inibidores Anódicos** – atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do ânodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica. É também recomendável o uso de dois ou mais inibidores, pois a ação combinada é muito maior que a soma de suas contribuições individuais, tendo-se uma ação sinérgica constituindo o chamado método dianódico.

- **Inibidores Catódicos** – atuam reprimindo ações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica. Como o metal no catodo não entra em solução mesmo que este não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas.

- **Inibidores de Adsorção** – funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias tem a capacidade de formar películas sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Neste grupo estão incluídas as substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas estão os colóides, sabões de metais pesados e substâncias com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo-se citar os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia, entre outros. Os inibidores de adsorção são eficazes mesmo em pequenas concentrações.

2.8.1 Inibição da corrosão associada aos ânions carboxilato e benzoato

Dentre os ânions inibidores os grupos dos ânions carboxilato e benzoato merecem ser destacados pelo mecanismo de adsorção eficiente que promovem.

Ormellese et. al. (2009), desenvolveram um estudo utilizando aproximadamente oitenta substâncias orgânicas (aminas, aminoácidos, carboxilatos) como inibidores de corrosão induzida por cloretos em barras de aço carbono em ambiente alcalino e verificaram, para o carboxilato, uma forte ligação entre propriedades de inibição e a estrutura molecular, demonstrando uma eficácia de inibição muito boa, tornando-o mais indicado entre as substâncias testadas.

Lima (1996) ao realizar estudos de compatibilidade cimento-aditivo, testando três tipos de inibidores de corrosão dentre eles o benzoato de sódio, verificou que sua presença acelera o início e final da pega, ocasiona perda de resistência à compressão em todas as idades, principalmente aos 28 dias e reduz em 7% a quantidade de água para obtenção da consistência normal da pasta.

Hölzle (2000) estudou o comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa ($\text{pH} = 6$) de acetato e benzoato de sódio em diferentes concentrações e constatou a forte interação do ânion benzoato em ensaios com microeletrodos, onde o potencial de corrosão foi deslocado para valores correspondentes à região passiva do metal, em curtos intervalos de tempo.

Fonseca e Djanikian (1998) realizaram experimentos testando a influência de cinco tipos de inibidores de corrosão nas propriedades do concreto, dentre eles o benzoato de sódio e verificaram que seu efeito sobre as propriedades está intimamente relacionado ao volume de ar que introduz na massa de concreto fresca. Como consequência, sua utilização causou perda de massa específica, aumento nos valores de abatimento, queda na resistência à compressão e módulo de elasticidade, diminuição nos coeficientes de permeabilidade e absorção e, crescimento na resistividade elétrica.

Lima (2000) realizou um estudo para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão, Nitrito de sódio, Benzoato de sódio e Molibdato de sódio, na redução do processo de corrosão de armaduras, através da sua inclusão na água de amassamento de argamassas de reparo e concluiu que, para os casos ensaiados nesta pesquisa, que o inibidor mais indicado para realização de reparos localizados foi o Benzoato de sódio (6%), pois provocou uma redução na taxa de corrosão na argamassa e no concreto adjacente.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais utilizados na moldagem dos corpos de prova e nos ensaios estão descritos a seguir.

3.1.1 Cimento Portland

Optou-se pelo uso de cimento composto com material pozolânico CP IV. As principais vantagens desse tipo de cimentos estão ligadas à maior estabilidade, durabilidade e impermeabilidade, pois conferem ao concreto menor calor de hidratação, maior resistência ao ataque por sulfatos e cloretos, maior resistência à compressão em idades mais avançadas e maior resistência à tração e flexão (NBR 6118/2014).

Utilizou-se cimento tipo CPIV – 32 da Votorantim. As principais características físicas, químicas e mecânicas do cimento empregado estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química, compostos e características físico-mecânicas do cimento CP IV-32.

Composição química	Teor (% em massa)
Perda de fogo (PF)	2,9
Resíduo insolúvel	31,97
Trióxido de enxofre – SO ₃	2,1
Óxido de cálcio – CaO	35,27
Óxido de magnésio – MgO	5,2
Óxido de alumínio – Al ₂ O ₃	10,26
Dióxido de silício – SiO ₂	34,58
Óxido de ferro – Fe ₂ O ₃	3,90
Óxido de potássio – K ₂ O	1,67
Óxido de titânio – TiO ₂	0,45
Anidrido sulfúrico – SO ₃	1,57
Caracterização físico-mecânica	
Tempo de início de pega (min)	308
Tempo fim de pega (min)	398
Finura na peneira # 200(%)	0,4
Finura na peneira # 325 (%)	2,8
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	19,7
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	24,8
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	37,1

Fonte: Boletim de qualidade do produto expedido (Votorantim Cimentos).

3.1.2 Agregado Miúdo

Como agregado miúdo utilizou-se areia de origem quartzosa disponível no mercado local, proveniente do rio Ibicuí, da cidade de Manoel Viana. As características físicas e distribuição granulométrica, obtidas a partir de duas determinações, estão relacionadas na Tabela 3 de acordo com a NBR NM 248/2003.

Tabela 3 - Composição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira (mm)	% Retida	% Acumulada
4,8	1	1
2,4	6	7
1,2	13	20
0,6	22	42
0,3	55	97
0,15	3	100
< 0,15	0	100
Total	100	-
Dimensão máxima característica (mm)		4,8
Módulo de finura		2,64

Fonte: Adaptado autor

3.1.3 Agregado Graúdo

Como agregado graúdo, empregou-se brita 1 (diâmetro característico de 19mm) de origem basáltica, industrializada na Pedra Rosada na cidade de Alegrete. As características físicas e sua distribuição granulométrica, obtidas a partir de duas determinações, estão relacionadas na Tabela 4 de acordo com a NBR NM 248/2003.

Tabela 4 - Composição granulométrica do agregado graúdo.

Peneira (mm)	% Retida	% Acumulada
25	0	0
19	1	1
12,5	35	36
9,5	34	70
6,3	23	93
4,8	7	100
< 4,8	0	100
Total	100	-
Dimensão máxima característica (mm)		19
Módulo de finura		6,87

Fonte: Adaptado autor

3.1.4 Armadura

Foram utilizadas barras de aço CA-50 Gerdau, corrugadas, comumente empregadas na construção civil, obtidas exclusivamente por laminação a quente segundo NBR 7480 (2007). Para o ensaio CAIM foram utilizados segmentos com 15,0 cm de comprimento e 12,5 mm de diâmetro nominal para moldagem dos corpos de prova prismáticos. Para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas barras com 18,0 cm de comprimento e 6,3 mm de diâmetro nominal. Antes dos ensaios as barras foram limpas com escovas de aço, para retirar qualquer tipo de impurezas, que afetasse a determinação de massa inicial ou desencadeamento do processo corrosivo na superfície da mesma. Na Tabela 5 estão apresentadas a composição química e características mecânicas das barras de aço utilizadas.

Tabela 5 - Composição química e características mecânicas do aço CA-50.

Composição Química aço CA-50										
% C	% Mn	% Si	% S	% P	% Cu	% Cr	% Ni	% Mo	% Sn	% V
0,51	1,28	0,25	0,026	0,031	0,250	0,079	0,077	0,019	0,019	0,004
Características Mecânicas										
Limite de escoamento						628 MPa				
Limite de ruptura						936 MPa				
Alongamento						9,52%				

Fonte: Laboratório de Análises de Produtos Gerdau Riograndense.

3.1.5 Água de Amassamento

Foi utilizada água potável, proveniente da rede pública de distribuição da cidade de Alegrete (CORSAN).

3.1.6. Inibidores de Corrosão

Foram utilizados dois tipos de inibidores de corrosão:

Benzoato de sódio (C₆H₅COONa) - proveniente da Neon Comercial Ltda. As especificações são apresentadas na tabela 6, conforme informações do fabricante.

Tabela 6 - Especificações do Benzoato de Sódio P. A.

Determinações	Especificações	Resultado
Teor	≥ 99,0%	99,39%
Aparência	= pó fino branco	pó fino branco
Metais pesados (Pb)	≤ 40 ppm	40 ppm
Perda por secagem (105°C)	≤ 15,0 %	2,0%

Fonte: Neon Comercial Ltda. Análise lote 10408.

Óleo de soja refinado - da marca comercial Liza, composto por íons carboxilato (-COOH) disponível no mercado local.

3.1.7 Solução Salina

O ensaio CAIM foi realizado com auxílio de uma solução contendo NaCl 3,5% (v:v). Foram diluídos 35 g de sal por litro de água, para simular a salinidade das águas do oceano Atlântico.

3.2 Produção do Concreto

Para a dosagem, adotaram-se, em termos gerais os procedimentos recomendados por Helene e Therzian (1995). Em todas as misturas foi mantido o volume de argamassa seca constante e igual a 51,6%. Os corpos de prova foram produzidos com relação água/cimento 0,5. Na Tabela 7 estão apresentados os traços utilizados.

Tabela 7 – Composição das misturas para dosagem dos corpos de prova

Mistura	Cimento CP IV-32 (Kg)	Areia 4,8mm (Kg)	Brita 19mm (Kg)	Benzoato de sódio (g)	Água (litros)	Óleo de soja (ml)	Consumo de cimento/m ³ de concreto
Referência	1	1,9	2,72	-	0,5	-	388Kg
Benzoato	1	1,9	2,72	12,88	0,5	-	388Kg
Carboxilato	1	1,9	2,72	-	0,5	0,5	388Kg
Carboxilato/benzoato	1	1,9	2,72	12,88	0,5	0,5	388Kg

Fonte: Adaptado autor.

A mistura dos materiais foi realizada em uma betoneira de eixo vertical, previamente imprimada com argamassa de cimento e areia. A colocação dos materiais na betoneira foi similar para todas as misturas e obedeceu à seguinte ordem: 100% do agregado graúdo, 25% da água, 100% do cimento, 75% da água, 100% do agregado miúdo; nos casos em que havia adição de benzoato de sódio, este era primeiramente dissolvido na água de amassamento; já no caso das misturas contendo óleo de soja, este era sempre adicionado por último.

As moldagens dos corpos de prova cilíndricos para o ensaio de resistência mecânica à compressão e dos prismáticos para o ensaio de corrosão acelerada seguiram os critérios estabelecidos pela NBR 5738:2003; o processo de adensamento foi realizado com auxílio de vibrador de agulha. Em seguida todos os corpos de prova foram curados dentro de seus moldes por 24 horas no ambiente do laboratório, tendo suas superfícies protegidas adequadamente contra a evaporação excessiva.

Após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura submersa por período de 27 dias quando foram realizados os ensaios de resistência à compressão nos corpos de prova cilíndricos e ensaio de corrosão nos prismáticos.

3.3 Ensaio

No presente trabalho foram utilizadas técnicas para avaliação das propriedades físicas do concreto tais como resistência mecânica, absorção de água por imersão e por capilaridade para avaliar a influência da presença dos inibidores nestas propriedades e também técnicas eletroquímicas para avaliar o processo de corrosão da armadura embutida no concreto.

