

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ANILÉ OSSORIO DOMÍNGUEZ

**ANÁLISE COMPARATIVA DE INIBIDORES DE CORROSÃO NA ÁGUA DE PORO  
E NO CONCRETO ARMADO PARA AÇO CARBONO CA-50**

Porto Alegre  
2016

ANILÉ OSSORIO DOMÍNGUEZ

**ANÁLISE COMPARATIVA DE INIBIDORES DE CORROSÃO NA ÁGUA DE PORO  
E NO CONCRETO ARMADO PARA AÇO CARBONO CA-50**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia na modalidade Acadêmica.

Orientador: Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin

Porto Alegre  
2016

**ANILÉ OSSORIO DOMÍNGUEZ**

**ANÁLISE COMPARATIVA DE INIBIDORES DE CORROSÃO NA ÁGUA DE PORO  
E NO CONCRETO ARMADO PARA AÇO CARBONO CA 50.**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, na Área de Concentração de Construções, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, de abril de 2016

Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin  
Dra pela Universidade de São Paulo, Brasil  
Orientadora

Profa. Marina Martins Mennucci  
Dra. pela Universidade de São Paulo, Brasil  
Colaboradora

Prof. Carlos Torres Formoso  
PhD pela University of Salford, Grã Bretanha  
Coordenador do PPGEC/UFRGS

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Samir Maghous**  
Dr., pela Univerité de Marne La Valle, França

**Profa. Fernanda Macedo Pereira**  
Dr., pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

**Profa. Aguida Gomes de Abreu**  
Dr., pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

*“El Diseño Estructural es el arte de usar materiales que en realidad no conocemos, para formar estructuras que en realidad no podemos analizar, de manera que resistan cargas que en realidad no podemos evaluar. Todo esto de modo tal, que el público no se de cuenta de nuestra ignorancia”*

*Melli Piralla*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de coração a todas as pessoas em todos os sentidos que contribuíram em este trabalho, colegas do NORIE.

Gostaria de expressar meu mais sincero agradecimento a minha orientadora, Profa Denise Carpena Coitinho Dal Molin e minha Co-orientadora Marina Martins Mennucci. Obrigada pelos valiosos comentários e críticas construtivas. Sempre vou levar todos os ensinamentos realmente me ajudaram a crescer no percurso do mestrado já que este trabalho surgiu de uma idéia sua.

Ao Laboratório da corrosão na Engenharia de Materiais, todos foram muito prestativos, Maira eternamente agradecida você foi parceira mesmo, Josiane. Agradeço de coração Jane Zoppas pela cooperação no dia que falei a minha necessidade de fazer os ensaios lá e constantes conselhos a cada dúvida nos resultados.

Ao LEME foi um apoio geral do pessoal lá, especial pela paciência ao Edgar e Fontes pela parceria, amizade, ajuda em todo momento.

Aos meus amigos aqui no Brasil e aos que estão fora obrigada pelo apoio: Abel, Dani e Aliana, obrigada de coração pela ajuda.

À minha família toda, especialmente ao meu marido Julio Antonio e meus pais, pelo amor sempre e me ensinar a crescer nas dificuldades e que a vida é isso, altas e baixas, mas a melhor parte é não renunciar às coisas que de coração desejamos.

Agradeço à CAPES e ao CNPQ pela bolsa de estudos que possibilitou a minha total dedicação aos meus estudos para alcançar o grau de Mestre em Engenharia na Área de Construção.

Finalmente UFRGS por acolher-me, aos professores Samir e Awruch pelo carinho e apoio.

## RESUMO

Domínguez, A. O. Análise comparativa de inibidores de corrosão na água de poro e no concreto armado para aço carbono CA 50. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre. 2016

No presente trabalho analisa-se o comportamento do aço de reforço ante à corrosão, com o uso dos inibidores: nitrito de sódio, fosfato de sódio e etalonamina, na água de poros contaminada com cloreto, e no concreto com a finalidade de analisar seus resultados e seus mecanismos diferenciados. Para cumprir este objetivo o presente trabalho divide-se em duas etapas: uma primeira etapa baseada em simular sinteticamente a água de poro de um concreto, cuja solução é KOH 28g/l+NaOH 4g/l. Essa água de poro é simulada em ambiente marinho, cuja solução é KOH 28g/l + NaOH 4g/l+NaCl 35g/l, e a esta solução referência incorporam-se os inibidores (20g/l de cada um). Realizaram-se ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (após 3 e 72 horas de imersão) e curvas de polarização (após 72 horas de imersão) com vistas a obter respostas da cinética da corrosão ante a cada solução. Obteve-se o melhor comportamento para a água de poros. No caso da água de poro contaminada por cloretos, o melhor comportamento se obteve para o inibidor nitrito de sódio. Na segunda etapa adotou-se apenas o inibidor nitrito de sódio, pois estatisticamente as eficiências dos três inibidores foram muito similares. Analisou-se o nitrito de sódio em amostras reais de concreto armado contaminado com cloreto de sódio. Para isso se elegeram dois tipos de cimentos (CP IV e CP V) e três relações água-cimento ( $a/c-0.4$ ,  $a/c-0.5$ ,  $a/c- 0.65$ ). Para simular o ambiente marinho, realizaram-se ensaios acelerados de cloretos. Comparam-se métodos de análises simuladas sinteticamente e reais, concluindo-se em ambos meios, embora fossem um sólido e outro líquido o inibidor Nitrito de Sódio aumento a sua eficiência com os ciclos de exposição.

Palavras-chave: Inibidor de corrosão. Corrosão. Cloretos. Água de poro. Concreto.

## ABSTRACT

Domínguez, A. O. Comparative analysis of corrosion inhibitors in the pore water and in reinforced concrete for carbon steel Ca-50. Thesis (Master of Civil Engineering) - Post-Graduation Program in Civil Engineering, UFRGS, Porto Alegre. 2016

In this paper it is analyzed the behavior of reinforcing steel against corrosion using inhibitors: sodium nitrate, sodium phosphate and ethanolamine in water contaminated with chlorides pore and concrete, in order to analyzing the results and different mechanisms. To meet the objective of this work, it was divided into two stages, a first stage based on synthetically simulate the pore water of a concrete, through the following solution KOH 28g/l+NaOH 4g/l, this same solution simulated pore water to a marine environment it would be KOH 28g/l + NaOH 4g/l+NaCl 35g/l, it is then incorporated into both reference solutions inhibitors in a proportion, (20g/l de cada um). Assays were performed electrochemical impedance spectroscopy (EIE) (last 3 hours and 72 hours of immersion) and polarization curves (last 72 hours of immersion) in order to obtain responses corrosion kinetics in each solution. the best performance was obtained in the pore water. In the case of water contaminated with chlorides pore, the best performance was obtained in the presence of sodium nitrite inhibitor. In the second step was performed only with the inhibitor sodium nitrate, as statistically efficiencies of the three inhibitors were similar. Sodium nitrate was analyzed in real samples of reinforced concrete contaminated with chlorides of sodium. So they were chosen two types of cement CP- IV and CP-V, cement water three relationships 0.4, a/c-0.5, a/c- 0.65. In this case to simulate the marine environment, accelerated tests were performed chloride. They were compared the methods of analysis, simulated synthetically and simulated in real concrete.

Key-words: Corrosion inhibitor. Corrosion. Chlorides. Pore water. Concrete.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1.1 JUSTIFICATIVA</b> .....	17
1.2.1Objetivo principal.....	18
1.2.2Objetivos específicos.....	18
<b>1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO</b> .....	19
<b>2 CORROSÃO DAS ARMADURAS</b> .....	21
<b>2.1 TERMODINÂMICA E ESTABILIDADE DOS METAIS</b> .....	23
<b>2.2 ELETRÔDICA BÁSICA. DIAGRAMA DE EVANS</b> .....	24
<b>2.3 PASSIVAÇÃO DO AÇO DE REFORÇO</b> .....	26
<b>2.4 CLASSIFICAÇÕES DOS TIPOS DE CORROSÃO</b> .....	26
2.4.1Corrosão generalizada por carbonatação.....	26
2.4.2Corrosão por pites.....	27
<b>2.5 MECANISMOS DE TRANSPORTE</b> .....	30
2.5.1Absorção capilar.....	30
2.5.2Difusão .....	30
2.5.3Migração elétrica .....	31
2.5.4Permeabilidade .....	31
<b>2.6 CONDIÇÕES DO MEIO AMBIENTE E DO MATERIAL (INFLUÊNCIA DA UMIDADE E A TEMPERATURA)</b> .....	32
<b>2.8 CONCENTRAÇÕES LIMITE DE CLORETOS</b> .....	33
2.8.1Concentração limite de cloreto apresentados por diferentes normas .....	34
<b>3 VIDA ÚTIL DAS ESTRUTURAS</b> .....	37
<b>3.1 INIBIDOR DA CORROSÃO DE TIPO ANÓDICO</b> .....	40
<b>3.2 INIBIDOR DA CORROSÃO TIPO CATÓDICO</b> .....	41
<b>3.3 INIBIDOR DA CORROSÃO TIPO MISTO</b> .....	42
<b>3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO EMPREGADOS NO CONCRETO ARMADO</b> .....	43
3.4.1Nitrito como inibidor de corrosão no concreto.....	45
3.4.2MFP(Monofluorofosfato) como inibidor de corrosão no concreto .....	46
3.4.3Aminas e alcanolaminas (AMA) como inibidor de corrosão no concreto .....	47
<b>4 TÉCNICAS APLICÁVEIS A ESTUDOS DE CORROSÃO DE ARMADURAS. CONSIDERAÇÕES EM ESTUDOS COM INIBIDORES</b> .....	50
<b>4.1 POTENCIAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO</b> .....	50



<b>4.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)</b> .....	50
<b>4.3</b>	<b>CURVAS DE POLARIZAÇÃO</b> .....	53
<b>4.4</b>	<b>TÉCNICAS COMPLEMENTARES</b> .....	55
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	55
4.4.2	Espectroscopia de energia dispersiva .....	56
<b>5</b>	<b>PROGRAMA EXPERIMENTAL</b> .....	57
<b>5.1</b>	<b>MATERIAS FASE I</b> .....	58
5.1.1	Eléctrodo de trabalho I .....	59
5.1.2	Eletrólitos: Meios que simulam a fase aquosa dos poros do concreto .....	59
<b>5.2</b>	<b>MÉTODOS FASE I</b> .....	61
<b>5.3</b>	<b>MATERIAIS UTILIZADOS NA FASE II</b> .....	63
<b>5.4</b>	<b>MÉTODOS FASE II</b> .....	67
5.4.2	Moldagem dos concretos .....	68
5.4.2	Ensaio Mecânicos .....	70
5.4.3	Ensaio- Absorção de água por capilaridade .....	70
5.4.4	Técnicas Eletroquímicas .....	72
<b>6</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	74
<b>6.1</b>	<b>ANALISES RESULTADOS FASE I</b> .....	74
<b>6.2</b>	<b>ANALISES RESULTADOS FASE II</b> .....	86
6.2.1	Resistência à compressão axial .....	86
6.2.2	Absorção de água por capilaridade .....	88
6.2.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	93
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	101
<b>7.1</b>	<b>COMENTARIOS FINAIS E CONCLUSÕES</b> .....	101
<b>7.2</b>	<b>SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS</b> .....	103

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 2. 1 – Volume relativo dos produtos de corrosão. ....	22
Figura 2. 2 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termodinâmico, potencial versus pH para o sistema $Fe-H_2O$ , a 25°C, delimitando os domínios prováveis de corrosão, passivação e imunidade. ....	23
Figura 2. 3 – Diagrama de Evans de um Sistema de corrosão .....	25
Figura 2. 4 – Sistema em controle (a) anódico e (B) catódico .....	26
Figura 2. 5– Esquema do mecanismo de corrosão por cloretos .....	29
Figura 2. 6– Conteúdo crítico de íons $Cl^-$ sobre os parâmetros relacionados à qualidade do concreto e umidade ambiental para o início da corrosão.....	29
Figura 2. 7 – Perfis de cloretos apresentados na literatura. ....	34
Figura 2. 8 – Perfil de cloreto obtido.....	34
Figura 2. 9 – Modelo de vida útil das estruturas.....	37

### CAPÍTULO 3

Figura 3. 1 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor anódico.....	41
Figura 3. 2 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor catódico.....	42
Figura 3. 3 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor misto. ....	42

### CAPÍTULO 4

Figura 4. 1– Circuito elétrico equivalente associado a os componentes do concreto armado. ....	52
Figura 4. 2– Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (icorr) .....	53
Figura 4. 3– O formato da curva de polarização para um sistema ativo-passivo .....	54

## CAPÍTULO 5

Figura 5. 1– Fluxo da Primeira fase do programa experimental .....	57
Figura 5. 2- Fluxo da Primeira fase do programa experimental.....	58
Figura 5. 3– Figura (a) Esquema das amostras de aço CA-50 na resina epóxi para cura a frio com o contato elétrico, (b) Fotografia do eletrodo de trabalho. ....	59
Figura 5. 4- Esquema dos materiais a utilizar na primeira Fase.....	61
Figura 5. 5– Ensaio de EIE em andamento. ....	62
Figura 5. 6– (a) Fotografia do eletrodo de trabalho e (b) Esquema das faixas onde foi colocada a tinta isolante de aço CA-50.....	65
Figura 5. 7- Esquema dos materiais a utilizar na segunda Fase. ....	67
Figura 5. 8– Procedimento de confecção dos corpos de prova para ensaios de EIE. (a) preparação da forma e concretagem, (b) confecção das piscinas para colocação do agente agressivo NaCl, (c) fixação da piscina no concreto, (d) aplicação de tinta isolante para evitar evaporação com o meio externo. ....	69
Figura 5. 9- (a) Aplicação da resina epóxi nas laterais, (b) pesar após concluir cada intervalo de tempo e (c) as condições de exposição. ....	71
Figura 5. 10– Representação gráfica do ensaio de absorção capilar. ....	71
Figura 5. 11- Corpos de prova utilizado no ensaio EIE.....	72

## CAPÍTULO 6

Figura 6. 1– Diagrama de Nyquist para aço carbono CA-50S na solução de água de poro e na solução de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto de sódio (REF) para 72 horas de imersão. ....	74
Figura 6. 2– Diagrama de Nyquist para o aço carbono CA-50S nas soluções com inibidores: (a) nitrato; (b) etanolamina e (c) fosfato para 3 horas e 72 horas de imersão. ....	76
Figura 6. 3– Diagrama de Nyquist para aço carbono CA-50S nas soluções com inibidores: na solução de referência água de poro com cloreto (AP-C) nitrito, (N) etanolamina, (EA) e fosfato (F) e; todas com 72 horas de exposição.....	77
Figura 6. 4– Superfície do aço carbono na (AP) sem presença de cloretos .....	78

Figura 6. 5– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.....	79
Figura 6. 6– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença da água de poro (AP-C). .....	80
Figura 6. 7– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.....	80
Figura 6. 8– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Nitrito de Sódio (N) .....	81
Figura 6. 9– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.....	81
Figura 6. 10– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Etanolamina (EA). .....	82
Figura 6. 11- Pontos suspeitos do ataque do cloreto. ....	82
Figura 6. 12– Superfície de aço atacada superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Fosfato de Sódio (F). ....	83
Figura 6. 13– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.....	83
Figura 6. 14– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP e AP-C analisados nas 72 horas. ....	85
Figura 6. 15– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP, AP-C, EA, F, N, analisados nas 72 horas. ....	85
Figura 6. 16– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP, AP-C, EA, F, N, analisados nas 72 horas. ....	85
Figura 6. 17– Resultados médios de resistência à compressão axial aos 28 dias.....	86
Figura 6. 18– Resultados médios de resistência à compressão axial aos 28 dias para os concretos com CPV ARI. ....	87
Figura 6. 19– Comportamento da Porosidade Efetiva % para o concreto com cimento CP-IV em relações a/c (0.4, 0.5, 0.65) com inibidor (a) e sem presença do inibidor (b). .....	88
Figura 6. 20— Porosidade efetiva média para cimento CP-IV em presença do inibidor e sem inibidor. ....	88
Figura 6. 21— Comportamento da Porosidade Efetiva % para o concreto com cimento CP-V em relações a/c (0.4, 0.5, 0.65) com inibidor (a) e sem presença do inibidor (b). ....	89
Figura 6. 22— Porosidade efetiva media para concretos com cimento CP-V ARI em presença do inibidor e sem inibidor.....	90
Figura 6. 23— Porosidade efetiva media para cimento CP-IV C/I e com cimento CP-V C/I, para ter idéia visual da influência. ....	90

Figura 6. 24— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV na relação a/c-0,65 no terceiro ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto. ....	93
Figura 6. 25— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI na relação a/c-0,65 com terceiro ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto. ....	94
Figura 6. 26— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV com 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto. ....	95
Figura 6. 27— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI com 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.....	96
Figura 6. 28— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV no 1er e 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.....	97
Figura 6. 29— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI no 1er e 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto. ....	97

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

Tabela 2. 1– Risco de corrosão do aço de reforço com relação às faixas de concentrações críticas (Fonte: TORRES, 2001). .....	35
Tabela 2. 2– Teor limite de cloretos $Cl^-$ no concreto (Fonte: ANDRADE (1992) <i>apud</i> MENNUCCI, 2006). .....	35
Tabela 2. 3– Teor limite de cloretos no concreto armado .....	35
Tabela 2. 4– Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto.....	36
Tabela 2. 5– Conteúdo máximo de $Cl^-$ por massa de cimento (Fonte: ACI 222R 2001). .....	36
Tabela 2. 6– Vida útil das estruturas (Fonte: UNE-EM 1990).....	37
Tabela 2. 7– Vida útil das estruturas. ....	38
Tabela 2. 8– Vida útil de projeto das estruturas. ....	38

### CAPÍTULO 3

Tabela 3. 1– Compostos mais estudados como inibidores de corrosão das armaduras no concreto (Fonte: MORENO, 2007). .....	44
--	----

### CAPÍTULO 4

Tabela 4. 1- Vantagens e desvantagens das técnicas eletroquímicas .....	54
---	----

### CAPÍTULO 5

Tabela 5. 1- Composição química do aço utilizado.....	58
Tabela 5. 2- Composição química do cimento Portland CP-IV 32 pelo ensaio de fluorescência raios-X (FRX).....	63
Tabela 5. 3- Composição química do cimento Portland CP-V ARI RS pelo ensaio de fluorescência de raios-X (FRX).....	64

Tabela 5. 4 – Caracterização física do agregado miúdo. ....	64
Tabela 5. 5 – Caracterização física do agregado graúdo. ....	64
Tabela 5. 6 – Traços unitários considerados. ....	68
Tabela 5. 7 – Qualidade estimada do concreto em função da sua porosidade (Fonte: RED DURAR, 2003). ....	72

## **CAPÍTULO 6**

Tabela 6. 1- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a traves do EDS. ....	79
Tabela 6. 2- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a través do EDS. ....	80
Tabela 6. 3- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a traves do EDS. ....	81
Tabela 6. 4- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas. ....	83
Tabela 6. 5- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas atraves do EDS. ....	83
Tabela 6. 6– Eficiência dos inibidores para 72 horas de exposição nas soluções, a partir de $ z $ em 0,01Hz. ....	84
Tabela 6. 7– ANOVA. Resultados de resistência à compressão axial do concreto com cimento CP-IV. ....	86
Tabela 6. 8– ANOVA. Resultados de resistência compressão Axial do concreto com cimento CP-V ARI. ....	88
Tabela 6. 9– Análises Fatoriais dos resultados de porosidade efetiva. ....	92
Tabela 6. 10– Analise fatorial dos resultados de EIE. ....	99

# 1 INTRODUÇÃO

No mundo tem ocorrido grandes perdas econômicas devido à corrosão, especialmente em climas frios, onde são utilizados sais de degelo, a fim de derreter rapidamente a neve depositada sobre as vias, tal como no caso de pontes e de estacionamentos.

Não se esperaria tantos casos de corrosão das armaduras pois o concreto confere ao aço dois tipos de proteção: a primeira, é a barreira física que o separa do ambiente uma vez endurecido, dificultando a entrada de agentes agressivos, e a segunda, é a proteção química dada pela alcalinidade do concreto, assim possibilitando a formação de uma camada de óxido protetora.

A prova de que as barras de reforço podem corroer em certas condições, é que muitas estruturas precisam ser reparados com apenas 10, 20 ou 30 anos de serviço, passando a ser uma realidade que começa a ser difundida por muitos na construção. Por esse motivo, estas surgiram mais regulamentações e publicações que dedicam capítulos especiais para durabilidade da armadura (ANDRADE, 2000; HELENE, 1993; MACKECHNIE, 1996; MALDONADO *et al*, 2011).

Na busca de medidas preventivas desta manifestação patológica, surge o interesse de uma compreensão mais profunda dos processos de corrosão e proteção na presença de aditivos inibidores de corrosão em concreto armado.

No Brasil após a década dos 90 começou um crescimento gradativo no uso dos aditivos inibidores de corrosão, com o objetivo de aumentar a durabilidade das estruturas de concreto armado (BOLINA; CASCUDO, 2013)

Segundo Bolina (2008) o incremento no uso dos inibidores no concreto armado, se deve a às vantagens em função de um custo relativamente baixo, fácil aplicação, além de ter utilidade na prevenção e nos reparos, quando é comparado com outros métodos.



## 1.1 JUSTIFICATIVA

O concreto é o material mais utilizado no mundo da construção, moldou civilizações a mais de um século, Egito antigo e o Império Romano. Hoje, ele é essencial para o desenvolvimento da infraestrutura, da indústria e da habitação. Elevada resistência à compressão, adaptável aos moldes, propriedades que melhoram com o tempo e a durabilidade são algumas das características que tiveram rápida disseminação para o uso, tornando-o um excelente material estrutural, alavancando o desenvolvimento da tecnologia para obter excelentes propriedades físicas e vantagens econômicas. Apesar dos investimentos em pesquisa e da ampla utilização, tem-se relatado na bibliografia inúmeras manifestações patológicas em estruturas de concreto ao longo da sua vida útil, onde a corrosão das armaduras consta como a de maior incidência. (ANDRADE; ALONSO, 2000; MACKECHNIE, 1996; AGUIRRE; MEJIAS, 2013 ).

Considerando-se entre o 3 ao 4% do PIB do Brasil em aproximadamente \$ 2,249 trilhões de dólares. Estima-se que o custo total devido à corrosão é cerca de \$16 milhões de dólares e cerca de 7 bilhões de reais ao ano, segundo Editorial Emma Fiorentino SRL, 2012.

De acordo com um estudo de 2010, publicado pelo Instituto Nacional de Ciência e USA Technologies, custos anuais de corrosão foram estimados em cerca de 300 bilhões, o que está relacionado a 3,1% do Produto Interno Bruto (PIB) nos Estados Unidos. Desse total, o custo associado à corrosão é estimado dentro das empresas de manufatura e produção em 17.600 milhões de dólares anualmente. Para combater isso, 121.000 milhões de dólares por ano são gastos em métodos de prevenção e controle de corrosão. Algumas das técnicas utilizadas incluem: seleção de materiais, proteção catódica, revestimentos de proteção e inibidores de corrosão.

Pelos dados anteriormente expostos, compreende-se que a corrosão (no setor da construção) é uma das principais causas de danos e problemas em estruturas de concreto armado. A corrosão do aço afeta significativamente as características funcionais do concreto armado, a aderência e induz fissuras e destacamento do concreto, o que acaba comprometendo a integridade estrutural.

Um dos problemas que contribui para o aumento de casos de corrosão das armaduras é que o concreto muitas vezes é encomendado simplesmente com base em sua resistência aos 28 dias. Os fornecedores de concreto, buscando redução de custos, optam por misturas de menor consumo de aglomerante, resultando em uma enorme quantidade de estruturas feitas com

concretos que embora atendam a resistência especificada, não apresentam durabilidade adequada. Com consumos de até 180 kg/m<sup>3</sup>, e conseqüentemente elevadas relações água/cimento, como se chegou a usar indiscriminadamente, dificilmente se consegue uma vida útil maior do que 30 anos, obtendo-se um concreto com elevada quantidade de poros grandes (VASCONCELOS, 2002; YIGITER *et al*, 2006; MENNUCCI, 2006).

No Brasil desde o ano 2003 foi introduzida a ABNT NBR 6118:2003, onde são detalhadas classes de agressividade ambiental, adjudicando em função das classes critérios de durabilidade baseados, cobertura mínimo do aço, valores mínimos de resistência a compressão, valores máximos de relação água cimento e consumo mínimo de cimento. Sendo até hoje critérios desde a fase de projeto de obrigatório cumprimento, que visam à durabilidade das estruturas de concreto armado e junto garantir cumprir com a Vida Útil para a qual foi projetada. Já que a durabilidade das estruturas é um fator totalmente dependente das propriedades do concreto.

Segundo Andrade (1992), o uso de inibidores diminui em muito a ocorrência de manifestações patológicas decorrentes da corrosão das armaduras e, dependendo da agressividade do ambiente, pode mesmo vir a eliminar a sua iniciação. Se a economia a longo prazo compensar o investimento inicial com a prevenção da corrosão, o uso dos inibidores se justifica.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo principal**

O objetivo principal deste trabalho é comparar qualitativamente o desempenho dos aditivos inibidores de corrosão na água de poro com o desempenho dos aditivos no concreto para o aço carbono CA-50.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Para atender o objetivo geral foram desenvolvidos os seguintes objetivos específicos:

- a) analisar o desempenho de três aditivos inibidores de corrosão em água de poro para aço carbono CA-50 através de técnicas eletroquímicas, comparando com a solução sem aditivo;
- b) analisar as superfícies das barras de aço inseridas na água de poro com e sem os aditivos inibidores de corrosão através de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários;
- c) avaliar a influência dos aditivos inibidores de corrosão na porosidade efetiva do concreto;
- d) avaliar a influência dos aditivos inibidores de corrosão na resistência à compressão do concreto;
- e) analisar o desempenho dos aditivos inibidores de corrosão em concreto para o aço carbono CA-50 através de técnicas eletroquímicas, comparando com concreto sem aditivo;
- f) Comparar o desempenho dos aditivos inibidores de corrosão na água de poro com o desempenho dos aditivos no concreto.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta dissertação é composta de sete capítulos, assim distribuídos: O capítulo 1 apresenta informações gerais sobre o tema, bem como a importância do estudo do uso de inibidores de corrosão em concreto armado.

Foi desenvolvida uma revisão bibliográfica sobre o tema que compôs os capítulos 2, 3 e 4. Esta revisão foi direcionada partindo-se da manifestação patológica enfocada neste trabalho – corrosão de armaduras, passando pelas causas que provocam a mesma, e finalmente no capítulo 4 encontra-se uma abordagem geral sobre inibidores de corrosão, seguida de informações mais específicas sobre os inibidores adotados neste trabalho e um caso prático da utilização do nitrito de sódio, do fosfato de sódio e da etanolamina.

O capítulo 5 descreve a metodologia da pesquisa, que apresentou duas fases: ensaios na água de poro e ensaios no concreto armado, em ambos os casos se realizou a caracterização dos materiais utilizados e ensaios de avaliação do processo de corrosão pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, ficando estes como uma contribuição à necessidade de padronização deste tipo de teste.

Os resultados obtidos dos ensaios são apresentados no capítulo 6, através de gráficos e tabelas, onde se acrescentam análises estatísticas. No capítulo 7, apresentam-se algumas recomendações a respeito do desenvolvimento desta pesquisa e um resumo das conclusões do programa experimental apresentado no capítulo anterior.

## 2 CORROSÃO DAS ARMADURAS

Neste capítulo expõe-se o marco teórico em que se desenvolve a investigação. Através da revisão bibliográfica descreve-se a evolução dos processos eletroquímicos da corrosão das armaduras. Também são descritos os agentes responsáveis, tipos de corrosão, cinética da corrosão e suas características principais.

Os metais tendem a regressar completamente ao seu estado mineral original, uma vez que na sua forma originária são combinados óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuretos e silicatos. O ferro não é isento deste processo, para o qual, aço (liga de ferro), na presença de oxigênio e, dependendo do meio ambiente circundante, é oxidado, formando um composto semelhante aos seus sais minerais.

Esta corrosão ocorre como uma consequência da formação de uma célula eletroquímica que é definida (ânodo e cátodo), resultado da falta de uniformidade do aço na sua estrutura interna. Qualquer célula eletroquímica é composta por quatro elementos principais: um ânodo, onde ocorre a oxidação (perde elétrons), um cátodo, onde ocorre a redução (ganha elétrons), um condutor metálico (vergalhão), no qual a corrente elétrica é representada pelo fluxo de elétrons e um eletrólito (meio aquoso), neste caso, água dos poros do concreto, onde as cargas elétricas são transportadas por um de íons (HELENE, 1993).

A descrição das reações de oxidação da célula eletrolítica, que ocorre na presença de água, pode ser apresentada com as seguintes equações 2.1 e 2.2.

### - Reação anódica



### - Reação catódica

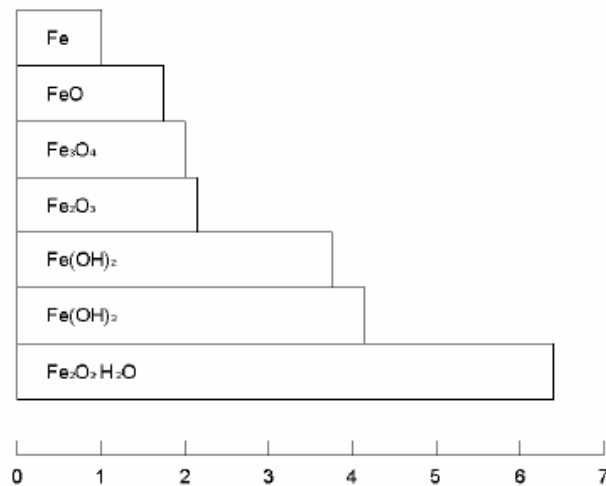


O concreto para garantir durabilidade deve ser homogêneo, compacto, resistente e pouco poroso onde para lograr essas condições tem que garantir a maneira de proporcionar os

agregados e a qualidade dos mesmos, de tal maneira que possa assegurar o menor volumem de vazios. Trata-se de um material por natureza poroso, no qual a fase solida encontra-se em equilíbrio com a fase aquosa contida em seus poros. A compacidade e homogeneidade (constitui características do material) é um dos fatores mais importantes enquanto a resistência do concreto à penetração de agentes agressivos externos. A espessura de cobrimento é outro dos fatores importantes que brinda proteção física ao aço de reforço. Além dos fatores do meio ambiente como são temperatura, umidade e oxigênio (características do ambiente) (CASTAÑEDA, 2004; HELENE, 1993; PEREIRA, 2003).

