

Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CAL EM ARGAMASSA NA
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ARMADURAS DE AÇO
CARBONO E GALVANIZADAS**

Autora: Michele Cândida Carvalho de Oliveira
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Belo Horizonte

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EFEITO DA ADIÇÃO DE CAL EM ARGAMASSA NA RESISTÊNCIA
À CORROSÃO DE ARMADURAS DE AÇO CARBONO E GALVANIZADAS**

Autora: Michele Cândida Carvalho de Oliveira
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa de Freitas Cunha Lins

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial exigido para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Belo Horizonte

2013

Folha de Aprovação

A Deus e aos amores da
minha vida: meus pais,
meus irmãos, meu Marido,
agregados, meus sobrinhos
e amigos.

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por me capacitar a desenvolver este trabalho. E tornar tudo isto possível.

Aos meus pais, **Olímpio e Lurdinha**, com os quais aprendi que o estudo é um bem maior que você adquire e leva para a vida toda. Obrigada, pelo exemplo de luta, pelo apoio, por todo estímulo e aprendizado, pela honestidade e idoneidades legadas ao meu caráter. Aos meus irmãos: **Bruna, Michel, Caroline, Charles e Erick**, aos agregados e aos meus sobrinhos pela alegria constante.

Ao meu marido, meu amor, **Rogério**, pelo incentivo, pela força, pelo apoio e ajuda, por me tranquilizar e aumentar a minha confiança nos momentos de insegurança.

Ao meu amigo e cunhado **Samuel**, por me ajudar com os programas computacionais.

Agradeço também a minha orientadora, professora: **Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins**, pelo conhecimento, pela dedicação, paciência e por todo aprendizado que adquiri.

A todos que ajudaram nos ensaios. E em especial, a **Cíntia Gonçalves Fonseca Costa**, por todo apoio, pelo aprendizado e pela disponibilidade. Você foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

“Feliz o homem que acha a sabedoria, e o homem que adquire conhecimento. Porque melhor é a sua mercadoria do que a mercadoria da prata, e sua renda do que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que os rubis; e tudo o que podes desejar não se pode comparar a ela.”

Provérbios 3:13-15.

RESUMO

A construção civil tem crescido muito nos últimos anos, e com esta, o uso do concreto armado. A corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado é um dos principais problemas que afeta a integridade do concreto. Portanto, fazem-se necessários estudos que contribuam para minimizar as perdas envolvidas nesta corrosão. A elevada alcalinidade do concreto permite que as armaduras no seu interior estejam protegidas por passivação. Uma vez que a cal, presente na argamassa, contribui para elevar a alcalinidade do concreto, o objetivo do trabalho é o estudo do efeito da adição de cal na argamassa, analisando a resistência à corrosão das armaduras de aço carbono e galvanizadas. Na pesquisa, utilizou-se argamassa sem cal e com teor de cal de 26,3%, 13,3%, e 6,7% (m/m) e foram medidos os potenciais de corrosão das amostras de aço em argamassa umedecida, antes e após a imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). Foi usada a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para medida da resistência à polarização das armaduras em contato com argamassa, com diferentes teores de cal. Nas amostras úmidas, de maneira geral, foi identificado o efeito benéfico da adição de cal à argamassa, elevando o potencial de corrosão e aumentando o valor da resistência à polarização das armaduras de aço carbono e galvanizadas. Nas amostras de argamassa, com e sem adição de cal, reforçadas com armaduras de aço carbono e aço galvanizado, após a imersão em solução aquosa de NaCl 3,5% (m/v), foi verificada uma tendência de redução do potencial de circuito aberto. As medidas de potencial de circuito aberto e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram repetidas após 36 meses a fim de verificar a influência do tempo no processo de corrosão das armaduras.

Palavras-chave: corrosão, armaduras em concreto, argamassa, cal, espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The civil construction industry has up grown in recent years, and with this, the use of reinforced concrete. Corrosion of reinforcement in concrete structures is a major problem that affects the integrity of the concrete. Therefore, studies are required in order to contribute to minimize the losses involved in the corrosion of reinforcement in concrete. The alkaline environment of the concrete allows the protection of reinforcement by passivation. Once the lime present in the mortar helps to raise the alkalinity of the concrete, the aim of this work is to study the effect of adding lime in the mortar, analyzing the corrosion of reinforcing carbon steel and galvanized carbon steel wires. The contents of lime of 26.3%, 13.3% and 6.7% (wt) were added in mortar, and the corrosion potentials of reinforced mortar, with and without lime addition, were measured before and after the corrosion test of immersion in saline solution 3.5% (wt) of NaCl. Measurements of polarization resistance of steels in reinforced mortar with different contents of lime were performed using electrochemical impedance spectroscopy. The beneficial effect of lime addition was observed, increasing the corrosion potential and the polarization resistance of carbon steel, and galvanized carbon steel. After the immersion of samples in saline solution, a reduction of the corrosion potential of galvanized and carbon steels was identified. Measurements of the open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy were repeated after 36 months to verify the influence of time in the process of reinforcement corrosion.