3.3.3 Resistência mecânica à compressão axial

Para determinação da resistência mecânica à compressão axial foram moldados corpos de prova cilíndricos com 10cm de diâmetro e 20cm comprimento, conforme NBR 5738/2003 (Figura 7), sendo três amostras para cada tipo de mistura

constante na tabela 7. Em seguida todos os corpos de prova foram curados dentro de seus moldes por 24 horas no ambiente do laboratório, tendo suas superfícies protegidas adequadamente contra a evaporação excessiva. Após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura em solução saturada de hidróxido de cálcio por período de 27 dias.

A ruptura por compressão axial foi feita segundo a NBR 5739/2007 em prensa hidráulica após a retificação da superfície dos corpos de prova.



Figura 7: Corpos de prova cilíndricos.

3.3.4 Absorção de água por imersão

Para a determinação da absorção de água por imersão foram moldados 12 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 10 cm x 20 cm, conforme NBR 5738/2003, sendo divididos em 3 amostras para 4 misturas estudadas. O ensaio foi realizado conforme NBR 9778/09 após 28 dias de cura em solução saturada de hidróxido de cálcio.

A partir deste ensaio foram determinados os percentuais de absorção de água por imersão, índice de vazios e as massas específicas de corpos-de-prova para as misturas descritas na tabela 7. Aos 28 dias os corpos de prova foram colocados em estufa a uma temperatura de 105° C (Figura 8-a), com o objetivo de eliminar a presença de água resultante do processo de cura do interior de sua estrutura, de forma que posteriormente possibilitasse a quantificação do seu índice

de vazios. Como especificado em norma, foram determinadas as massas nos períodos de permanência em estufa durante 24h, 48h e 72h (Figura 8-b).



Figura 8: Secagem dos corpos de prova em estufa (a). Pesagem para verificação de constância de massa (b).

Passadas às 72h de permanência em estufa, os corpos de prova foram imersos em água. Esse procedimento consiste na exposição de forma gradual em três fases, como mostrado na Figura 9. A primeira fase consistiu-se na imersão de um terço da altura dos corpos de prova durante um período de 4h (Figura 9-a). A segunda fase, por sua vez, foi composta na imersão de dois terços dos corpos de prova por mais 4h (Figura 9-b) Por fim, os corpos de prova foram totalmente imersos em água por 64h (Figura 9-c) Após o termino dessas 72h se realizou a leitura da massa dos corpos de prova.

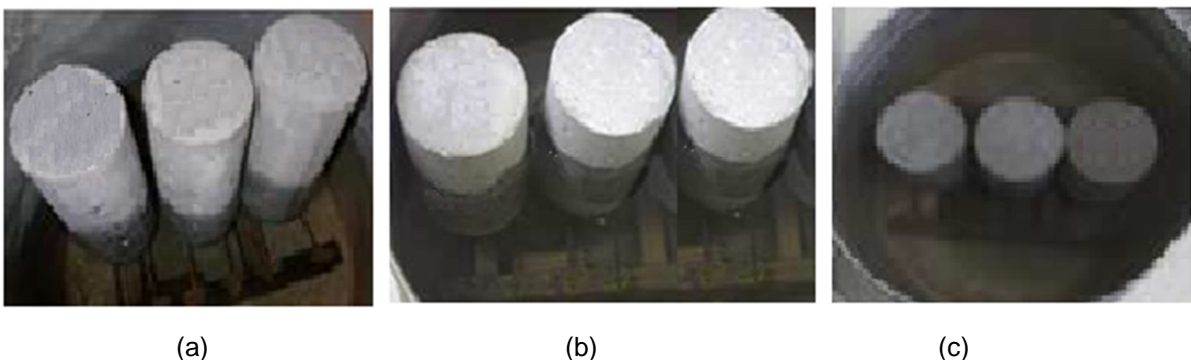


Figura 9: Etapas do processo de imersão dos corpos de prova. (a) imersão de um terço da altura, (b) imersão dois terços da altura, (c) imersão total.

Neste ensaio, também foi realizado o controle da massa hidrostática dos corpos de prova, conforme mostrado na Figura 10-a. Outro diferencial desse ensaio

é o processo fervura descrito na norma executado no Banho Maria, visto na Figura 10-b, onde é simulada a penetração de água em diferentes tensões superficiais, determinadas pela temperatura do líquido.

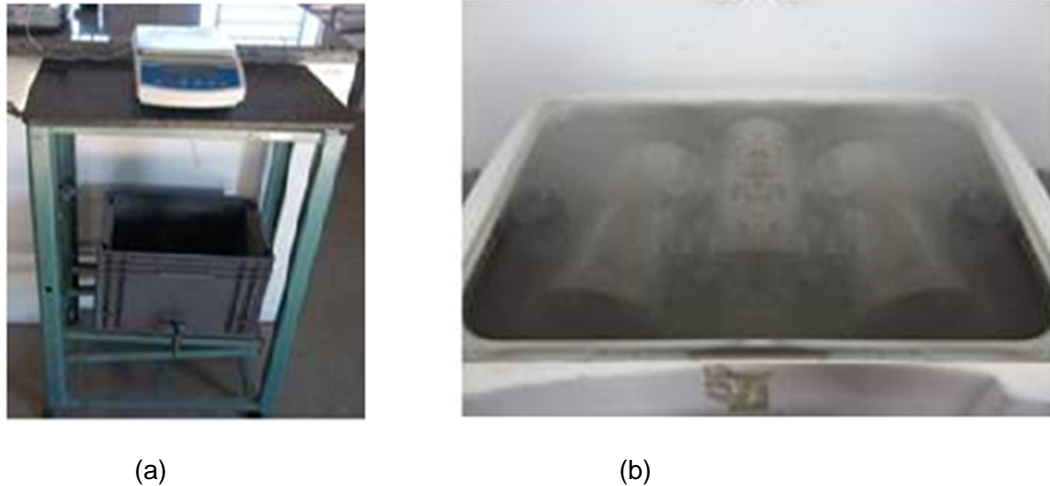


Figura 10: Balança hidrostática (a); banho Maria (b).

3.3.5 Absorção de água por capilaridade

Visando à uniformidade dos ensaios, foram moldados 12 corpos de prova cilíndricos com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura, divididos em 3 corpos de prova para as 4 misturas estudadas, ensaiados após 28 dias de cura por imersão em solução saturada de hidróxido de cálcio.

A determinação da absorção de água por capilaridade foi realizado conforme a NBR 9779 (2012). Primeiramente, os corpos de prova foram colocados em estufa para a constância de massa (Figura 11-a) já que, para a ocorrência do fenômeno da capilaridade há a necessidade de que os poros do concreto estejam secos ou parcialmente secos. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos ao contato de uma pequena lâmina d'água de (5 ± 1) mm de altura, de forma que o processo de absorção ocorresse somente pelo processo de capilaridade, conforme marcação observada na Figura 11-b.

Para melhorar o controle do ensaio, foram adotados os seguintes procedimentos: efetuar o controle tanto da temperatura ambiente ($23 \pm 5^\circ\text{C}$), assim como controlar a temperatura da água com o emprego do equipamento denominado

Banho Termorregulador, como mostrado na Figura 11-c, de forma a minimizar as discrepâncias provenientes do ensaio.

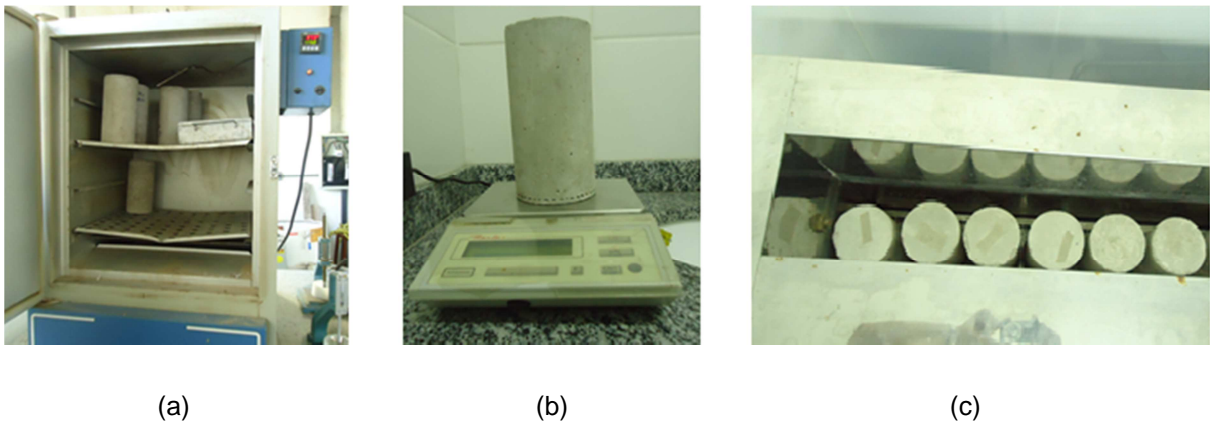


Figura 11: Etapas do ensaio: secagem em estufa (a), pesagem (b), imersão no banho termorregulador (c).

Nesse estudo utilizaram-se dos valores de absorção às 72h, por tenderem nesse período a estabilização do fenômeno, devido ao equilíbrio das forças de atração dos poros em relação às forças oferecidas pela gravidade. Valendo-se salientar, que em condições favoráveis a percolação do líquido no interior dos poros, em estruturas de concreto, o fenômeno pode se apresentar em evolução durante tempo indeterminado.

3.3.1 Ensaio CAIM

Um dos objetivos proposto para o trabalho consiste na verificação de como os corpos de prova produzidos com misturas contendo íons carboxilato e/ou benzoato respondem à corrosão acelerada através do ensaio CAIM.

O tempo de ensaio necessário para que haja efeito de corrosão é um parâmetro muito discutido na maioria dos métodos eletroquímicos, visto que esta variável está diretamente relacionada ao concreto que está sendo empregado. Neste estudo foram utilizados os tempos de 8 e 24 horas de ensaio, com fonte ligada para se obter total sensibilidade do ensaio em diferentes tempos, conforme Torres (2006) e Trindade (2013).

No presente estudo utilizou-se relação água/cimento 0,5, visto que relações maiores apresentam sinais de corrosão em tempos menores que as relações a/c

menores. Isto se deve à porosidade do concreto que leva à facilidade de migração dos cloretos.

Mais variantes no ensaio como nível da solução e tipo de conexão elétrica foram baseadas em estudos anteriores (TORRES, 2006, GRAEFF, 2007; TRINDADE, 2013) de acordo com as condições de ensaio já consolidadas.