Quando ocorre a corrosão das armaduras no concreto, o volume dos produtos da corrosão supera o volume do aço original em até 6 vezes (Figura 2.1). Este aumento de volume provoca a fissuração característica do concreto paralela às armaduras, facilitando ainda mais a entrada e ação dos agentes externos, que diminui a capacidade resistente do elemento estrutural, totalmente relacionada com a segurança. Os problemas de corrosão do aço estrutural estão muito associados à despassivação do aço. A Figura 2.1 mostra o volume relativo dos produtos da corrosão (REDE DURAR).

Figura 2. 1 – Volume relativo dos produtos de corrosão



Fonte: KUMAR, 1986

Quanto se trate da corrosão, um dos critérios mais importantes para ter referência do deterioro e conhecer seu comportamento no tempo é a velocidade de corrosão (*I<sub>corr</sub>*), conhecer se a velocidade com a que esse metal se corroerá é desprezível ou não e como vai afetar o seu uso.

O campo da termodinâmica e da cinética química ajudará a valorizar estes aspectos (GÓMEZ, 2011).

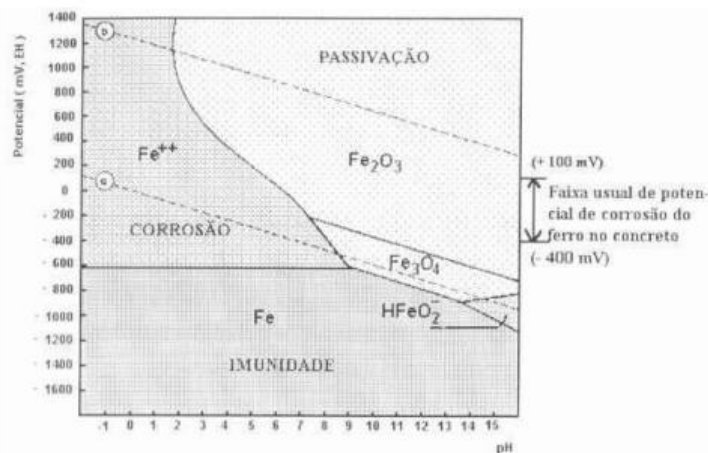
## 2.1 TERMODINÂMICA E ESTABILIDADE DOS METAIS

Pode-se utilizar a termodinâmica para saber se ocorrerão as reações de redução e oxidação. Por exemplo, utilizar a relação entre a variação de energia livre e o potencial de equilíbrio, para obter a mudança de energia livre das reações de oxidação e de redução. Se esta variação de energia é negativa, produzirão a corrosão do metal espontaneamente.

Para determinar as regiões de estabilidade termodinâmica das espécies de um metal em um dado meio, podem-se utilizar os diagramas potencial-pH, conhecidos como diagrama de Pourbaix, que foi o primeiro a sugerir em 1945 (GÓMEZ, 2011).

O diagrama de Pourbaix (Figura 2.2) é uma representação gráfica do potencial (ordenada) em função do pH (abscissa) para um determinado metal em condições termodinâmicas (usualmente água a 25 °C). O diagrama leva em conta os equilíbrios químicos e eletroquímicos e define o domínio de estabilidade para o eletrólito (normalmente água) (SUMMERS, 1983; MENNUCCI, 2006).

Figura 2. 2 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termodinâmico, potencial versus pH para o sistema  $Fe-H_2O$ , a 25°C, delimitando os domínios prováveis de corrosão, passivação e imunidade.

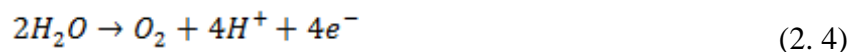


Fonte: CASCUDO, 1997

As linhas de pontos delimitam as zonas onde a água é termodinamicamente estável; abaixo da linha inferior produz-se sua redução, com evolução do hidrogênio segundo a reação:



Do mesmo modo, acima da linha superior produz-se sua oxidação com a evolução do oxigênio, segundo a reação.



Por outro lado, quando o diagrama indica que um determinado processo de corrosão pode se produzir espontaneamente, isto não significa que a corrosão se desenvolva realmente na prática. É aqui que se abre um mundo a estudar na cinética dos processos.

Nestas condições, tanto a reação anódica como catódica são produzidas na superfície do metal em corrosão, portanto, a velocidade de corrosão não se pode medir diretamente. Se estas reações ocorrem sobre peças metálicas diferentes, a velocidade de corrosão pode ser avaliada pelo método de Evans.

## 2.2 ELETRÔDICA BÁSICA. DIAGRAMA DE EVANS

A maioria dos fatores que afetam a velocidade da corrosão se pode compreender a partir de uma sobreposição gráfica das curvas de intensidade-potencial para as reações de dissolução-oxidação do metal e de redução. São os chamados diagramas de Evans. Como exemplo, pode-se tomar a reação de dissolução do metal:



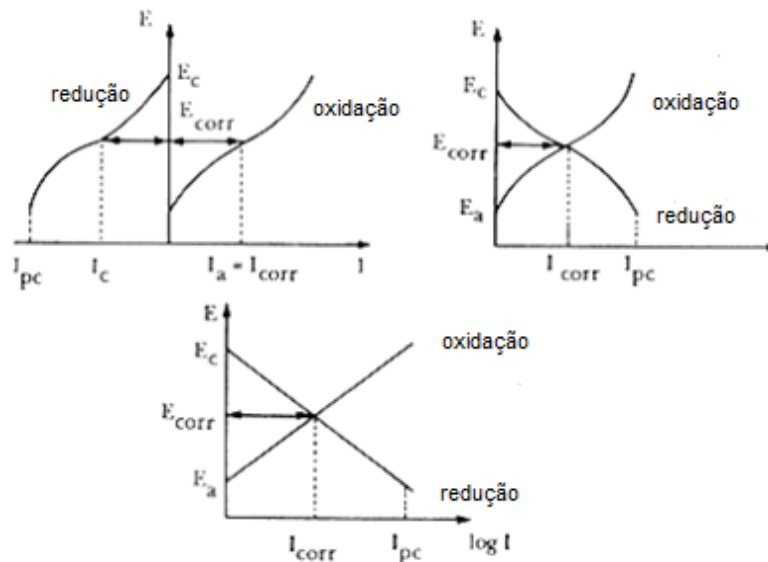
Traça-se então uma curva que represente a variação do potencial do eletrodo, M, com a corrente que atravessa a interface eletrodo-eletrólito.

No mesmo diagrama, constrói-se outra curva (Figura 2.3) que representa a variação do potencial do eletrodo, M, com a corrente associada com a redução das substâncias que reagem os elétrons. O ponto no qual se igualam a corrente de oxidação do metal e a corrente de



redução é a corrente de corrosão e o potencial correspondente à dita corrente é o potencial de corrosão (GÓMEZ, 2011).

Figura 2.3 – Diagrama de Evans de um Sistema de corrosão

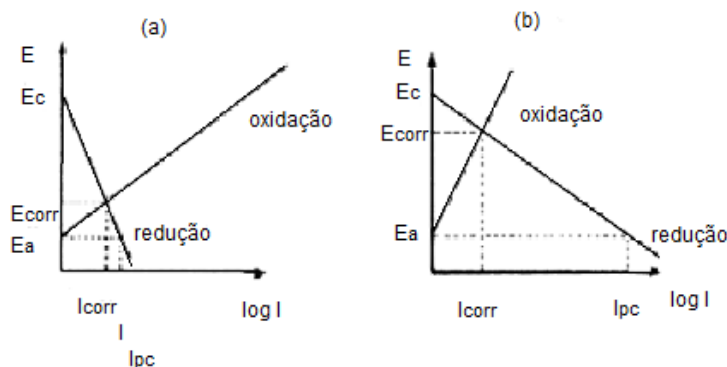


Fonte: GÓMEZ, 2011

Quando a cinética dos dois processos anódico e catódico, é tal que uma pequena variação na corrente catódica provoca uma grande variação na corrente anódica (ou seja, na corrente de corrosão), diz-se que o sistema está sobre controle catódico. Inversamente, quando uma pequena variação na corrente anódica produz um grande desequilíbrio no processo catódico, ou seja, na intensidade de corrosão, diz-se que o sistema está controlado anodicamente. (CASTAÑEDA, 2007).

Na Figura 2.4 representam-se ambos os casos. É possível encontrar situações em que se apresente um controle misto, isto é, aqueles casos nos quais a corrente de corrosão fica controlada pelas reações de oxidação e de redução ou em controle ôhmico. Ou seja, que a queda ôhmica ao eletrólito determina a corrente de corrosão. O controle ôhmico é o controle do sistema que se está corroendo por parte do fluxo dos íons no eletrólito.

Figura 2. 4 – Sistema em controle (a) anódico e (B) catódico



Fonte: GÓMEZ, 2011

### 2.3 PASSIVAÇÃO DO AÇO DE REFORÇO

Quando o concreto em estado fresco é colocado em contato com o aço de reforço, seu caráter alcalino (pH maior que 13) origina sobre o aço um fino filme de óxido chamado camada passivadora ou simplesmente passivação. Esta possui uma espessura que pode variar entre 10Å e 100Å, a qual se manterá estável em ausência de cloretos enquanto forem mantidas as circunstâncias ambientais que propiciaram sua formação. Em presença de oxigênio ou em um meio oxidante esta se reconstruirá de forma automática quando ocorra qualquer deterioração, no entanto, quando não se possa obter oxigênio os metais e as ligas passivas podem-se tornar ativos quimicamente e se corroerem de forma rápida (KAREL, 2005).

### 2.4 CLASSIFICAÇÕES DOS TIPOS DE CORROSÃO

#### 2.4.1 Corrosão generalizada por carbonatação

A entrada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ao interior da massa de concreto reduz consideravelmente a alcalinidade deste, reagindo com o hidróxido de cálcio e convertendo-o em carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ , até que ao chegar a um pH em torno de 9 perde-se a camada de proteção, ficando exposto o aço à corrosão que poderá ser originada na presença de oxigênio e de água.

Além do efeito nocivo para corrosão da armadura, a carbonatação pode dar lugar a aumentos nas resistências à tração e à compressão das zonas afetadas, bem como a tensões e micro fissuração. Por outro lado, dado que durante a reação o  $\text{CO}_2$  atmosférico fixa-se de forma

irreversível, a carbonatação do concreto é também importantíssima do ponto de vista ambiental. As moléculas de  $CO_2$  penetram no concreto através dos poros capilares não saturados de água e posteriormente se dissolvem na fase aquosa contida nesses poros. Os íons  $CO_3^{2-}$  gerados reagem com os íons  $Ca^{2+}$  presentes formando carbonato cálcico ( $CaCO_3$ ). Esta reação pode-se produzir tanto com os íons  $Ca^{2+}$  da portlandita como com os do gel

$C - S - H$  (ZHOU; GLASSER, 2000).

As reações simplificadas são as seguintes:



A carbonatação do  $C-S-H$  produz uma descalcificação do gel e uma polimerização dos silicatos, chegando a formar junto com o carbonato cálcico, um gel de sílica hidratado. O  $CaCO_3$  precipita na maioria dos casos em forma de calcita, ainda que em determinadas condições podem-se gerar também os polimorfos aragonita e vaterita. Além da portlandita e  $C - S - H$ , as fases hidratadas AFm e AFt, aluminatos e sulfoaluminatos, também sofrem transformações como resultado da presença do  $CO_2$ . A carbonatação da fase tipo AFt, denominada etringita, dá lugar à formação de  $CaCO_3$  (ZHOU; GLASSER, 2000).

Os principais fatores a se considerar na carbonatação do concreto são a porosidade, o tipo e a quantidade de cimento, o nível de compactação, o tipo e o tempo de cura, a relação água/cimento e as condições ambientais (VÉNUAT, 1978).

#### 2.4.2 Corrosão por pites

É um tipo de corrosão localizada, inicia-se pela formação local de células eletrolíticas que se incrementam na medida em que existam diferenças no sistema. A ocorrência deste tipo de corrosão pode ter causas como diferenças da composição química do metal ou do concreto, variações na microestrutura do aço ou mudanças no ambiente que o rodeia (CORDERO et al., 2005). Geralmente esta se apresenta no aço de reforço de estruturas que estejam expostas ao ataque por íons cloretos.

Existem diferentes tipos de íons cloretos na massa de concreto, como: os cloretos livres solúveis em água e os cloretos ligados, às diferentes fases ou compostos da massa de cimento, destes últimos o principal agente é o aluminato tricálcico; assim formam cloroaluminatos cálcicos, composto conhecido como “Sal de Friedel”. Os cloretos livres se difundem até alcançar o aço de reforço, onde se acrescentam até chegar numa concentração crítica, a qual tem a possibilidade de destruir a capa passiva do aço e iniciar o processo corrosivo. (AGUIRRE *et al*, 2013)

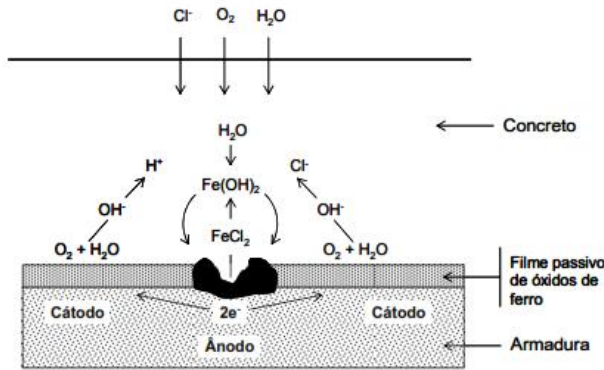
Ante a presença de cloretos  $Cl^-$  a corrosão não precisa da diminuição do pH para provocar a ruptura da capa passiva, tornando-a porosa pela ação dos cloretos até que desaparece com um nível crítico do mesmo. Quando a concentração de cloretos supera o 0,6% da concentração de hidróxidos, normalmente começa a corrosão das armaduras. Esta concentração constitui um 0,4% da massa do conteúdo de cimento em concreto convencional, dependendo de condições ambientais adicionais tais como umidade e temperatura (CORDERO *et al.*, 2005). Estes valores com mais detalhes constam na Figura 2.6.

A reação de corrosão ocorre em zonas anódicas formadas na superfície do aço de reforço, o que depois provocará uma redução da secção da armadura. As seguintes reações são as envolvidas na reação de cloretos (CORDERO *et al.*, 2005).



Com esta reação o íon cloreto, além de destruir a capa ou película passivante, atuará de catalisador da reação de corrosão já que seguirá latente após dita reação, ainda que a metade do processo se tenha formado cloreto de ferro. Isto traz como consequência a formação de óxidos e hidróxidos. A seguir a figura 2.5 mostra o processo de corrosão por cloretos.

Figura 2. 5– Esquema do mecanismo de corrosão por cloretos

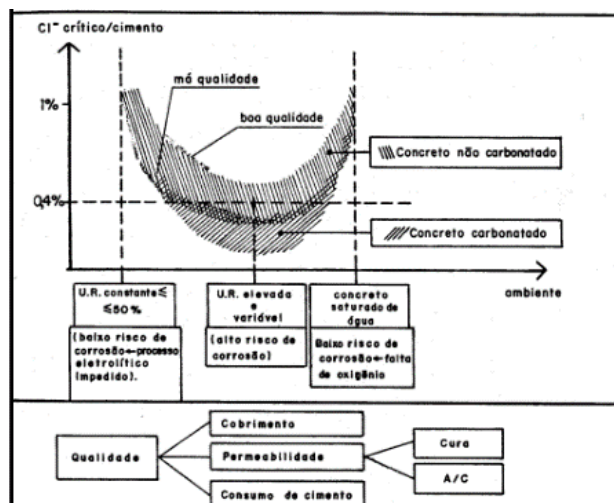


Fonte: TREADAWAY, 1988 apud PEREIRA, 2003.

O autor Vieira, (2003) comentou, segundo Metha e Monteiro (1994), ressaltaram que quando os cloretos estão presentes, em função da sua higroscopicidade, o concreto tende a conservar mais umidade, diminuindo a resistividade o que aumenta o risco de corrosão.

Uma vez que a corrosão se propague e aprofunde na secção transversal (zona anódica), desenvolvem-se crateras profundas no aço de reforço (CASTAÑEDA et al., 2004; WILLIAMSON et al., 2007). As concentrações críticas de cloretos em função do peso do cimento se pode perceber com mais detalhe na Figura 2.6 a seguir.

Figura 2. 6– Conteúdo crítico de íons  $Cl^-$  sobre os parâmetros relacionados à qualidade do concreto e umidade ambiental para o início da corrosão



Fonte: CEB, 1992 apud BARRETO, 2002.

O ingresso de cloretos ao concreto pode ser de diferentes formas, através de áridos contaminados, água de mar ou água contaminada, aditivos e cimentos com alto conteúdo de cloretos, e através da rede de poros e fissuras presentes no concreto. A seguir serão explicados os mecanismos responsáveis pela entrada de agentes agressivos (REEDY, 2007). No caso deste trabalho o agente para simular o meio agressivo dando lugar à corrosão foi o cloreto.

## 2.5 MECANISMOS DE TRANSPORTE

Os mecanismos de transporte no concreto basicamente são 5: sucção capilar, difusão, migração elétrica, permeabilidade e uma combinação de sucção e permeabilidade. A seguir será descrito os principais mecanismos responsáveis da entrada de cloretos.

### 2.5.1 Absorção capilar

Ocorre quando o concreto não saturado entra em contatos com um líquido, no caso deste trabalho, água com íons cloretos dissolvidos. Devido à rede de poros presentes na massa, o líquido penetra com muita rapidez quando os concretos são de má qualidade e os recobrimentos não são adequados e de qualidade. Nas zonas próximas à superfície este fenômeno tem grande importância, pelos ciclos de molhagem-secagem, onde a água com cloretos imediatamente aumentará a concentração destes íons na superfície (molhagem). Uma quantidade importante destes penetra no concreto por absorção capilar, e quando ocorre a secagem ficam nos poros, aumentando a concentração de íons cloreto na massa de concreto Cordero *et al.* (2005; CASTAÑEDA, 2007).

### 2.5.2 Difusão

A difusão consiste em um movimento de átomos, íons ou moléculas, como produto de uma diferença de gradientes de concentrações. Produz-se um aumento gradual da concentração no tempo e com a profundidade pelo qual este fenômeno é de modelagem complicada (LLORCA *et al.*, 2007).

Os íons podem penetrar por absorção capilar devido à rede de poros ou por difusão devido ao gradiente de concentrações da solução do poro.

Como resultado do processo de difusão, a concentração de cloretos decresce desde a superfície para o interior do concreto. Numa estimativa aproximada, pode-se supor que a profundidade de penetração segue uma lei proporcional à raiz quadrada do tempo

(BAMFORTH, 1994, 1998). Para o cálculo do tempo de chegada dos cloretos à armadura de aço, os mecanismos a analisar a entrada dos íons cloreto, serão absorção capilar e difusão. A difusão é rápida em gases e líquidos, e em sólidos é um processo mais lento por estar bem mais limitado no movimento dos átomos (STANISH; THOMAS, 2003).

Com a segunda Lei de Fick é possível modelar a difusão segundo a equação a seguir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} \quad (2.10)$$

Onde:

$C$  : concentração do íon cloreto a uma profundidade  $x$  num tempo  $t$ .

$D_c$  : coeficiente de difusão.

A solução exata a esta equação é a seguinte: Fonte: (STANISH; THOMAS, 2003)

$$\frac{(C_{\max} - C_d)}{(C_{\max} - C_{\min})} = erf \left[ \frac{x}{\sqrt{4 \times D_c \times t}} \right] \quad (2.11)$$

$C_{\max}$  : Concentração do íon cloreto na superfície

$C_d$  : Concentração do íon cloreto a certa profundidade.

$C_{\min}$  : Concentração do íon cloreto do concreto sem atacar.

$erf$  : Função erro de Gauss.

### 2.5.3 Migração elétrica

Ocorre quando existe uma corrente elétrica aplicada ao concreto, produzindo a migração de íons cloretos. Este efeito não é muito comum, ocorre em ocasiões submetidas à influência de correntes parasitas no concreto (ALEJO, 2005).

### 2.5.4 Permeabilidade

Este mecanismo primeiramente tem como condição necessária que ambas as faces do concreto estejam em contato com o fluido, já que neste tipo de mecanismo se produz um transporte de fluídos devido à existência de uma diferença de pressão hidráulica entre duas seções adjacentes que induzirá o movimento do mesmo. (BERMÚDEZ; ALAEJOS, 2007)

## 2.6 CONDIÇÕES DO MEIO AMBIENTE E DO MATERIAL (INFLUÊNCIA DA UMIDADE E A TEMPERATURA)

A penetração dos cloretos totais está influenciada por numerosos intervenientes, que se podem agrupar em dois grandes grupos: um que depende unicamente das propriedades do material e outro que é afetado pelas condições do meio ambiente.

Um dos fatores mais importantes dentro do segundo grupo citado é a temperatura. Por um lado, um aumento da mesma proporciona a mobilidade das moléculas o que facilita o transporte de substâncias e por outro, uma diminuição desta produz condensações, o que traz consigo um incremento na umidade do material. A quantidade absoluta de vapor de água na atmosfera por consequência da variação de temperatura produz um efeito oposto entre a umidade e a temperatura, já que ao aumentar a temperatura se evapora umidade e quando diminui, condensa água líquida nos capilares.

Por isto é que não se pode predizer o processo de corrosão tendo em conta apenas um fator, já que tanto o oxigênio, a umidade, como a temperatura, tem efeitos contrapostos. Prova disto é que uma maior umidade facilita mais o processo de corrosão, mas impede a entrada de oxigênio e uma maior temperatura acelera a corrosão e diminui a condensação.

A temperatura é um dos fatores atmosféricos que influencia de maneira acentuada o fenómeno da corrosão. A presença de água é imprescindível para que esta ocorra em meios neutros e alcalinos já que intervém no processo catódico de redução do oxigênio, além da água ser necessária para a mobilidade de íons através do eletrólito. No concreto seco a resistividade elétrica é tão elevada que impede o processo de corrosão ainda que não exista a capa passivante sobre o aço, só uma quantidade mínima de umidade nos poros do concreto permitirá o começo da corrosão. Portanto quanto maior o conteúdo de umidade nos poros do concreto, menor será o valor de resistividade elétrica e mais elevadas serão, em princípio, as velocidades de corrosão.

A umidade que mais influi nos processos de corrosão é a contida nos poros do concreto, portanto se deve ressaltar que a umidade ambiental e a do concreto só coincidem em regimes estacionários e que em condições variáveis é maior a umidade no concreto, porque este perde água com menor velocidade da que ganha em função das tensões capilares (REDE DURAR, 1997).



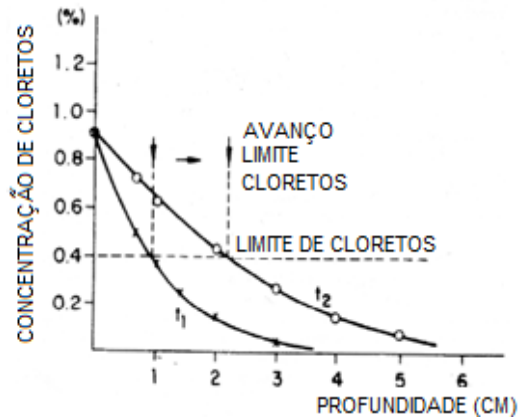
## 2.8 CONCENTRAÇÕES LIMITE DE CLORETOS

Esta concentração mínima é chamada concentração crítica de cloretos para iniciar a corrosão. As dificuldades surgem da existência de fatores que afetam a corrosão, principalmente a concentração de íons hidróxido na solução do poro, potencial do aço, presença de vazios na interface aço/concreto armado (BERTOLINI *et al.*, 2004). Outros fatores que afetam a concentração limite são a composição do cimento, o conteúdo de umidade, a relação água cimento e a temperatura (WILLIAMSON *et al.*, 2007).

Para estabelecer este limite, inicialmente deve-se fixar uma relação de concentração de íons cloreto com respeito a características do material ou o meio. A maioria das especificações técnicas toma a concentração de cloretos em função da massa do cimento, a qual é muito conveniente porque constitui um parâmetro mensurável durante a construção. No entanto é difícil estimar este parâmetro em obras já construídas. Esta relação não é representativa das características do material, pois um parâmetro tão importante como o conteúdo de cimento pode variar sem relação alguma com a massa do concreto. Uma relação interessante é a que se toma a partir da concentração de cloretos em relação aos íons  $\text{OH}^-$ , mas possui o inconveniente da grande dificuldade de sua medida (HELENE, 1993).

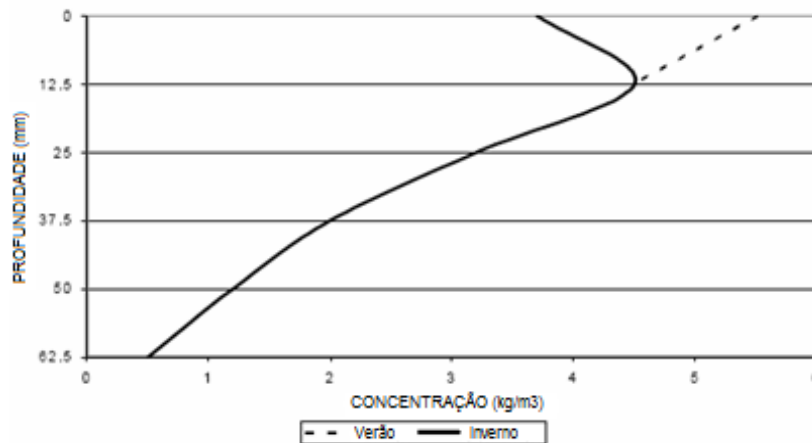
Entanto existem conclusões muito similares quanto à diminuição de íons cloreto com a profundidade. A segunda lei de Fick é utilizada para calcular o coeficiente de difusão de cloretos ( $D_a$ ), um dos fatores mais importantes que intervém em sua determinação é a concentração de cloretos superficiais ( $C_s$ ). Diversos autores (LIU; WEYERS, 1998; ANDRADE *et al.*, 2000; GUIMARÃES; HELENE, 2004) sugerem que se tome a profundidade do valor máximo de concentração de cloretos como 12,5 mm e que, por sua vez, seja este o valor máximo de concentração. A seguir as figuras 2.7 e 2.8 apresentam perfis de cloretos em função da profundidade.

Figura 2. 7 – Perfis de cloretos apresentados na literatura



Fonte: REDE DURAR, 1997

Figura 2. 8 – Perfil de cloreto obtido



Fonte: WILLIAMSON *et al.*, 2007

### 2.8.1 Concentração limite de cloreto apresentados por diferentes normas

Em estudos utilizando amostras de concreto expostas durante um período de 8 anos a um ambiente marinho concluiu-se que, uma concentração crítica de cloretos da ordem de 0,5% da massa do cimento no nível da barra de aço não foi suficiente para ativar e que potenciais da ordem de - 300mV vs eletrodo de sulfato de cobre foram atingidos até concentrações de cloretos da ordem de 1% da massa do cimento. TORRE (2001) apresentou os níveis de concentração crítica, obtidos pelo trabalho científico final do programa “Concrete in the Ocean”, em função do risco que represente para a corrosão do aço de reforço.

A seguir mostram-se as tabelas 2.1, 2.2 e 2.3, limitando o conteúdo máximo de cloretos por massa de cimento.

Tabela 2. 1– Risco de corrosão do aço de reforço com relação às faixas de concentrações críticas

Concentração de cloretos à profundidade do aço (% em relação à massa de cimento)	Riscos para iniciação da corrosão
< 0,4	Insignificante
0,4 – 1,0	Possível
1,0 – 2,0	Provável
> 2,0	Seguro

Fonte: (TORRES, 2001).

Tabela 2. 2– Teor limite de cloretos  $Cl^-$  no concreto

NORMA	Teor limite de Cl - para concreto armado (% em relação à massa de cimento)
EH – 886	0,40
pr EN – 2067	0,40
BS – 8110/858	0,20 – 0,40*
ACI – 318/839	0,15 – 0,30 – 1,00* *
* O limite varia em função do tipo de cimento.	
** O limite varia em função da agressividade ambiental.	

Fonte: (ANDRADE (1992) *apud* MENNUCCI, 2006).

Tabela 2. 3– Teor limite de cloretos no concreto aramado

País	Norma	Limite Máximo de $Cl^-$	Em Relação à(o)
AUSTRÁLIA	AS 3600	$\leq 0,22\%$	Cimento
BRASIL	NBR 6118	$\leq 0,05\%$	Água
ESPANHA	EH 91	$\leq 0,40\%$	Cimento
EUROPA	EUROCODIGO 2	$\leq 0,22\%$	Cimento
INGLATERRA	CP-110	$\leq 0,35\%$	Cimento
JAPÃO	JSCE-SP2	$\leq 0,6 \text{ Kg/m}^3$	Concreto
NORUEGA	NS 3474	$\leq 0,60\%$	Cimento
USA	ACI 318	$\leq 0,15\%$ em ambiente de $Cl^-$	Cimento
USA	ACI 318	$\leq 0,30\%$ em ambiente normal	Cimento
USA	ACI 318	$\leq 1\%$ em ambiente seco	Cimento

Fonte: TROCÓNIS *et al.*, 1997; DE RINCÓN *et al.*, 1997 *apud* DE LIMA *et al.*, 2001.