Keywords: corrosion, reinforcement in concrete, mortar, lime, electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Corrosão química em Mureta (Boa Viagem, Niterói-RJ) (MERÇON <i>et al.</i> , 2004).....	23
Figura 3.2 – Corrosão química em concreto armado no poste (MERÇON <i>et al.</i> , 2004).	24
Figura 3.4 – Agregado miúdo (areia) (BASTOS, 2006).	25
Figura 3.3 – Cimento (BASTOS, 2006).....	25
Figura 3.6 – Pasta de cimento e água (BASTOS, 2006).	25
Figura 3.5 – Agregado graúdo (pedra ou brita) (BASTOS, 2006).....	25
Figura 3.8 – Concreto Simples (BASTOS, 2006).	26
Figura 3.7 – Argamassa (BASTOS, 2006).....	26
Figura 3.9 – Representação esquemática do concreto (SONG, 2000).	26
Figura 3.10 – Macroestrutura do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).....	28
Figura 3.11 – Clíquer para a fabricação do cimento (BASTOS, 2006).	30
Figura 3.12 – Armadura Metálica	33
Figura 3.13 – Microestrutura do concreto. (1) C-S-H, (2) Ca(OH) ₂ ;.....	35
(3) Vazio capilar (MEHTA e MONTEIRO, 1994).	35
Figura 3.14 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita formados pela mistura de soluções de aluminato de cálcio e de sulfato de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 1994).	36
Figura 3.15 – Distribuição do tamanho de poros na pasta de cimento endurecida (CASCUDO, 1997).	38
Figura 3.16 – Representação esquemática da penetração de CO ₂ por difusão e do processo de carbonatação (FREIRE, 2005).....	45
Figura 3.17 – Lixiviação em fissuras de concreto (GENTIL, 2007).....	46

Figura 3.18 – Fissura no concreto com presença de produto de carbonatação (GENTIL, 2007).....	47
Figura 3.19 – Ilustração esquemática da corrosão da armadura no concreto. (FREIRE, 2005).....	49
Figura 3.20 – Corrosão das barras de aço (armaduras) (FREIRE, 2005).....	51
Figura 3.21 – Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto (CASCUDO, 1997).	54
Figura 3.22 – Filme passivo rompido após ingresso de íons agressivos (FREIRE, 2005).	55
Figura 3.23 – Esquematização do diagrama de EVANS (FREIRE, 2005).....	62
Figura 3.24 – Diagrama de equilíbrio Potencial-pH do sistema Fe-H ₂ O a 25°C (GENTIL, 2007).	63
Figura 3.25 – Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25°C. (a) admitindo a passivação por película de Fe ₂ O ₃ ; (b) admitindo a passivação por películas de Fe ₂ O ₃ e de Fe ₃ O ₄ (FREIRE, 2005).	64
Figura 3.26 – Comportamento típico da dissolução anódica ativa-passiva de um metal (FREIRE, 2005).....	66
Figura 3.27 – Efeito da temperatura e pH no comportamento dissolução anódica ativa-passiva do metal (FREIRE, 2005).	68
Figura 3.28 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).	73
Figura 3.29 – Arranjo experimental para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).....	73
Figura 3.30 – Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos. CE=contra eletrodo; ER=eletrodo de referência; ET=eletrodo de trabalho (WOLYNEC, 2003).....	76
Figura 3.31 – (a) Obtenção dos valores das resistências de polarização, R _p , e eletrólito (solução), R _e , através do diagrama de Nyquist; (b) circuito equivalente, referente aos	

diagramas de Nyquist-(a) e Bode -(c) e (d); (c) diagrama de Bode: $\log IZI$ versus $\log \omega$ e (d) diagrama de Bode: $-\phi$ versus $\log \omega$ (adaptado: WOLYNEC, 2003).	77
Figura 3.32 – Diagrama de Nyquist característico de controle misto de reação - cinética seguida de difusão. R_e = resistência do eletrólito, R_p = resistência de polarização e R_t = resistência de transferência de carga (adaptado: POUPARD et al.,2004).....	79
Figura 3.33 – Diagrama de Nyquist Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg (WOLYNEC, 2003).	79
Figura 3.34 – Diagrama de Nyquist Representação de Nyquist de um processo com difusão linear finita. (WOLYNEC, 2003).	80
Figura 4.1 – Foto (a) armadura com os produtos da corrosão (b) decapagem da armadura (c) armadura após decapagem sem os produtos da corrosão.....	82
Figura 4.2 – Diagrama esquemático dos corpos de prova.....	83
Figura 4.3 – Foto: Armaduras de aço carbono e aço galvanizado.	84
Figura 4.4 – Foto: Corpo de prova de argamassa com armadura.	85
Figura 4.5 – Foto: Corpo de Prova identificado.	87
Figura 4.6 – Foto: Sistema “On-line” usado nos ensaios eletroquímicos – (a) Potenciostato Autolab PGSTAT302N , (b) detalhe da célula eletroquímica, mostrando-se (1) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl), (2) Eletrodo de trabalho (concreto), (3) Eletrodo auxiliar (chapa de aço inoxidável AISI 304) e (4) Feltro amarelo embebido em água destilada para melhoria da condutividade elétrica do meio eletrolítico.....	88
Figura 5.1 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono em argamassas com e sem adição de cal, antes e após o teste de imersão em solução salina.....	92
Figura 5.2 – Potencial de circuito aberto das armaduras galvanizadas em argamassas com e sem adição de cal, antes e após o teste de imersão em solução salina.....	93
Figura 5.3 – Influência do pH na Taxa de corrosão do zinco (CHATALOV, 1952). ...	95
Figura 5.4 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema zinco-água em 25 ⁰ C (YEOMANS, 2004).....	95
Figura 5.5 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono e galvanizado em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial.	97