Para realização dos ensaios de corrosão foram produzidos corpos de prova prismáticos com dimensões de 10 cm x 10 cm x 20 cm. Um segmento de barra de aço, previamente pesado e identificado, envolto em fio de cobre de 1,5mm de diâmetro desencapado foi posicionado em cada um deles, com auxílio de espaçadores plásticos (Figura 12). Optou-se pelo cobrimento de 30mm, valor este menor que o recomendado pela NBR 6118/2014, com a finalidade de tornar as condições e ensaio mais agressivas, conforme pode ser visto na Figura 12-b.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada de acordo com a NBR 5738: 2003; o processo de adensamento foi realizado com auxílio de vibrador de agulha. Em seguida todos os corpos de prova foram curados dentro de seus moldes por 48 horas no ambiente do laboratório, tendo suas superfícies protegidas adequadamente contra a evaporação excessiva.

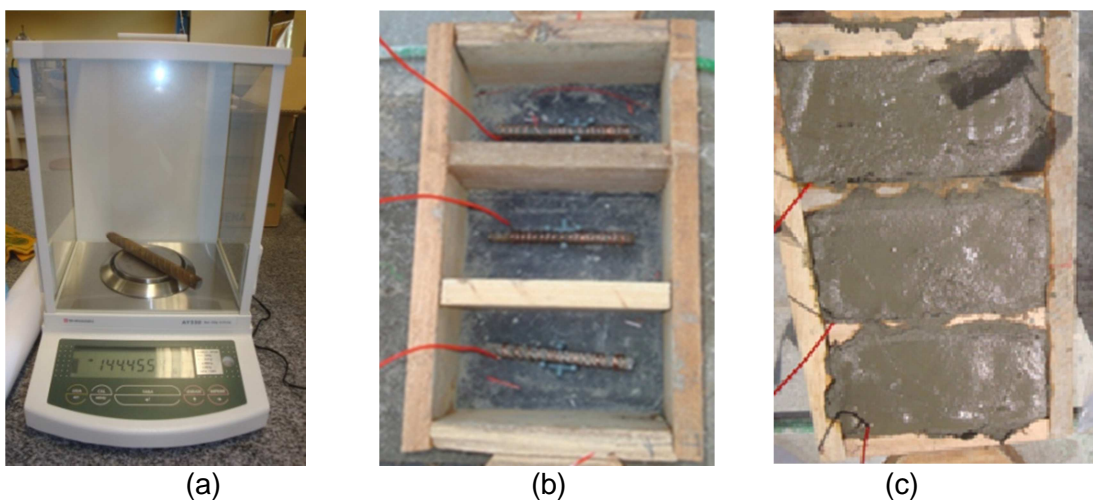


Figura 12: Pesagem e identificação das barras de aço (a), colocação das barras envoltas em fio de cobre nas fôrmas com auxílio de espaçadores (b) e corpos de prova prismáticos concretados (c).

Após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura submersa por período de 26 dias quando foram realizados os ensaios de corrosão.

Os ensaios de corrosão acelerada dos corpos de prova foram divididos em três tipos: aplicando-se 30V pelo período de oito horas, aplicando-se 30V pelo

período de vinte e quatro horas e aplicando-se corrente constante de 0,05 ampéres por oito horas. A figura 13 apresenta a montagem do ensaio CAIM.

Inicialmente, preparou-se a solução salina contendo uma concentração de 35 gramas de cloreto de sódio (NaCl) de por litro de água, valor equivalente ao encontrado nos mares brasileiros. Em seguida, os corpos de prova de concreto contendo uma barra de aço, foram colocados em recipiente de vidro parcialmente imersos na solução, com altura do nível de solução até o cobrimento para permitir uma melhor difusão do oxigênio nas proximidades da armadura, o recipiente foi mantido fechado durante os ensaios para evitar a liberação de vapor contendo cloretos para o ambiente, conforme pode ser visto na Figura 14 (TORRES, 2006; TRINDADE, 2013).

Tanto a aplicação de diferença de potencial, quanto a aplicação de corrente constante foi realizada pela conexão das barras de aço de cada corpo de prova a uma fonte de voltagem constante, gerando dois pólos estimulando a migração dos ânions e elétrons do pólo negativo (solução salina ou eletrodo) ao pólo positivo (armadura)(TORRES, 2006; GRAEFF, 2007; TRINDADE, 2013).

O ensaio foi monitorado durante o tempo total de duração para verificação da corrente individual de cada corpo de prova e a voltagem total do sistema, sendo a aquisição de dados realizada através do software 9932 v 1.0.

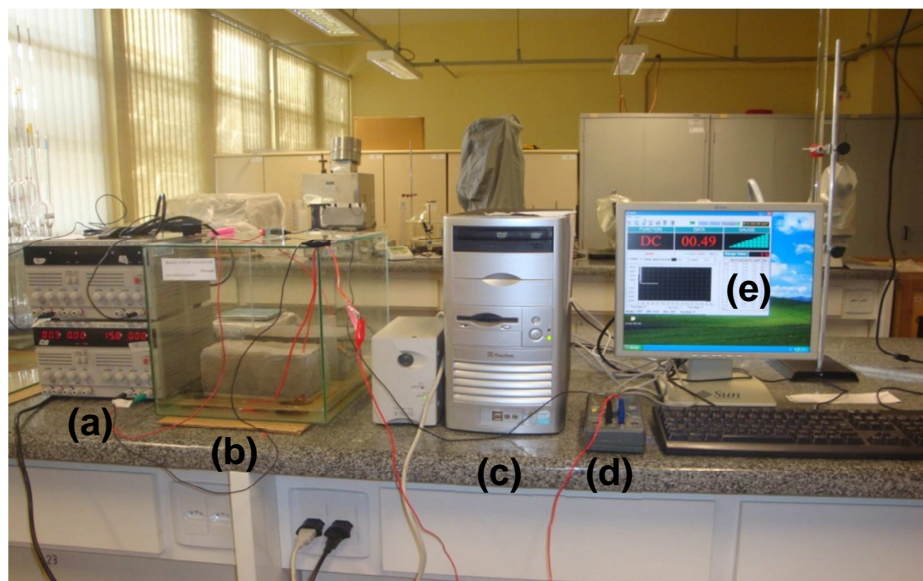


Figura 13: Procedimento do ensaio CAIM. Fonte de voltagem constante (a), aquário com os corpos de prova contendo solução salina (b), cpu para aquisição e armazenamento dos dados (c), multímetro (d) e interface do programa 9932 V 1.0. para aquisição de dados (e).



Figura 14: Recipientes de vidro fechados durante ensaio CAIM.

Após o término do ensaio, os corpos de prova foram rompidos em uma prensa hidráulica e as barras foram retiradas.

Antes de serem pesadas novamente, as barras foram submetidas a uma limpeza química, efetuada de acordo com o procedimento recomendado pela ASTM A380: 1996 (Figura 15). O mesmo consiste em mergulhar as barras em uma solução gerada pela dissolução de 580g de ácido clorídrico e de 3,5 g de hexametilenotetramina em água, de forma a completar um litro de solução.

As barras ficaram imersas na solução de limpeza por 45 minutos, sendo depois lavadas em água corrente.



Figura 15: Imersão das barras em solução de limpeza.

Este procedimento de limpeza já foi utilizado por diversos autores como Cascudo & Helene (2001), Selistre et al (1994), Kirchheim et al (2005), Trindade (2013). As barras limpas foram então colocadas em uma estufa, a 100°C, por 45 minutos, para estimular a evaporação de qualquer água remanescente. Logo em seguida foram pesadas para a determinação da perda de massa final de aço e assim, obter-se a porcentagem de perda de massa.

3.3.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram produzidos corpos de prova em concreto conforme misturas da tabela 7, em formas cilíndricas e dimensões nominais de 10 cm x 20 cm, moldados em quatro camadas e com adensamento manual devido à presença de eletrodos embutidos no concreto. Foi colocado um contra eletrodo de grafite no centro do corpo de prova e dois eletrodos de trabalho em aço CA 50 de 6,3mm de diâmetro e 18,0cm de comprimento envoltos em fita de PVC conforme representado na figura 16 .

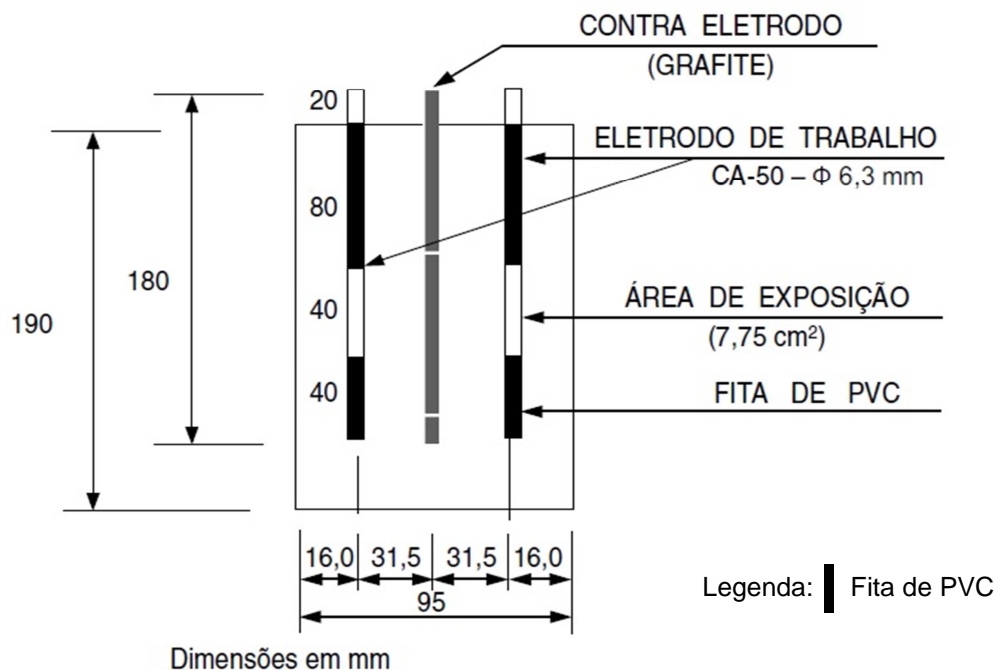


Figura 16: Representação esquemática dos corpos de prova utilizados para as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Em seguida todos os corpos de prova foram curados dentro de seus moldes por 24 horas no ambiente do laboratório, tendo suas superfícies protegidas adequadamente contra a evaporação excessiva. Após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos à cura úmida por período de 27 dias.

Para acelerar o processo de corrosão da armadura os corpos de prova foram submetidos a 96 dias de ciclos de imersão e secagem em ambiente de laboratório, sendo cada ciclo constituído de 3 dias de imersão parcial em solução com 3,5% de NaCl, com altura de solução equivalente a um terço da altura do corpo de prova (Figura 17) e 4 dias de secagem ao ar ambiente (THOMAS e MATTHEWS, 2004; DOTTO, 2006).



Figura 17: Corpo de prova parcialmente imerso em solução 3,5% NaCl.