A norma NBR6118/2014 recomenda que se leve em consideração no projeto a durabilidade da obra e esta depende das condições climáticas onde a obra será feita. A obra exposta a atmosfera marinha é classificada como tipo III, ou seja, nessa atmosfera tem-se grande risco de ocorrer manifestações patológicas devido à corrosão. A seguir a tabela 2.4 apresenta os valores limites de íons cloreto no concreto endurecido segundo NBR 12665:2015.

Tabela 2. 4– Teor máximo de íons cloreto para proteção das armaduras do concreto

Classe de agressividade (5.2.2)	Condições de serviço da estrutura	Teor máximo de íons cloreto (Cl <sup>-</sup> ) no concreto % sobre a massa de cimento
Todas	Concreto protendido	0,05
III e IV	Concreto armado exposto a cloretos nas condições de serviço da estrutura	0,15
II	Concreto armado não exposto a cloretos nas condições de serviço da estrutura	0,30
I	Concreto armado em brandas condições de exposição (seco ou protegido da umidade nas condições de serviço da estrutura)	0,40

Fonte: ABNT (2015)

No ano 2001 o ACI 222R-01 (*American Concrete Institute*), publicou seus valores limite de cloretos para novas construções, discriminando os cloretos solúveis em ácido e os cloretos solúveis em água. Estes valores constam na tabela 2.5.

Tabela 2. 5– Conteúdo máximo de Cl<sup>-</sup> por massa de cimento.

Categoria	Límite de cloretos em novas construções (% por massa de cimento)		
	Metodo de Ensaio		
	Soluvel-Acido	Soluvel-Agua	
	ASTM C 1152	ASTM C 1218	Soxhlet
Concreto Pretesado	0.08	0.06	0.06
Concreto Armado em ambientes umidos	0.10	0.08	0.08
Concreto Armado em ambientes secos	0.20	0.15	0.15

Fonte: (ACI 222R 2001).

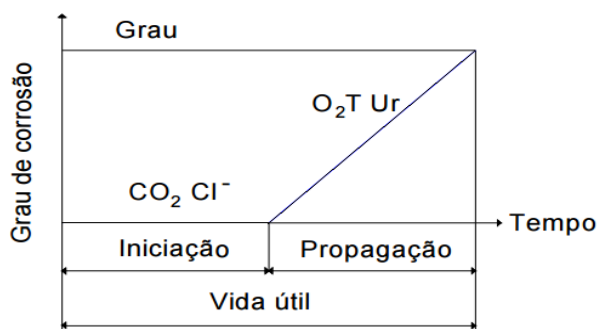
### 3 VIDA ÚTIL DAS ESTRUTURAS

A função primária de uma estrutura é resistir às ações a que estarão submetidas durante seu período de vida útil. Por conseguinte, a resistência da estrutura deve-se entender em sentido amplo e não se restringir somente à resistência mecânica das solicitações derivadas das ações atuantes. Em particular a resistência às ações ambientais e a adequada durabilidade durante o período de vida útil previsto no projeto da mesma (CALAVERA, 2000).

Entende-se então por vida útil: o período de tempo para o qual uma estrutura deverá cumprir todas as funções para as quais foram projetadas, mantendo segurança, funcionalidade e estética só com manutenções previstas, sem requerer intervenções de reabilitação.

O modelo clássico de vida útil das estruturas de concreto armado partindo do estado da armadura é o modelo proposto por Tutti, o qual se mostra a seguir:

Figura 2. 9 – Modelo de vida útil das estruturas



Fonte: TUTTI, 1982

Alguns textos e normas refletem períodos de vida útil em dependência do tipo de estrutura e importância da mesma. Nas tabelas 2.6, 2.7 e 2.8, mostram-se os valores indicativos de vida útil refletida na norma espanhola UNE-EM 1990, Inglaterra e no Brasil, segundo a norma NBR 15575 (ABNT, 2013).

Tabela 2. 6– Vida útil das estruturas.

Categoría de vida útil de cálculo	Vida útil de cálculo indicativa	Ejemplos
1	10	Estructuras temporales (1)
2	10 a 50	Partes de estructuras reemplazables, por ejemplo: vigas de rodadura, aparatos de apoyo
3	15 a 30	Estructuras agrícolas y similares
4	50	Estructuras de edificios y otras estructuras comunes
5	100	Estructuras de edificios monumentales, puentes y otras estructuras de ingeniería civil.

(1) Estructuras o partes de estructuras que puedan desmontarse con la intención de volver a usarse no deberían considerarse como estructuras temporales.

Fonte: (UNE-EM 1990).

Tabela 2. 7– Vida útil das estruturas

Tipo de projeto	Período de vida útil a considerar no projeto
	(anos)
Navios	40
Predios de moradia	100
Predios comerciais	50
Grandes Fabricas	40
Armazens	80
Pontes pavimentos	100
Pontes ferrovias	80
Obras de Portos	200
Igrejas	500
Catedrais	1000

Fonte: EDWARD, 1966

Tabela 2. 8– Vida útil de projeto das estruturas.

Sistema	VUP mínima em anos
Estrutura	$\geq 50$ Conforme ABNT NBR 8681
Pisos internos	$\geq 13$
Vedação vertical externa	$\geq 40$
Vedação vertical interna	$\geq 20$
Cobertura	$\geq 20$
Hidrossanitária	$\geq 20$

Fonte: (ABNT, 2013)

### 3 MÉTODOS DE PROTEÇÃO FRENTE À CORROSÃO: INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidor de corrosão é uma substância química que diminui a velocidade de corrosão quando está presente ao sistema corrosivo em concentração adequada sem mudar significativamente a concentração de qualquer outro agente da corrosão (ISO, 2002). Esta definição exclui outros métodos de proteção da corrosão, tais como revestimentos, bloqueadores de poros e outros materiais, que mudam as concentrações de água, de oxigênio e de cloreto de sódio. No entanto, alguns inibidores também se comportam como bloqueadores de poros, que é uma propriedade secundária (ELSENER *et al.*, 1999).

Os inibidores de corrosão foram utilizados com sucesso em aço de tubulações, tanques, entre outros durante muitas décadas, no entanto, seu uso no concreto é mais recente e mais limitado. O nitrito de sódio pesquisou-se em 1958 na União Soviética como um inibidor da corrosão de aço, em autoclave como uma contramedida pela redução da alcalinidade (ACI - 212, 1989).

A importância do inibidor de corrosão se evidencia no nível de proteção que este possa oferecer ao aço de reforço, já que o lugar de atuação será na superfície do mesmo, modificando a resposta eletroquímica, tornando-se mais resistivo. A interação entre um inibidor e a armadura será diferente em função da natureza e mecanismo de atuação do inibidor.

A aplicação dos inibidores pode ser feita diretamente sobre a armadura, mediante pré-tratamento da mesma por imersão na solução de inibidor, ou adicionados ao concreto na mistura, que leva a um incremento da resistência à corrosão do filme. O inibidor levará a um aumento do período de iniciação da corrosão, prolongando deste modo a vida útil da estrutura (MORENO, 2007).

Os inibidores de corrosão podem ser acrescentados sobre a superfície do concreto endurecido de tal forma que a penetração, através de seus poros atinga a armadura e exercem sua ação inibidora (BJEGOVIĆ *et al.*, 2005). Esta aplicação permite propor o emprego dos inibidores como método de proteção ainda quando a corrosão já foi iniciada, diminuindo a velocidade de corrosão da armadura SUBRAMANIAN ET AL (2000 *apud* MORENO, 2007).

Os inibidores de corrosão podem ser uma boa alternativa a outros métodos de proteção ou métodos de reparo clássicos devido a seu menor custo e fácil aplicação. Os inibidores de corrosão podem ser classificados de diferentes maneiras, de acordo com seus métodos de aplicação e seu mecanismo de proteção.

Os principais métodos de aplicação de inibidores de corrosão em concreto são:

- a) acrescentar no concreto no momento de amassamento da mistura;
- b) aplicar sobre a superfície do concreto endurecido chamado migrador de corrosão;
- c) acrescentar em argamassas para reparos em caso da perda do revestimento pela corrosão do aço;
- d) utilizar como um tratamento superficial nas barras de reforço para depois as utilizar dentro do concreto.

O inibidor de corrosão pode ser classificado de acordo com os diferentes mecanismos de proteção, conforme descrito a seguir.

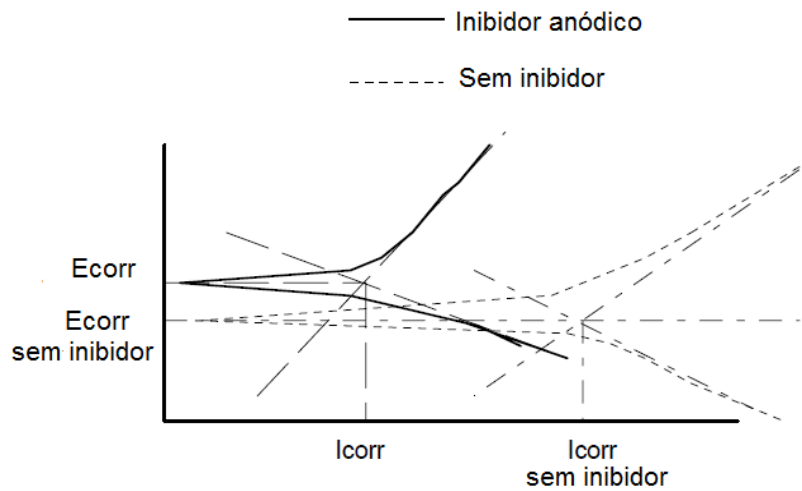
### 3.1 INIBIDOR DA CORROSÃO DE TIPO ANÓDICO

Os inibidores de corrosão anódicos atuam formando um composto insolúvel o qual precipita nas zonas anódicas, evitando que esta reação aconteça, provocará a inibição da corrosão. São inibidores eficazes, já que desenvolvem camadas passivas que detêm o ataque em muitos casos. (ALVARADO, 2006). O efeito protetor é provável se deva, ao resultado da combinação da adsorção do inibidor sobre a superfície metálica e a formação de capas de óxidos sobre a mesma.

Em quantidades insuficientes aumentam o perigo de corrosão já que reagem com o produto de corrosão formando filmes de óxido. Por isso o potencial é deslocado para potencial mais nobre (GOMÉZ, 2011). Para uma melhor interpretação do fenômeno a Figura 1 expõe o comportamento da curva de polarização para um metal com e sem inibidor anódico. Se observa um aumento do potencial de corrosão na representação gráfica, com respeito à mesma curva de polarização sem presença do inibidor.



Figura 3. 1 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor anódico



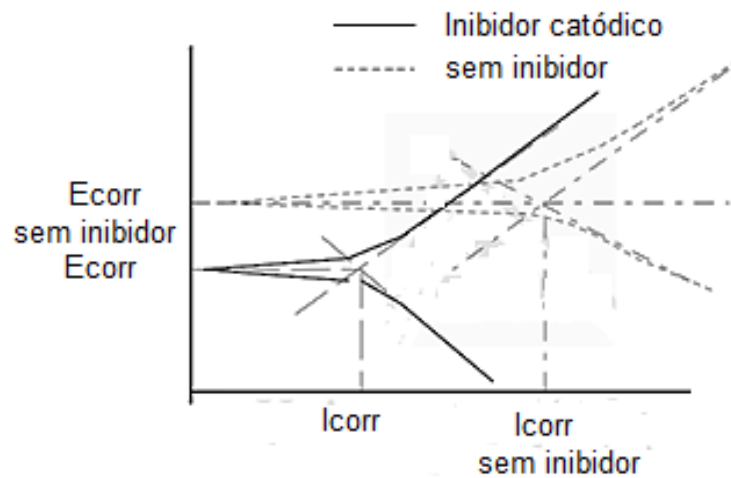
Fonte: SAURA, 2011

### 3.2 INIBIDOR DA CORROSÃO TIPO CATÓDICO

A atuação dos inibidores catódicos parece estar relacionada com a formação de hidróxidos insolúveis, por reação com os  $\text{OH}^-$  que se geram nas zonas catódicas da superfície da armadura, formando compostos insolúveis que precipitam sobre estas zonas catódicas. Deste modo, de uma maneira indireta, se inibe a velocidade de corrosão das armaduras, ao impedir o processo catódico da reação redox de corrosão (SOEDA; ICHIMURA, 2003 *apud* MORENO, 2007)

Observa-se uma diminuição do potencial de corrosão para potenciais menos nobres na representação gráfica da Figura 3.2, com respeito à mesma curva de polarização sem presença do inibidor.

Figura 3. 2 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor catódico

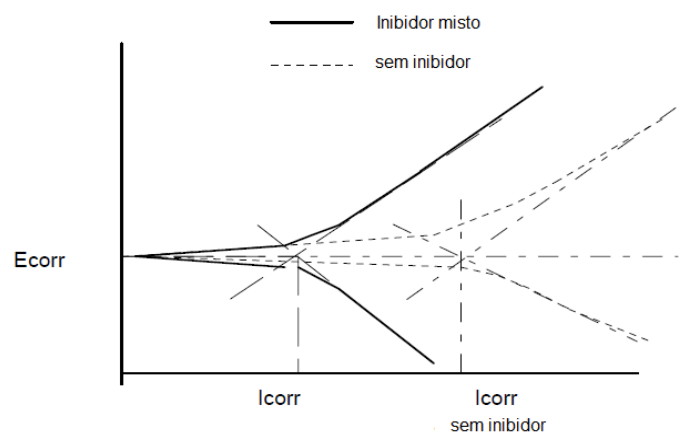


Fonte: SAURA, 2011

### 3.3 INIBIDOR DA CORROSÃO TIPO MISTO

Estes grupos caracterizam-se pela presença de uma carga parcial positiva e outra negativa, de modo que a molécula é atraída tanto pelas zonas da armadura atuando como ânodo como pelas áreas da mesma atuando como cátodo (Figura 3.3). Assim, sobre a superfície da armadura se adsorve uma capa do inibidor que evita o contato direto da armadura com o meio agressivo Orte (2007 *apud* MORENO, 2007).

Figura 3. 3 – Variação da curva de polarização quando atua um inibidor misto.



Fonte: SAURA, 2011

O comportamento dos inibidores de corrosão tanto anódico quanto catódico e misto é atualmente tema de numerosas pesquisas. A seguir expõem-se algumas das investigações para ter um maior conhecimento destes aditivos de forma geral.

### 3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO EMPREGADOS NO CONCRETO ARMADO

O uso de inibidores de corrosão utilizados na água de amassamento ou na superfície do concreto no Brasil, ainda é novidade no mundo da pesquisa nesta área do conhecimento para nos engenheiros civis. A primeira pesquisa no Brasil na solução dos poros do concreto foi realizada por Miranda (1991). O autor estuda a influência do nitrito no processo corrosivo ante o ataque de íons cloreto.

Segundo Muniz (1996) estudo a influência do nitrito de sódio no processo de corrosão do aço dentro do concreto para um traço no caso (1:2:3), uma relação a/c 0.7, com proporções utilizadas do nitrito de sódio (2, 4, 6, 8, 10)% em relação a um concreto com o mesmo traço e relação a/c, sem inibidor. Os resultados no caso da resistência a compressão diminuem um 35% em os corpos de prova com 8% do nitrito de sódio, quando comparado com o concreto de referência sem inibidor. O autor recomenda a partir do uso do nitrito em proporções de 6% deverá ser utilizada em combinação 5% de sílica, para evitar alterações significativas nos resultados da resistência a compressão.

Segundo Almeida (2000) começavam alguns centros nacionais de excelência tecnológica já se encontravam desenvolvendo estudos relativos às alterações das propriedades do concreto na presença de inibidores, o interesse, sua utilização e divulgação, tanto no meio técnico como no de produção, com certeza aumentarão significativamente no curto espaço de tempo. O efeito dos nitritos foi estudado adicionado nitrito de sódio em argamassas e nas soluções que simulam a água de poro do concreto.

O Professor Paulo Helene, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo teve a primeira iniciativa no Brasil, de usar inibidores de corrosão em recuperação. Foi realizado em uma Fábrica de papel e celulose localizada no interior de São Paulo. O outro registro de utilização foi relatado por Carmona Filho em 1999, onde se realizou a recuperação e proteção do Terminal de Fertilizantes do Porto de Santos, localizado no litoral paulista. Ambas as intervenções foram realizadas em estruturas expostas a ambientes de alta agressividade, pelo qual exigiram materiais com uma alta capacidade de proteção. (SILVA, 2006)

Silva (2006) estudou adição de inibidores no concreto em proporções 0.5% e 3.5% em relação à massa do cimento, isolados e em mistura, num traço 1.0:1.5:2.5, superplastificante 2.0% e

relação a/c 0,4. Onde o autor concluiu-se, dentre os inibidores estudados, o nitrito de sódio na proporção de 2%, apresentou a melhor capacidade de proteção do aço através de todas as técnicas estudadas, adequadas para avaliar o comportamento e eficiência dos inibidores.

Castro e Cascudo (2013) estudaram a eficiência preventiva de diferentes tipos de inibidores de corrosão na resistência à corrosão frente ao ataque de cloretos e a carbonatação. Onde realizaram ensaios exploratórios em soluções que simulam a composição do poro, para seleção dos aditivos em seus teores otimizados, com base na eficiência de inibição determinada por medidas eletroquímicas. Foram utilizadas pelos autores teores de aditivo 0.1, 2.5 e 4% e os inibidores utilizados (nitrito de sódio, nitrito de cálcio, amina e tanino). O melhor desempenho ante o ataque pelos cloretos obteve-se para os nitritos.

A aplicação de inibidores de corrosão ao concreto no estado fresco é limitada pela elevada alcalinidade da dissolução aquosa, bem como pelo fato de que não deve alterar as propriedades físico-químicas do concreto em geral.

Deste modo, o número de compostos que são capazes de inibir a corrosão das armaduras no concreto é muito limitado. Na tabela 3.1 apresentam-se os compostos mais estudados como inibidores de corrosão das armaduras no concreto.

Tabela 3. 1– Compostos mais estudados como inibidores de corrosão das armaduras no concreto.

Tipos	Campo de Aplicação	Limitações	Eficácia
NO <sub>2</sub> -	- Carbonatação. - Presença Cl <sup>-</sup>	- Risco de inibir a corrosão se a quantidade é insuficiente - Lixiviação - Nocivo	Alta eficácia inibidora. Tomado como referência
MFP (monofluorofosfato de sódio)	- Carbonatação. - Presença Cl <sup>-</sup>	Precipita nos poros	Elevada se está em dissolução
Aminas e alcanolaminas	- Carbonatação - Presença Cl <sup>-</sup>	A superfície da armadura deve estar livre de óxidos para melhorar a adsorção	Aceitável. Melhora em combinação com outros inibidores.

(Fonte: MORENO, 2007).

### 3.4.1 Nitrito como inibidor de corrosão no concreto

Os primeiros inibidores de corrosão propostos para serem adicionados ao concreto armado, no final dos anos 60, foram o nitrito de sódio, o benzoato de sódio e o cromato de sódio; entre eles, o nitrito de sódio mostrou ser o mais efetivo. A capacidade inibidora do nitrito de sódio frente à ação do  $\text{Cl}^-$  tem sido confirmada por diversos autores (BARBOSA, *et al.*, 2005, LIMA, 2005).

O Nitrito de sódio é um sal que atua como inibidor anódico, sendo sua eficácia referida em muitas pesquisas (LIMA, 2005; MENNUCCI, 2006; SAURA, 2011). A passivação do aço pode ser obtida com baixas concentrações deste inibidor, cerca de 1% a 2% em relação à massa de cimento (CRAIG; WOOD, 1970).

Quando se faz uso de inibidores anódicos, deve-se ter o cuidado de usar uma quantidade adequada para a proteção, pois para cada inibidor existe uma concentração crítica na solução acima da qual há inibição. Se a concentração apresentar valor mais baixo do que a sua concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a ser protegida, tendo-se então corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve se, portanto, ter o cuidado de manter a concentração acima do valor crítico em todas as partes do sistema (GENTIL, 1996; CÁNOVAS, 1988).

Considerando o caso particular do concreto contendo íons cloreto: os cloretos provocam uma corrosão localizada ao romper pontualmente a capa de óxidos passivante. Os nitritos exercem uma ação competitiva contra estes rompimentos locais e consertam a capa passiva mantendo a integridade do aço. Para isso a proporção de nitritos deve ser calculada em cada caso em função da quantidade de cloretos presentes (SAURA, 2011).

Não há unanimidade sobre a relação de  $\text{Cl}^-/\text{NO}_2^-$ . Este desacordo pode estar em função de que não há uma constância de parâmetros como o tipo de cimento, dosagem de cimento, relação água/cimento, entre outros, ainda sendo uma relação mínima, poderia ser de 1:1, e mais conservadora e desejável a de 1:2 (SAURA, 2011).

Apesar das controvérsias observadas na literatura em relação aos sais de nitrito como inibidores de corrosão, estes são usados em quantidades significativas como aditivo na mistura do concreto, no mundo todo, para proteção da armadura contra a corrosão causada por cloretos (SARASWATHY, 2005).

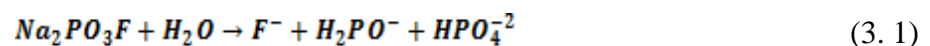
No final dos 70, se introduz o nitrito de cálcio, comercializado como uma mistura inibidora da corrosão, que apresenta uma capacidade inibidora similar à do nitrito de sódio, sem alterar as propriedades do concreto (ROSENBERGAT *et al.*, 1977).

### 3.4.2 MFP(Monofluorofosfato) como inibidor de corrosão no concreto

O regulamento ambiental de países Europeus, como a Alemanha, limita o emprego do nitrito, ao ser considerado como uma substância tóxica. Por isso, na década dos 90, iniciou-se uma intensa busca de novos aditivos inibidores, entre os quais se estudaram o monofluorofosfato de sódio (MFP). Encontrou-se que o nitrito de sódio induzia importantes perdas de resistência do concreto ao mesmo tempo em que intensificava o risco de reação álcali agregado (GAIDIS, 2004).

O mecanismo de inibição do MFP ( $Na_2PO_3F$ ) não está claro, podendo ser anódico, catódico ou misto (DHOUIBI-HACHANI, 1996).

A hidrólise do ( $Na_2PO_3F$ ) em meio aquoso e neutro forma ortofosfato e fluoruro mediante um processo segundo a equação:



A ação inibidora do ( $Na_2PO_3F$ ) pode ser atribuída à formação de fosfatos, e daí a formação anódica da capa passiva de  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma Fe_2O_3$  e  $FePO_4 \cdot H_2O$  (Alonso *et al.* 1996). Outro estudo de investigação confirma este duplo efeito dos fosfatos: em valores baixos de íons cloreto, o fosfato (fosfato de sódio) atua como um inibidor catódico, enquanto a relações mais altas, se converte num inibidor misto, dependendo muito do pH (DHOUIBI *et al.*, 2003).

A capacidade inibidora deste composto tem sido confirmada em ensaios de laboratório com dissoluções sintéticas simulando o conteúdo da fase aquosa dos poros do concreto (ANDRADE, *et al.*, 1992). No entanto, tem sido publicado (ALONSO, *et al.*, 1997), quando o MFP é adicionado ao concreto fresco reage com os íons de cálcio formando compostos insolúveis como fosfato de cálcio ou fluoruro de cálcio, que precipitam nos poros levando a uma perda de sua capacidade inibidora.

De acordo com outro estudo realizado em concreto carbonatado, o MFP foi capaz de repassar o aço só quando o  $Cl^-$  foi 0,6% (concreto misturado com cloretos) para relações a/c de 0.6 e 0.8, e recobrimentos de 5 e 12 mm, e não foi capaz para 1,2% e 2,4% de  $Cl^-$ . Os resultados sugeriram que o MFP não tinha produzido em concretos carbonatados com baixo nível de contaminação por cloretos (0,3 e 0,9%) a repassivação. O íon inibidor  $PO_3F_2^-$  não foi detectado em extratos aquosos das amostras de concreto contaminadas com cloretos e não carbonatadas. Os produtos da hidrólise,  $F^-$ , comprovou-se que penetraram a profundidades maiores de 12 mm (NGALA *et al.*, 2003).

A principal limitação do emprego do MFP sobre a superfície do concreto endurecido é a dificuldade encontrada para seu transporte através dos poros do concreto endurecido, tanto alcalino como carbonatado, estando limitada deste modo sua capacidade protetora (NGALA *et al.*, 2003).

Estudos de campo confirmam a falta de eficácia do MFP quando se aplica sobre a superfície de um concreto contaminado por cloretos. No entanto, em outras aplicações em campo, com aplicação de MFP sobre edifícios e sacadas de concreto, encontrou-se uma boa penetração do inibidor em concreto carbonatado (ELSENER *et al.*, 1999).

### 3.4.3 Aminas e alcanolaminas (AMA) como inibidor de corrosão no concreto

Mais recentemente têm aparecido produtos de base orgânica, baseados em amino-alcoóis, que se empregam tanto como aditivos para o concreto fresco como endurecido (Elsener, *et al.*, 1999). Estes inibidores, em sua maioria, têm sido patenteados como misturas baseadas em amino-álcoois ou aminas e seus sais com ácidos orgânicos ou inorgânicos (PAGE *et al.*, 2000).

Em concreto contaminado por carbonatos e cloretos a AMA tem sido mal absorvida pelo concreto por sucção capilar. No início permaneceu na superfície do concreto e o amino-álcool foi transportado principalmente através da difusão no concreto (TRITTHART *et al.*, 2003).

Por exemplo, com concreto C20 (concreto de menor qualidade) exposto a 5% de  $NaCl$  em ciclos de imersão, o conteúdo de cloretos no nível do aço foi maior que 1,5%-2% e com este conteúdo de  $Cl^-$  o inibidor tipo AMA poderia não ser eficiente frente à corrosão. Com C40 (concreto de maior qualidade), quando o cobrimento era de 25 mm e o conteúdo de  $Cl^-$  maior de 1,20%, a intensidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) com inibidor foi ligeiramente inferior que sem inibidor, 0,6 e 0,8-1,0  $\mu A/cm^2$ , respectivamente. Teve também um efeito retardador

do inibidor sobre o início da corrosão (SÖYLEV *et al.*, 2007). Nas mesmas condições de exposição ( $a/c = 0,56$ ) o inibidor adicionado teve um efeito retardador com 25 mm de recobrimento de concreto. Mas quando o conteúdo em cloretos foi 1-1,5%, não teve diferenças em  $I_{corr}$  tanto para o inibidor como para amostra controle ( $0,7 - 0,8 \mu A/cm^2$ ). Com recobrimento de 50 mm, tal como se esperava, o conteúdo em cloretos foi menor, do mesmo modo que a  $I_{corr}$  tanto para o que continha inibidor como para as amostras controle. Amostra com inibidor tinha  $0,2 \mu A/cm^2$  de  $I_{corr}$  para 0,33% de  $Cl^-$ , enquanto a amostra de controle teve  $0,5 \mu A/cm^2$  para 0,61%  $Cl^-$ . O inibidor introduzido por migração não teve efeitos sobre a intensidade de corrosão ( $I_{corr}$ ) (OTIENO *et al.*, 2010).

Não teve efeito prejudicial sobre a resistência à compressão a utilização da AMA como inibidor (NODA; TSURU, 1990; SATO; KUDO, 1971). Resistências mais altas, na ordem dos 22 a 24%, foram alcançadas aos 7 e 28 dias e cerca de 17 % em 365 dias com inibidor AMA ( $a/c = 0,45$ ;  $C = 377,5 \text{ kg/m}^3$ ) (NODA *et al.*, 1990). A resistência à compressão para a relação  $a/c = 0,4$  reduziu-se ao aumentar a dosagem de MEA (metiletanolamina), DEA (dimetiletanolamina) e TEA (trietanolamina). As reduções eram mais significativas nas idades entre 3 e 7 dias em comparação com 28 e 90 dias. Uma dose máxima de 1% de inibidor causou 2%, 21% e 26% de redução de resistência com adição de MEA, DEA e TEA, respectivamente (MORENO, 2007).

Em amostras de argamassa ( $a/c = 0,6$ ,  $r(\text{cobrimento}) = 15 \text{ mm}$ ) expostos à dissolução de 3,5% em massa de  $NaCl$ , as quais foram amassadas com  $Cl^-$  (de 1,5% a 3%), o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) foi ligeiramente menos negativo com inibidor (1% e 2% em massa). A perda de massa aumentou com o incremento de conteúdo de  $Cl^-$  adicionados e com um incremento no tempo de exposição a  $Cl^-$  para todas as amostras (0%, 1% e 2% de inibidor). O inibidor não pôde prevenir o início da corrosão quando os cloretos foram adicionados e não teve diferenças entre 0%, 1% e 2% em conteúdo de inibidor. Com o aumento do tempo de exposição, a amostra controle teve perda ligeiramente maior de massa que as amostras com maiores conteúdos de inibidor (BATIS *et al.*, 2004).

A eficácia de um produto comercial de base orgânica (amino-álcool) exposto à ação do íon cloreto aumenta com o incremento da dose de inibidor aplicada, e depende da concentração inicial de cloreto e da qualidade do concreto. Observam que o inibidor é mais efetivo em concretos de maior porosidade uma vez que é favorecida sua penetração em fase gasosa. A



capacidade destes produtos para retardar o processo de corrosão também foi confirmada por BAVARIAN *et al.*, (2002 *apud* MORENO, 2007).

Inibidores em comparação aos outros métodos de proteção da corrosão têm algumas vantagens tais como versatilidade e custo. Seu uso no concreto pode ajudar a atrasar a iniciação da corrosão do aço embebido exposto ao ataque de cloretos e ao fenômeno da carbonatação. No entanto, após a iniciação da corrosão, sua eficácia é menos significativa, apesar de alguns resultados contraditórios (BERTOLINI *et. al.*, 2004). Portanto, existe a necessidade de maiores investigações sobre os parâmetros que influem na eficácia dos inibidores da corrosão de migração de nova geração. Outro problema importante para a migração de inibidores de corrosão pode ser a dificuldade de penetração. Os efeitos secundários dos inibidores em estado fresco e endurecidos foram, em geral, pouco importantes. Alguns negativos, bem como os efeitos secundários positivos também foram encontrados na literatura (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008). Os dados sobre o desempenho em longo prazo dos inibidores nas estruturas reais são muito limitados.