Figura 5.6 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono e galvanizado em argamassas com e sem adição de cal, após 36 meses.	98
Figura 5.7 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial e após 36 meses.	98
Figura 5.8 – Potencial de circuito aberto das armaduras galvanizadas em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial e após 36 meses.	99
Figura 5.9 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, sem cal (SA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).	100
Figura 5.10 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, baixo teor de cal (BA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).	101
Figura 5.11 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, médio teor de cal (MA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).	102
Figura 5.12 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, elevado teor de cal (EA); (a) Nyquist no tempo inicial (b) Nyquist após 36 meses e (b) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist após 36 meses.	103
Figura 5.13 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, sem cal (SG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).	104

Figura 5.14 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, baixo teor de cal (BG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).	105
Figura 5.15 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, médio teor de cal (MG); (a) Nyquist tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente aos diagramas de Nyquist apresentados.	106
Figura 5.16 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, elevado teor de cal (EG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente aos diagramas de Nyquist apresentados.	107
Figura 5.17 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa sem cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.	111
Figura 5.18 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com baixo teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.	111
Figura 5.19 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com médio teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.	112
Figura 5.20 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com elevado teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.	112
Figura 5.21 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com elevado teor de cal com a armadura galvanizada.	113
Figura 5.22 – Foto: a) armadura de aço carbono em argamassa sem adição de cal b) armadura galvanizada em argamassa com médio teor de cal.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Siglas usuais para componentes químicos do cimento	31
Tabela 3.2 – Tipos de cimentos comerciais.....	31
Tabela 3.3 – Tipos de aços comerciais (ARAÚJO <i>et al.</i> , 2000).....	33
Tabela 3.4 – Porosidades em pastas de cimento com diferentes fatores a/c (FREIRE, 2005).....	37
Tabela 3.5 – Resumo das reações patológicas no concreto armado (TAVARES, 2006) e (GENTIL, 2007):	42
Tabela 4.1 – Composição das argamassas.....	83
Tabela 4.2 – Composição das massas.....	85
Tabela 4.3 – Identificação de alguns corpos de prova.....	86
Tabela 5.1 – Composição de cada massa na verificação da consistência.....	89
Tabela 5.3 – Teor de ar incorporado e retenção de água.....	90
Tabela 5.4 – Resistência à compressão.	91
Tabela 5.5 – Técnicas Eletroquímicas e Parâmetros Experimentais	92
Tabela 5.6 – Valores dos potenciais de corrosão das amostras com diferentes concentrações de cal, medidas no início do projeto na condição úmida.	94
Tabela 5.7 – Valores dos potenciais de corrosão das amostras com diferentes concentrações de cal, medidas no início do projeto e após 36 meses.	96
Tabela 5.8 – Resultado das medidas de espectroscopia de impedância para a armadura de aço carbono e aço galvanizado no início do projeto e após 36 meses.....	109
Tabela 5.9 – Média do Diâmetro final da armadura de aço carbono e galvanizado....	114

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- A – Al_2O_3 (Óxido de alumínio)
- a/c – fator água/cimento
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- B – Constante de Stern-Geary
- C – CaO (Óxido de cálcio)
- C_2S – Silicato dicálcico
- C_3A – Aluminato tricálcico
- C_3S – Silicato tricálcico
- C_4AF – Ferro-aluminato tetracálcico
- CA – Concreto Armado
- CE – contra-eletrodo
- C_{dc} – capacitância da dupla camada elétrica
- CCP – Caminho condutivo contínuo
- C-H – $Ca(OH)_2$ (Hidróxido de cálcio)
- CHI – Cal Hidratada
- CP II-E-32 – CIMENTO PORTLAND composto com escória
- CP II-F-32 – CIMENTO PORTLAND composto com filer
- CP III - 40 RS – CIMENTO PORTLAND resistente a sulfatos
- CP III-32 – CIMENTO PORTLAND de alto forno
- CP II-Z-32 – CIMENTO PORTLAND composto com pozolana
- CP I-S-32 – CIMENTO PORTLAND comum com adição
- CP IV-32 – CIMENTO PORTLAND pozolânico
- CP V-ARI – CIMENTO PORTLAND alta resistência
- C-S-H – silicatos de cálcio hidratado
- DCP – Caminho descontínuo
- DRX – Difração de Raios X
- E_{corr} – potencial de corrosão
- EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- E_p – potencial de passivação
- ER – Eletrodo de Referência
- ET – Eletrodo de Trabalho

F – Fe₂O₃ (Óxido de ferro) - Hematita

H – H₂O (Água)

i – velocidade de oxidação ou redução em termos de densidade de corrente

I_{corr} – corrente de corrosão

i_{corr} – densidade de corrente de corrosão

ICP – Caminho isolante

i_{crit} – densidade de corrente anódica crítica

i_o – velocidade de corrente de troca

iR – queda ôhmica

I_t – intensidade de corrosão total

NBR – Norma Brasileira

OCP – potencial de circuito aberto

R_e – Resistência do eletrólito

R_p – Resistência de polarização

R_t – Resistência de transferência de carga

S – SiO₂ (Óxido de silício)

XPS – Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X

Z_w – Impedância de Warburg

ΔE – variação de potencial aplicado

ΔI – variação de corrente medida

β – constante de Tafel

β_a, β_c – constantes de Tafel anódica e catódica

η_a – sobrepotencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVO DO TRABALHO.....	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 CORROSÃO	22
3.1.1 Corrosão química.....	22
3.1.2 Corrosão eletroquímica.....	23
3.2 CONCRETO	24
3.2.1 Macroestrutura do Concreto	28
3.2.1.1 Componentes do Concreto Armado	29
Agregados	29
Cimento Portland.....	29
Água	32
Armadura	32
3.2.2 Conceito de Concreto Protendido.....	33
3.2.3 Microestrutura do Concreto.....	34
3.2.3.1 Pasta de Cimento	34
3.2.4 Durabilidade do Concreto.....	36
3.2.4.1 Porosidade	37
3.2.4.2 Resistência	38
3.2.4.3 Cobrimento	39
3.3 CORROSÃO EM CONCRETO	40
3.3.1 Carbonatação – Lixiviação e Eflorescência.....	44
3.4 CORROSÃO DAS ARMADURAS.....	48
3.4.1 Formas de Corrosão nas armaduras.....	51
3.4.2 Agentes Agressivos	52
3.4.2.1 Íons Cloretos.....	53