Foram utilizados ciclos de imersão e secagem para acelerar o processo de corrosão porque à medida que o concreto começa a perder umidade a água e os íons cloreto, que se movimentam por difusão, passam a movimentar-se por absorção capilar, além da secagem favorecer a entrada de oxigênio necessário ao processo corrosivo, que nestas condições torna-se mais rápido (HONG & HOOTON, 1999; CASCUDO & HELENE, 200; MEHTEL et. al., 2009; DONG et. al., 2012).

Depois desta etapa, foram realizadas as medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica em aparelho da Autolab PGSTAT 30. A amplitude de perturbação de sinal utilizada foi de $\pm 10\text{mV}$ e a região de frequência aplicada foi de 1 MHz até 10 mHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resistência mecânica à compressão axial

Os resultados médios, obtidos no ensaio de resistência mecânica à compressão axial para as misturas de concreto estudadas aos 28 dias estão apresentados na tabela a seguir:

Tabela 8 - Resistência mecânica à compressão axial média aos 28 dias (MPa)

Mistura	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	28,61	26,24	25,74	28,44
Desvio Padrão	0,59	0,83	0,24	0,59
Variância	0,687	1,186	0,099	0,607
C. V. (%)	2,07	3,19	0,91	2,09

Fonte: Adaptado autor

Observou-se que os resultados médios de resistência à compressão axial apresentaram decréscimo em relação ao concreto de referência, sendo da ordem de 10,03% para adição de carboxilato, 8,28% para benzoato de sódio, 0,6% para o concreto contendo os dois inibidores simultaneamente.

Os resultados estão de acordo com vários estudos semelhantes.

Com relação à adição de benzoato de sódio, Lima (1996) ao estudar a influência de inibidores nas propriedades do concreto registrou tendência à perda de resistência de até 33% para concretos com adição 4% de benzoato de sódio em relação à massa de cimento para a idade de 28 dias.

Fonseca e Djanikian (1998) verificaram que a quantidade de benzoato de sódio exerce influência gradativa, uma vez que a elevação do teor de 4 para 6% de benzoato nos concretos levou a diferenças de até 15% na resistência aos 28 dias e de 10% em média, para todas as idades. Os pesquisadores atribuem as reduções verificadas na resistência à incorporação de bolhas de ar provocada pela adição do benzoato de sódio.

Acredita-se que a redução de 8,28% obtida neste estudo para a mistura contendo apenas benzoato de sódio seja menor que a observada em outros estudos semelhantes devido à menor concentração utilizada, sendo de 1,28% de inibidor em relação à massa de cimento da mistura.

Quanto à adição de óleo, Melo et. al.(2013) em estudos de parâmetros para análise de viabilidade técnica do emprego óleo vegetal para pavimentos de estacionamentos urbanos, obteve 47% de redução na resistência à compressão do concreto com adição de 10% de óleo em relação à massa de água do concreto de referência.

Neste estudo atribui-se a redução de 10,03% na resistência do concreto contendo íons carboxilato em relação ao de referência devido à baixa concentração utilizada.

Ao realizar análise da variância (ANOVA) no software Microsoft Excel 2010 adotando-se nível de 5%, comparando-se as quatro misturas utilizadas, verificou-se que a presença dos inibidores causam variações significativas de redução na resistência à compressão axial, conforme dados da tabela 9.

Tabela 9 – ANOVA, fator único, nível 5% para resistência mecânica à compressão axial média aos 28 dias (MPa)

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	19,62	3	6,541	10,15	0,0042	4,07
Dentro dos grupos	5,16	8	0,645			
Total	24,78	11				

Fonte: Adaptado autor

Ao realizar-se a anova com nível de 5% apenas para a as misturas referência e carboxilato/benzoato não foram verificadas variações significativas nos valores de resistência mecânica à compressão axial obtidos, conforme pode ser observado na tabela 10.

Tabela 10 - ANOVA, fator único, nível 5% para as misturas referência e carboxilato/benzoato: resistência mecânica à compressão axial média aos 28 dias

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,05	1	0,045	0,070	0,805	7,709
Dentro dos grupos	2,59	4	0,647			
Total	2,63	5				

Fonte: Adaptado autor

Com base nos resultados obtidos, os concretos estudados podem ser classificados de acordo com a NBR 8953/92 – Concretos para fins estruturais – classificação, como pertencentes ao grupo I, com classe de f_{ck} entre 10-50 Mpa.

4.2 Ensaio de absorção

Foram determinadas as medidas de absorção total (NBR 9778, 2009) e absorção por capilaridade (NBR 9779, 2012) a fim de elucidar e/ou colaborar na explicação dos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos.

4.2.1 Ensaio de absorção de água por imersão

A NBR 9778/2009 define absorção de água por imersão como a relação entre o acréscimo de massa do corpo de prova após a imersão em água e a sua massa no estado seco. A partir deste mesmo ensaio também obteve-se o índice de vazios que é definido como a relação entre o volume de poros permeáveis, os quais a água tem acesso, e o volume total do concreto. Os valores médios obtidos nos ensaios de absorção de água por imersão, imersão e fervura, índice de vazios após imersão, índice de vazios após imersão e fervura, bem como a análise estatística destes dados são apresentados nas Tabelas de números 11 a 18.

Foi realizada a análise estatística ANOVA com nível 5% através do programa Microsoft Excel 2010 para os ensaios citados anteriormente.

Tabela 11 - Determinação da absorção de água por imersão após 72h (%)

	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	4,50	5,23	4,36	4,89
Desvio Padrão	0,45	0,33	0,21	0,24
Variância	0,344	0,187	0,075	0,059
C. V. (%)	9,96	6,22	4,76	4,96

Fonte: Adaptado autor

Tabela 12 – ANOVA, fator único, nível 5% para absorção de água por imersão após 72h

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,42	3	0,473	2,84	0,106	4,07
Dentro dos grupos	1,33	8	0,166			
Total	2,75	11				

Fonte: Adaptado autor

Analisando-se os dados da Tabela 11, verificou-se que, com relação ao concreto de referência, houve um aumento na absorção de água por imersão da ordem de 16,22% para o concreto contendo apenas benzoato e 8,67% para o

concreto contendo carboxilato e benzoato simultaneamente. Já a mistura contendo carboxilato apresentou diminuição de 3,11% nos valores de absorção por imersão em comparação ao concreto referência. Apesar das diferenças nos valores de absorção por imersão com relação ao concreto de referência, a análise de variância indica que estas não são significativas para as diferentes misturas testadas (Tabela 12).

Tabela 13 - Determinação da absorção de água por imersão e fervura (%)

	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	4,73	5,43	4,46	5,04
Desvio Padrão	0,36	0,39	0,07	0,27
Variância	0,238	0,272	0,010	0,074
C. V. (%)	7,57	7,22	1,51	5,39

Fonte: Adaptado autor

Tabela 14 – ANOVA, fator único, nível 5% para absorção de água por imersão e fervura

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,59	3	0,529	3,56	0,067	4,07
Dentro dos grupos	1,19	8	0,149			
Total	2,77	11				

Fonte: Adaptado autor

Analisando-se os dados da Tabela 13, observou-se a mesma tendência que no ensaio de absorção por imersão: verificou-se que, com relação ao concreto de referência, houve um aumento na absorção de água por imersão e fervura da ordem de 14,79% para o concreto contendo apenas benzoato e 6,55% para o concreto contendo carboxilato e benzoato simultaneamente; enquanto que a mistura contendo carboxilato apresentou diminuição de 5,71% nos valores de absorção por imersão e fervura em comparação ao concreto referência, provavelmente por ser um concreto hidrofóbico (TITTARELLI & MORICONI, 2010). Conforme Tabela 14, constatou-se que as variações nos valores de absorção de água por imersão e fervura obtidos nas diferentes misturas testadas não são significativas.

Tabela 15 - Determinação do índice de vazios após imersão (%)

	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	10,48	12,45	9,75	11,29
Desvio Padrão	0,97	0,78	0,45	0,57
Variância	1,599	1,077	0,368	0,326
C. V. (%)	9,24	6,23	4,61	5,06

Fonte: Adaptado autor

Tabela 16 – ANOVA, fator único, nível 5% parado índice de vazios após imersão

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12,08	3	4,026	4,78	0,034185	4,07
Dentro dos grupos	6,74	8	0,843			
Total	18,82	11				

Fonte: Adaptado autor

Com relação à determinação da porcentagem do índice de vazios após imersão (Tabela 15), verificou-se um aumento de 18,79% no concreto contendo benzoato, aumento de 7,73% no concreto contendo carboxilato e benzoato simultaneamente e, redução de 6,96% no concreto contendo carboxilato em comparação ao concreto referência. Conforme Tabela 16, constatou-se que as variações nos valores de absorção de água por imersão e fervura obtidos nas diferentes misturas testadas são significativas.

Tabela 17 - Determinação do índice de vazios após imersão e fervura (%)

	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	11,22	13,14	10,15	11,91
Desvio Padrão	1,06	0,66	0,35	0,37
Variância	1,985	0,821	0,231	0,137
C. V. (%)	9,46	5,06	3,48	3,11

Fonte: Adaptado autor

Tabela 18 – ANOVA, fator único, nível 5% para índice de vazios após imersão e fervura

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	14,14	3	4,713	5,94	0,0196	4,07
Dentro dos grupos	6,35	8	0,793			
Total	20,49	11				

Fonte: Adaptado autor

Com relação à determinação da porcentagem do índice de vazios após imersão e fervura (Tabela 17), observou-se a mesma tendência que no índice de vazios após imersão: verificou-se um aumento de 17,11% no concreto contendo apenas benzoato, aumento de 6,15% no concreto contendo carboxilato e benzoato simultaneamente e, redução de 9,53% no concreto contendo carboxilato em comparação ao concreto referência. Conforme Tabela 18, constatou-se que as variações nos valores de absorção de água por imersão e fervura obtidos nas diferentes misturas testadas são significativas.

De forma geral, pode-se observar que o concreto contendo apenas benzoato de sódio apresentou maior absorção de água e índice de vazios, inclusive quando foi realizada a fervura, sendo o pior desempenho em relação a estes parâmetros dentre as quatro misturas testadas, seguido do concreto contendo carboxilato e benzoato simultaneamente.

Observou-se que para os concretos com adição de carboxilato o comportamento foi inverso ao dos concretos com benzoato de sódio. Houve diminuição na absorção de água e no índice de vazios. Também foi verificado aumento proporcional destes parâmetros quando realizada a fervura, mas ainda assim, manteve-se com valores inferiores aos obtidos para o concreto referência em todos os casos analisados.

Segundo Dotto (2006), há possibilidade do aumento de absorção de água devido ao aumento de microfissuras oriundo da secagem dos corpos de prova em estufa, usada para obter-se a condição de poros completamente sem água. Porém, a influência deve ter sido pequena e igual para todos os corpos de prova. Entretanto, na secagem, formam-se microfissuras circundando o agregado e radiais ao mesmo, devido às diferenças nos módulos de elasticidade entre a matriz e o agregado graúdo, entre a pasta e o agregado miúdo, ou entre o cimento hidratado e o não hidratado, afetando a porosidade, conseqüentemente, a permeabilidade do concreto.