## 4 TÉCNICAS APLICÁVEIS A ESTUDOS DE CORROSÃO DE ARMADURAS. CONSIDERAÇÕES EM ESTUDOS COM INIBIDORES

Uma das formas mais rápidas de avaliar os inibidores de corrosão quanto à proteção que fornecem ao aço de reforço é através de sua resposta eletroquímica. A seguir serão explicadas as técnicas utilizadas neste trabalho.

A primeira técnica utilizada foi o potencial em função do tempo seguido de espectroscopia de impedância eletroquímica e no final de curvas de polarização, já que a segunda técnica mencionada é destrutiva, assim a amostra a ensaiar não poderia ser reutilizada.

### 4.1 POTENCIAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO

O potencial de corrosão *E<sub>corr</sub>* corresponde ao potencial desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica, sendo este um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Para fazer a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência é necessário utilizar um voltímetro de alta impedância (WOLYNEC, 2003). Uma informação importante obtida na medida do potencial de corrosão e na caracterização do tipo de inibidor é quanto à reação predominantemente afetada por sua presença, ou seja, se este é um inibidor anódico, catódico ou misto, uma vez que os inibidores anódicos causam o aumento de *E<sub>corr</sub>*, enquanto os predominantemente catódicos resultam na diminuição de *E<sub>corr</sub>*.

### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) consiste em perturbar um sistema em estado estacionário com uma pequena sinusoidal, sendo a resposta outro sinal sinusoidal com a mesma frequência, mas com um deslocamento e diferente amplitude. A partir da relação entre os sinais calcula-se a impedância do sistema (SANCHÉZ, 2007).

Os materiais ante a aplicação de uma tensão elétrica têm um comportamento como cargas de impedâncias de tipo complexas, com componentes (capacitivas, resistivas e indutivas). A carga de impedância vai ter uma variação do comportamento em função das características do material e da frequência na qual oscila a tensão, que vai definir uma curva característica do comportamento do material.

A técnica mais utilizada, que permite estudar o comportamento da interfase meta-solução, oferecendo uma visão mais ampla dos fenômenos de corrosão que acontecem num sistema é EIS. Baseada no uso de um sinal de corrente alterna (ca) que é aplicado a um eletrodo (eletrodo de trabalho ou metal sujeito a corrosão), obtendo uma resposta eletroquímica que permite o estudo da cinética dos processos do eletrodo e fenômenos da transferência de massa (difusão) . O uso de sinais de baixa amplitude constitui uma importante vantagem da técnica, já que não apresenta perturbação significativa do material no qual se farão as medições. Para levar adiante uma medição se pode utilizar medida de voltagem de +10mV e um intervalo de frequência de 0,01Hz a 10KHz.(GARCIA, 2014)

A (EIS) é uma técnica que tem como vantagens a grande capacidade para eliminar erros de medição a causa da resistência do eletrólito, informação para aproximar mecanismos de reação, além de ser uma técnica não destrutiva e factível de usar para a realização de seguimentos ao longo do tempo. Entanto as suas desvantagens baseassem no alto custo do equipamento e o tempo relativamente longo da experimentação. (PERÉZ, 2002).

As expressões mais usuais de frequência de um sistema lineal são a través do diagrama de Nyquist e diagrama de Bode.

No diagrama de Nyquist (raiz real VS raiz imaginaria), se descrevem semicírculos que correspondem a um arreglo de resistência e capacitor em paralelo ( chamado RC ou constante de tempo). No ponto máximo do semicírculo obtido se encontra a maior reatância capacitiva da constante de tempo. As extrapolações dos extremos do semicírculo no eixo real correspondem aos valores de resistência. No diagrama de Bode- ângulo de fase descreve curvas que variam com a frequência, onde os valores mínimos representam a reatância capacitiva e os maiores às resistências das constantes de tempo do sistema. Para o diagrama de Bode-módulo de impedância, se observa uma reta de pendente negativa nos intervalos onde a frequência de predominância da reatância capacitiva e linhas com tendência à horizontal para as frequências em que a resposta é resistiva. (PEREZ, 2002).

Geralmente, ao eletrodo de trabalho é aplicada uma pequena voltagem em corrente alternada, de amplitude 10 – 20 mV:

$$E = E_0 \cdot \sin wt \quad (4. 1)$$

E registra-se a resposta, que será um sinal de corrente, de diferente amplitude e defasada um ângulo  $\theta$  respeito do sinal primeiramente:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \theta) \quad (4.2)$$

A relação entre ambas define a impedância complexa,  $Z$ , definida por suas coordenadas polares, módulo  $|Z|$  e ângulo de fase  $\theta$ , que se pode expressar em anotação complexa:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad (4.3)$$

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j \cdot Z''(\omega) \quad (4.4)$$

onde,

$j$  é unidade imaginária  $\sqrt{-1}$

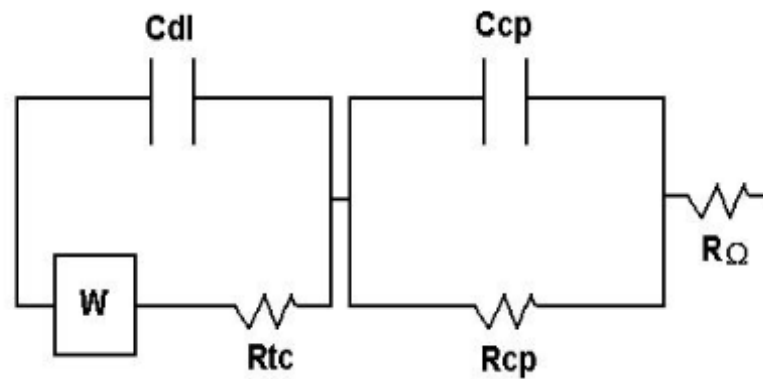
$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$$

Sendo  $f$  a frequência imposta (normalmente entre kHz – mHz). Para uma adequada aplicação da impedância é necessário garantir que o sistema satisfaça as condições da Teoria de Sistemas Lineares (MACDONALD *et al.*, 1982), quais sejam:

- a) resposta linear, deve-se cumprir o princípio de sobreposição;
- b) sistema estável, que recupera o estado inicial quando se retira a perturbação;
- c) sistema causal, não deve apresentar resposta antes de aplicar a perturbação;
- d) o valor da impedância deve ser finito.

A continuação a figura 4.1 ilustra o esquema do circuito elétrico equivalente associado a os componentes do concreto armado.

Figura 4. 1– Circuito elétrico equivalente associado a os componentes do concreto armado.



Fonte: PEREZ, 2000

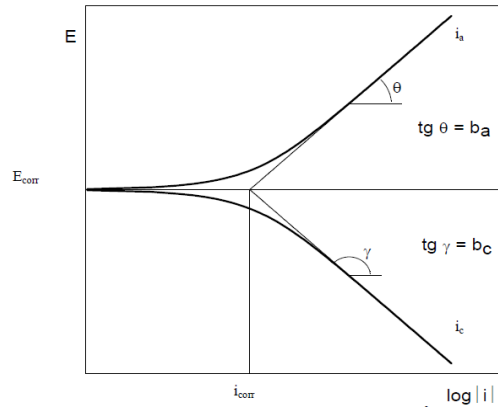
### 4.3 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

O fenômeno de polarização pode ser definido como a diminuição da diferença de potencial entre os eletrodos, que tem lugar ao fechar o circuito elétrico do qual fazem parte. Pode ser consequência da variação de condições na interface metal-líquido e provoca uma variação das velocidades das reações anódicas e catódicas. Dependendo das causas que geram o aparecimento da polarização, existem três tipos de mecanismos: a) polarização de concentração ou difusão; b) polarização de resistência e c) polarização de ativação.

As curvas de polarização permitem determinar a suscetibilidade do metal à corrosão uniforme ou ao ataque localizado. Se no eixo das abscissas se representa o valor absoluto da corrente e no das ordenadas o valor do potencial  $E$ , obtém-se o diagrama de Evans.

Informações importantes do mecanismo do eletrodo no eletrólito são obtidas das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos ( $ba$ ) e catódicos ( $bc$ ) de Tafel, densidades de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica. Sendo a equação de Tafel de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser apresentadas num diagrama  $E$  versus  $\log i$ , para facilitar a obtenção do valor de  $I_{corr}$ , obtido da extrapolação da reta de Tafel até o ( $E_{corr}$ ), conforme indicado na Figura 4.2 (MENNUCCI, 2006)

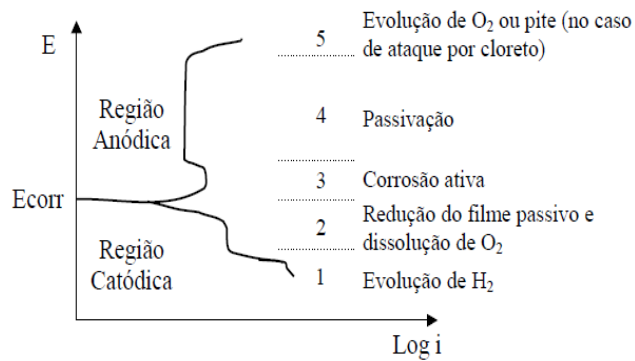
Figura 4. 2– Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão ( $i_{corr}$ )



Fonte: SOUZA, 2005 *apud* MENNUCCI, 2006

Na Figura 4.3 pode-se observar a curva de polarização para a armadura passiva no concreto.

Figura 4. 3– O formato da curva de polarização para um sistema ativo-passivo



Fonte: VILLELA; ASSIS, 1987

A continuação Tabela 4.1 as vantagens e desvantagens de técnicas eletroquímicas.

Tabela 4. 1- Vantagens e desvantagens das técnicas eletroquímicas

Técnica	Vantagens	Desvantagens
E <sub>corr</sub> versus tempo	-Delimita áreas comprometidas. -Sensível para detectar a evolução da corrosão.	-Não fornece taxa de corrosão. -Fatores limitantes: camada superficial resistiva,

	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Não destrutivo com aplicação in situ.</li> <li>-Rapidez e facilidade nas medidas.</li> <li>-Simplicidade de equipamento e baixo custo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>umidade, cobrimento, qual idade do concreto, cor rentes de fuga, etc.</li> <li>-Não identifica a morfologia do ataque.</li> <li>-Não pode haver descontinuidade elétrica das armaduras.</li> </ul>
Curvas de Polarização	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fornecer taxa de corrosão.</li> <li>- Informa sobre a morfologia do ataque.</li> <li>-Estabelece as regiões de ativação, passivação e retranspassivação.</li> <li>-Prevê comportamento de corrosão em sistemas passiváveis.</li> <li>- Indica a capacidade de proteção da amostra.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Queda ôhmica elevada do concreto.</li> <li>-Perturbativa(requer corpos-de-prova novos a cada ensaio) .</li> </ul>
EIE	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fornecer taxa de corrosão.</li> <li>-Precisa, reprodutível e adequada para ambiente de alta resistividade (concreto) .</li> <li>- Informa sobre o mecanismo do controle eletroquímico.</li> <li>-Sensível para detectar e caracterizar o estado do aço.</li> <li>-A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Necessidade de meios independentes para determinar as constantes de Tafel.</li> <li>-Extrapolações gráficas para a obtenção da taxa de corrosão podem acarretar erros.</li> <li>-Equipamento de custo médio.</li> </ul>

Fonte: CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2003 *apud* MENNUCCI, 2006.

## 4.4 TÉCNICAS COMPLEMENTARES

### 4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares. As vantagens desta técnica são: a facilidade na

preparação de amostras e a quantidade de análises coletadas em uma única amostra, que permite a realização de dados estatísticos se fossem desejados. (GOURGUES, 2002).

O MEV analisa superficialmente a amostra, baseado em um feixe incidente de elétrons de alta energia. Os elétrons podem sofrer aceleração entre 2kV e 40kV e são direcionados para uma coluna formada por um conjunto de três lentes magnéticas (Phillips, 1971). O feixe de elétrons, ao incidir na amostra, causa fenômenos como: absorção de elétrons, emissão de elétrons secundários, retro espalhados, Augir, raios X característicos, e de luz. Para cada tipo de emissão ou sinal pode-se usar um ou mais tipos de detector. Por exemplo, para detecção e análise dos raios X característicos pode ser utilizada tanto por dispersão de energia como a análise por comprimento de onda. (PADILHA ; AMBROSIO,1985 *apud* MENNUCCI, 2006).

#### 4.4.2 Espectroscopia de energia dispersiva

A análise EDS é um procedimento regular para identificar e quantificar a composição elementar de áreas de amostra com tamanho tão pequeno como de alguns micrômetros cúbicos. O material da amostra é bombardeado com elétrons de um SEM e os raios X produzidos são medidos com um espectroscópio de raios X. Cada elemento tem um comprimento de onda característico e pode ser identificado por esta.

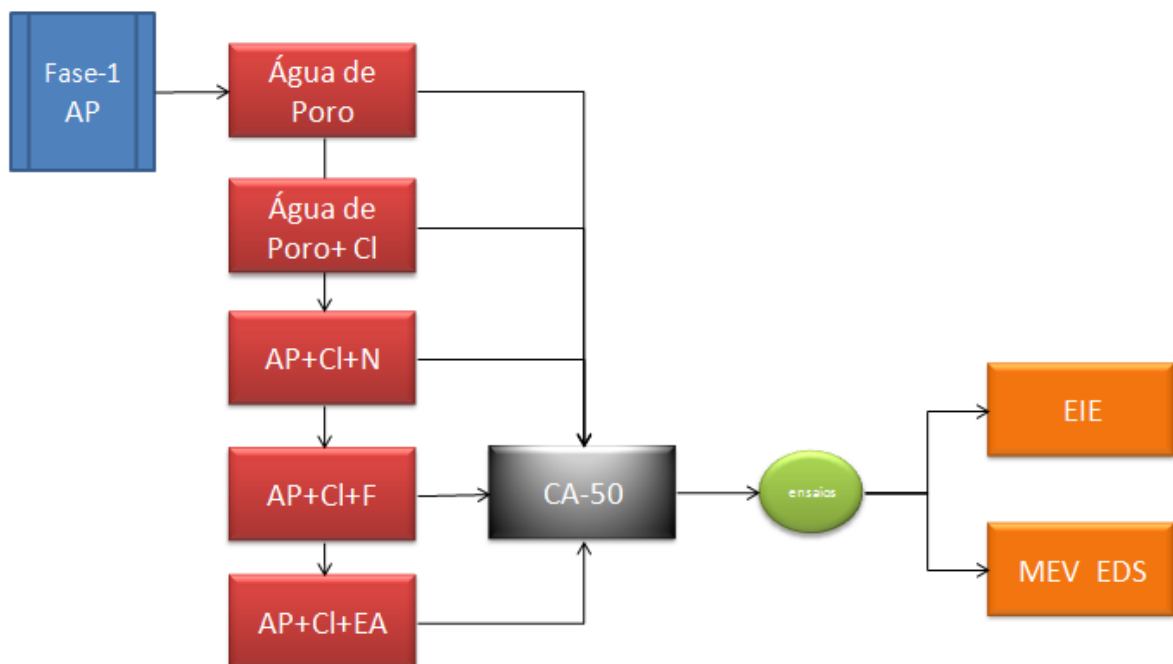
A Espectroscopia de energia dispersiva (EDS, também chamado às vezes EDX ou dispersiva de Raios X Análise de Energia) é a ferramenta de análises químicas de uso mais freqüente na análise de falhas. Tem algumas vantagens importantíssimas. Utiliza-se como um arquivo anexo à MEV (Microscopia eletrônica de Varredura), que está disponível nos laboratórios de análises de falhas. A análise realiza-se em minutos. A resolução espacial é boa. Também tem algumas limitações como ferramenta de análise. A sensibilidade limita-se a concentrações da ordem de 0,1% no volume analisado. Uma segunda limitação é que o volume analisado é relativamente grande em comparação com a espessura de filmes delgados de semicondutores e partículas submicrônicas profundas.



## 5 PROGRAMA EXPERIMENTAL

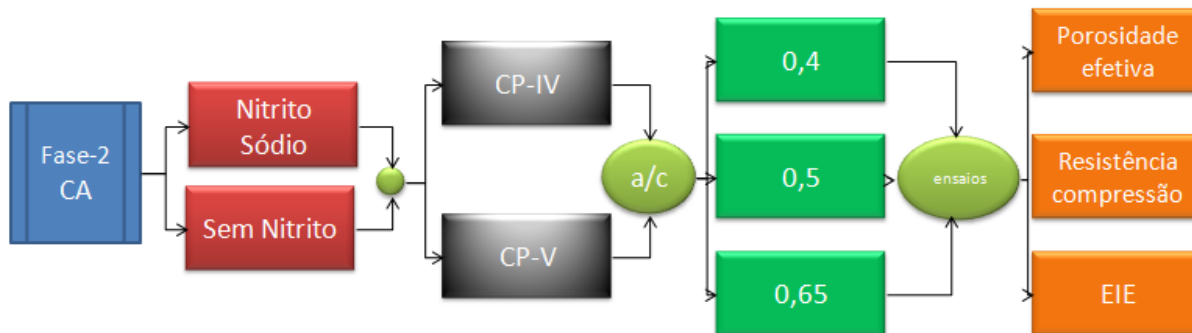
O trabalho foi dividido em duas fases, a primeira o estudo dos inibidores em um meio que simula a água de poro (AP) no concreto, onde foram analisados três inibidores previamente selecionados: Nitrito de Sódio (N), Fosfato de Sódio (F) e Etanolamina (E), mergulhando o aço CA-50 no meio aquoso (AP) para obter uma resposta através da técnica eletroquímica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) do desempenho destes inibidores frente à corrosão. A seguir a figura 5,1, mostrando de maneira esquemática programa experimental da primeira fase dos ensaios.

Figura 5. 1– Fluxo da Primeira fase do programa experimental



A segunda fase foi baseada na resposta do desempenho destes inibidores na primeira fase, a partir do qual foi escolhido o Nitrito de Sódio. Este inibidor foi adicionado no momento da mistura do concreto, utilizando como armadura o mesmo aço CA-50S. Analisou-se o desempenho do inibidor (N) pelas técnicas Eletroquímicas de EIE baseando-se em ensaios acelerados de cloretos segundo a normativa UNE 83992-1 EX. Além desta técnica, os concretos foram caracterizados quanto à absorção capilar e à resistência à compressão. Na figura 5.2 representa o esquema da segunda fase experimental.

Figura 5. 2- Fluxo da Primeira fase do programa experimental.



A seguir consta a caracterização dos materiais utilizados e são descritos os métodos de ensaio adotados na presente investigação.

## 5.1 MATERIAS FASE I

Na preparação dos eletrodos de trabalho empregaram-se armaduras de aço com ranhuras tipo CA-50 s, com um diâmetro nominal de 6,3 mm. A composição química do aço consta na tabela 5.1 e foi realizado pelo laboratório de Metalurgia da UFRGS pelo método de espectrometria de emissão óptica, Equipamento da marca Spectro modelo spetrolab.

Tabela 5. 1- Composição química do aço utilizado.

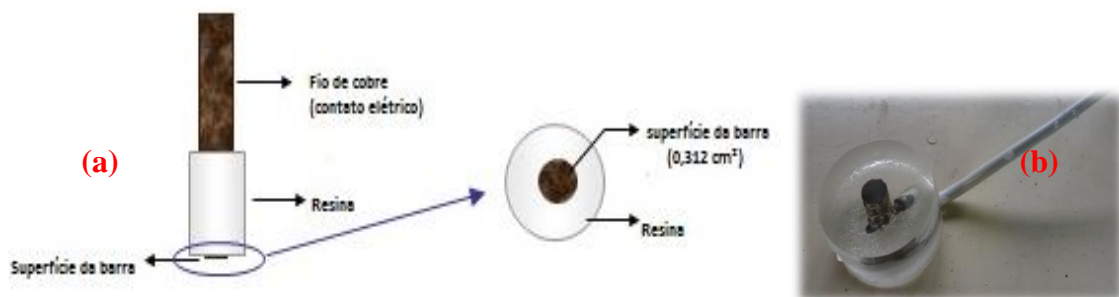
Elemento	Amostra A
<b>C</b>	0,237
<b>Si</b>	0,195
<b>Mn</b>	0,773
<b>P</b>	0,00440
<b>S</b>	0,0474
<b>Cr</b>	0,0809
<b>Mo</b>	0,00830
<b>Ni</b>	0,0499
<b>Al</b>	0,0221
<b>Co</b>	<0,0100
<b>Cu</b>	0,0820
<b>Nb</b>	0,00550
<b>Ti</b>	0,0320
<b>V</b>	<0,00100
<b>W</b>	<0,0100
<b>Pb</b>	<0,00200

<b>Sn</b>	0,00270
<b>Mg</b>	<0,00200
<b>B</b>	>0,132
<b>Fe</b>	<98,2

### 5.1.1 Eléctrodo de trabalho I

O método adotado foi utilizado por MENNUCCI (2006), para a preparação dos eletrodos de trabalho utilizaram-se pequenas amostras de 20 mm do aço CA-50, de 6.3 mm, que foram mergulhadas numa resina epóxi para deixar mais trabalhável no momento do ensaio, pois só foi preciso expor a secção transversal, as barras foram submetidas a um tratamento prévio de polimento da superfície com papel abrasivo de grau 1000. Seguido de uma limpeza com Etanol e acetona para secar a superfície exposta e eliminar possíveis impurezas que estivessem aderidas.

Figura 5. 3– Figura (a) Esquema das amostras de aço CA-50 na resina epóxi para cura a frio com o contato elétrico, (b) Fotografia do eletrodo de trabalho.



Fonte: MENNUCCI, 2015.

### 5.1.2 Eletrólitos: Meios que simulam a fase aquosa dos poros do concreto

A solução de referência utilizada, que simula a água nos poros do concreto contaminado com cloretos (REF), foi 28 g/l OH de 4 g/l NaOH de 35 g/l NaCl . Na fase aquosa do concreto estão presentes íons, alcalinos fundamentalmente. Para reproduzir o conteúdo alcalino dos poros, adicionou-se a água deionizada: 28 g/l OH + 4 g/l NaOH. (MENNUCCI *et.al*, 2009)

### 5.1.2.1 Meios que simulam a fase aquosa dos poros em presença de agentes agressivos

Presença de cloretos: a proteção dos inibidores frente à corrosão provocada pelo íon cloreto foi estudada a partir da adição de cloreto  $35\text{g/l NaCl}$  solução sintética simulando a fase aquosa alcalina de um concreto.

### 5.1.2.2 Inibidores de corrosão

A esta solução de referência foram adicionados os aditivos inibidores de corrosão: na solução I nitrato de sódio (20g/l), na solução II fosfato de sódio (20g/l) e na solução III etanolamina (20g/l). Estas três soluções foram utilizadas para comparar seu efeito na resistência à corrosão do aço carbono pesquisado. Todos os reativos químicos utilizados para as soluções são de grau analítico. Foram selecionados 3 inibidores com a finalidade de obter comportamentos diferentes, e logo segundo os resultados, passar à segunda fase escolhendo o inibidor mais eficiente.

### 5.1.2.3 Meios de ensaio

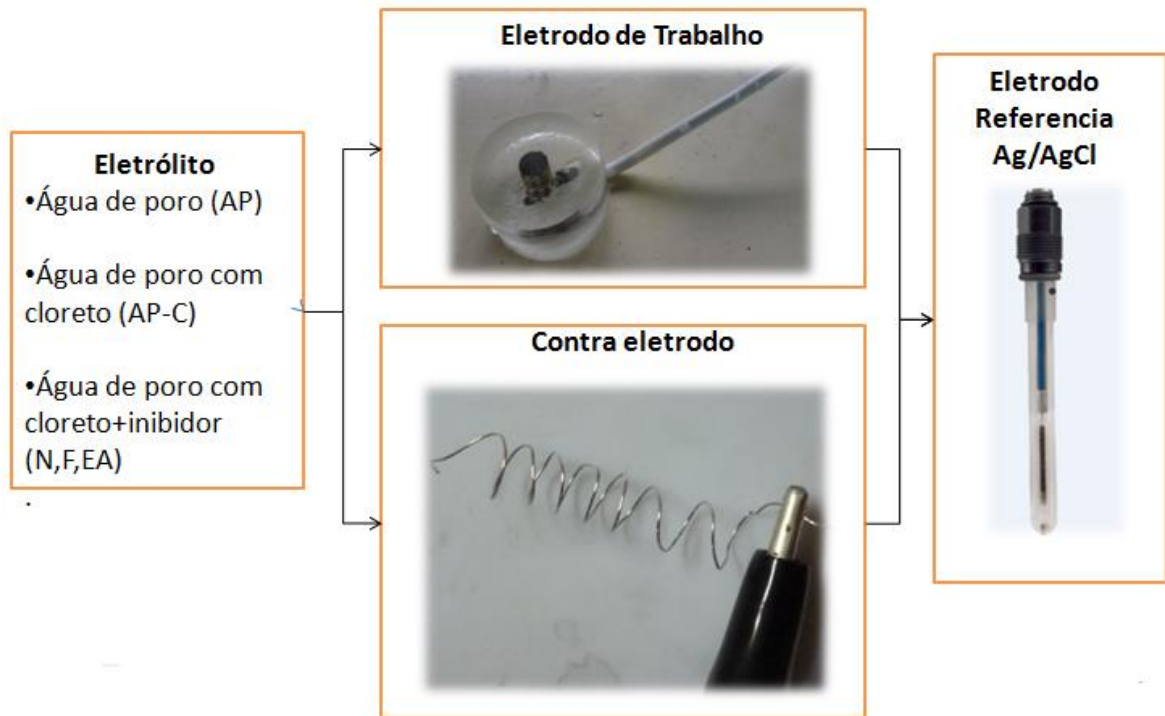
Água de poro (AP) =  $28\text{ g/l KOH} + 4\text{ g/l NaOH}$  (6 amostras)

Água de poro com cloreto (AP-C) =  $28\text{ g/l KOH} + 4\text{ g/l NaOH} + 35\text{ g/l NaCl}$  (6 amostras)

Água de poro com cloreto com inibidor =  $28\text{ g/l KOH} + 4\text{ g/l NaOH} + 35\text{ g/l NaCl} + 20\text{ g/l inibidor}$  (6 amostras)

Para ter uma referência visual dos materiais descritos a utilizar na primeira fase, a Figura 5.4 a seguir agrupa todos eles.

Figura 5. 4- Esquema dos materiais a utilizar na primeira Fase.



## 5.2 MÉTODOS FASE I

As barras foram cortadas e realizou-se o contato elétrico com arame de cobre. Cada peça foi colocada em um molde e o mesmo foi cheio com resina epóxi para cura a frio, deixando uma área exposta de 0,312 cm<sup>2</sup> para entrar em contato com o eletrólito, conforme Figura 5.1. A superfície foi preparada com lixas de carbono de silício na seqüência #220, #320, #400, #600 e #1000. Logo a superfície foi limpa com acetona e água deionizada. Por fim, foi seca e colocada dentro do eletrólito.

### 5.2.1 Técnicas Eletroquímicas e de microscopia empregadas para o estudo dos inibidores

Foram empregadas 2 técnicas para estudo da corrosão, Ensaio eletroquímico (espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE), polarização catódica e polarização anódica), realizados nas soluções I, II, III, referência (água de poros com cloreto) e na solução de água de poro sem ser contaminada. Foi utilizada uma célula de três eletrodos para as medidas eletroquímicas, com um eletrodo de referência Ag/AgCl e um arame de platina com grande superfície como contra eletrodo. Todos os potenciais neste estudo são em relação ao Ag/AgCl. Todos os ensaios foram repetidos mais de três vezes para garantir reprodutividade.

Os eletrodos de trabalho foram ensaiados utilizando o equipamento AUTOLAB PGSTAT 302 com o software NOVA 10.1. A Figura 5.2 mostra a amostra sendo ensaiada.

Os diagramas de EIE foram obtidos potenciostaticamente no potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) na faixa de frequências de  $10^5$  Hz a 10 mHz, com uma tensão de amplitude 10 mV e 7 medidas por década de frequência. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados na faixa de  $E_{corr}$  a +1 V em relação ao potencial de corrosão (anódica e na faixa de 0,5 V em relação ao potencial de corrosão ao  $E_{corr}$  (catódica). O  $E_{corr}$  termina para a polarização anódica +750mV e na polarização catódica -600mV, a uma taxa de varredura de 3 mV/s.

Para caracterizar as superfícies das amostras e identificar a composição dos depósitos em cada uma delas, foram realizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e para caracterizar a superfície em nível microscópico foi utilizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As barras foram previamente mergulhadas durante 72 horas em cada um dos inibidores (N, F, E) com presença de cloretos e na (AP) com e sem presença de cloretos. O equipamento utilizado foi marca JEOL, modelo 5800.

Figura 5. 5– Ensaio de EIE em andamento.



Fonte: OSSORIO,2014

Após 72 horas de imersão nas substâncias referidas no parágrafo anterior, as barras foram colocadas em suporte metálico (stub), sendo fixadas no suporte com fitas dupla-face de Carbono. É comum o uso de colas condutoras de prata ou carbono para fixação do material para melhorar a condutividade.

Finalmente concluída esta etapa, após a análise estatística, foi escolhido só um inibidor, no caso Nitrito de Sódio (N), para passar para a segunda fase, com a colocação do mesmo dentro do concreto armado.

### 5.3 MATERIAIS UTILIZADOS NA FASE II

A partir dos estudos na primeira fase na dissolução da água de poro é obtida informação sobre o comportamento eletroquímico da armadura em meios que simulam a fase aquosa do concreto. Não entanto estes ensaios não contemplam a natureza porosa do concreto que faz com que o eletrólito em contato com armadura não seja sempre contínuo. Este fato é de grande importância na hora de considerar a armadura com o meio alcalino, assim como com o inibidor. Por isso na presente pesquisa foram realizadas duas fases, com a finalidade de obter uma análise comparativa de ambos os mecanismos: na solução sintética que simula a água de poro e no concreto armado. (SANCHEZ, 2007).