Mecanismo de rompimento da camada passiva no concreto por ação dos cloretos	54
Limite Crítico de Cloretos	57
3.5 ALGUMAS FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO.....	58
3.6 VELOCIDADE DE CORROSÃO- POLARIZAÇÃO E PASSIVAÇÃO	60
3.6.1 Polarização Eletroquímica.....	60
3.6.2 Potencial de Corrosão.....	61
3.6.3 Cinética de Corrosão	62
3.6.4 Passivação.....	64
Filme.....	66
Espessura do Filme Passivo.....	67
Rompimento da Passividade.....	68
3.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	70
3.7.1 Resistência de Polarização	71
3.7.2 Técnica do Potencial de Corrosão	72
3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS	74
4. mETODOLOGIA	81
4.1 Definição das matérias-primas e dimensões dos corpos de prova.....	83
4.1.1 Matérias-primas	83
4.1.2 Composição das argamassas.....	83
4.2 Verificação da razão água/cimento por testes de consistência	84
4.2.1 Composição (sólidos) de cada massa na verificação da consistência	84
4.2.2 Procedimento por mistura.....	84
4.3 Moldagem dos corpos de prova.....	85
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	89
5.1 VERIFICAÇÃO DA RAZÃO ÁGUA/CIMENTO POR TESTES DE CONSISTÊNCIA.....	89
5.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS PRODUZIDAS.....	90

5.3 TESTES ELETROQUÍMICOS	91
5.3.1 Potencial de Corrosão	92
5.3.1.1 Avaliação da influência do tempo no processo de corrosão.....	96
5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	99
5.3.2.1 Armaduras de Aço Carbono	99
5.3.2.2 Armaduras Galvanizadas	103
5.3.2.3 Discussão dos Resultados da Impedância Eletroquímica.....	107
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA CORROSÃO	110
5.4.1 Difração de Raios X	110
5.4.2 Medida do diâmetro final da armadura.....	114
6. CONCLUSÕES	116
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1. INTRODUÇÃO

O concreto armado é um material composto de concreto e armadura – barras (vergalhões) de aço. Ele vem sendo largamente utilizado na construção civil em todo o mundo, pois apresenta alta resistência às tensões de compressão e tração, onde os vergalhões de aço da armadura absorvem as tensões de tração e o concreto absorve as tensões de compressão. Devido à sua grande aplicação, faz-se necessário a consideração da sua durabilidade, ou seja, o seu adequado desempenho durante a sua vida útil na avaliação de um projeto (TAVARES, 2006).

Nos últimos anos, tem crescido o número de estruturas de concreto, pontes, edifícios e instalações sanitárias, cujas estruturas de concreto armado têm apresentado manifestações patológicas, principalmente relacionadas com a corrosão das armaduras. A corrosão da armadura tem sido reconhecida como um problema grave em todo o mundo. Além das perdas econômicas, a segurança pública também é afetada, uma vez que pode-se citar perda de vidas associadas com o colapso de pontes e estruturas (KELESTEMUR e YILDIZ, 2009).

A utilização de estruturas de concreto armado é baseada no princípio que o concreto é um ambiente ideal para o aço, uma vez que o mesmo apresenta elevada alcalinidade. O meio altamente alcalino do cimento Portland é o responsável pela passividade do ferro (KELESTEMUR e YILDIZ, 2009). De acordo com Yeomans (2004), Freire (2005), Lourenço (2007), Carneiro *et al.* (2009), dentre outros, tal passividade é geralmente descrita como a formação de uma camada protetora constituída principalmente de óxidos passivantes sobre o aço das armaduras, que fornece uma adequada resistência contra a corrosão. Estes óxidos possuem um componente principal: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta camada é mantida e, em muitos casos, recuperada pela própria reserva alcalina do concreto, cuja natureza porosa permite reter água com pH entre 12,6 e 13,5.

No entanto, quando o concreto armado é exposto continuamente a um ambiente agressivo, este pode apresentar corrosão nas armaduras. A corrosão das armaduras de aço pode ser considerada uma das principais causas da deterioração do concreto armado (GENTIL, 2007). A corrosão provoca não somente a deterioração do material, mas também pode afetar a estabilidade e a durabilidade das estruturas (TAVARES, 2006).

Desta maneira, o ambiente passivante do concreto pode ser rompido principalmente por dois mecanismos, a partir dos quais a corrosão do aço pode ser iniciada: por ação eletroquímica dos íons cloretos na presença de oxigênio; e/ou por redução da alcalinidade devido à lixiviação das substâncias alcalinas pela ação da água ou devido à neutralização parcial por reação com dióxido de carbono (GENTIL, 2007). Diversos fatores podem ser apontados como responsáveis pela ocorrência desta manifestação patológica: deficiências de projeto, espessura de cobrimento insuficiente, especificações e características inadequadas do concreto e de seus materiais constituintes, falhas de execução e manutenção e a ação agressiva do meio ambiente no qual a estrutura está inserida (CARNEIRO *et al.*, 2009). Portanto, quanto mais o concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. Na maioria dos casos, a armadura permanece por longo tempo resistente aos agentes corrosivos, podendo esse tempo ser praticamente indefinido.