O índice de vazios é um parametro que representa a relação entre o volume dos poros e o volume total do concreto, normalmente conhecido por porosidade aparente. Vê-se que houve um aumento no índice de vazios nos concretos contendo adição de inibidores, com exceção do concreto contendo apenas carboxilato. A presença dos inibidores causou um efeito negativo em relação ao índice de vazios, no entanto permitiram de forma geral a obtenção da porosidade capilar total do sistema.

No caso do concreto com benzoato de sódio já era esperado que houvesse aumento na absorção e índice de vazios, uma vez que estudos semelhantes já atestavam que sua presença aumentava a incorporação de ar na massa de concreto fresca (FONSECA E DJANIKIAN, 1998).

Mais importante que o próprio volume de vazios é a sua distribuição e intercomunicabilidade, pois serão determinantes para o aumento da permeabilidade do concreto e conseqüente diminuição da sua vida útil (REGATTIERI, 1998).

A absorção de água, obtida por total imersão dos corpos de prova contendo benzoato de sódio e benzoato de sódio e carboxilato deu uma indicação da porosidade aberta, isto é, o volume de poros que tiveram comunicação direta com a superfície externa que poderiam permitir a entrada de gases, água e de íons para o interior do concreto. A quantidade de água absorvida pode dar uma indicação da qualidade do concreto. Considerando este aspecto, os concretos com adições dos dois inibidores apresentaram uma absorção de água maior que o concreto de referência quanto para o ensaio de imersão após fervura.

Os resultados obtidos pelo processo de fervura, tanto para absorção de água por imersão quanto para o índice de vazios (Tabelas 11 e 15) aumentaram em todos os casos, comparando-se com os valores obtidos sem fervura (Tabelas 13 e 17). Isso demonstra que o processo de banho Maria interfere na tensão superficial, proporcionando um maior preenchimento dos vazios do concreto, uma vez que a água muda sua viscosidade. No entanto, cabe ressaltar que os comportamentos observados tanto para absorção por imersão quanto para o índice de vazios seguem a mesma tendência.

4.2.2 Ensaio de absorção de água por capilaridade

Segundo a NBR 9779/2012 a absorção de água por capilaridade deve ser expressa em g/cm^2 e calculada dividindo-se o aumento de massa pela área da seção transversal da superfície do corpo de prova, sendo o aumento de massa a diferença entre a massa do corpo de prova que permanece com uma das faces em contato com a água e a massa do corpo de prova seco. Os resultados obtidos no ensaio estão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 19 - Valores de absorção por capilaridade g/cm^2

	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	0,46	0,37	0,42	0,33
Desvio Padrão	0,032	0,026	0,026	0,01
Variância	0,0010	0,0007	0,0007	0,0006
C.V. (%)	6,96	7,03	6,19	3,03

Fonte: Adaptado autor

Em comparação ao concreto referência, a adição dos inibidores provocou uma diminuição na absorção de água por capilaridade da ordem de 8,69% para carboxilato, 19,56% para benzoato de sódio e 28,26% para carboxilato e benzoato simultaneamente.

A análise estatística realizada indica que as variações encontradas para as diferentes misturas são significativas, conforme Tabela 20.

Tabela 20 – ANOVA, fator único, nível 5% para absorção por capilaridade

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,023	3	0,007697	10,04	0,0044	4,07
Dentro dos grupos	0,006	8	0,000767			
Total	0,029	11				

Fonte: Adaptado autor

A microestrutura do concreto influencia no volume absorvido por capilaridade, a altura de ascensão dos líquidos no poro e a velocidade de absorção. As forças capilares aumentam com a diminuição do diâmetro dos poros e, portanto, seria possível afirmar que quanto menores os diâmetros dos poros, maiores as alturas de sucção, e poros maiores apresentam uma menor altura de sucção e maiores volumes absorvidos. No entanto, em virtude das condições peculiares de intercomunicabilidade e tortuosidade dos poros, constata-se que a redução dos diâmetros dos poros pode reduzir a velocidade de absorção, a altura de ascensão e os volumes absorvidos. Segundo Helene (1993), capilares com menores diâmetros são muito menos intercomunicáveis, o que resulta em menores alturas de ascensão capilar e menores volumes absorvidos. Desta forma, fatores que alteram a microestrutura do concreto também influenciam na absorção capilar.

Conforme mostrado na Tabela 19, a absorção capilar foi maior para o concreto de referência. Segundo a literatura a absorção capilar é menor quando se obtém um maior volume de macroporos. De acordo com a Tabela 19 é possível observar uma tendência na diminuição nos valores de absorção capilar nas misturas contendo apenas carboxilato, apenas benzoato de sódio e contendo carboxilato e benzoato de sódio respectivamente.

4.3 Ensaio CAIM: comportamento típico da corrente *versus* tempo

A análise do comportamento corrosivo dos corpos de prova de concreto armado para as diferentes misturas foi realizada por meio de curvas corrente *versus* tempo obtidas no ensaio CAIM pela aplicação de uma voltagem de indução de 30V por 8 ou 24 horas de ensaio.

Na Figura 18 observa-se o efeito inibidor devido à presença dos ânions benzoato e carboxilato sobre as curvas do comportamento típico da corrente *versus* tempo para 8 horas de ensaio.

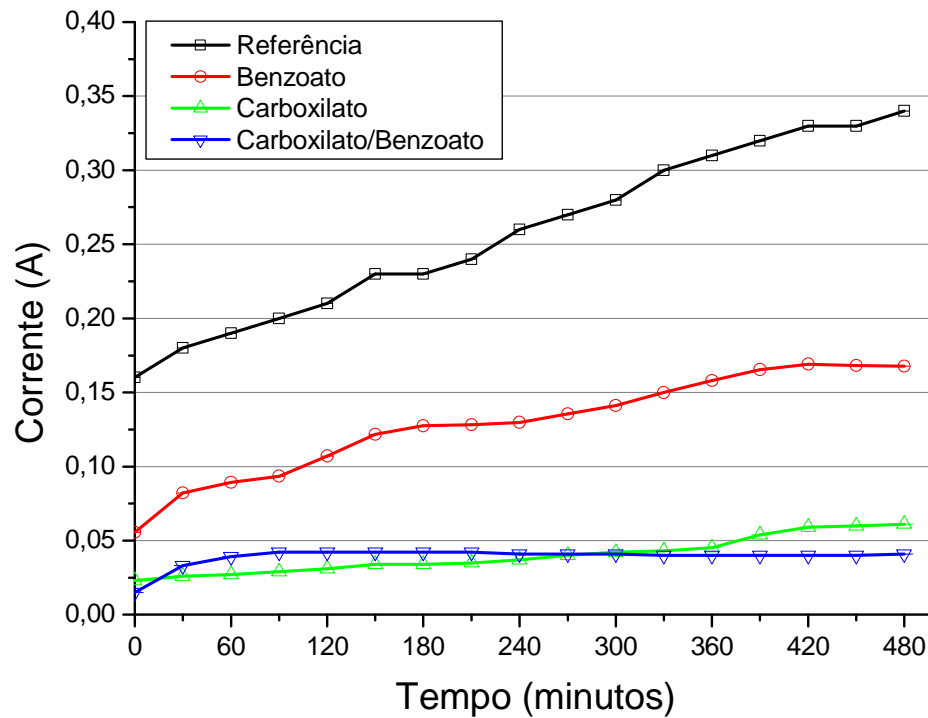


Figura 18: Comportamento típico da corrente *versus* tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 30V por 8 horas em meio que simula ambiente marinho (3,5% NaCl).

O ensaio de corrosão acelerada por imersão modificada quando está relacionado à aplicação de potencial configura um estudo qualitativo do processo corrosivo, uma vez que as diferentes misturas testadas possuem diferentes resistências elétricas. Desta forma, a corrente circulante nas diferentes misturas testadas difere, uma vez que as mesmas apresentam resistências diferentes ao processo de migração iônica. Neste sentido, a mistura que apresentou maior

resistência ao processo de migração iônica e, conseqüentemente, apresentou menor corrente foi a mistura contendo ânions carboxilato e benzoato o qual é possivelmente atribuído à adsorção destas espécies aniônicas sobre a armadura conforme também mostram trabalhos prévios (ORMELESSE et al, 2009). Maiores tempos de ensaio foram testados a fim de se observar a estabilização da corrente com o tempo. Nos ensaios de 24 horas de imersão (Figura 19) observa-se ainda que a maior estabilidade dos valores de corrente bem como os menores valores de corrente registrados foram para o traço que continha os dois ânions inibidores.

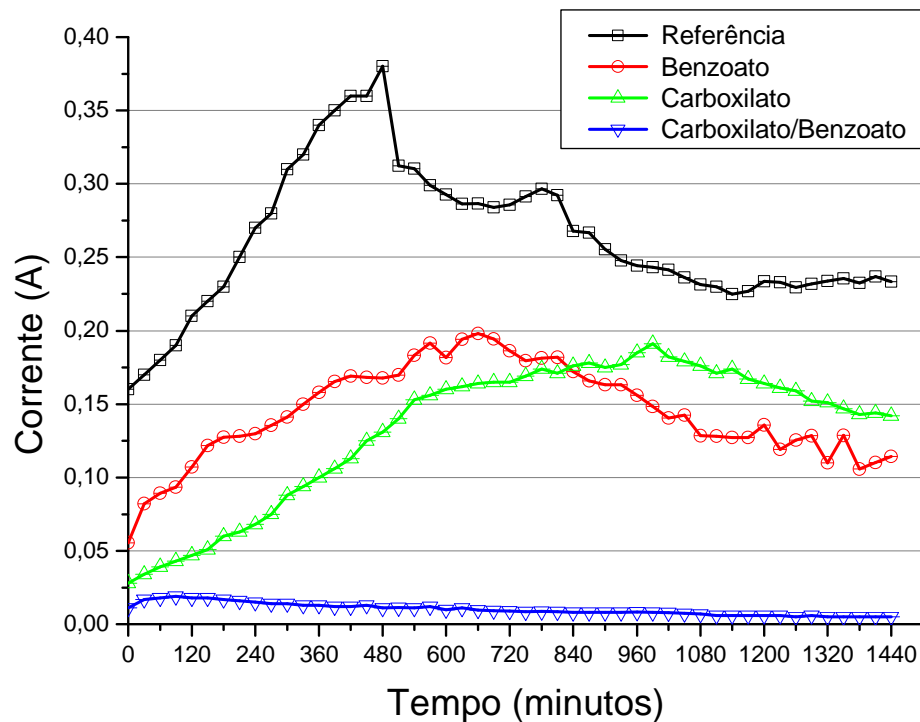


Figura 19: Comportamento típico da corrente *versus* tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 30 V por 24 horas em meio que simula ambiente marinho (3,5% NaCl).