#### 5.3.1 Cimento

Para a realização desta pesquisa, fez-se o uso do cimento Portland de alta resistência inicial (CP V ARI RS) a escolha deste cimento foi pelo fato que ele é um cimento que não contém adições de pozolâna segundo (NBR 5733), pelo qual o ruído no ensaio será menor comparado com o cimento CP-IV, é um cimento que pode conter entre um 15% até 50% em massa de adição de pozolâna, onde o alto teor de pozolâna confere uma alta impermeabilidade e durabilidade segundo NBR 5736, Portland pozolânico (CP IV 32).

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as propriedades químicas dos cimentos utilizados, conforme o resultado de raios-X realizado pelo Laboratório do LACER da UFRGS.

Tabela 5. 2- Composição química do cimento Portland CP-IV 32 pelo ensaio de fluorescência raios-X (FRX).

FRX	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO
%	37.39	36.06	9.86	5.58	1.39	2.27	0.098	1.78	37.39

Tabela 5.3- Composição química do cimento Portland CP-V ARI RS pelo ensaio de fluorescência de raios-X (FRX).

FRX	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
%	62.46	17.96	3.09	4.54	1.26	4.74	1.19

### 5.3.2 Agregados

Como agregados, utilizaram-se areia quartzosa proveniente do Rio Jacuí-RS e brita de origem basáltica oriunda do sul do Brasil. As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam a caracterização física dos agregados miúdos e graúdos, respectivamente, os ensaios foram realizados no Laboratório do Norie.

Tabela 5. 4 – Caracterização física do agregado miúdo.

<b>AGREGADO MIÚDO NBR NM 248 (2003)</b>		
Abertura das peneiras (mm)	Média retida (%)	Média retida acumulada (%)
4,75mm	2	2
2,36mm	4	6
1,18mm	9	15
0,6mm	19	34
0,3mm	41	75
0,15mm	18	92
0,075mm	7	100
<0,075mm	0	100
<b>Módulo de Finura</b>	<b>2,24</b>	
<b>Dimensão máxima (mm)</b>	<b>4,75</b>	

Tabela 5. 5 – Caracterização física do agregado graúdo.

<b>AGREGADO GRAÚDO NBR NM 248 (2003)</b>		
Abertura das peneiras (mm)	Média retida (%)	Média retida acumulada (%)
19mm	6	6
9,5mm	93	99
4,75mm	1	100
2,36mm	0	100
1,18mm	0	100



0,6mm	0	100
0,3mm	0	100
0,15mm	0	100
<b>Módulo de Finura</b>	<b>7,05</b>	
<b>Dimensão máxima (mm)</b>	<b>25</b>	

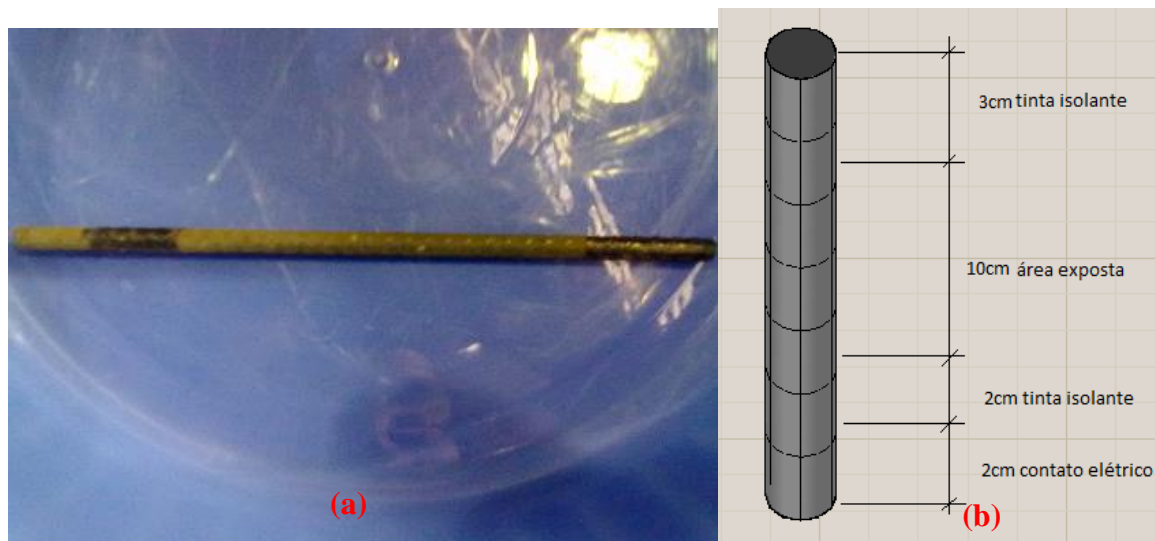
### 5.3.3 Eletrodo de referência

Para o estudo foi utilizado o eletrodo de referência de Ag/AgCl, com corpo de vidro, de simples junção, o pino tipo banana, de 4mm, com 1m de cabo marca Analyser, mod. 3A11. Este tipo de eletrodo possui um grande elemento de referência de cristais Ag/AgCl encapsulados, o que confere grande estabilidade no tempo.

### 5.3.4 Eléetrodo de trabalho II

Utilizaram-se amostras do aço CA-50 com 17 cm de comprimento, as mesmas terão que ser decepadas com uma dissolução de base acida. Logo o comprimento será dividido em faixas ficando 2 cm para fazer o contato elétrico. (Figura 5.6). Toda a preparação do eletrodo de trabalho foi segundo a norma UNE 83992-1:2012.

Figura 5. 6– (a) Fotografia do eletrodo de trabalho e (b) Esquema das faixas onde foi colocada a tinta isolante de aço CA-50.



### 5.3.5 Contra eletrodo

Foi utilizada uma chapa de aço Inox serie 304 resistente à corrosão, com 4mm de espessura.

#### 5.3.4 Agentes agressivos

Foi utilizada uma solução de 3% de NaCl segundo a norma UNE 83992-1:2012. Esta solução será colocada na piscina que será fixada ao corpo de prova de concreto. A água utilizada para fazer a solução é água deionizada.

#### 5.3.5 Inibidores de corrosão

Concluída a fase I o inibidor de corrosão a utilizar para a segunda Fase foi o Nitrito de Sódio (N) concentração 2% em função da massa do cimento, o mesmo foi colocado na hora do amassamento do concreto. Pois segundo Lima *et al.* (1996) foram os teores que apresentaram melhor compatibilidade entre as propriedades do cimento e o uso do nitrito como aditivo inibidor de corrosão.

#### 5.3.6 Água

Para a produção dos concretos foi utilizada água potável da rede de abastecimento localizada no laboratório do NORIE.

#### 5.3.7 Recipiente

Para a colocação da solução do agente agressivo, foi utilizado resíduo de vidro das reparações que estavam sendo realizadas UFRGS, o mesmo foi cortado com a finalidade de formar as faces da piscina, onde a altura exigida na UNE 83992-1: 2012EX, devia ser superior a 125mm.

#### 5.3.8 Silicone neutro

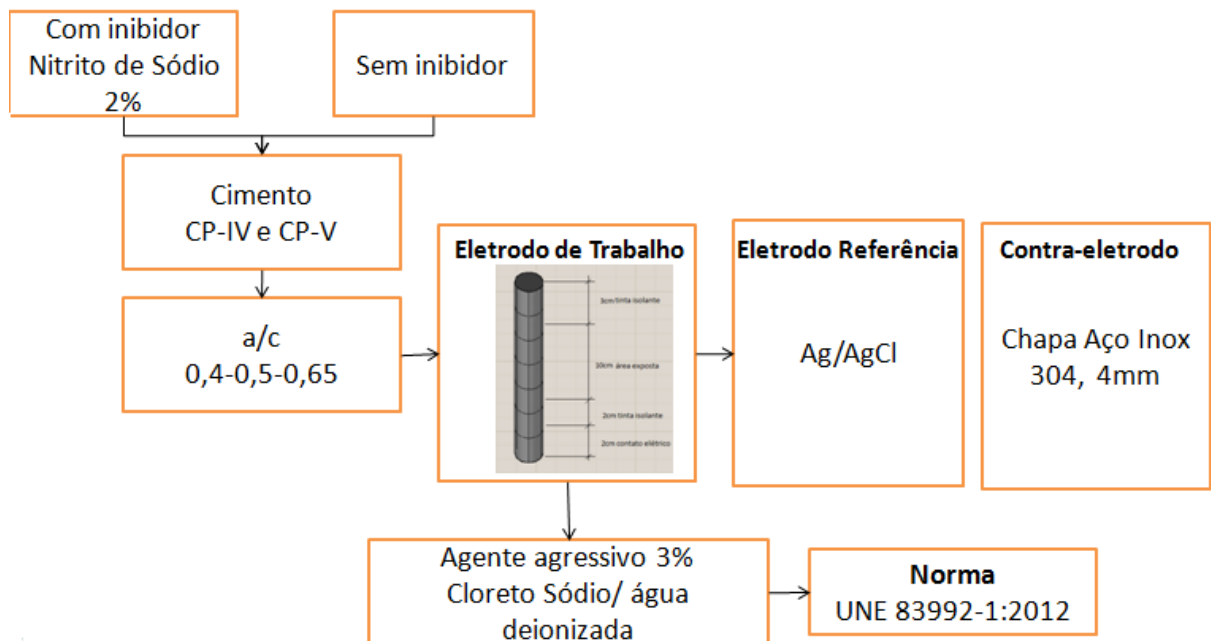
Para selar o exterior do recipiente de vidro, que será fixado na parte superior do corpo de prova de concreto.

#### 5.3.9 Película plástica e selante o equivalente

Para envolver as superfícies laterais do corpo de prova e reter a perda de umidade durante o ensaio.

Para ter uma referencia visual dos materiais descritos a utilizar na segunda fase, a Figura 5.7 a seguir agrupa todos eles em forma de esquema.

Figura 5. 7- Esquema dos materiais a utilizar na segunda Fase.



## 5.4 MÉTODOS FASE II

Os concretos foram moldados para atingirem três níveis de relação água-cimento distintos (0,40; 0,50 e 0,65), representativos de um traço rico, um médio e um pobre, determinados através do Diagrama de Dosagem. Para cada relação a/c foram moldados dois traços: um de referência (sem adição de inibidor) e outro traço com adição do inibidor, com teores de substituição de 2% em massa do cimento do traço pelo pó de nitrito de sódio pela quantidade de cimento do traço.

### 5.4.1 Dosagem dos corpos de prova

A dosagem foi realizada de acordo com o procedimento do IPT/EPUSP (HELENE; TERZIAN, 1992). O teor ótimo de argamassa dos concretos foi obtido em 51% e o abatimento estabelecido em  $10 \pm 2$  cm.

A partir das equações matemáticas do Diagrama de Dosagem e considerando o teor ótimo de argamassa foram determinados os traços unitários em massa. A tabela 5.6 apresenta cada um dos traços utilizados.

Tabela 5. 6 – Traços unitários considerados.

Cimento	m	a/c	Teor de Argamassa %	Traço Unitário	Abatimento cm	
					Sem inibidor	Com inibidor
CP-IV	3,5	0,40	51	1:1,32:2,23	8,5	9,5
	5,1	0,50	51	1:2,1:3,0	11	13,5
	7,1	0,65	51	1:3,12:3,95	12	15,5
CP-V ARI RS	3,6	0,40	51	1:1,32:2,24	9,5	15
	5,2	0,50	51	1:2,16:3,03	11	14
	7,64	0,65	51	1:3,40:4,24	9,0	10

#### 5.4.2 Moldagem dos concretos

No presente trabalho foram utilizadas dos tipos de geometrias para moldar os corpos de prova, do tipo prismático para os ensaios de EIE e do tipo cilíndrico para ensaiar à resistência a compressão e para porosidade efetiva.

Para o primeiro tipo, adaptamos as dimensões do corpo de prova especificado pela norma espanhola, às formas que estão disponíveis no laboratório, que são utilizadas no ensaio de reação álcali- agregado, pois do contrario teria que ser fabricada. Sempre as adaptações seriam satisfazendo as exigências da norma. As dimensões nominais ficaram (14,5 x 7,5 x 7,5) cm, com uma barra no meio de aço CA-50 de 6,3 mm de diâmetro, utilizada como (eletrodo de trabalho), deixando exposto para fazer o contato elétrico 2,5 cm do aço. Conforme apresentado na Figura 5.8 que unifica o procedimento de confecção.

Figura 5. 8– Procedimento de confecção dos corpos de prova para ensaios de EIE. (a) preparação da forma e concretagem, (b) confecção das piscinas para colocação do agente agressivo NaCl, (c) fixação da piscina no concreto, (d) aplicação de tinta isolante para evitar evaporação com o meio externo.



Fonte: OSSORIO,2014

Para a realização da moldagem dos corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão e porosidade efetiva foram utilizadas formas cilíndricas, com 10 cm de diâmetro e 20 cm de altura. Conforme estabelecido na normativa brasileira para ensaios de resistência à compressão axial (NBR 5739), no caso do ensaio de absorção de água por capilaridade com apoio da (NBR R9779), (NC-345 2012) e REDE DURAR.

O trabalho completo totalizou a execução de 12 traços. Nove amostras para cada relação a/c sem inibidor e nove com inibidor, contabilizando a moldagem de cento e oito corpos de prova (nove corpos de prova por mistura).

Todas as amostras foram realizadas com a mesma betonada, para os ensaios de resistência a compressão, porosidade e EIE. A betoneira utilizada é de eixo vertical e na hora foi

adicionado o inibidor (N) 2% função da massa do cimento. O adensamento dos concretos nos moldes foi executado com mesa vibratória em duas camadas, 15 segundos para cada uma. Um dia após a moldagem, as amostras foram deformadas e acondicionadas em uma sala climatizada (24°C de temperatura e 65% de umidade relativa), permanecendo em cura submersa até a idade dos ensaios (28 dias).

Após a cura submersa até a idade de 28 dias, um grupo de corpos de prova foi utilizado nos ensaios mecânicos e outro grupo para ensaios de durabilidade. O ensaio de EIE se seguiu indicações da norma espanhola (UNE 83992-1 EX), para ensaio acelerado de cloreto ao natural, onde foram feitas algumas modificações dos corpos de prova (dimensões, ciclos de molhagem e secagem se reduziu de 2 semanas para uma), para conseguir adaptar às nossas condições. A seguir com mais detalhe será relatado cada ensaio realizado.

#### 5.4.2 Ensaio Mecânicos

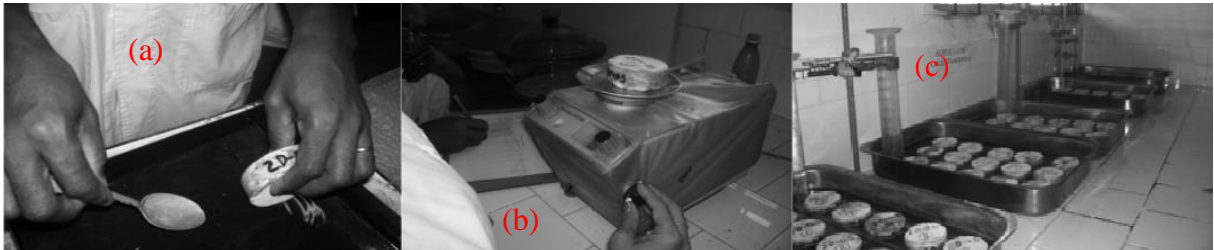
Os ensaios mecânicos foram realizados após o encerramento do período de cura dos concretos, aos vinte e oito dias. O ensaio de resistência à compressão axial seguiu as prescrições da NBR 5739: ABNT 2007.

#### 5.4.3 Ensaio— Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água não é necessariamente um ensaio de durabilidade, mas um indicativo de durabilidade, uma vez que a água é um dos principais agentes de transporte de íons agressivos para o interior do concreto. Nesta pesquisa, a execução do ensaio de absorção de água foi regida pela norma cubana NC 345-2005 junto com ajustes da NBR 9779/2013 e Rede Durar (2003).

As amostras para o ensaio foram tiradas por um corte dos corpos de prova normalizados, com uma espessura de 25 mm. Logo foram pré-acondicionada a uma temperatura de 50°C para não danificar o gel do cimento até chegar a um peso constante ( diferença do peso embaixo 0,1 %) e posterior um esfriamento em dessecador. As continuações receberam um tratamento impermeável em toda a face lateral, com resina epóxi. Depois de pesadas e obtidas seu peso seco ( $Q_0$ ) se submerge a cada amostra por uma de suas faces previamente cortada num recipiente contendo no fundo areia e à água até uma altura de 5mm acima do borde inferior da amostra. O nível de água foi mantido pelo princípio de vasos comunicantes, na figura 5.9 mostra a seqüência que foi utilizada.

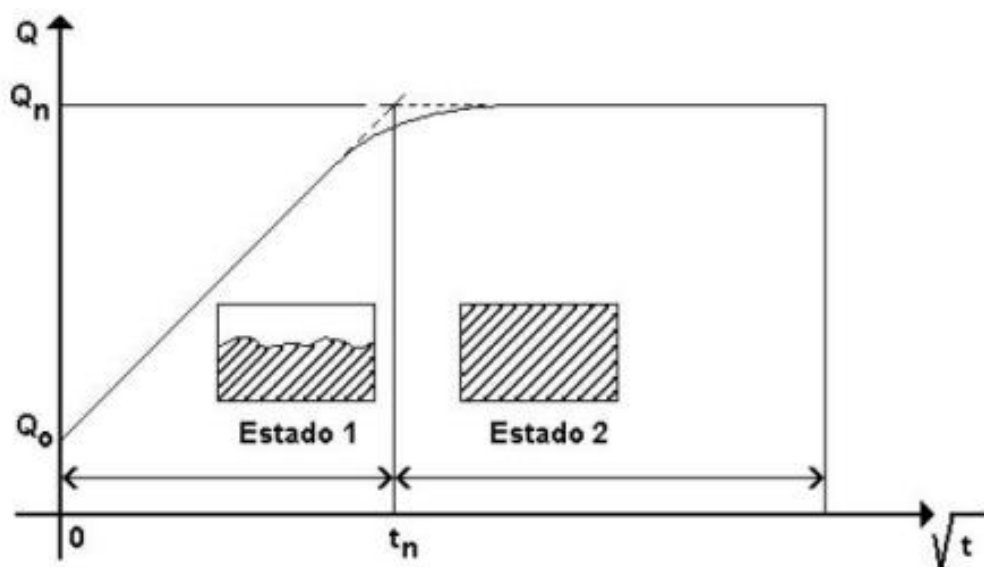
Figura 5. 9- (a) Aplicação da resina epóxi nas laterais, (b) pesar após concluir cada intervalo de tempo e (c) as condições de exposição.



Fonte: ALBEAR, 2013

Logo se começa a registrar o peso da cada amostra em função dos intervalos de tempos estabelecidos pela norma. Assim se obtém para um tempo  $t_n$  o peso correspondente a  $(Q_n)$  constante, tal como se mostra esquematicamente na Figura 5.10. Do ensaio anteriormente descrito obtém-se o coeficiente de absorção capilar ( $K$ ) e a porosidade efetiva ( $\xi$ ), parâmetro indicador de porosidade no concreto endurecido, de grande influência no transporte de agentes agressivos para o interior da sua estrutura.

Figura 5. 10– Representação gráfica do ensaio de absorção capilar.



Fonte: Rede DURAR, 2010

Estado-1: Preenchido de água todos os poros do gel inicialmente vazios.

Estado-2: Preenchido gradual dos poros inertes.

$$K = \frac{Q_n - Q_0}{\sqrt{t_n} \cdot A} \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{s}^{1/2}\text{)} \quad (4.5)$$

$$\varepsilon = \frac{Q_n - Q_0}{A \cdot H \cdot 1000} \text{ (\%)} \quad (4.6)$$

Onde:

A- Área da amostra em contato com o água.

H- altura total do espécime.

A seguir a tabela 5.7 apresenta indicadores da qualidade do concreto em função dos valores de porosidade.

Tabela 5. 7 – Qualidade estimada do concreto em função da sua porosidade

% Porosidade	Qualidade do Concreto
<10	Boa qualidade e compacidade
10 a 15	Moderada qualidade e compacidade
>15	Baixa qualidade e compacidade. Não durável

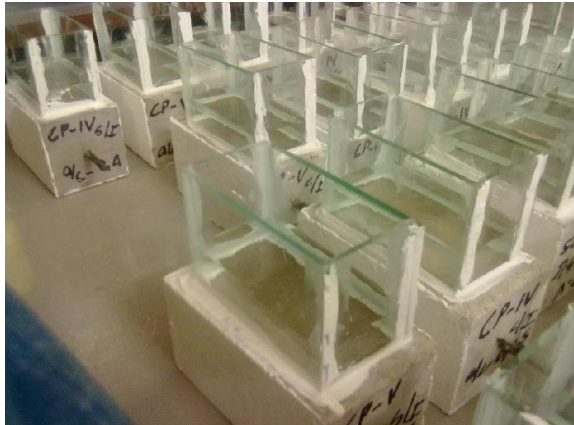
Fonte: (RED DURAR, 2003).

#### 5.4.4 Técnicas Eletroquímicas

Foi colocada uma solução com água deionizada com 3% de NaCl em a piscina que foi fixada encima do corpo de prova, até alcançar aproximadamente 300 ml, mantendo o nível da solução a uma altura mínima aproximadamente de 40 mm durante uma semana (colocar película selante plástica para cobrir a piscina). Para assegurar a mínima evaporação pelas laterais do corpo de prova, foi pintada com uma película de tinta isolante, no caso foi utilizada uma tinta de base epóxi. A seguir a Figura 5.11 do corpo de prova de utilizado no ensaio.

Figura 5. 11- Corpos de prova utilizado no ensaio EIE





Fonte: Foto do laboratório de Materiais UFRGS.

Após uma semana é esvaziada e é deixada em contato com o ambiente de ensaio, 23° C e umidade 70%, para manter um padrão, durante uma semana, completando-se um ciclo de 2 semanas (ciclos de molhagem- secagem). No final de cada ciclo foram feitas as análises de EIE. Foram realizados 3 ciclos, com o objetivo de alcançar nesse período uma resposta eletroquímica de impedância para analisar o comportamento frente à corrosão. A EIE foi aplicada nas mesmas amplitudes de perturbação, nas mesmas frequências e pontos por década como foi descrito no item 6.2, onde se descreve a metodologia de aplicação da técnica.

Foi empregada técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para estudar a cinética da corrosão. Conhecendo no caso que o concreto armado possui um mecanismo totalmente diferente da água de poro, utilizaram-se ensaios acelerados de cloretos procurando um resultado em curto prazo.

## 6 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 6.1 ANALISES RESULTADOS FASE I

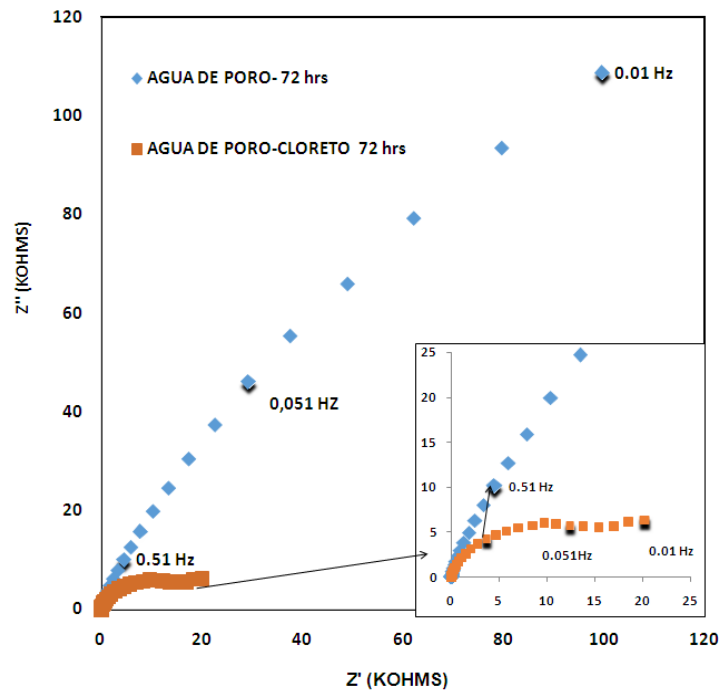
Na Figura 6.1 mostram-se os diagramas de EIE na solução da água de poro e na solução da água de poro com cloretos (REF). Pode-se observar redução de um 6% da impedância no eletrólito com cloreto, comparando-o com o eletrólito que simula a água de poro dentro do concreto sem contaminação, o qual está a dar evidências da ruptura da capa passivante causada pelos íons cloreto em altas concentrações, provocando a exposição do substrato metálico. O qual mostra que um concreto bem elaborado não permite a entrada de agentes agressivos e, portanto, dificilmente dará lugar à corrosão.

Comparando a impedância em 10 mHz verifica-se que a componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo, é muito menor para o sistema que contém cloreto (7k ohms) em relação ao sistema apenas com água de poro (107k ohms). Além disso, observa-se o início de um segundo arco para o sistema com cloreto, enquanto que somente com água de poro o primeiro arco não se fecha, indicando que as cinéticas no caso da água de poro são menores, já que precisaria de frequências mais baixas para fechar o primeiro arco.

Em geral o arco formado em frequências mais altas se deve ao processo de transferência de carga, quanto mais rápido este processo, maior a frequência em que a resistência irá aparecer.

O segundo arco em geral se atribui ao processo de difusão de espécies, que necessita de tempos maiores para ocorrer o processo de transferência de carga. Em geral a resistência associada a este processo é chamada resistência de polarização.

Figura 6. 1– Diagrama de Nyquist para aço carbono CA-50S na solução de água de poro e na solução de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto de sódio (REF) para 72 horas de imersão.



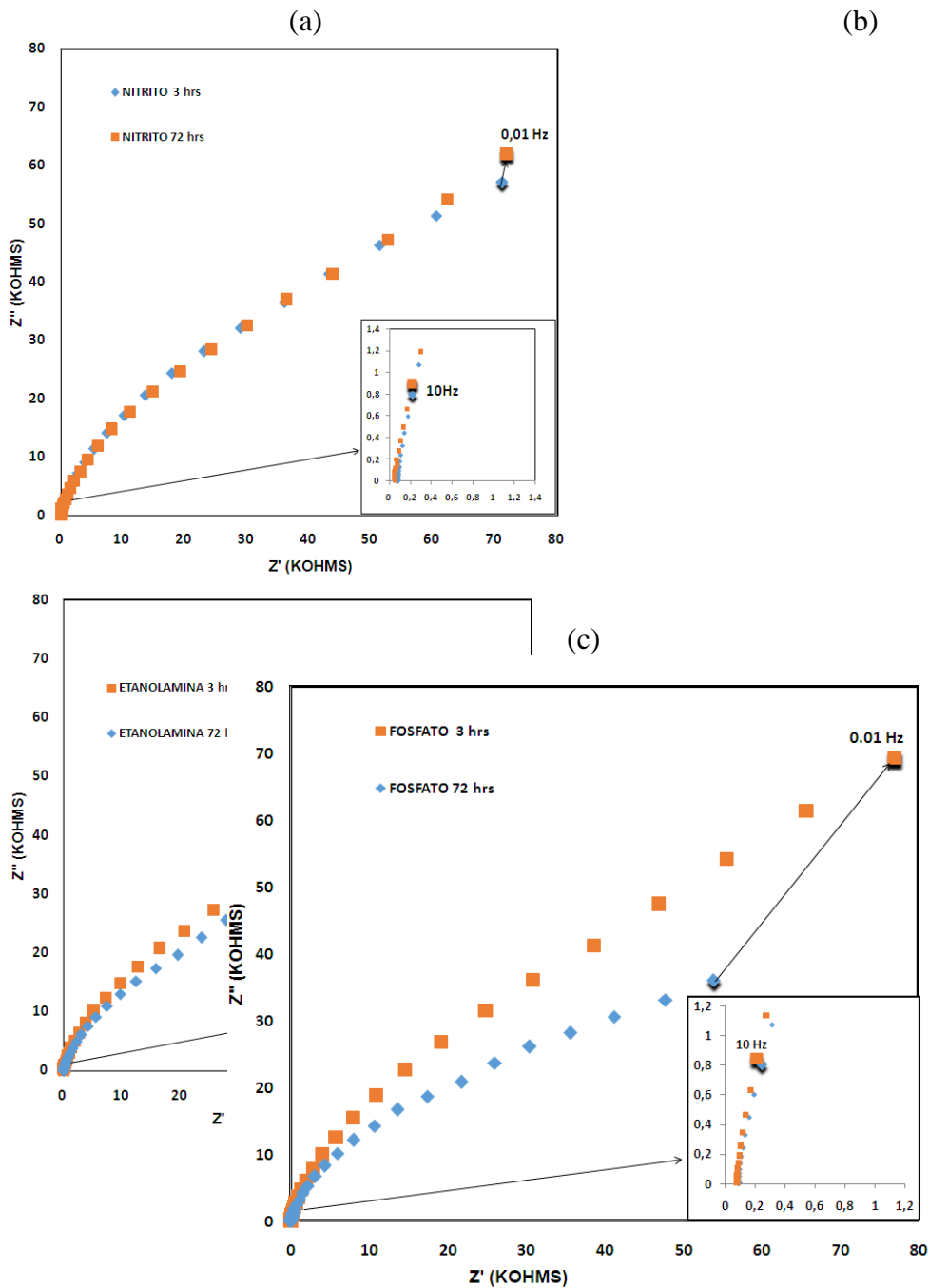
Estes resultados têm similitude com os obtidos por MENNUCCI (2006); SÁNCHEZ (2007) que igualmente indicaram a mesma diminuição da impedância em um meio com adição de cloretos em comparação ao meio que simula a água de poro.

Todas as soluções com aditivos inibidores de corrosão apresentaram diferenças em função do tempo de exposição, na Figura 6.2. Apresenta os gráficos Nyquist para cada um dos inibidores o nitrato (a), a etanolamina (b) e fosfato (c). Mostrando os melhores resultados com o tempo de exposição para o nitrito.