No Brasil, a indústria da construção civil é uma das grandes responsáveis pelo crescimento do país. Nas construções, são utilizados três tipos de argamassa: a **convencional** constituída de cimento, areia, e água, ou de cal, areia e água; a **mista**, composta de cimento, cal, areia e água, e a **industrial**, feita de cimento, areia, água e adesivos. Na utilização de argamassa mista, uma questão que surgiu dentre os construtores é relativa ao efeito da adição de cal na resistência à corrosão das armaduras. Diante do exposto, e levando-se em consideração a importância do concreto armado para a construção civil, fazem-se necessários estudos que contribuam para a elucidação dos mecanismos de corrosão das armaduras em contato com os diferentes tipos de argamassa. Assim, este trabalho tem por finalidade investigar o efeito da adição de cal em argamassa, contribuindo para a mitigação da corrosão de armaduras de aço carbono e galvanizadas, gerando benefícios econômicos, ambientais e sociais.

A influência da adição de cal na resistência à corrosão de armaduras de aço carbono e de aço galvanizado foi avaliada usando-se a técnica eletroquímica de espectroscopia de impedância eletroquímica para a medição do valor da resistência à polarização das amostras de aço, e a elucidação dos mecanismos dos processos corrosivos operantes.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

2.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a influência da adição de cal na resistência à corrosão de armaduras de aço carbono e de aço galvanizado em concreto usando técnicas eletroquímicas, avaliando a influência do tempo no processo de corrosão.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para se obter o valor da resistência à polarização das amostras de aço das armaduras.
- Avaliar o efeito da adição de cal em argamassas na resistência à corrosão de armaduras de aço carbono e galvanizadas após um período de 36 meses.
- Avaliar o efeito de íons cloretos na resistência à polarização das armaduras em argamassa.
- Caracterizar os produtos da corrosão das armaduras usando-se a técnica de difração de raios X.
- Verificar a perda de massa da armadura devido à corrosão, através da medida do diâmetro final da armadura e comparar com os resultados eletroquímicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CORROSÃO

O termo **corrosão**, cientificamente, tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico. Com base nesta definição, pode-se classificar a corrosão em: eletroquímica, química e eletrolítica (MERÇON *et al.*, 2004).

De maneira geral, a corrosão é definida por Gentil (2007) como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos.

Normalmente, quando se trata da oxidação de materiais metálicos utiliza-se o termo **corrosão** para se referir ao desgaste deste material. Já quando se trata de materiais não metálicos, como, por exemplo, o concreto, utiliza-se o termo **degradação ou deterioração**.

Em resumo, a **corrosão** é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração. Serão abordados nos itens 3.1.1 e 3.1.2 processos de corrosão que podem ocorrer no concreto armado, a corrosão química e a eletroquímica.

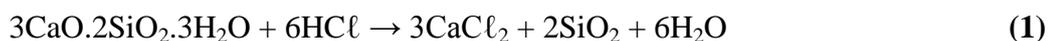
3.1.1 Corrosão química

A **corrosão química**, também conhecida como oxidação ou seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. Neste processo, os elétrons são transferidos do doador ao receptor sem condução elétrica (SILVA, 2006).

A destruição do concreto, observada nas pontes e viadutos, nos postes e nas construções civis, tem como uma das causas a corrosão química, devida à ação dos agentes poluentes sobre seus constituintes (cimento, areia e agregados de diferentes tamanhos). Essa corrosão também afeta a estabilidade e durabilidade das estruturas, sendo muito rápida e progressiva. Fatores mecânicos (vibrações e erosão), físicos

(variação de temperatura), biológicos (bactérias) ou químicos (em geral ácidos e sais) são os responsáveis por esse processo (GENTIL, 2007).

O concreto é constituído principalmente por silicatos e aluminatos de cálcio e óxido de ferro, que se decompõem ao entrar em contato com ácidos, conforme representado na equação (1):



Uma segunda causa para a deterioração do concreto é a corrosão eletroquímica que ocorre nas armaduras de aço carbono em seu interior.

3.1.2 Corrosão eletroquímica

A **corrosão eletroquímica** é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de um eletrólito, na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão (MERÇON *et al.*, 2004). Tal corrosão pode ocorrer nas armaduras de aço presentes no interior do concreto. Em meio aquoso, a corrosão eletroquímica ocorre resultando na formação de pilhas ou células de corrosão, com eletrólito e diferença de potencial entre os trechos da superfície do material. Este tipo de corrosão será discutido no item 3.4. As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram exemplos de corrosão química em concreto armado e consequente exposição da estrutura de vergalhões de aço, a qual é passível de corrosão eletroquímica.



Figura 3.1 – Corrosão química em Mureta (Boa Viagem, Niterói-RJ) (MERÇON *et al.*, 2004)



Figura 3.2 – Corrosão química em concreto armado no poste (MERÇON *et al.*, 2004).

3.2 CONCRETO

A pedra natural e a madeira foram os primeiros materiais a serem empregados nas construções, sendo o ferro e o aço empregados séculos depois. O concreto armado foi utilizado por volta de 1850. O ideal de um material de construção é apresentar duas características básicas: resistência e durabilidade. A madeira tem durabilidade limitada e razoável resistência. A pedra natural tem durabilidade e resistência à compressão muito elevadas, porém, tem baixa resistência à tração. O aço tem resistência mecânica à tração elevada, mas requer proteção contra a corrosão (BASTOS, 2006).