O comportamento médio da corrente *versus* tempo pela aplicação de uma corrente contínua de 0,05 A na macrocélula de corrosão foi verificado a fim de comparar os diferentes traços submetidos à similares intensidades no processo corrosivo. Uma vez que a corrente passante no interior dos corpos de prova é a mesma independente da resistência do material; entretanto o processo de corrosão detectado na barra de aço difere conforme a presença de inibidores de corrosão no traço.

A Figura 20 mostra uma redução nos valores de corrente associado à presença de carboxilato e de benzoato bastante significativa para até 200 minutos e também acima de 350 minutos quando comparado ao traço referência. A redução de corrente mostrada no corpo de prova referência a partir do início do ensaio até 200 minutos é devido à formação do produto de corrosão comum em ligas ferrosas seguido de destacamento deste filme acima de 350 minutos o qual é formado majoritariamente de ferrugem e/ou óxido de ferro (Fe_2O_3). Enquanto que na presença de ambos os ânions observa-se um comportamento mais estável e com menor corrente devido a adsorção efetiva destes ânions sobre a barra de aço. Nos protótipos de concreto armado que continham somente ânions benzoato ou ânions carboxilato não é possível se observar uma estabilização nos valores de corrente configurando um sistema metaestável no sentido que mostra picos de corrente. Estes picos de corrente possivelmente se devem a formação de uma camada de óxido porosa e não aderente na superfície da armadura que possibilita seu destacamento e consequentemente aumento no processo corrosivo.

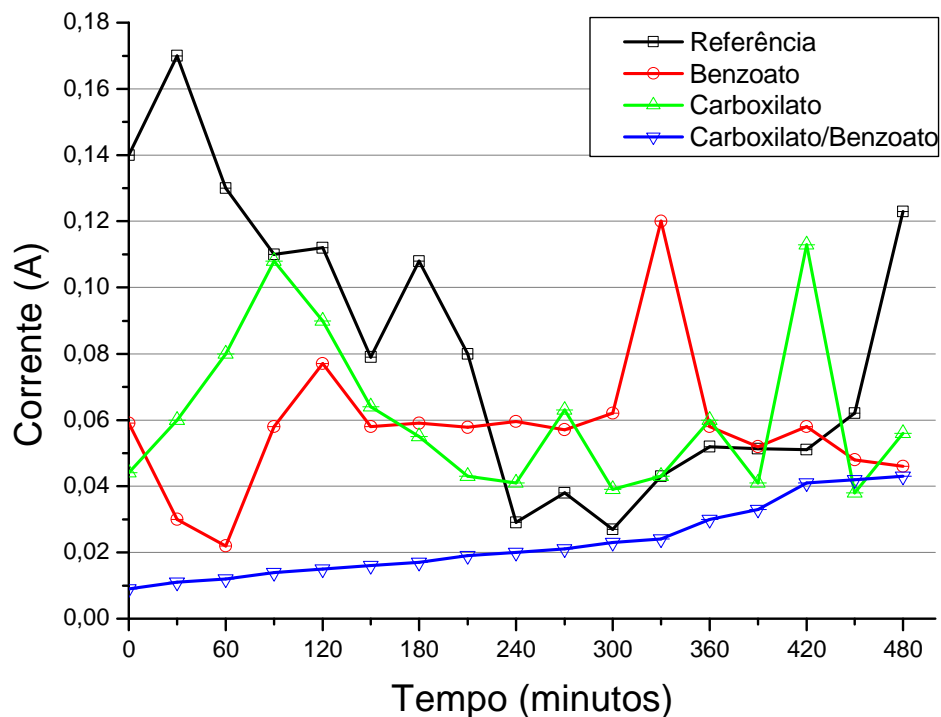


Figura 20: Comportamento típico da corrente *versus* tempo dos corpos de prova de concreto armado sob aplicação de 0,05 A por 8 horas em solução 3,5% NaCl.

4.4 Análise da perda de massa

A Tabela 21 mostra a porcentagem de perda de massa das barras de aço inseridas no concreto armado após o ensaio CAIM. Observa-se que os dados estão de acordo com os resultados obtidos nas curvas de corrente versus tempo. Todos os traços contendo ambos os ânions, benzoato e carboxilato, mostraram menores perdas de massa independente do tempo de ensaio (8h 0,272% e 24h 0,595%) quando comparado ao uso separadamente de carboxilato (8h 1,252% e 24h 3,264%) ou de benzoato (8h 1,248% e 24h 3,183%). Mais ainda, a presença de ambos os ânions indica um decréscimo de 8,65% de perda de massa comparado ao concreto armado em ausência dos ânions carboxilato e benzoato para o tempo de 24h de ensaio.

Tabela 21 - Porcentagem de perda de massa (%)

Tempo de Ensaio 8h e Voltagem de indução 30V				
	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	4,979	1,248	1,252	0,272
Desvio Padrão	0,242	0,006	0,014	0,006
C. V. (%)	4,86	0,50	1,15	2,37
Tempo de Ensaio 24h e Voltagem de indução 30V				
	Referência	Benzoato	Carboxilato	Carboxilato/Benzoato
Média	6,877	3,183	3,264	0,595
Desvio Padrão	0,004	0,153	0,189	0,011
C. V. (%)	0,06	4,82	5,78	1,90

Fonte: Adaptado autor

4.5 Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A Figura 21 apresenta as curvas experimentais típicas de impedância (Diagramas de Nyquist), obtidas para o aço embutido no concreto com relação a/c de 0,5 sujeitos a ciclos de molhagem e secagem (3 dias de imersão seguido de 4 dias de secagem ao ar) em solução que simula água do mar nos primeiros 96 dias de exposição.

Os diagramas de Nyquist mostram dois semicírculos incompletos devido aos limites de frequências aplicados (1MHz até 10 mHz) conforme limite do equipamento (DONG et. al., 2012).

Além disso, é possível observar nos diagramas de Bode (Figura 23-A) três regiões bem definidas: a região extrema direita, nas altas frequências, associada a matriz de concreto e a região extrema esquerda, nas mais baixas frequências, relacionada com a interface pasta/aço enquanto que a região intermediária mostra um *plateau* resistivo que corresponde ao valor de resistência elétrica do concreto entre 125kHz e 1 Hz (DOTTO, 2006).

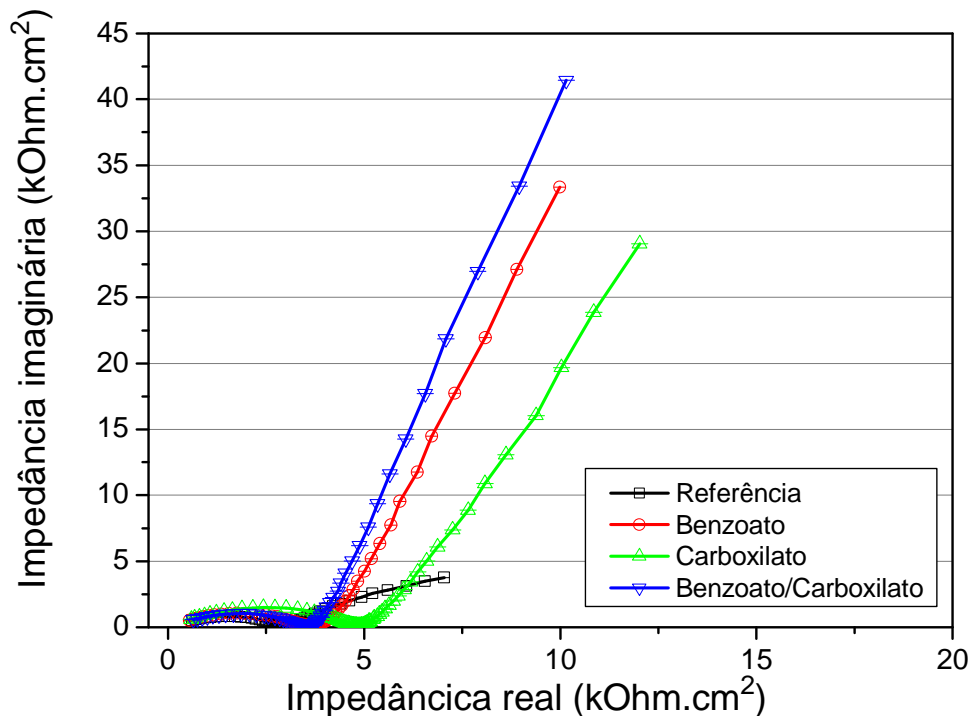
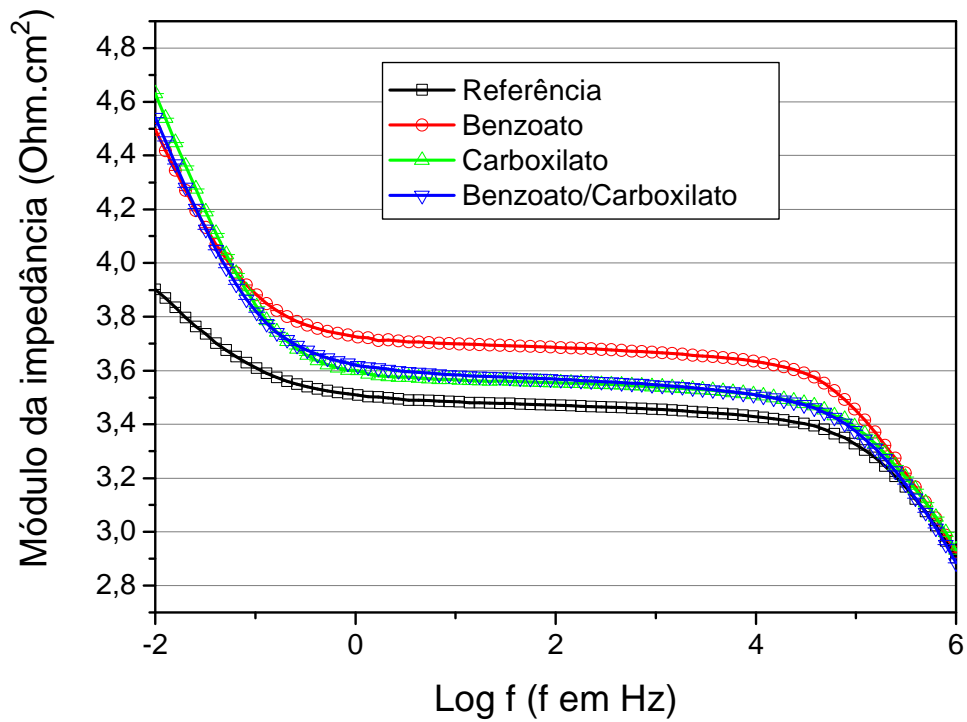
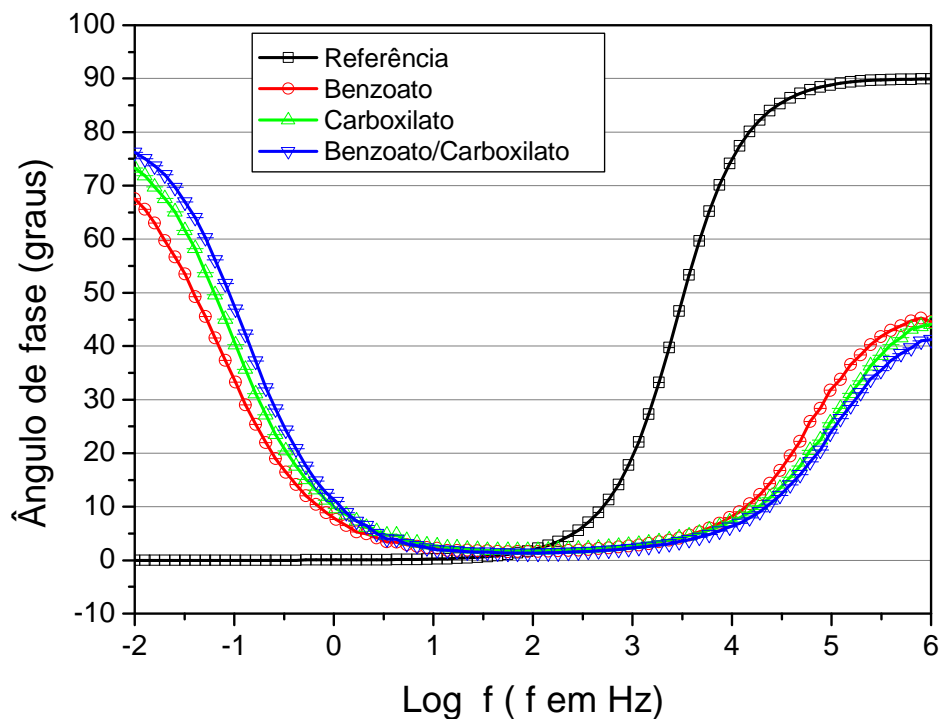