Comprando as impedâncias em 10m Hz para o Nitrito (a), verifica-se que melhora com o passar do tempo, chegando a maiores impedâncias nas 72 horas. Mostrando-se melhor comportamento nas 72 horas (65k ohms) que nas 3 horas (59k ohms) a componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo foi maior 72 horas. Apesar de não apresentar grandes mudanças nas 72 horas de exposição

No caso do Fosfato (b) comparando igualmente 10m Hz, verifica-se uma redução da impedância ao longo do tempo. Mostrando-se melhor comportamento nas 3 horas (73k ohms) que nas 72 horas com (38k ohms) a componente real atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo foi menor nas 72 horas. Igualmente aconteceu com a Etanolamina mostrando melhor comportamento nas 3 horas (53k ohms) que nas 72 horas com (38k ohms), chegando no caso das 3 horas a maiores câmbios de impedância em frequências mais altas.

Figura 6. 2– Diagrama de Nyquist para o aço carbono CA-50S nas soluções com inibidores: (a) nitrato; (b) etanolamina e (c) fosfato para 3 horas e 72 horas de imersão.



Todos os aditivos de forma geral apresentaram características inibidoras. Destacando-se no diagrama de Nyquist um aumento da impedância nas baixas frequências na presença do nitrato de sódio às 72 horas, o qual pode sugerir uma resistência à corrosão do aço ligeiramente maior na presença deste.

Comprova-se o aumento da impedância no Nitrato, na medida em que aumenta o tempo de imersão no meio alcalino. Estes aumentos notáveis a baixas frequências, segundo Sanchez

(2007) acontecem durante as primeiras 72 horas, momento a partir do qual este incremento vai-se fazer mais lento.

A adição do nitrito de sódio à dissolução alcalina, quando é comparado com os demais inibidores na Figura 6.3 (a), provoca maiores mudanças na resposta da impedância, com uma definição mais clara da constante de tempo registrada nas baixas frequências, região na qual o aço apresenta um comportamento capacitivo. Igualmente o valor da impedância em baixas frequências aumenta visivelmente na presença do nitrito de sódio.

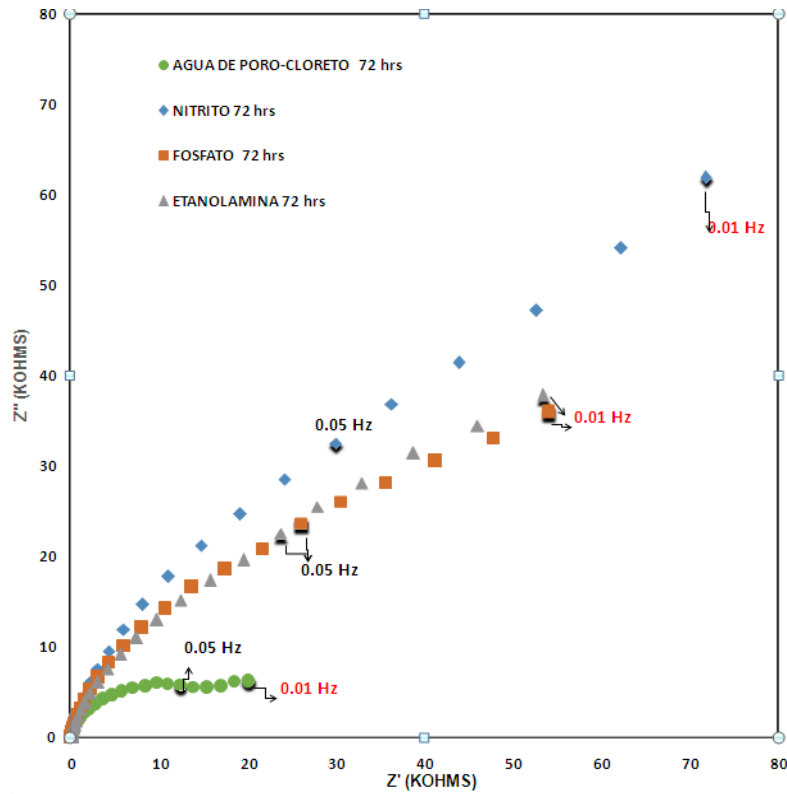
Para visualizar este comportamento e entender de uma forma mais clara, na Figura 6.3 se comparam os comportamentos dos três inibidores e da solução de referência (a água de poro contaminada com cloreto) em 72 horas de exposição.

Segundo Sanchez (2007) os maiores valores de impedância alcançados pelo aço na presença dos inibidores é fato que possibilita inferir a formação de uma capa de passivação mais resistiva, com uma maior capacidade de proteção.

Comparando a impedâncias em 10mHz verifica-se que a componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo, é muito menor para o sistema que contém cloreto (7 K ohms) em relação ao sistema para cada inibidor estudado. No caso da análise em 10m Hz dos 3 inibidores o melhor comportamento da componente real e imaginária do sistema ao processo corrosivo foi do (N) com (65K ohms), logo o fosfato com (35k ohms) similar com o comportamento da etanolamina (EA) com (35K ohms).

Além disso observa-se o início de um segundo arco para o sistema com cloreto, enquanto que somente (N, F, EA) o primeiro arco não se fecha indicando que as cinéticas são menores já que precisaria de frequências mais baixas para fechar o primeiro arco, pelo qual o processo de transferência de carga é mais lento no caso dos inibidores.

Figura 6. 3– Diagrama de Nyquist para aço carbono CA-50S nas soluções com inibidores: na solução de referência água de poro com cloreto (AP-C) nitrito, (N) etanolamina, (EA) e fosfato (F) e; todas com 72 horas de exposição.



Para ter um entendimento visual e físico do que acontece na superfície do metal na presença dos inibidores e sem inibidores ao ser atacado por NaCl, pode-se observar os resultados das análises obtidas no MEV com EDS.

A Figura 6.4 apresenta as análises do MEV com EDS na superfície do aço carbono na água de poro sem ataque por cloretos, onde foram analisados os pontos suspeitos, e foi comprovado que não existiam cloretos mediante EDS na Figura 6.5 e Tabela 6.1. Confirma-se segundo Mennucci (2006), que a AP sem agentes agressivos é capaz de proteger o aço de reforço. Seguindo à medida foram analisadas as imagens, da para ver a mudança na superfície do aço na medida em que colocamos os cloretos para cada inibidor (N, F, EA). Mediante EDS comprovar se esta mudança pode estar relacionada com a existência de agentes agressivos no meio, especificamente cloretos, que no caso foi utilizado.

Figura 6. 4– Superfície do aço carbono na (AP) sem presença de cloretos

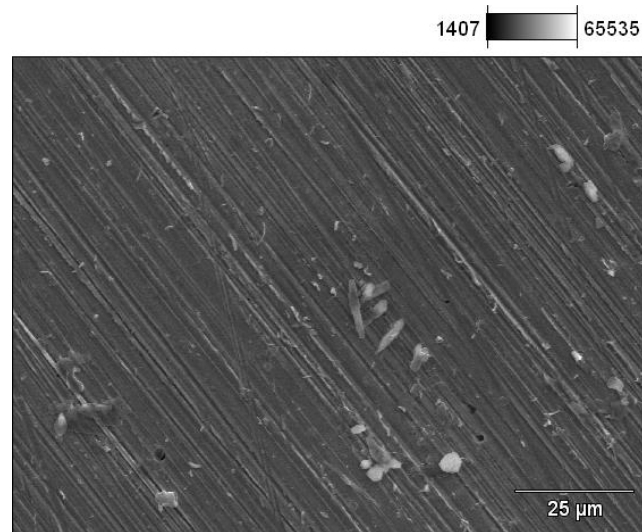
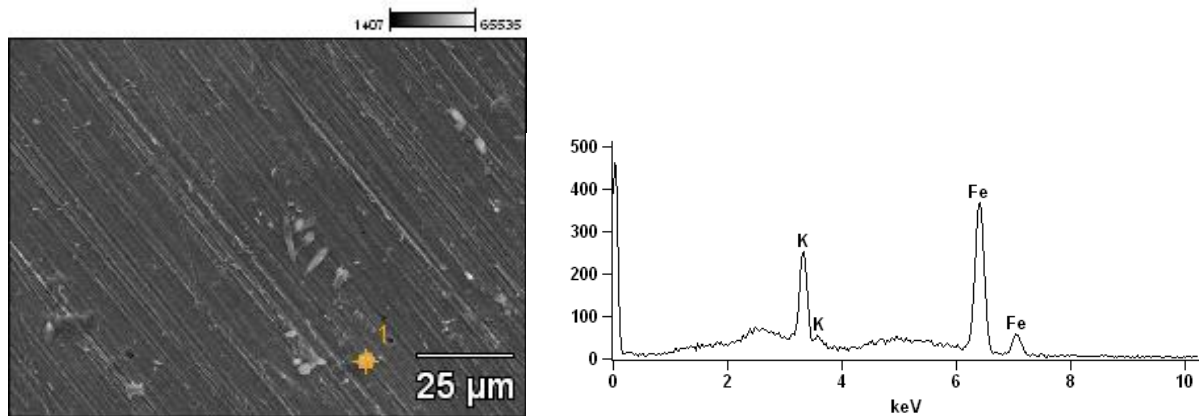


Figura 6. 5– Pontos suspeitos do ataque do cloreto



Na tabela 6.1 a continuação quantifica em % de cada uma das substâncias detectadas no EDS.

Tabela 6. 1- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a traves do EDS.

	<i>K-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>AP(2)_pt1</i>	17.63	82.37

A Figura 6.6 evidencia perfeitamente a mudança da superfície ao colocar cloretos na solução alcalina e a Figura 6.7 mostra a MEV com EDS para a AP-C, onde pode-se comprovar mediante a análise do EDS a presença de cloretos localizados, quantificados na Tabela 6.2.

Na Figura 6.6 apresenta a superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença da água de poro (AP-C).

Figura 6. 6– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença da água de poro (AP-C).

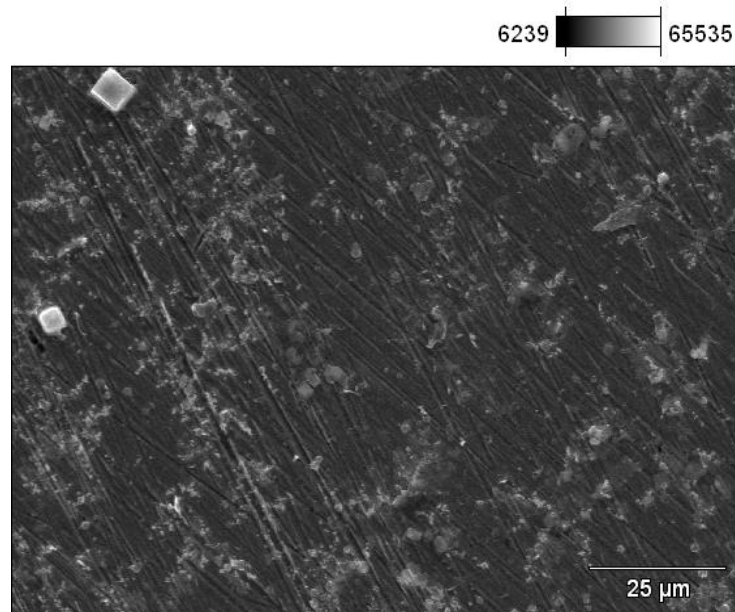


Figura 6. 7– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.

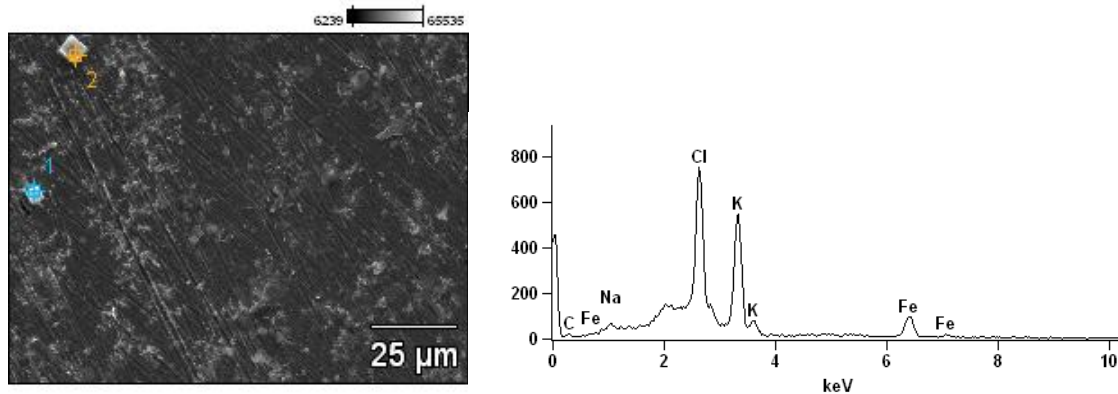


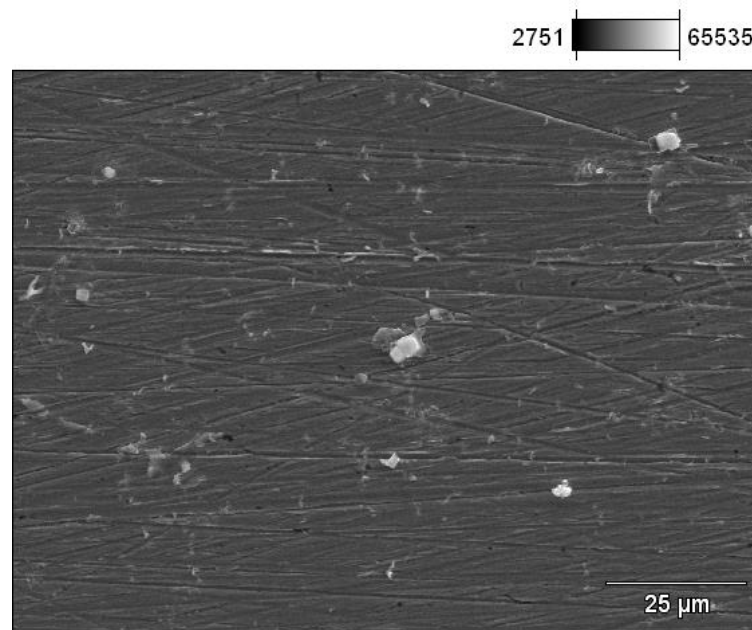
Tabela 6. 2- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a través do EDS.

	<i>C-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>AP-C(3)_pt1</i>	32.26	1.71	26.09	27.43	12.51
<i>AP-C(3)_pt2</i>			39.76	37.91	22.33

A Figura 6.8 apresenta a superfície do aço carbono atacada por cloretos na presença do inibidor Nitrito de Sódio (N), onde foram analisados os pontos suspeitos do ataque de cloreto e comprovado, mediante EDS a presença de pites. Na Figura 6.9 se mostra os resultados do EDS, quantificado na Tabela 6.3 para cada uma das substâncias detectadas.



Figura 6. 8– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Nitrito de Sódio (N)



Conforme coloca o autor SAURA (2011) os cloretos provocam uma corrosão localizada ao romper pontualmente a capa de óxidos passivante. Os nitritos exercem uma ação competitiva contra estes rompimentos locais e consertam a capa passiva, mantendo a integridade do aço.

Figura 6. 9– Pontos suspeitos do ataque do cloreto

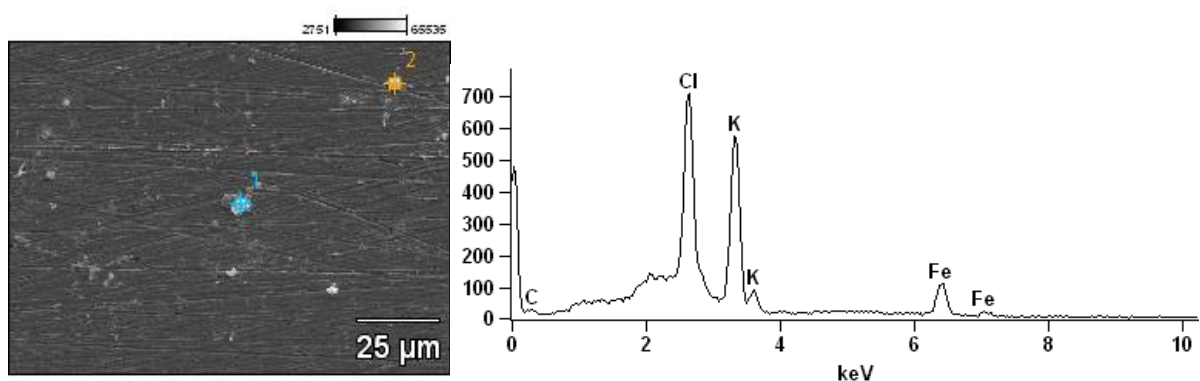
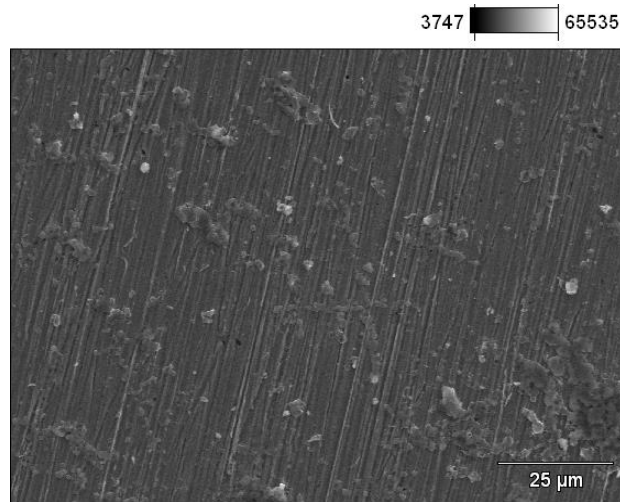


Tabela 6. 3- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas a traves do EDS.

	<i>C-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>Base(1)_pt1</i>	36.29	24.08	27.57	12.06
<i>Base(1)_pt2</i>	32.57	23.28	25.98	18.16

Conforme altera-se o inibidor, observam-se mudanças da superfície. A Figura 6.10 apresenta a superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Etanolamina (EA). Na Figura 6.11 se mostra os resultados do EDS, quantificado na Tabela 6.4 para cada uma das substâncias detectadas.

Figura 6. 10– Superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Etanolamina (EA).



É possível perceber maior presença na superfície de pites comparado com a superfície do aço na presença do inibidor (N), identificando ao fazer o EDS que efetivamente são pites (Figura 6.11 e Tabela 6.4).

Figura 6. 11- Pontos suspeitos do ataque do cloreto.

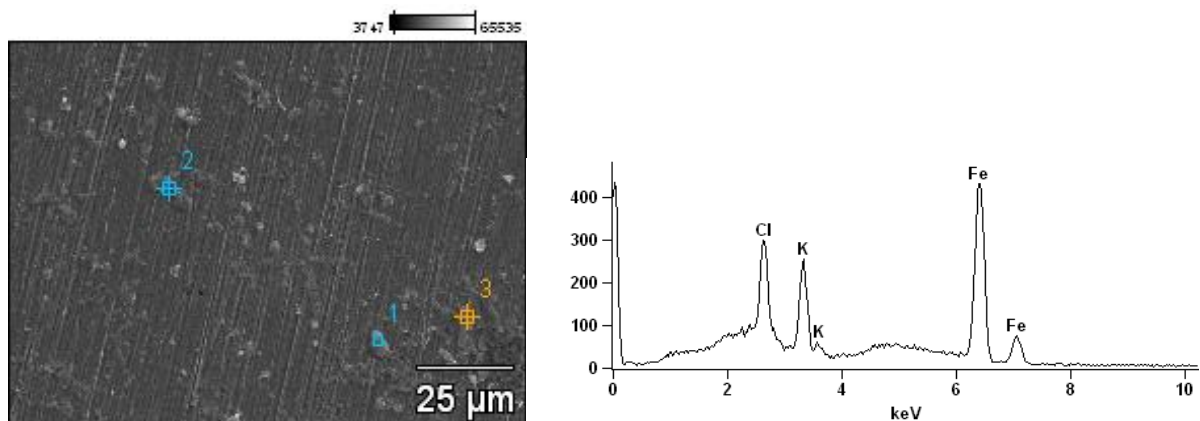


Tabela 6. 4- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas.

	<i>Na-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>E(3)_pt1</i>	4.81	26.29	1.99		66.91
<i>E(3)_pt2</i>	2.60		7.79	6.86	82.75
<i>E(3)_pt3</i>			14.10	13.99	71.91

A Figura 6.12 apresenta a superfície do aço carbono atacada por cloretos na presença do inibidor Fosfato de Sódio (F). Na Figura 6.13 temos os resultados do EDS, quantificado na Tabela 6.5 para cada uma das substâncias detectadas.

Figura 6. 12– Superfície de aço atacada superfície do aço carbono atacada por cloretos em presença do inibidor Fosfato de Sódio (F).

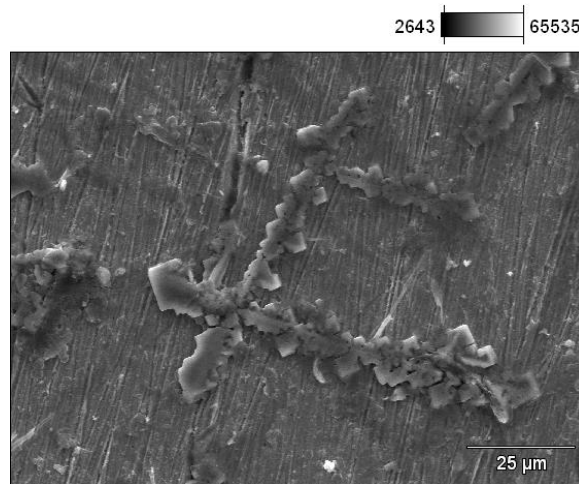


Figura 6. 13– Pontos suspeitos do ataque do cloreto.

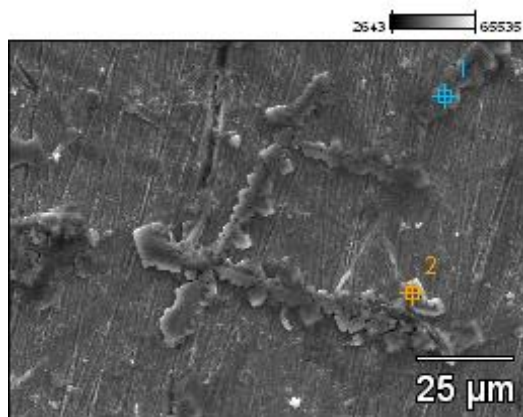
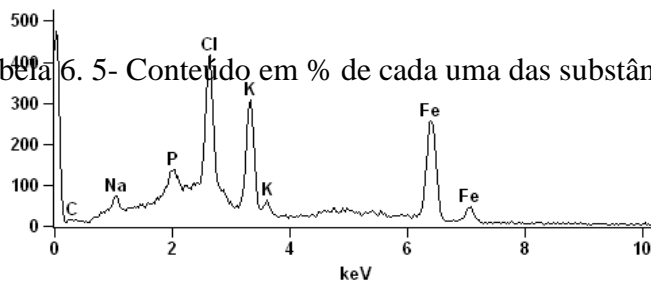


Tabela 6. 5- Conteúdo em % de cada uma das substâncias detectadas através do EDS.



	<i>C-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>P-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>F(1)_pt1</i>	14.98	6.44	2.30	12.46	10.68	53.15
<i>F(1)_pt2</i>	16.32	4.93	2.84	17.95	17.08	40.88

Como se pode observar, a superfície do aço carbono em presença do inibidor (F) encontra-se muito mais atacada pelos cloretos quando comparada com o inibidor (N).

Com os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica para as 72 horas de exposição e apoio das imagens MEV com resultados físicos da presença de cloretos EDS, realizou-se uma tabela com os valores de eficiência da cada inibidor (Tabela 6.6). Como pode se observar, com o nitrato de sódio se obteve resultados melhores em relação ao restante dos inibidores (Fosfato e Etanolamina). Na análise estatística A diferença foi significativa apenas para água de poro sem cloreto. Os demais eletrólitos não foram estatisticamente melhores, mas a amostra N é a melhor opção para passar na segunda Fase, visto que foi a que obteve a melhor média entre todos os inibidores.

Estes resultados são inferiores aos apresentados por (Mennucci, 2006) provavelmente pela diferença do tempo de exposição nas soluções, aqui com 72 horas de exposição e pela autora referida com 6 dias de exposição. Nos resultados aos 3 dias são bem aproximados dos obtidos por Sánchez, (2007) na mesma idade.

Tabela 6. 6– Eficiência dos inibidores para 72 horas de exposição nas soluções, a partir de  $|z|$  em 0,01Hz.

Solução	$Z'$ em 0,01Hz	$Z''$ em 0,01Hz	$ z $ em 0,01Hz	$1/ z $	%
Água de poro	99	108	147	-----	-----
REF (água de poro com cloreto)	20	6	21	0,047	
REF com nitrato	71	61	94	0,011	77,7
REF com etanolamina	53	37	65	0,015	67,7
REF com fosfato	53	36	64	0,015	67,4

Seguido se apresenta a figura 6.14, 6.15 e 6.16 as análises da Anova em função da eficiência dos inibidores para 72 horas de exposição nas soluções, a partir de  $|z|$  em 10mHz.

A análise da tabela permite verificar que o melhor desempenho nesta primeira análise foi do nitrato como era esperado. A diferença foi significativa apenas para água de poro sem cloreto. Os demais eletrólitos não foram estatisticamente melhores, mas a amostra N obteve a melhor média entre todos os inibidores, além do aspecto visual superior obtido pelo MEV, sendo elencado como melhor opção para Fase II dos ensaios.

Figura 6. 14– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP e AP-C analisados nas 72 horas.

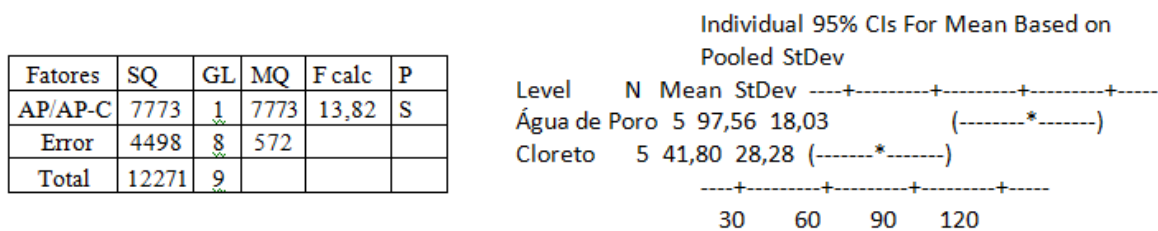


Figura 6. 15– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP, AP-C, EA, F, N, analisados nas 72 horas.

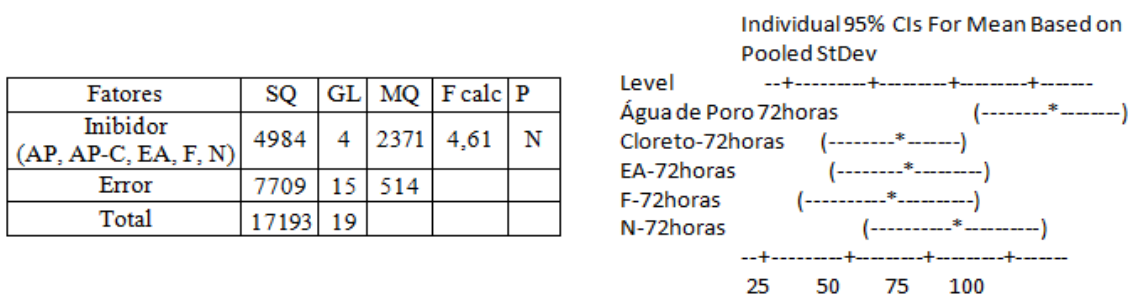
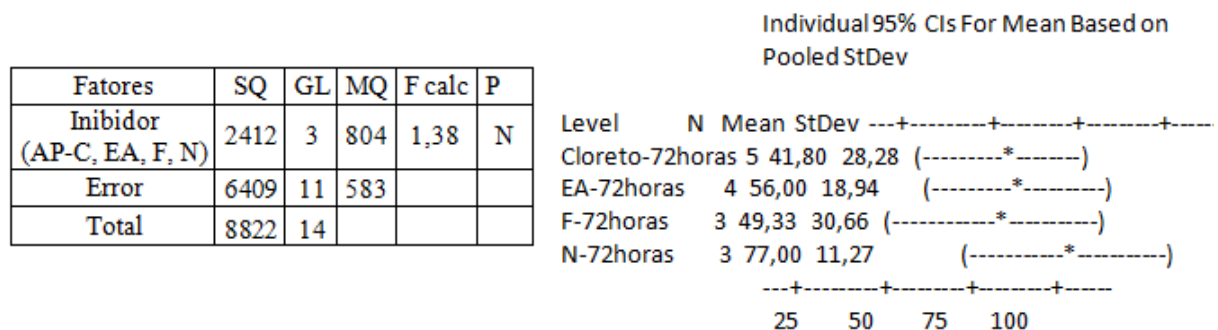


Figura 6. 16– ANOVA. Resultados de EIE para os eletrólitos AP, AP-C, EA, F, N, analisados nas 72 horas.