O concreto armado pode ter surgido da necessidade de se aliar as qualidades da pedra (resistência à compressão e durabilidade) com as do aço (resistência mecânica à tração), com as vantagens de poder assumir qualquer forma, com rapidez e facilidade (BASTOS, 2006). Sendo assim, o concreto armado apresenta excelentes propriedades mecânicas, que reúnem a elevada resistência à compressão do concreto com a boa resistência à tração do aço. O concreto ainda proporciona a necessária proteção do aço contra a corrosão. O revestimento constitui não somente uma barreira física que separa o aço do meio externo, mas também fornece um meio alcalino no qual o aço está protegido contra a corrosão.

O **concreto** é um material composto, constituído por cimento, água, agregado miúdo (areia) e agregado graúdo (pedra ou brita), e ar. Pode também conter adições

(cinza volante, pozolanas e sílica ativa) e aditivos químicos com a finalidade de melhorar ou modificar suas propriedades básicas (BASTOS, 2006). O **cimento** é o material que mais interfere nos processos físicos e químicos que influenciam na sua durabilidade, como por exemplo, a estrutura porosa do concreto e a quantidade de água (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Esquemáticamente, pode-se indicar que a **pasta** é o cimento misturado com a água, a **argamassa** é a pasta misturada com a areia, e o **concreto** é a argamassa misturada com a pedra ou brita, também chamado concreto simples (concreto sem armaduras).

As Figuras 3.3 a 3.8 mostram fotografias do cimento, dos agregados miúdo e graúdo, da pasta de cimento, da argamassa que compõe o concreto e do concreto.



Figura 3.3 – Cimento (BASTOS, 2006).



Figura 3.4 – Agregado miúdo (areia) (BASTOS, 2006).



Figura 3.5 – Agregado graúdo (pedra ou brita) (BASTOS, 2006).



Figura 3.6 – Pasta de cimento e água (BASTOS, 2006).



Figura 3.7 – Argamassa (BASTOS, 2006).



Figura 3.8 – Concreto Simples (BASTOS, 2006).

Na Figura 3.9, é apresentada, esquematicamente, a estrutura do concreto e os possíveis caminhos formados no interior durante o processo de hidratação da pasta de cimento. De acordo com Song (2000), os tipos de caminhos internos se classificam em:

- Caminho condutivo contínuo (CCP), que permite a passagem de corrente elétrica;
- Caminho descontínuo (DCP), devido ao seu rompimento não há passagem de corrente no interior do concreto;
- Caminho isolante (ICP), que conforme a quantidade de água e os produtos de hidratação no interior dos poros do concreto podem ou não conduzir corrente.

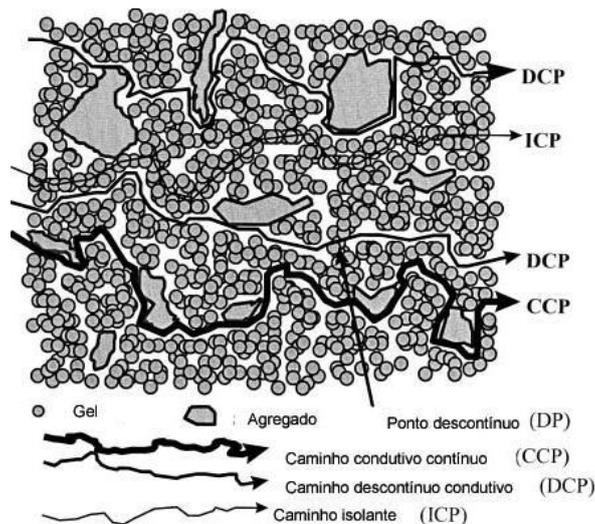


Figura 3.9 – Representação esquemática do concreto (SONG, 2000).

O **concreto** é um material intrinsecamente poroso, face à impossibilidade de preenchimento total dos vazios entre agregados e a pasta de cimento. Os vazios são decorrentes do uso de água na massa em quantidade superior à necessária para a hidratação do aglomerante hidráulico e cujo excesso, ao evaporar, deixa cavidades, em virtude da diminuição dos volumes absolutos e também da inevitável incorporação de ar à massa do concreto.

Estes vazios ou poros formam uma rede conectada com o exterior que é relevante no processo de transporte de gases, água e substâncias agressivas dissolvidas para o interior do concreto. A destruição do concreto bem como a corrosão das armaduras depende desta estrutura de poros, pois os mecanismos de degradação se fundamentam na mesma. A resistência do concreto a influências químicas e físicas é reduzida consideravelmente quando aumenta a quantidade de poros capilares.

Ao redor das armaduras e das partículas de agregado formam-se filmes duplos de transição com espessura da ordem de micrômetros. Diretamente sobre essas superfícies forma-se uma fina camada de hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , e na superfície das barras da armadura os óxidos de ferro reagem com o hidróxido de cálcio para formar ferrito de cálcio, $(m\text{CaO}.n\text{Fe}_2\text{O}_3)$, por exemplo, $\text{CaO}.2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $2\text{CaO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ o qual faz parte do filme que passiva, ou protege, o aço contra a corrosão.

No interior da rede do concreto, os poros são ocupados pela fase aquosa do mesmo, contendo componentes iônicos como OH^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} , liberados pelas reações de hidratação ou de cura. Os íons Na^+ (sódio) e K^+ (potássio) são os principais responsáveis pela elevação da alcalinidade do concreto. A fase líquida ou aquosa do concreto apresenta pH entre 12,6 e 13,5; favorecendo a formação da camada de óxido férrico passivante, compacta e aderente à superfície da armadura (YEOMANS, 2004).