Figura 21: Diagrama de Nyquist dos corpos de prova de concreto armado na presença ou ausência dos inibidores em solução contendo 3,5% de NaCl após 96 dias de ciclos de imersão e secagem.

Comparativamente o módulo da impedância (Figura 22-A) e o ângulo de fase (Figura 22-B) associado à interface pasta/aço é maior na presença dos inibidores do que na ausência dos inibidores. Este comportamento está associado a uma maior resistência contra a corrosão devido a presença de benzoato e carboxilato na massa de concreto o que conseqüentemente melhora a performance anticorrosiva da armadura (DOTTO, 2006).



(a)



(b)

Figura 22: Diagramas de Bode (A) Módulo da impedância *versus* Log f e (B) ângulo de fase *versus* Log de f dos corpos de prova de concreto armado na presença ou ausência dos inibidores em solução contendo 3,5% de NaCl após 96 dias de ciclos de imersão e secagem.

Em geral o comportamento anticorrosivo das misturas contendo ânions benzoato e carboxilato mostram um efeito sinérgico. Os menores valores de capilaridade encontrados nas misturas de estruturas de concreto armado contendo os ânions benzoato e carboxilato apontam para a presença de poros maiores o que proporciona maiores valores de absorção por imersão. Neste sentido ocorre uma potencialização da agressividade do meio já que mais eletrólito e/ou íons cloretos permeiam ou migram através da matriz de concreto a fim de atacar a superfície da barra de aço. Entretanto conforme os ensaios CAIM e de EIE observa-se uma maior resistência contra a corrosão quando presentes as espécies benzoato e carboxilato. Este comportamento protetor também pode ser comprovado pelos resultados de perda de massa (MEHTHEL et. al., 2009).

Este comportamento pode ser relacionado com a formação de uma película e/ou filme à base de benzoato ou carboxilato na superfície da armadura de aço propiciando uma camada barreira que minimiza o processo corrosivo conforme dados na literatura (ORMELESSE, et al 2009). O mecanismo proposto para a formação desta película e/ou filme esta mostrada na Figura 23.

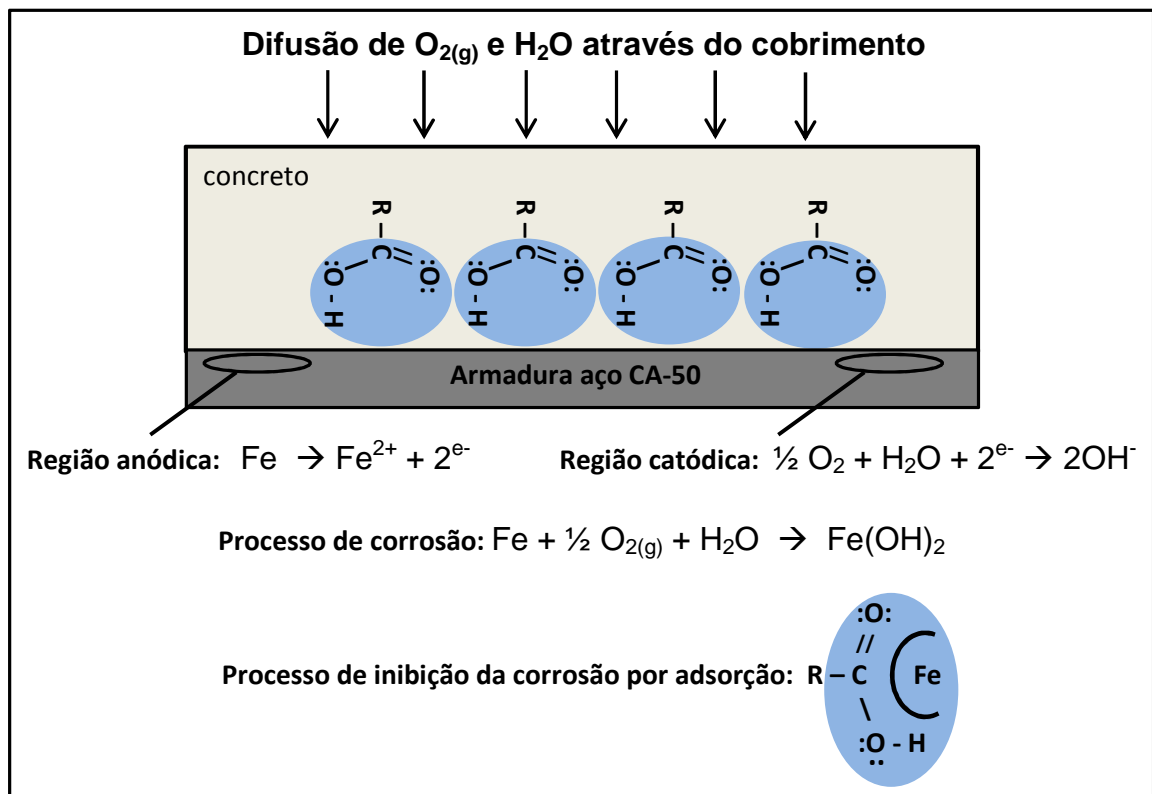


Figura 23: Ilustração do processo de adsorção do grupamento benzoato ($R - C_6H_5$) ou carboxilato (R - grupamento alquil, alquenil, alquinil ou aril) sobre a estrutura da barra de aço.

O mecanismo de ação destes inibidores baseia-se, principalmente, na adsorção na superfície do metal, reconstituindo assim as condições necessárias a sua repassivação (Lima, 1996).

5 CONCLUSÕES

A utilização de carboxilato e benzoato de sódio isoladamente diminuiu a resistência mecânica à compressão axial nos concretos em 10,03% e 8,28%, respectivamente; enquanto que seu uso em conjunto não apresentou variações significativas (0,6%) para o mesmo parâmetro em relação ao concreto de referência.

A adição de carboxilato promoveu uma diminuição de 3,11% no valor de absorção por imersão, enquanto que a utilização de benzoato de sódio isoladamente e, carboxilato e benzoato de sódio juntos, aumentaram o valor de absorção por imersão em 16,22% e 8,67%, respectivamente.

A adição de carboxilato promoveu uma diminuição de 6,96% no índice de vazios do concreto, enquanto a utilização de benzoato de sódio isoladamente e, carboxilato e benzoato de sódio juntos, aumentaram o valor do índice de vazios em 18,79% e 7,73%, respectivamente.

A utilização de carboxilato e benzoato de sódio isoladamente diminuiu os valores de absorção capilar em 8,69% e 19,56%, respectivamente. Sendo que o uso de carboxilato e benzoato de sódio simultaneamente diminuiu a absorção capilar do concreto em 28,26%.

Os ensaios de corrosão acelerada aplicando-se 30 V durante 8 horas ou 24 horas mostraram uma redução nos valores de perda de massa na presença dos inibidores comparada ao concreto sem inibidores.

A presença simultânea de carboxilato e benzoato de sódio nas misturas dos concretos promove uma redução nos valores de corrente durante o ensaio CAIM aplicando voltagem, independente do tempo de ensaio.

A presença simultânea de carboxilato e benzoato de sódio nas misturas dos concretos promove uma redução nos valores de corrente durante o ensaio CAIM aplicando corrente.

A presença de carboxilato e benzoato de sódio nas misturas dos concretos promove um aumento no módulo de impedância e no ângulo de fase, o que comprova uma maior resistência à corrosão na interface pasta/aço.

A presença dos ânions benzoato e carboxilato reduz o processo de corrosão preferencialmente pela adsorção das espécies sobre a armadura do que pelo fechamento de poros e/ou micro poros do concreto no estado endurecido.

Estudar outras concentrações dos ânions benzoato e carboxilato e avaliar o efeito inibidor da corrosão promovida nas armaduras de estruturas de concreto armado através de técnicas eletroquímicas como o ensaio de corrosão acelerada por imersão modificada (CAIM) e o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), bem como analisar a influência na estrutura dos poros do concreto e efeitos provocados na resistência à compressão axial.

Estudar a influência da adição de aditivos plastificantes usualmente empregados na construção civil em conjunto com os inibidores benzoato de sódio e carboxilato através de técnicas eletroquímicas como o ensaio de corrosão acelerada por imersão modificada (CAIM) e o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), bem como analisar a influência na estrutura dos poros do concreto e efeitos provocados na resistência à compressão axial.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND METHODS. **Annual book of ASTM Standards**. Standard practice for cleaning, descaling and passivation of stainless steel parts, equipment and systems. (Revision) ASTM A 380, Philadelphia, 1996.

ANDRADE, Carmen. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: Pini, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento portland**. (Boletim Técnico 106) 7.ed. São Paulo, 2002. 28p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto- Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: 2003.

_____. **NBR 5739**: Concreto – Ensaios de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: 2007.

_____. **NBR 6118**: Projeto e estruturas de concreto - Procedimento. Rio de Janeiro: 2014.

_____. **NBR 7222**: Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: 2011.

_____. **NBR 7480**: Aço destinado à armadura para estruturas de concreto armado- Especificação. Rio de Janeiro: 2007.

_____. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: 2003.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro: 2009.

_____. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: 2012.

BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas.** São Paulo. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.p.236.