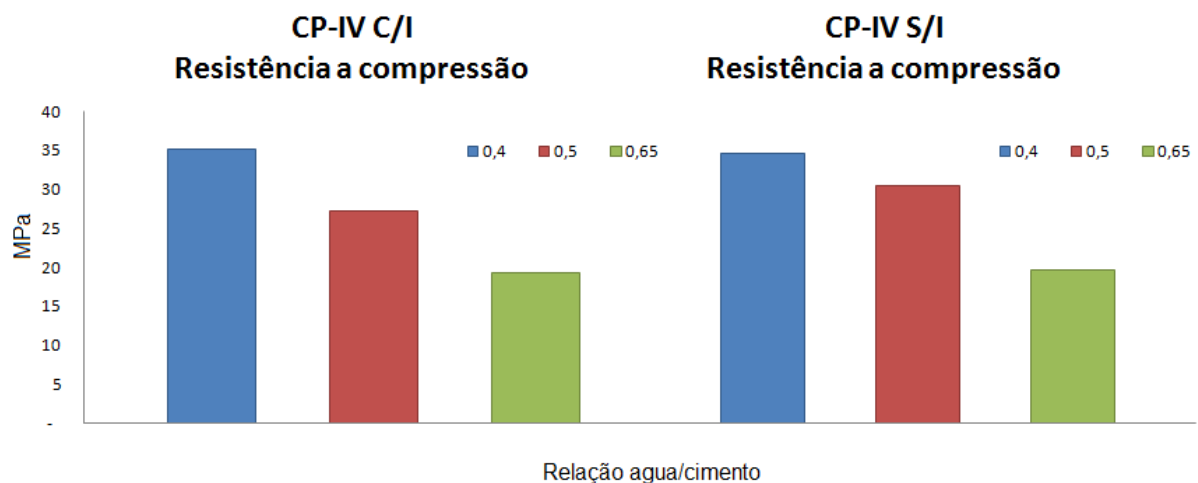
## 6.2 ANALISES RESULTADOS FASE II

A continuação apresentaremos os resultados realizados na segunda fase experimental, no concreto armado. Foram realizados ensaios mecânico e físico-químicos, resistência a compressão, porosidade efetiva e ensaios acelerados de penetração de cloretos, logo poder realizar nestas amostras medidas de EIE com a finalidade de obter um comportamento de amostras com inibidor e sem inibidor de corrosão.

### 6.2.1 Resistência à compressão axial

Os resultados médios de resistência à compressão axial dos concretos produzidos com CP-IV com inibidor e sem inibidor são apresentados na Figura 6.17.

Figura 6. 17– Resultados médios de resistência à compressão axial aos 28 dias.



Observa-se que o aumento da relação água/cimento nos concretos implicou na redução da resistência à compressão axial, resultado esperado. Com relação à utilização do aditivo inibidor de corrosão em 2% em relação à massa do cimento. Objetivando um melhor entendimento do comportamento dos concretos em função das variáveis independentes (relação água/cimento e inibidor) foi realizada uma análise ANOVA dos resultados (Tabela 6.7).

Tabela 6. 7– ANOVA. Resultados de resistência à compressão axial do concreto com cimento CP-IV.

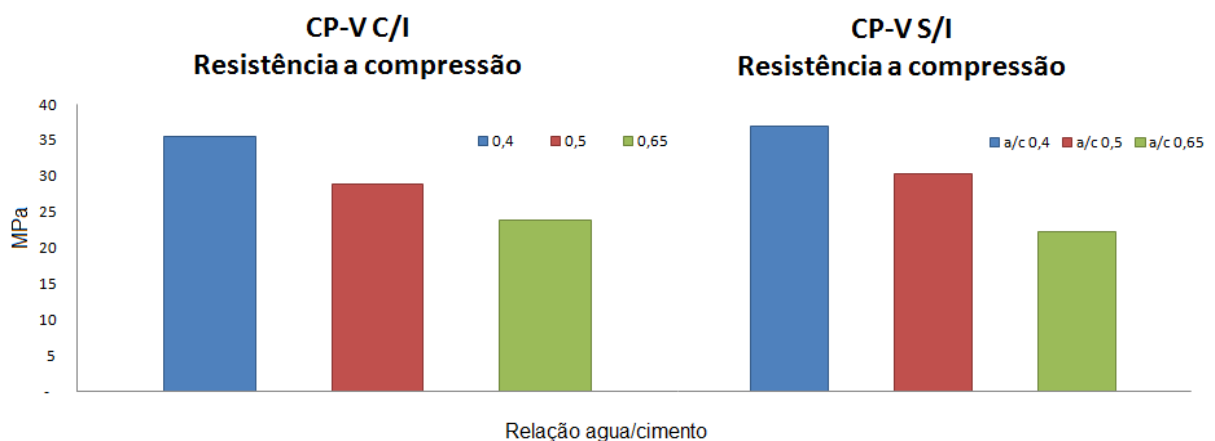
Fatores	SQ	GL	MQ	F calc	F tabelado	P
a/c	725,9	2	363	50	3,89	S
Inibidor	4,8	1	5	1	4,75	N

a/c *Inibidor	11,4	2	6	1	3,89	N
Resíduo	87,1	12	7			
Total	829,2	17				

A Tabela 6.7 apresenta estatisticamente a influência da relação água/cimento e do inibidor através da análise de variância dos resultados de resistência à compressão axial. O valor de relação a/c na resistência a compressão foi estatisticamente significativo, como era esperado. No entanto, a presença do inibidor foi considerada não significativa para a resistência à compressão.

Os resultados médios de resistência á compressão axial dos concretos com CP-V ARI com inibidor e sem inibidor são apresentados na Figura 6.18.

Figura 6. 18– Resultados médios de resistência à compressão axial aos 28 dias para os concretos com CPV ARI.



O comportamento do cimento CP-V ARI foi similar ao comportamento do CP-IV. Observa-se que o aumento da relação água/cimento nos concretos implicou igualmente na redução da resistência à compressão axial, como o esperado. O nitrito de sódio apresentou características fluidificantes no concreto, aumentando o abatimento do tronco de cone em até 15 cm no concreto com cimento CP-V ARI. Como no presente trabalho foi fixada a relação a/c, não se fez nenhuma correção do traço. A bibliografia GEIMBA *et al.*( 1997) confirma este fato de resultados em ensaios com utilização cimento CP-II é dizer, cimentos mais puros. A Tabela 6.8 apresenta a análise estatística ANOVA, onde novamente se comprova a significância apenas da relação água/cimento na resistência à compressão dos concretos com CPV ARI.



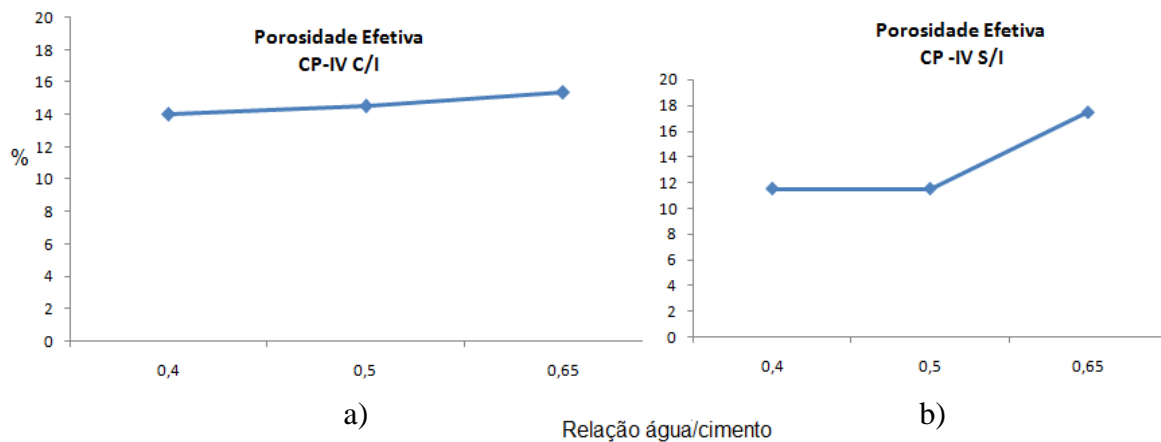
Tabela 6. 8– ANOVA. Resultados de resistência compressão Axial do concreto com cimento CP-V ARI.

Fatores	SQ	GL	MQ	F cálc.	F tabelado	P
a/c	679,4	2	340	55	3,89	S
Inibidor	13,6	1	14	2	4,75	N
a/c*Inibidor	0,3	2	0	0	3,89	N
Resíduo	74,2	12	6			
Total	767,5	17				

### 6.2.2 Absorção de água por capilaridade.

As Figuras 6.19 e 6.20 apresentam os resultados médios de porosidade efetiva ( $\epsilon$ ) em função da relação a/c para as misturas investigadas. Para um melhor entendimento do acontecido, a Figura 6.20 apresenta o conjunto de um mesmo cimento C/I (com inibidor) e S/I (sem inibidor). Foram adotadas as identificações (CP-IV C/I e CP-IV S/I) e (CP-V C/I e CP-V S/I).

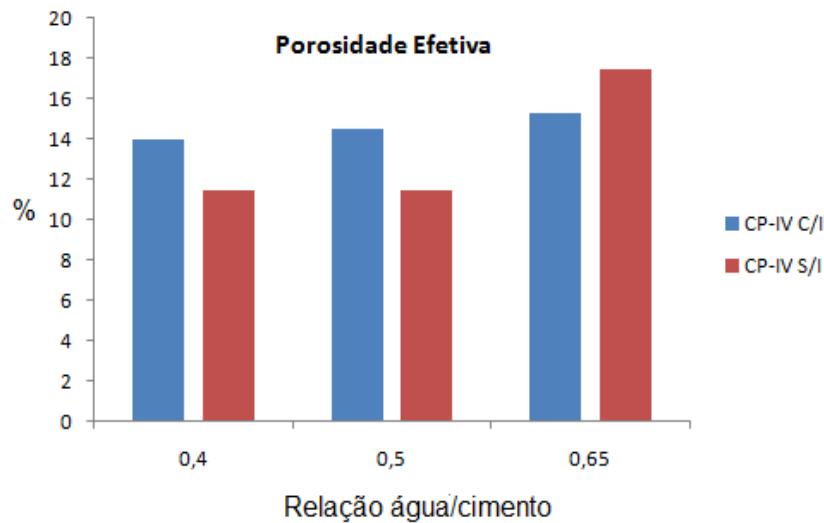
Figura 6. 19– Comportamento da Porosidade Efetiva % para o concreto com cimento CP-IV em relações a/c (0,4, 0,5, 0,65) com inibidor (a) e sem presença do inibidor (b).



Observa-se um aumento da porosidade efetiva com o aumento da relação água/cimento, como o esperado. Segue a Figura 6.20 que apresenta a relação da porosidade efetiva para cada relação a/c com a presença e sem a presença do inibidor. Pode-se observar a influência do inibidor na porosidade com o aumento da mesma, em as relações a/ (0,4, 0,5, 0,65) sendo maior a influencia na relação 0,5 e logo segue 0,65.

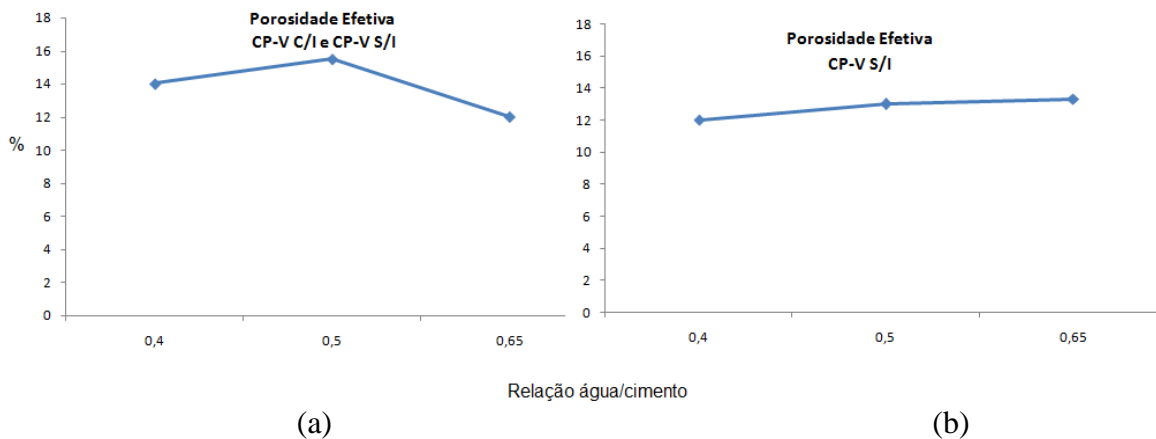
Figura 6. 20— Porosidade efetiva média para cimento CP-IV em presença do inibidor e sem inibidor.





A Figura 6.21 mostra os resultados do comportamento do concreto produzido com o cimento CP-V ARI. Observa-se, para relações a/c baixas (0,4; 0,5) que existe maior influência do inibidor, acontecendo um aumento da porosidade efetiva, comparada com relação a/c 0,65, ao contrario do comportamento esperado para um concreto comum sem adições.

Figura 6. 21— Comportamento da Porosidade Efetiva % para o concreto com cimento CP-V em relações a/c (0,4, 0,5, 0,65) com inibidor (a) e sem presença do inibidor (b).



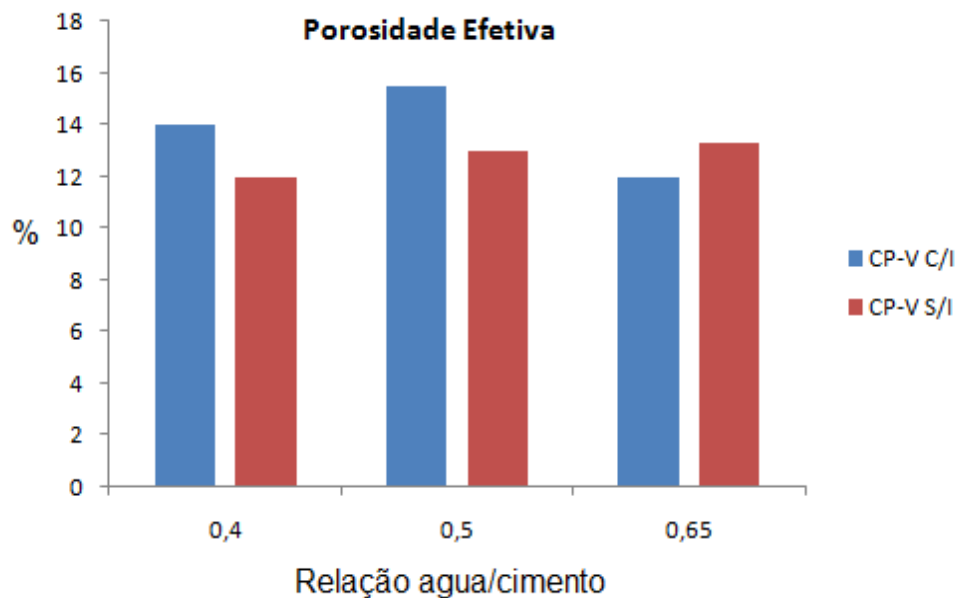
No caso do concreto com cimento CP-V a influência do inibidor foi maior na relação 0,5 e logo segue a/c 0,4, sendo menor influência na relação mais alta a/c 0,65.

Segundo Helene (1997) o nitrito de Sódio tem uma tendência a reduzir a quantidade de água na pasta de consistência normal, confirmados estudos ao longo do tempo. Este fato segundo Sanchez (2011) os nitritos nas fases com nas fases alumínicas do cimento reagem na

formação da etringita, pelo que é recomendado sejam utilizados com cimentos de baixo conteúdo  $C_3A$ . No entanto Helene (1997) confirmo que o Nitrito apresentou características fluidificantes em concreto com utilização cimento CP-II.

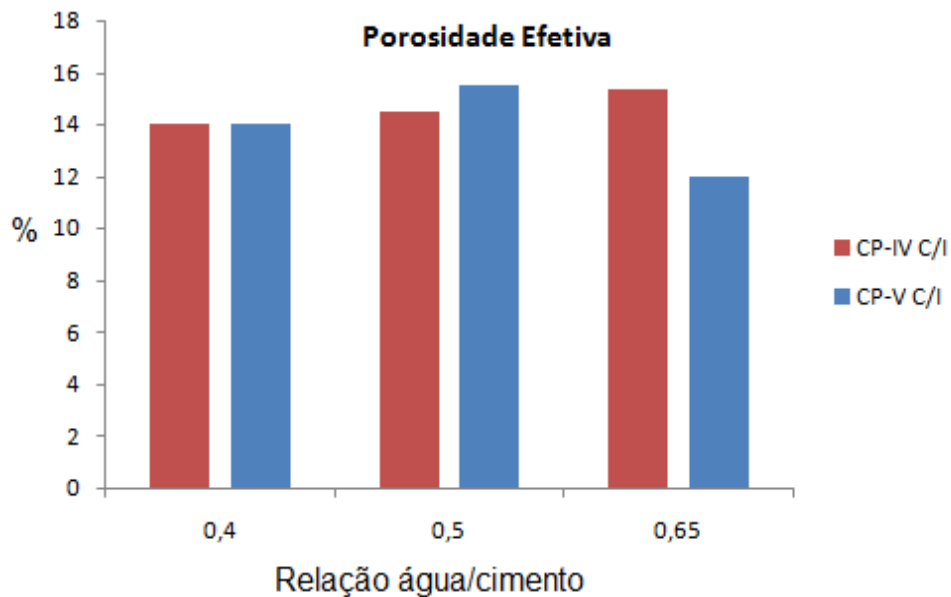
A seguir a Figura 6.22 para o mesmo cimento agrupando os resultados, para ter um maior entendimento visual do fenômeno.

Figura 6. 22— Porosidade efetiva média para concretos com cimento CP-V ARI em presença do inibidor e sem inibidor.



Pode observar a influência da colocação do inibidor na porosidade efetiva, quando é comparado com um concreto sem inibidor, sendo maior na relação a/c 0,5 e logo 0,4. No caso do concreto sem inibidor o comportamento foi como o esperado. Segue a Figura 6.23 mostrando os concretos com cimento CP-IV C/I e com cimento CP-V C/I, para ter idéia visual da influência.

Figura 6. 23— Porosidade efetiva média para cimento CP-IV C/I e com cimento CP-V C/I, para ter idéia visual da influência.



Observa-se que para o cimento CP-V C/I em relações a/c 0,4 e 0,5 a porosidade efetiva foi maior. Já no caso do cimento CP-IV C/I, verifica-se o comportamento esperado, embora que apresentou uma influência maior no momento que foi colocado o inibidor.

Foi corroborado que o inibidor teve características fluidificantes, sobre tudo no cimento CP-V ARI, relacionando com o fato acontecido no momento de amassado ao aumentar abatimento a 15 cm. Somado à microestrutura do cimento CP-V, por ser um cimento mais puro, com menor índice de adições puzolânicas, vai tender a ser mais poroso, em relação ao cimento CP-IV.

Não entanto a maior influência do inibidor, foi nos concretos com utilização de cimento CP-IV, quando comparamos com os resultados obtidos da influência com a utilização de cimento CP-V. Embora isoladamente CP-IV tenha apresentado valores (%) de porosidade efetiva menores. Já no caso das relações a/c 0,5 tanto no concreto com cimento CP-IV como no CP-V a influencia na porosidade efetiva ao colocar o inibidor foi contraria diminuiu a porosidade.

Na resposta da porosidade efetiva os fatores isolados a/c, inibidor, tipo de cimento e as interações do tipo de cimento – relação a/c, a/c- inibidor apresentaram uma influência significativa. Como esperado sem a presença do inibidor o comportamento da porosidade foi em aumento na medida em que aumenta a relação a/c.. Observa-se que para o concreto com

cimento CP-V ARI C/I a porosidade efetiva quantitativamente foi maior, nas relações a/c 0,4 (17%) e 0,5 (20 %) quando comparadas com o mesmo cimento sem inibidor, ao contrário aconteceu na relação a/c 0,65 com uma diminuição de um (10%) quando foi colocado o inibidor.

Igualmente no concreto com cimento CP-IV C/I a porosidade efetiva quantitativamente foi maior, nas relações a/c 0,4 (22%) e 0,5 (27 %) quando comparadas com o mesmo cimento sem inibidor, ao contrário aconteceu na relação a/c 0,65 com uma diminuição de (13%) quando foi adicionado o inibidor. O inibidor apresentou maior influência no concreto com cimento CP-IV.

A Tabela 6.9 apresenta os resultados da análise estatística.

Tabela 6. 9– Análises Fatoriais dos resultados de porosidade efetiva

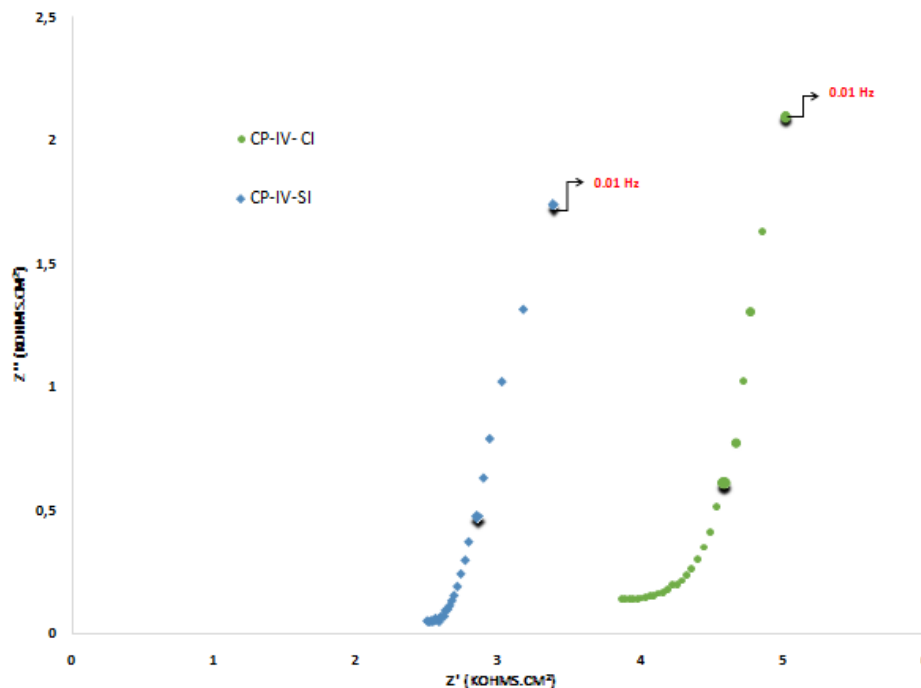
Fonte	GL	SC sec	SC ajust	MC ajust	F	P
a/c	2	15,5417	15,5417	7,7708	16,46	S
Cimento	1	4,6944	4,6944	4,6944	9,94	S
Inibidor	1	10,0278	10,0278	10,0278	21,24	S
a/c*Cimento	2	42,0972	42,0972	21,0486	44,57	S
a/c*Inibidor	2	36,2639	36,2639	18,1319	38,40	S
Cimento*Inibidor	1	0,0000	0,0000	0,0000	0,00	N
a/c*Cimento*Inibidor	2	1,0417	1,0417	0,5208	1,10	N
Error	24	11,3333	11,3333	0,4722		
Total	35	121,0000				

Onde pode-se concluir  $P < 0,005$  o qual no diz que o fator foi significativo (S) nos resultados da porosidade efetiva pelo qual a combinação a/c-inibidor apresentaram uma influência significativa na resposta da porosidade efetiva. Observa-se que o fator inibidor tem influência nos resultados de porosidade. Sendo obviamente um fator de risco quando se trate de durabilidade, pois vai a influenciar na entrada de agentes agressivos no interior do concreto e longe de ajudar pode criar problemas.

### 6.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Para explicar o desempenho dos inibidores no concreto armado na presença cloretos, seguido diagramas de EIE na solução para os concretos com cimento CP-IV e com CP-V com e sem presença dos inibidores após 3 ciclos de exposição. Foi realizada EIE para todas as relações  $a/c(0.4, 0.5, 0.65)$ , com tempo de exposição completando os 70 dias. A Figura 6.24 apresenta o gráfico Nyquits para o concreto com cimento CP-IV.

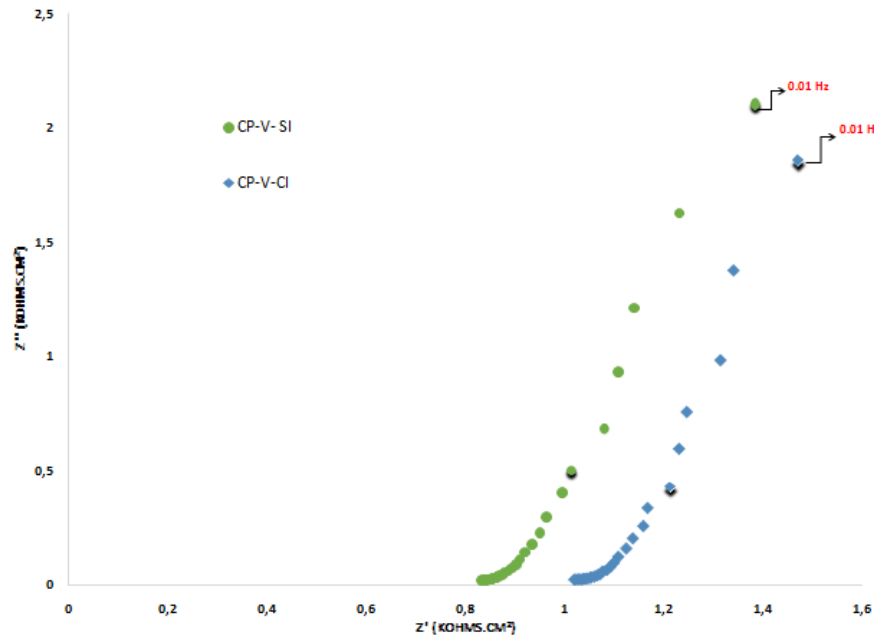
Figura 6. 24— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV na relação  $a/c-0,65$  no terceiro ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.



Comparando a impedância em 10 mHz associada ao processo de difusão de espécies para ocorrer a transferência de carga associada à resistência do sistema, precisa de leituras em frequências mais baixas já que o arco ainda não se formou. Verifica-se que a componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo na interface aço-produto de corrosão, é muito menor no sistema sem inibidor (3,37 KΩ) em relação ao sistema com inibidor (5 kΩ), mostrando a eficiência do inibidor (ANDRADE, 1995)

A Figura 6.25 apresenta o gráfico de Nyquist para o sistema com concreto utilizando o cimento CP-V ARI.

Figura 6. 25— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI na relação a/c-0,65 com terceiro ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.

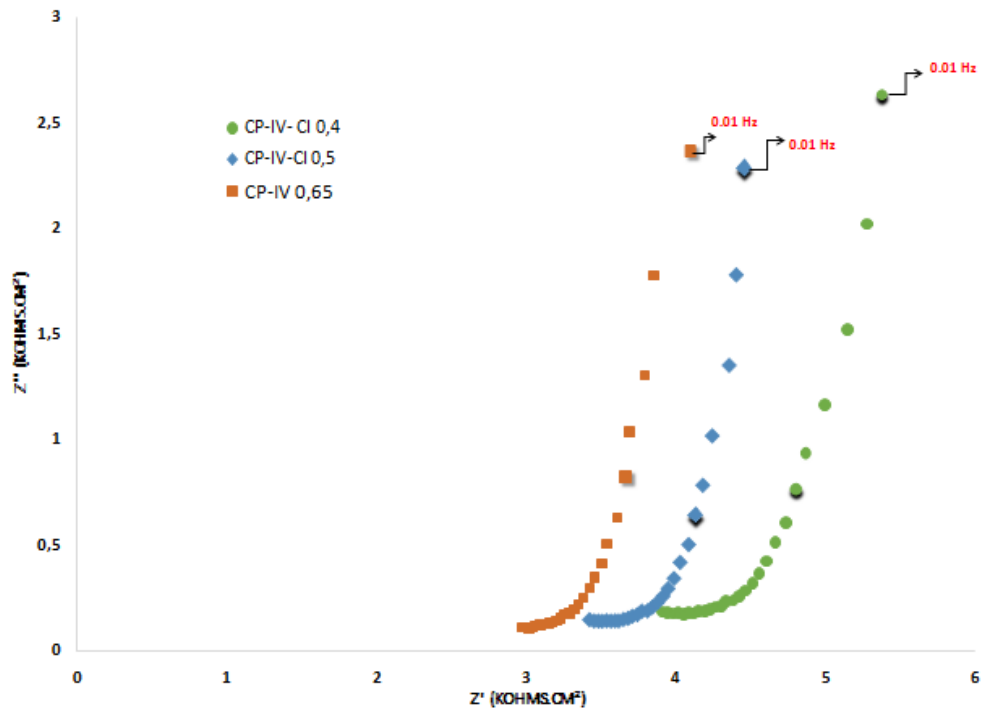


Igualmente verifica-se que a componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo na interface aço-produto de corrosão, é menor no sistema sem inibidor (1,38 kΩ) em relação ao sistema com inibidor (1,47 kΩ).

Procurando entender melhor o comportamento dos inibidores dentro do concreto foi elaborado um gráfico para um mesmo cimento no mesmo ciclo de ensaio (3er ciclo) para as três relações água cimento, procurando obter diferentes respostas segundo a qualidade destes.

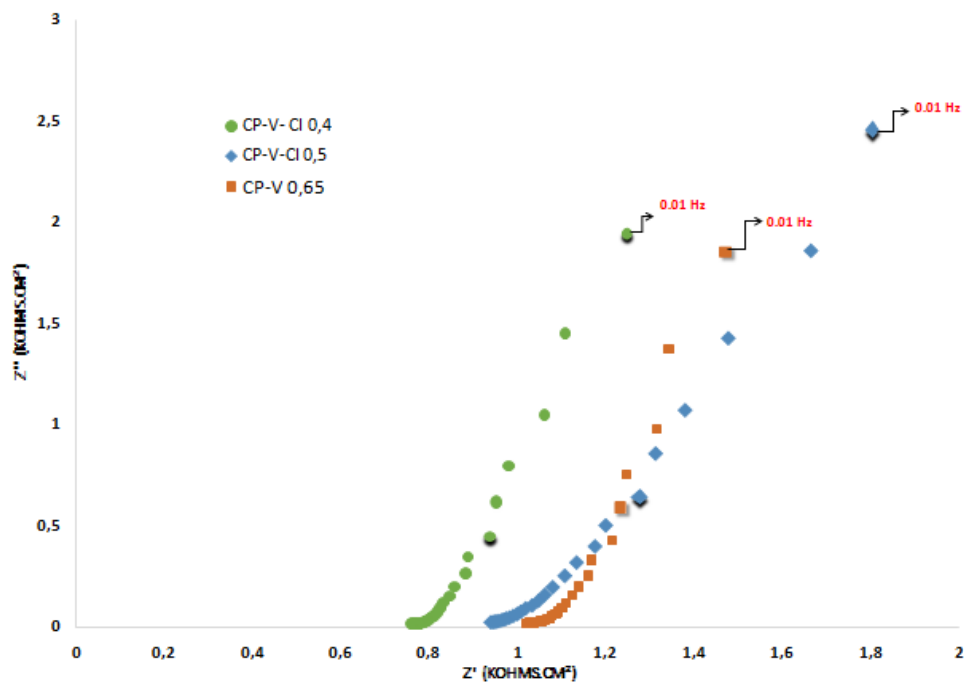
A seguir apresentam-se os gráficos de Nyquist (Figuras 6.26 e 6.27) para ambos os cimentos CP-IV e CP-V no 3er ciclo dos ensaios acelerados para as três relações a/c (0,4; 0,5 e 0,65).