É importante destacar que a natureza do filme passivo formado na superfície do aço não está totalmente elucidada. Na literatura encontram-se autores que compartilham da mesma ideia exposta anteriormente de que a elevada alcalinidade da solução dos poros do concreto é em grande parte devido à presença de sódio e potássio em óxidos de cimento ao lado do Ca(OH)_2 . Outros autores atribuem a passividade de reforço do aço à formação de um filme consistindo de Ca(OH)_2 e Fe(OH)_2 ou FeOOH . Outros ainda, atribuem a ação de passivação do Ca(OH)_2 à formação de uma camada de Fe_2O_3 - Fe_3O_4 que aumenta sua espessura, a uma taxa muito baixa, com o tempo (ABD EL HALEEM

et al., 2010). Ghods e colaboradores (2011) citam que as camadas mais externas dos filmes passivos são formadas em sua maioria de FeOOH.

A barreira que o concreto impõe à corrosão do aço em uma estrutura é importante tanto pelo alto pH, necessário para manter passiva a superfície do aço, como também pela proteção física ao ingresso de substâncias presentes no meio externo.

O concreto pode proporcionar uma baixa permeabilidade, que minimiza a penetração de substâncias que podem induzir à corrosão. A baixa permeabilidade também aumenta a resistividade elétrica do concreto que impede o fluxo de correntes elétricas entre áreas anódicas e catódicas que causam a corrosão eletroquímica. Por causa destes atributos protetores inerentes, a corrosão do aço não ocorre na maioria dos elementos ou estruturas de concreto. Porém, ela pode ocorrer se o concreto não é de qualidade adequada, se a estrutura não foi projetada corretamente para o ambiente de serviço ou se o ambiente não era como o esperado, variando durante a vida útil do concreto.

3.2.1 Macroestrutura do Concreto

O concreto é um material poroso, com uma estrutura bastante heterogênea e complexa. Analisando sua macroestrutura, Figura 3.10, identificam-se dois constituintes principais: a pasta de cimento endurecida e as partículas de agregado. Entretanto, analisando sua microestrutura, distingue-se que a pasta de cimento em contato com o agregado graúdo, em uma espessura de 10 a 50µm (MEHTA e MONTEIRO, 1994), possui características diferentes do restante da pasta, podendo ser considerada mais um componente do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

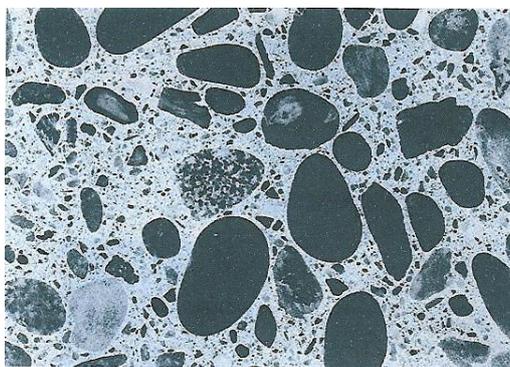


Figura 3.10 – Macroestrutura do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

3.2.1.1 Componentes do Concreto Armado

Os componentes do concreto armado são: agregados, cimento, água e armadura. A seguir serão descritos cada um destes componentes.

Agregados

Os agregados podem ser definidos como os materiais granulosos e inertes que entram na composição das argamassas e concretos. São muito importantes no concreto porque cerca de 70 % da sua composição é constituída pelos agregados. Os agregados são classificados quanto à origem em naturais e artificiais. Os **agregados naturais** são aqueles encontrados na natureza, como areias de rios e pedregulhos, também chamados cascalho ou seixo rolado. Os **agregados artificiais** são aqueles que passaram por algum processo para obter as características finais, como as argilas expandidas; rejeitos urbanos e industriais, a escória de alto forno e concreto reciclado e ainda as britas originárias da trituração de rochas (BASTOS, 2006).

O termo agregado graúdo se refere a partículas de agregados maiores do que 4,8mm e o termo agregado miúdo se refere a partículas de agregados menores de 4,8mm. As britas são os agregados graúdos mais usados no Brasil, com uso superior a 50% do consumo total de agregado graúdo nos concretos (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A areia é, normalmente, usada como agregado miúdo e é resultante da desintegração natural e da abrasão de rochas ou processamento de rochas arenosas friáveis. Utilizada no concreto é obtida em leitos e margens de rios, ou em portos e bancos de areia.

Cimento Portland

O cimento, principal componente do concreto, é um material finamente pulverizado, que sozinho não é um aglomerante, mas desenvolve propriedades ligantes quando hidratado. Um cimento é dito hidráulico quando seus produtos de hidratação são

estáveis em meio aquoso. O cimento Portland é o cimento hidráulico mais usado na fabricação do concreto, consistindo essencialmente de mistura de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

O cimento é composto de clínquer e de adições, sendo o clínquer o principal componente, presente em todos os tipos de cimento. O clínquer tem como matérias-primas básicas o calcário e a argila. A propriedade básica do clínquer é que ele é um ligante hidráulico, que endurece em contato com a água (BASTOS, 2006).

Para a fabricação do clínquer, Figura 3.11, a rocha calcária inicialmente britada e moída é misturada com a argila moída. A mistura é submetida a temperaturas de até 1450°C e então bruscamente resfriadas, formando “pelotas” (o clínquer). Após processo de moagem, o clínquer transforma-se em pó (BASTOS, 2006).