BERTOLINI, L. **Materiais de Construção: patologia, reabilitação, prevenção.** São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

CABRAL, A. E. B.; **Avaliação da Eficiência de Sistemas de Reparo no Combate à Iniciação e à Propagação da Corrosão do Aço Induzida por Cloretos .** Porto Alegre – RS. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

CALLISTER, Jr., W. D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada.** 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CASCUDO, O.; **O controle da corrosão de armaduras de concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas.** São Paulo/Goiânia: PINI, 1997.

CASCUDO, O. **Influência das características do aço Carbono destinado ao uso como Armadura para Concreto Armado no comportamento frente à Corrosão.** São Paulo – SP. Tese (Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

CASCUDO, O.; HELENE, P. R. L. **Resistência à corrosão no concreto dos tipos de armaduras brasileiras para concreto armado.** São Paulo, 2001, p.272.

DAL RI, M. **Efeitos da adição de cal hidratada em concretos com altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto.** Santa Maria - RS. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Santa Maria, 2002, p. 111.

DIAS, L. A. M. **Estruturas de aço: conceitos, técnicas e linguagem.** 6ª Ed. São Paulo: Ziguarte Editora, 2008.

DONG, S.; Zhao, B.; Lin, CJ.; Du, RG.; Hu, RG.; Zhang, GX. **Corrosion behavior of epoxy/zinc duplex coated rebar embedded in concrete in ocean environment.** Construction and Building Materials 28 (2012) 72–78.

DOTTO, J.M.S, Corrosão de aço induzida por íons cloretos - Uma análise Crítica das Técnicas Eletroquímicas Aplicadas ao Sistema Aço-Concreto Com ou Sem Pozolana. Porto Alegre – RS. Dissertação (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

DUGATTO, F.L, Corrosão nas armaduras de concreto - Estudo de caso Foz do Iguaçu – PR. Dissertação (Graduação). União Dinâmica de Faculdades Cataratas, 2006.

FIGUEIREDO, E. J. P. Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção de armadura contra corrosão através de técnicas eletroquímicas – contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado. São Paulo. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994. 391 p.

FIGUEIREDO, E. J. P.; HELENE, P. R. L.; ANDRADE, C. Fatores determinantes da iniciação e propagação da corrosão da armadura do concreto. São Paulo: BT/PCC/121, 1993.

FONSECA, R.L.M.; DJANIKIAN, J.G. Inibidores de corrosão: influência nas propriedades do concreto. São Paulo: BT/PCC/212, 1998.

FORTES, L.R. Corrosão na armadura do concreto armado e sua avaliação pela técnica do potencial de eletrodo. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal do Ceará. Fortaleza, 1995.

FRANCINETE JR, P.;FIGUEIREDO , E.J.P Estudo da difusão do oxigênio no concreto. Boletim Técnico da EPUSP, BT/PCC/238,1999.

GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro : LTC, 2012, p.210

GRAEFF, A. G. Avaliação experimental e modelagem dos efeitos estruturais da propagação da corrosão em elementos de concreto armado. Porto Alegre – RS, 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GUIMARÃES, E.A. Avaliação da capacidade protetora da resina de óleo de mamona contra a penetração de agentes agressivos no concreto. Brasília. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 1997. 150p.

GUTIÉRREZ, C. MARTÍNEZ, M.A. **Potential-Modulates Reflectance Study of the Iron Electrode in 0.1 M NaOH.** Journal of the Electrochemical Society, v.133,n.9,1986, p.1873-1874.

HELENE, Paulo R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado.** São Paulo: PINI, 1986, p.127

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado.** São Paulo. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1993, p.231.

HELENE, P.R.L. **Introdução da Durabilidade no Projeto das Estruturas de Concreto.** In: WORKSHOP SOBRE DURABILIDADE DAS CONSTRUÇÕES. São Leopoldo. Anais...São Leopoldo, 1997, p31-42.

HELENE, P., TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto.** São Paulo: Editora Pini, 1993.

HÖLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do ferro em solução aquosa de acetato e benzoato de sódio.** Porto Alegre. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2000, p.82.

HONG, K.; HOOTON, R.D. **Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover.** Cement and Concrete Research, v.29, n.9, 1999, p.1379-1386.

ISAIA, G.C, HELENE, P.R.L. **Durabilidade de concreto de elevado desempenho com pozolanas.** In:WORKSHOP SOBRE DURABILIDADE DAS CONTRUÇÕES, 1993, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, 1993, p.13-33.

ISAIA, G.C. **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL E PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.** Vol. 1. 2ª Edição Atualizada e Ampliada. São Paulo, 2010.

JOHN, V. M.; SATO, N. M.N. **Durabilidade de componentes de construção.** In: SATTLER, M A.; PEREIRA, F O. R. (Org.). Construção e Meio Ambiente. v. 7, Porto Alegre: ANTAC, 2006. P. 21-57.

JOUKOSKI, A. **Estudo do desempenho de concretos para artefatos de redes de distribuição de energia elétrica destinadas a ambientes litorâneos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

KIRCHHEIM, A. P.; PASA, V.; DAL MOLIN, D. C. C.; SILVA FILHO, L. C. P. **Avaliação de revestimentos de proteção do aço no controle da corrosão das armaduras em concretos brancos**. VII CONGRESSO LATINOAMERICANO DE PATOLOGIA DE LA CONSTRUCCION, X CONGRESSO DE CONTROL DE CALIDAD EN LA CONSTRUCCION, 2005, Asunción, Paraguai. Anais... CONPAT 2005.

LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: compatibilidade comento-aditivo**. São Paulo: BT/PCC/168, 1996.

LIMA, R.C. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto**. Monografia (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

MARCHESAN, P. R. C.; SANTAROSA, D.; CAMPAGNOLO, J. L.; FILHO, L. C. P. S.; PACHECO, A. R. **Estudo da influência da aplicação de revestimentos no controle da corrosão**. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES E VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, 1997, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: LEME/CPGEC/UFRGS.

MEDEIROS, B.L. **Estruturas subterrâneas de concreto: levantamento de manifestações patológicas na região metropolitana de Curitiba e análise de sistemas de reparo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto – estrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete - microestrutura, properties, and materials**. 3°. ed. New York, MC Graw-Hill, 2006, p.30-32, 306-307.

MEHTEL, M.; Dulaijan, S.; Idi, S.; Shameem, M; Ali, MR; Maslehuddin, M. **Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride-contaminated silica fume cement concrete**. Construction and Building Materials 23 (2009) 1768–1774.

MILITITSKY, J.; CONSOLI, N. C.; SCHNAID, F. **Patologia das Fundações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

MISSAU, F. **Penetração de cloretos em concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

MONTEIRO, E.C.B. **Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras sob a ação conjunta de CO₂ e íons cloretos**. Brasília. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, 1996. 138p.

MONTEMOR, M. F. G. C. **Estudo da deterioração por corrosão de estruturas de betão armado**. Tese (Doutorado). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 1995. 223p.

NEPOMUCENO, A. A.; BAUER, E.; VASCONCELOS, K. L. **Estudo de inibidores de corrosão utilizando a resistência de polarização (Rp), ambiente contaminado com cloreto**. In: IV Congresso Iberoamericano de Patologia das construções, VI Congresso de Controle de Qualidade, porto Alegre – RS, 1997. Anais...Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997. v.1.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo, PINI, 1997. p. 828.

NUNES, P. T. T. B. **Estudo de revestimentos inorgânicos com inibidor de corrosão aplicado na superfície do concreto**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal –RN, 2011.

ORMELLESE, M.; Lazzari, L.; Goidanich, S.; Fumagalli, G.; Brenna, A. **A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete**. *Corrosion Science*. 2009, p. 2959–2968.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. Hemus: 20--.

RATTMANN, Karla R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto**. 2005. Monografia (Mestrado, trabalho de conclusão de curso). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

REGATTIERI, C.E.X. **Mecanismos de transporte de agentes agressivos no concreto**. São Paulo: BT/PCC/232, 1998, p20.

REINOEHL, J. E.; BECK, F.H. **Passivity and Anodic Protection**. Corrosion, v.25, n.6, 1969, p.233-242.

SANTOS. **Avaliação da viabilidade de utilização de cinza de casca de arroz residual em argamassas e concretos**. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

SCHMUKI,P.;BUCHLER,M;VIRTANEN,S;BOHNI,H;MULLER,R. e GAUCKLER, L.J. **Bulk Metal Oxides as a Model for the Electronic Properties of Passive Films**. Journal of the Electrochemical Society, v.142, n.10, 1995, p.3336-3342.

SCHROEDER, R.M. **Comportamento eletroquímico e susceptibilidade à corrosão sob tensão do aço ABNT 1080 utilizado em armaduras de concreto protendido**. Tese(doutorado), Escola de Engenharia, Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais da UFRGS. Porto Alegre, 1999, p.146.

SELISTRE, F.P.; GASTAL, S.L.; CAMPAGNOLO, J.L. **Estudo de técnicas para reversão do processo corrosivo em estruturas de concreto contaminadas com cloretos**. In: VI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E III FEIRA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 1994, Porto Alegre. . Anais... Porto Alegre: LEME/ UFRGS.

SELISTRE, F.P.; BOTH, A.A. **A influencia do fator A/C, do cobrimento e do tempo de cura na corrosão de armaduras**. In: V SALÃO DE INICIAÇÃO CINETÍFICA E II FEIRA DE INICIAÇÃO CINETÍFICA, 1993, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: LEME/UFRGS.

SHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed. Pearson Prentice Hall. São Paulo, 2008.

SILVA, F. G. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Carlos – SP, 2006.

TANG, L. **Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions**. Part 2. Experimental Evaluation. Cement and Concrete Research, USA: Pergamon, v.29. p. 1469-1474, 1999.

THOMAS, M.D.A.; MATTHEWS, J. D. **Performance of pfa concrete in a marine environment-10-year results**. Cement & Concrete Composites. V. 26, n.1, 2004, p5-20.

TORRES, A.S. **Avaliação da sensibilidade do Ensaio CAIM – Corrosão Acelerada por Imersão Modificada – frente ao processo de corrosão em armaduras de concreto armado.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2006.

TITTARELLI, F.; Moriconi, G. **The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete.** Corrosion Science 52 (2010) 2958–2963.

TRINDADE, E.C. **Corrosão acelerada por imersão modificada (ensaio CAIM) de estruturas de concreto armado contendo cinza de casca de arroz e água da mandioca brava.** Dissertação (mestrado) Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2013.

VARELA, H.; ESPINOZA, L. V. **Penetrabilidad de lones cloruors en Morteros con y sin Revestimiento.** In: VII JORNADAS CHILENAS DEL HORMIGÓN E I JORNADA LATIIONAMERICANA DEL CIMENTO Y HORMIGÓN, CURSO: Avances Tecnologicos en el Uso de Cementos y Hormigones, Santiago de Chile. Anais...: Instituto Prodesional de Santiago, 1988, p. 82-91.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em corrosão/Stephan Woly nec.** Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.