Figura 6.26— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV com 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.



Em função da relação a/c, a componente real atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo foi maior na medida da qualidade do concreto. Comparando as impedâncias em 10 mHz verifica-se para a/c- 0,4 (5,37 K $\Omega$ ); a/c-0,5 (4,45 K $\Omega$ ) e para a/c-0,65 (4,09 K $\Omega$ ). A continuação apresenta-se o gráfico de Nyquits para o concreto com cimento CP-V ARI, igualmente no 3er ciclo de ensaio acelerado.

Figura 6. 27- Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI com 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.

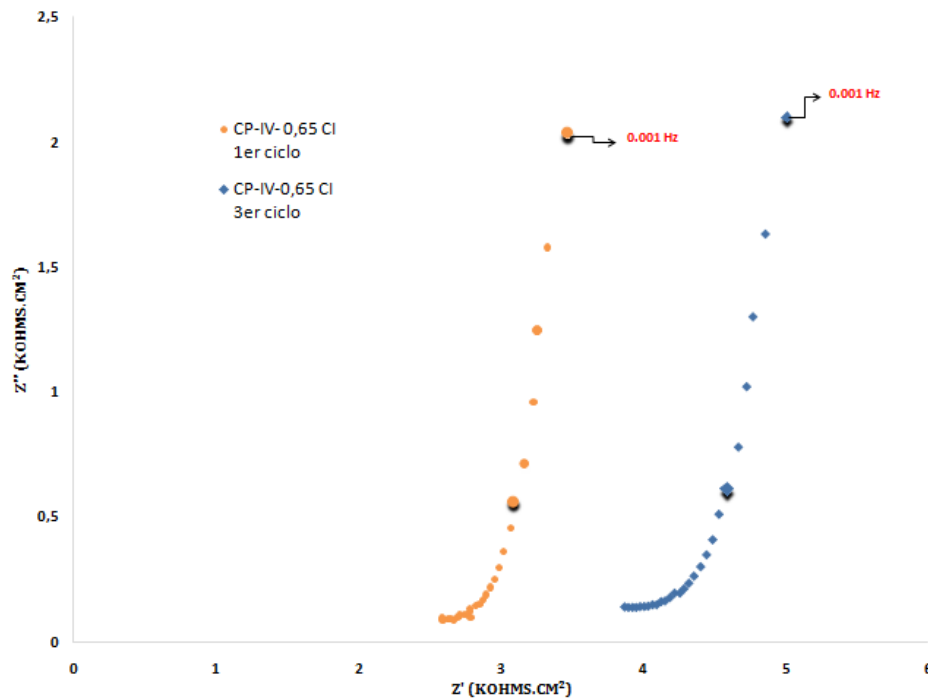


Igualmente foram comparadas as impedâncias em 10 mHz, onde se verifica para a/c- 0,4 (1,24 KΩ); a/c-0,5 (1,80 KΩ) e para a/c-0,65 (1,47KΩ). Diferente do esperado olhando só cimento, este resultado provocou interrogantes, esta diminuição da variável real atribuída à resistência do sistema, pode estar relacionada ao maior conteúdo C<sub>3</sub>A presente no cimento CP-V. Ao finalizar os gráficos são discutidos os resultados.

A seguir os gráficos de Nyquist 6.28 e 6.29 para os cimentos CP-IV e CP-V com inibidor para 1er ciclo de ensaios e 3er ciclo com relação a/c 0.65. Estes gráficos são apresentados relacionando a eficiência do inibidor em função dos ciclos, direcionados ao nosso objetivo principal na presente pesquisa.

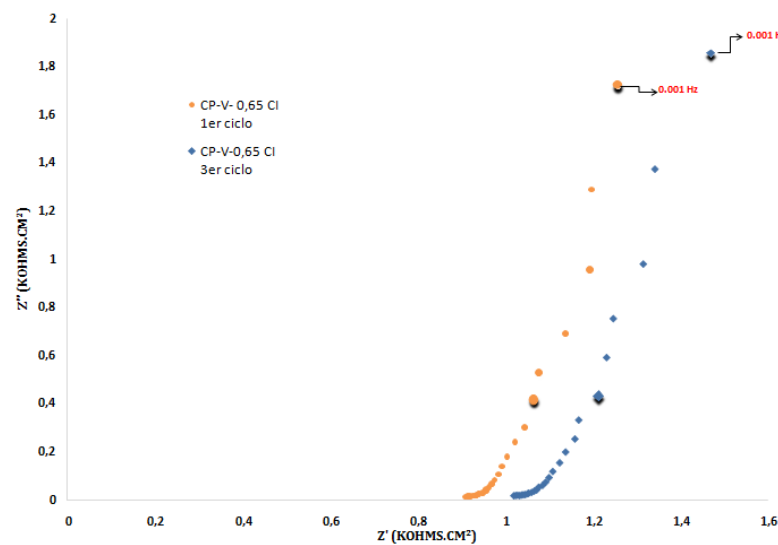


Figura 6. 28- Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-IV no 1er e 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.



Seguido mostrando o gráfico EIE para o cimento CP-V ARI.

Figura 6. 29— Gráfico de Nyquist para o sistema concreto com cimento CP-V ARI no 1er e 3er ciclo do processo acelerado de imersão e secagem com a presença de cloreto.



Comparando a impedância em 10 mHz associada ao processo de difusão de espécies para ocorrer a transferência de carga relacionada com a resistência do sistema, verifica-se que a

componente real, atribuída à resistência do sistema ao processo corrosivo na interface aço-produto de corrosão, na medida em que aumenta o tempo de exposição de 1 ciclo (24 dias) para o 3er ciclo (70 dias), aumenta a resistência do sistema. Para o concreto com cimento CP-IV 1er ciclo foi (3,46 K $\Omega$ ) em relação ao sistema no 3er ciclo de (5 k $\Omega$ ). Para o concreto com cimento CP-V ARI 1er ciclo foi (1,25 K $\Omega$ ) e no 3er ciclo ( 1,47 K $\Omega$ ). Neste caso não apresentou grandes diferenças com o passar do tempo o que pode estar associado à influencia do inibidor segundo o tipo de cimento utilizado no concreto. Realmente o sistema precisa de medidas em frequências mais baixas para a determinação da resistência à transferência de cargas. A seguir se expõe uma discussão dos resultados da EIE.

Os nitritos reagem com nas fases aluminicas do cimento, pelo que é recomendado sejam utilizados com cimentos de baixo conteúdo C<sub>3</sub>A. Segundo Juarez (2008) apresenta uma análise termogravimétrica, onde destaca as 3 principais faixas da perda de massa, em especial na primeira faixa entre 30°C e 370°C, referidos a decomposição das ligações C-S-H, da gipsita da etringita e da signetita. (KOMATKA *et. al*, 2002). Então ao adicionar NaNO<sub>2</sub> (inibidor) no concreto com cimento CP-V ARI que conta com alto conteúdo de C<sub>3</sub>A, pode-se produzir um consumo NO<sub>2</sub><sup>-</sup> no processo de decomposição da Etringita. O qual vai interferir na eficiência de nosso inibidor.

Procurando argumentos para o comportamento do cimento, usou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX), com a finalidade de caracterizar as fases cristalinas do CP-V ARI, obtendo da decomposição das ligações C-S-H da etringita (Ca<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3CaSO<sub>3</sub> 32H<sub>2</sub>O) Shi *et. al* (2012). O difractograma obtido da combinação do CP-V com nitrito de sódio foi avaliado com a Cartoteca PDFWIN onde o composto identificado foi Calcium Aluminum Oxide Nitrate Hydrate (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3Ca ( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub>·32H<sub>2</sub>O) etringita. Em alguns casos esta reação pode resultar prejudicial, podendo causar efeitos expansivos no concreto Mejia (1999) e Neville (2001). Por tanto o inibidor nitrito adicionado ao concreto com cimento de alto conteúdo de C<sub>3</sub>A (CP-V), vai diminuir a sua eficiência quando comparamos CP-IV, em uma mesma concentração de nitrito por ser consumida parte deste no processo de hidratação como foi explicado.

Sanchez (2007) realizou uma análise no transporte da concentração do Nitrito de Sódio dentro do concreto. Classificado como inibidor anódico, cujo grupo inibidor é o anião, onde observo que independente da concentração inicial colocada no católito, a partir do 3er dia de

ensaio foi possível identificar a presença  $\text{NO}_3$  (Nitrato) no anólito. Com o tempo a quantidade de nitrato se estabiliza e a eficiência do  $\text{NO}_2$  (Nitrito) vai sendo mais lenta.

Quando a autora começou a fazer a análise buscando o motivo da diminuição da eficiência do inibidor. Comprovou que o ânion que se transportava é o  $\text{NO}_2$ , pois a medida que a concentração do nitrito diminuía, a concentração  $\text{NO}_3$  se manteve praticamente constante. Confirmando que o Nitrito ( $\text{NO}_2$ ) é quem se transporta até o anólito, sofrendo um processo de oxidação pelo qual se produzia  $\text{NO}_3$ , provocando uma diminuição do pH abaixo de 3 (SANCHEZ, 2007). Um argumento a mais para explicar o resultado obtido, nosso trabalho para um concreto com cimento CP-V, onde de fato devia ter sido o mais resistivo olhando desde uma óptica, de um cimento mais puro, devia ser mais alcalino.

A Tabela 6.10 apresenta os resultados da análise estatística.

Tabela 6. 10– Análise fatorial dos resultados de EIE

Fonte	Gl	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F	P
Tipo de cimento	1	97,3052	97,3052	97,3052	1040,89	S
Relação a/c	2	0,993	0,993	0,4965	5,31	N
Ciclo	1	2,2588	2,2588	2,2588	24,16	S
Inibidor	1	5,7183	5,7183	5,7183	61,17	S
Tipo de cimento*Relação a/c	2	1,426	1,426	0,713	7,63	S
Tipo de cimento*Ciclo	1	0,8603	0,8603	0,8603	9,2	N
Tipo de cimento*Inibidor	1	0,3661	0,3661	0,3661	3,92	N
Relação a/c*Ciclo	2	0,1237	0,1237	0,0619	0,66	N
Relação a/c*Inibidor	2	0,2006	0,2006	0,1003	1,07	N
Ciclo*Inibidor	1	0,1356	0,1356	0,1356	1,45	N
Tipo de cimento*Relação a/c*Ciclo	2	0,1251	0,1251	0,0625	0,67	N
Tipo de cimento*Relação a/c* inibidor	2	0,9761	0,9761	0,4881	5,22	N
Tipo de cimento*Ciclo*Inibidor	1	0,0867	0,0867	0,0867	0,93	N
Relação a/c*Ciclo*Inibidor	2	0,1184	0,1184	0,0592	0,63	N
Tipo de cimento*Relação a/c*Ciclo* inibidor	2	0,1272	0,1272	0,0636	0,68	N
Error	24	2,2436	2,2436	0,0935	0,0935	
Total	47	113,0647				

Os fatores isolados considerados significativos ( $P < 0,005$ ) na resposta da impedância são o tipo de cimento, ciclo, inibidor. A interação significativa, de acordo com a Tabela 6.10, foi o tipo de cimento\* relação a/c. Observa-se que o fator Tipo de cimento e inibidor tem a maior

influência nos resultados da Impedância. Mais um argumento para responder ao fato produzido pelo inibidor no momento do amassamento. Efetivamente o inibidor no concreto com cimento CP-V ARI teve forte influência, provocando modificações na microestrutura.

Baseado nos resultados estatísticos e na bibliografia publicada por Saura (2011) e Mennucci (2006), pode-se confirmar a influência nos resultados da Impedância, dos ciclos de exposição de imersão das amostras, confirmando, no caso do Nitrito, um aumento da eficiência no último ciclo de medição tanto na fase experimental I como na fase II. Lembrando que são dois mecanismos totalmente diferentes, já que um é sólido e o outro líquido, em ambas as fases experimentais aumentou a resistência do sistema na medida do tempo de exposição, resultando uma similaridade qualitativa do comportamento com o passar do tempo, da eficiência do (N).

## 7 CONCLUSÕES

A presente investigação foi planejada com base nos objetivos, aos que têm intentado responder ao longo das epígrafes, a continuação vai-se resumir as principais conclusões obtidas a partir do estudo realizado.

### 7.1 COMENTARIOS FINAIS E CONCLUSÕES

- Obteve-se nas análises de impedância para cada um dos inibidores os melhores resultados foram para o nitrito em relação ao restante dos inibidores (Fosfato e Etanolamina).
- Obtiveram-se na análise do MEV/ EDS imagens que identificam pites atacando a superfície da barra de aço, fato que no uso do aditivo (N) resultou na superfície com menor ataque, para o mesmo tempo de exposição quando comparado com (F) e (EA).
- Confirmado no MEV EDS o dito na análise dos resultados da EIE na água de poro sem ataque de cloreto. Um concreto de boa qualidade não permite facilmente a entrada de agentes agressivos.
- Foi estatisticamente significativo, como era esperado, o valor de relação a/c na resistência à compressão. No caso o inibidor não teve influência estatisticamente significativa para nenhum dos cimentos, na resistência à compressão para os 28 dias.
- Observa-se que a utilização de concentrações de 2% de aditivo inibidor de corrosão em relação à massa do cimento, no caso do cimento CP-V, teve características fluidificantes.
- Na resposta da porosidade efetiva os fatores isolados a/c, inibidor, tipo de cimento e as interações do tipo de cimento – relação a/c, a/c- inibidor apresentaram uma influência significativa. Como esperado sem a presença do inibidor o comportamento da porosidade foi em aumento na medida que aumenta a relação a/c. observa-se que para o concreto com cimento CP-V ARI C/I a porosidade efetiva quantitativamente foi maior, nas relações a/c 0,4 (17%) e 0,5 (20 %) quando comparadas com o mesmo cimento sem inibidor, ao contrário aconteceu na relação a/c 0,65 com uma diminuição de um (10%) quando foi colocado o inibidor.

Igualmente no concreto com cimento CP-IV C/I a porosidade efetiva quantitativamente foi maior, nas relações a/c 0,4 (22%) e 0,5 (27 %) quando comparadas com o mesmo cimento sem inibidor, ao contrário aconteceu na relação a/c 0,65 com uma diminuição de (13%) quando foi adicionado o inibidor. O inibidor apresentou maior influência no concreto com cimento CP-IV.

- O aditivo inibidor à base de Nitrito teve um aumento da eficiência no último ciclo de medição, tanto na fase experimental I como na fase II. Lembrando que são dois mecanismos totalmente diferentes, já que um é sólido e o outro líquido, em ambas as fases experimentais aumentou a resistência do sistema na medida do tempo de exposição. Resultando uma similaridade qualitativa dos comportamentos,

- Ocorreu uma diminuição dos valores de impedância nos concretos com CP-V ARI em relação ao CP-IV, o qual pode estar relacionado à taxa  $C_3A$  no mesmo, além de existir a necessidade de fazer medições de impedância em baixas frequências e maiores períodos.

- Qualitativamente podem ser comparadas a Fase I (na água de poro) experimental e a Fase II (dentro do concreto armado), ambas apresentaram o mesmo comportamento para inibidor Nitrito de Sódio. Aumentando a eficiência em função dos ciclos.

- A partir dos resultados experimentais pode-se afirmar que os critérios de durabilidade referentes ao concreto baseado em relação a/c, resistência à compressão, porosidade, não são concluintes enquanto a proteção que garante o material às barras de aço embebidas.

-Finalmente reforçamos o pensamento que não são suficientes argumentos baseados, no o uso de baixas relações água cimento e resistência a compressão admissível segundo as normativas existentes para predizer a durabilidade do concreto armado, pela quantidade de fatores que interferem é necessário fazer ensaio de durabilidade.

## 7.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

-Realizar medidas no concreto a baixas frequências ao redor dos 10Hz até 1mHz, pois é onde acontecem reações de corrosão do aço embebido no concreto (Andrade, et al, 1995), para maiores tempos de exposição, assim teria proveito o uso dos diagramas de Bode que no caso não foram colocados, pois os comportamentos foram muito resistivos.

- A técnica de (EIE) apresenta importantes vantagens para o estudo do processo de corrosão do aço embebido no concreto. A informação que aportada é útil para estimar o estado de corrosão, relacionando com estudos da microestrutura.

- Será interessante estudar os aditivos a base de nitritos, nos cimentos mais puros com maior conteúdo  $C_3A$ , na fase de hidratação ao longo do tempo. Pois ainda existem lacunas e controvérsias, a normativa Europeia 2001 EN 197-1:2011, incorpora um novo requisito que devem cumprir o cliker com o qual vai ser fabricado o cimento resistente aos sulfatos.

## REFERÊNCIAS

- ALBEAR, H. JJ; ACOSTA, M, AM. Estudio de la absorción capilar y la sorptividad de hormigones con áridos calizos cubanos. **Materiales de construcción**, n. 312, p. 515-527, 2013.
- AGUIRRE, A. M.; MEJIA DE GUTIERREZ, R. Durabilidad del hormigón armado expuesto a condiciones agresivas. **Materiales de construcción**, v. 63, n. 309, p. 7-38, 2013.
- ALEJO, K. **Modelación Numérica de la penetración de Iones Cloruro en El Hormigón**. La Habana: ISPJAE, 2005. Tesis de Grado.
- ALONSO, C; ANDRADE, C; ARGIZ, C; MALRIC, B. *Cement and Concrete Research*26) [M. Hynes, B. Malric, *Construction Repair*11 (1997) 10.].(1996) 405 – 415.
- ALVARADO CORTÉS, José Omar. Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. 2006.
- ANDRADE, C, SOLER, L. and Nóvoa, X. R. Advances in electrochemical impedance measurement in reinforced concrete. *MaterialsScienceForum*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, Vols. 192-194, pp 843-856. 1995.
- ANDRADE, M. D. C. Corrosión de armaduras y su inspección en hormigones de cemento aluminoso. *Informes de la Construcción*, v. 44, n. 422, p. 39-48, 1992. ISSN 1988-3234.
- ANDRADE, C; ALONSO, C; ACHA, M; MALRIC, B. *Cement and Concrete Research*22(1992) 869
- ANDRADE, C. et al. Evaluación de la durabilidad de las armaduras en hormigones de altas prestaciones. 2000.
- BAMFORTH, P. Specification and design of concrete for the protection of reinforcement in chloride contaminated environments. P. B. Bamforth, p. 249-258, 1994.
- BARBOSA, Mirta R.; SAGÜÉS, Alberto A. Mecanismo inhibidor del ion nitrito sobre la corrosión de aceros de armadura.
- BARRETO, M.E.C. Avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras. 2002. Tese-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- BAVARIAN, B; REINER, L. “Corrosion protection of steel rebar in concrete by Migrating Corrosion Inhibitor”, ICC International Corrosion Council, 15 International Corrosion Congress, *Frontiers in Corrosion Science and Technology*, Granada (2002).
- BERMÚDEZ ODRIÓZOLA, Miguel Ángel; ALAEJOS GUTIÉRREZ, Pilar. Permeabilidad a los cloruros del hormigón armado situado en ambiente marino sumergido. *Revista ingeniería de construcción*, 2007, vol. 22, no 1, p. 15-22.



BERTOLINI, L.; ELSENER, B.; PEDEFERRI, P.; POLDER, R.: Corrosion of Steel in Concrete, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim (2004).

BJEGOVIC, D; SIPOS, L; UKRAINZYK, V; MIKSIC, B. “Diffusion of MCI2020 and MCI 2000 corrosion inhibitors into concrete”, Ed. R. N. Swamy, Sheffield (1994). [188] H. E.

BOLINA, C. C. **Inibidores de corrosão: Avaliação do desempenho frente à corrosão de armaduras induzida por carbonatação e cloretos. 2008.** 2008. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)–Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

BOLINA, C . et al. **Inibidores de corrosão: Avaliação do desempenho frente à corrosão de armaduras induzida por cloretos e carbonatação em meio aquoso. ENGEVISTA, Brasil, V.15, p. 81-94, 2013.**

JAMIL, A. SHRIRI, R. BOULIF, M. F. MONTEMOR, M. G. S. FERREIRA, Cement and Concrete Composites 27 (2005) 671 – 678.

SPREADSHEET MODEL FOR REINFORCEMENT CORROSION IN STRUCTURES EXPOSED TO CHLORIDES. Concrete under severe conditions, v. 2, p. 64-75, 1998.

CASTAÑEDA, A.; CORVO, F.; MEITÍN, J. Determinación de la velocidad de corrosión en la barra de refuerzo del hormigón armado mediante técnicas electroquímicas. Revista CENIC Ciencias Químicas, v. 3, p. 147-151, 2004.

CASCUDO, OSWALDO. O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas. 2.ed. Goiania, 1997.

COLLEPARDI, M.; MARCIALIS, A.; TURRIZIANI, R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes. Journal of the American Ceramic Society, v. 55, n. 10, p. 534-535, 1972. ISSN 1551-2916.

COMITÉ EURO INTERNACIONAL DU BETON **CEB Durable Concrete structures:dising guide.** Lausanne: (Bulletin d` information, n. 152). 1992.

CORDERO, M.; BENGOCHEA, Á. C. A.; RAMONICH, E. V. Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a corrosión por cloruros. 2005.

COSTA, I.; MENNUCCI, M. Evaluation of Benzotriazole as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel as Reinforcement of Concrete. Meeting Abstracts, 2006, The Electrochemical Society. p.786-786.

DE LIMA, R. C.; HELENE, P. R.; DE LIMA, M. G. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto. EPUSP, 2001.

DE RINCÓN, O. T. et al. Performance of sacrificial anodes to protect the splash zone of concrete piles. *Materials and Structures*, v. 30, n. 9, p. 556-560, 1997. ISSN 1359-5997.

DHOUIBI-HACHANI, Leila et al. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 2, p. 253-266, 1996.

DHOUIBI L, Triki E, Salta M, Rodrigues P, Raharinaivo A. Studies on corrosion inhibition of steel reinforcement by phosphate and nitrite. *Mater Struct* 2003;36:530–40.)

EDITORIAL EMMA FIORENTINO SRL. PUBLICAÇÕES TÉCNICAS - Ano 18 - Número 88 - Março / Abril de 2012) do ambiente construído.

ELSENER, B. et al. Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: part 1- prevention of corrosion. *Corrosion*, v. 55, n. 12, p. 1155-1163, 1999. ISSN 0010-9312.

EL-REEDY, Mohamed. Steel-reinforced concrete structures: Assessment and repair of corrosion. CRC press, 2007.

GAIDIS, James M. Chemistry of corrosion inhibitors. *Cement and Concrete Composites*, v. 26, n. 3, p. 181-189, 2004.

GARCÍA INZUNZA, Ramses. Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales. 2014.

GJØRV, O.; VENNESLAND, Ø. Diffusion of chloride ions from seawater into concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 9, n. 2, p. 229-238, 1979. ISSN 0008-8846.

GUIMARÃES, A. T. D. C.; HELENE, P. R. D. L. Modelo para previsão de vida útil residual utilizando perfil de cloreto com pico. 2004. ISSN 1677-3047.

HELENE, PRL. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. São Paulo, 1993. 231p. Tese de Doutorado. Tese (Livre Docência). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

ISO. 8044: 2002. Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions 2002.

LIMA, M. G.; Arvati Filho. A; HELENE, P. R.; Inibidores de corrosão: compatibilidade cimento-aditivo. EPUSP, 1996.

LIU, Y.; WEYERS, R. E. Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures. *ACI Materials Journal*, v. 95, n. 6, 1998. ISSN 0889-325X.

LLORCA, Miguel Ángel Climent; TERRADILLOS, Pedro Garcés; GÓMEZ, Emilio Zornoza. Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado. Editorial Club Universitario, 2008.

, D. D; McKubre, M. C. H. *Modern Aspects of Electrochemistry* 14(1982) 61.

MACKECHNIE, James Ronald. Predictions of reinforced concrete durability in the marine environment. University of Cape Town, 1996.

MALDONADO-BANDALA, E. E. et al. Corrosion behavior of steel embedded in ternary concrete mixtures. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 6, p. 1892-1905, 2011.

MEJÍA, R.; RODRÍGUEZ, P.: Durabilidad y Corrosión en Materiales Cementicios, CYTED, Costa Rica (1999).

M. M. MENNUCCI, E. BANCZEK, P. RODRIGUES, and I. COSTA, "Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, pp. 418-424, 2009

MENNUCCI, M.M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura em estruturas de concreto. 2006. 118p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

MEHTA, Povindar K.; MONTEIRO, Paulo JM; CARMONA FILHO, Antônio. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Pini, 1994.

MIRANDA, T. R. V. Corrosão em estruturas de concreto armado: efeito de íons cloreto e nitrito. 1991. 265p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1991.

BARRETO, M.E.C. Avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras. 2002. Tese-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

MORENO, Mercedes Sánchez. Películas pasivas modificadas por el empleo de inhibidores de corrosión para la protección de armaduras: sistemas de prevención de la corrosión. 2007. Tese de Doutorado. Universidad Autónoma de Madrid.

NGALA, V. T.; PAGE, C. L.; PAGE, M. M. Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate. *Corrosion Science*, v. 45, n. 7, p. 1523-1537, 2003.

NEVILLE, A. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, v. 28, n. 2, p. 63-70, 1995. ISSN 1359-5997.

NEVILLE, A.: "Consideration of durability of concrete structures: Past, present, and future", *Mat. Struct.*, vol. 34, no 2 (2001), pp. 114-8.

Noda, K; Tsuru, T; Haruyama, S; *Corrosion Science* 31 (1990) 673 – 678.

PAGE, C. L.; NGALA, V. T.; PAGE, M. M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems. *Magazine of Concrete Research*, v. 52, n. 1, p. 25-37, 2000..].

PÉREZ, T. Aplicación de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Autonomous University of Campeche, Corrosion Program of the Gulf of Mexico, 2002.

ROSENBERG, A. M.; GAIDIS, J. M; KOSSIVAS, T. G; PREVITE, R. W. “Corrosion inhibitor formulated with calcium nitrite for use in reinforced concrete”, *Corrosion of Steel in Concrete*, American Society for Testing and Materials, STP 629, Philadelphia(1977)

SARASWATHY, V.; SONG, Ha-Won. Improving the durability of concrete by using inhibitors. *Building and environment*, v. 42, n. 1, p. 464-472, 2007.

SATO, N; KUDO, K. *Electrochimica Acta* 16 (1971) 447 – 462

SAURA GÓMEZ, P. Inhibidores en el inicio y propagación del proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado. Universidad de Alicante, 2011. ISBN 8469509608.

SHI, X.; XIE, N.; FORTUNE, K.; GONG, J.: “Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview”, *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, no 0 (2012), pp. 125-38

SILVA, Djalma Ribeiro da. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade. 2007.

SÖYLEV, Tayfun Altug; MCNALLY, Ciaran; RICHARDSON, Mark. Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete. *Cement and concrete research*, v. 37, n. 6, p. 972-977, 2007.)

SÖYLEV, T.A; RICHARDSON, M.G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials*, 2008 | 22 | 4 | 609-622

SOEDA, K.; ICHIMURA, T. Present state of corrosion inhibitors in Japan. *Cement and Concrete Composites*, v. 25, n. 1, p. 117-122, 2003. ISSN 0958-9465.

STANISH, K., THOMAS, M. The use of bulk diffusion tests to establish time dependent concrete chloride diffusion coefficients. *Cement and Concrete Research*. Vol.33,2003.

Subramanian, A; Natesan, M; Muraliharan, V. S; Balakrishnan, K; Vausedan, T. *Corrosion* 56 (2000) 144.

SUMMERS, D., *Manual de Química*, Grupo Editorial Iberoamericano, México (1993).

TORRES, A.; Madrid, M. M. 2001, “Diseño de estructuras de concreto con criterios de durabilidad”, Instituto Mexicano del Transporte (IMT), Publicación Técnica N° 181, Sanfandila, Qro.

TRITTHART J. Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*. 2003;33:829–34.

VÉNUAT, M. Relations entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton. *Annales de l'ITBTP*, 1978. p.42-47.

VIEIRA, Fernanda Macedo Pereira. CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA CORROSÃO DE ARMADURAS EM CONCRETOS COM ADIÇÃO DE SÊLICA ATIVA. 2003. Tesis Doctoral. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

VILLELA, T; ASSIS, F. Alguns Aspetos eletroquímicos da corrosão de armadura de concreto. Unidade de Programas em tecnologia de Materiais do INT, Francisco de Assis Basílio- Consulto INT.1987.

WILLIAMSON, G. et al. Bridge Deck Service Life Prediction and Costs. Virginia Transportation Research Council. 2007

ZHOU, Q.; GLASSER, F. Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. *Advances in cement research*, v. 12, n. 3, p. 131-136, 2000. ISSN 1751-7605.

ACI Committee 212; Chemical admixtures for concrete. *ACI Mater. J.*, 86 (3) (1989), pp. 297–327.

RED DURAR, 1997.

NBR NM 248: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

NBR 12655: Concreto de cimento Portland- Preparo, controle, recebimento e aceitação- Procedimento.

\_\_\_\_\_. NBR NM 52: Agregado miúdo – Determinação de massa específica e massa específica aparente, Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. NBR NM 53: Agregado graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_.NBR 7211: agregados para concreto: especificação. Rio de Janeiro, 2005.

\_\_\_\_\_. UNE 83992-1 EX: Ensayos de penetración de cloruros en el hormigón. Parte 1. Método al natural para determinación del tiempo hasta corrosión.