Figura 3.11 – Clíquer para a fabricação do cimento (BASTOS, 2006).

As adições são matérias-primas misturadas ao clínquer no processo de moagem, e são elas que definem as propriedades dos diferentes tipos de cimento. As principais adições são o gesso, as escórias de alto-forno, e os materiais pozolânicos e carbonáticos (BASTOS, 2006).

Na Tabela 3.1 são apresentadas as siglas utilizadas normalmente na construção civil para os componentes químicos do cimento (BASTOS, 2006):

Tabela 3.1 – Siglas usuais para componentes químicos do cimento

Nome	Fórmula	Nome	Sigla
Óxido de cálcio	CaO	Cal	C
Óxido de silício	SiO ₂	Sílica	S
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	Alumina	A
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro	F
Água	H ₂ O	Água	H

Os principais compostos do cimento Portland são: Silicato tricálcico (C₃S), Silicato dicálcico (C₂S), Aluminato tricálcico (C₃A) e Ferro-aluminato tetracálcico (C₄AF).

Os tipos de cimento que existem no Brasil diferem em função da sua composição, como o cimento Portland comum, o composto, o de alto-forno, o pozolânico, o de alta resistência inicial, o resistente a sulfatos, o branco e o de baixo calor de hidratação. Dentre os diferentes tipos de cimento listados na Tabela 3.2, os de uso mais comum nas construções são o CII E-32, o CII F- 32 e o CIII-40. O cimento CPV-ARI é também muito utilizado em fábricas de estruturas pré-moldadas (BASTOS, 2006).

A Tabela 3.2 apresenta alguns tipos de cimento Portland. A diferença entre eles está na composição e adequação ao uso, mas todos atendem às exigências das Normas Técnicas Brasileiras (ABNT NBR 5732/91, NBR 11578/91, NBR 5736/91, NBR 5733/91):

Tabela 3.2 – Tipos de cimentos comerciais

Nome	Sigla
CIMENTO PORTLAND comum com adição	CP I-S-32
CIMENTO PORTLAND composto com escória	CP II-E-32
CIMENTO PORTLAND composto com pozolana	CP II-Z-32
CIMENTO PORTLAND composto com filer	CP II-F-32
CIMENTO PORTLAND de alto forno	CP III-32
CIMENTO PORTLAND pozolânico	CP IV-32
CIMENTO PORTLAND resistente a sulfatos	CP III - 40 RS
CIMENTO PORTLAND alta resistência	CP V-ARI

Água

A água possibilita ao concreto o meio necessário para ocorrer as reações químicas do cimento, chamadas reações de hidratação, que irão garantir as propriedades de resistência e durabilidade do concreto. Tem também a função de lubrificar as demais partículas para proporcionar o manuseio do concreto (BASTOS, 2006).

De acordo com Gentil (2007), na hidratação a água age sobre o silicato tricálcico (C_3S) e o silicato dicálcico (C_2S) formando o hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$, portlandita, e silicatos hidratados de acordo com as equações (2) e (3):



A água a ser utilizada no concreto deve ser tratada; não deve apresentar elevada concentração de sais ou resíduos industriais.

Armadura

A armadura, Figura 3.12, é composta de barras de aço, também chamadas de ferro de construção ou vergalhões. Eles têm a propriedade de se integrar ao concreto e de apresentar elevada resistência à tração. Por isso, são colocados nas partes da peça de concreto que vão sofrer esse esforço. As Normas Técnicas Brasileiras classificam os vergalhões para concreto de acordo com a sua resistência em: aço CA 25, aço CA 50, aço CA 60. Os números 25, 50 e 60 referem-se à resistência do aço: quanto maior o número, mais resistente será o vergalhão (ABNT NBR 7480/96).

Os aços da armadura são classificados, respectivamente, como tipos “A” ou “B”, conforme a tensão de escoamento real ou convencional que possam ter. A tensão de escoamento resulta do método de fabricação do aço. O aço tipo “A” adquire sua resistência final ao sair da forja de laminação (laminação a quente). O aço tipo “B”, após ser resfriado, é submetido a um esforço de torção a fim de adquirir resistência extra (encruado a frio) (ARAUJO *et al.*, 2000).

Tabela 3.3 – Tipos de aços comerciais (ARAÚJO *et al.*, 2000)

	Aço	Tensão de escoamento
CA 25	A	$25 \text{ kg/mm}^2 = 250 \text{ MPa} = 2500 \text{ kg/cm}^2$
CA 50	A ou B	$50 \text{ kg/mm}^2 = 500 \text{ MPa} = 5000 \text{ kg/cm}^2$
CA 60	B	$60 \text{ kg/mm}^2 = 600 \text{ MPa} = 6000 \text{ kg/cm}^2$

A notação para o aço é a seguinte, conforme exemplo:

Aço CA 50-A, onde:

- **CA** – indica ser o aço para concreto armado;
- **50** – tensão de escoamento;
- **A** – a classe que o aço pertence, ou seja, o tipo de aço.

Pode-se omitir a letra que caracteriza o tipo de aço, nos casos do CA 25 e CA 60, uma vez que o primeiro só é fabricado no tipo A, e, o segundo, no tipo B (ARAÚJO *et al.*, 2000).



Figura 3.12 – Armadura Metálica

3.2.2 Conceito de Concreto Protendido

O **concreto protendido** é um refinamento do concreto armado, no qual as armaduras são previamente alongadas por equipamentos especiais de protensão com a

finalidade de, em condições de serviço, impedir ou limitar a fissuração e os deslocamentos da estrutura e propiciar o melhor aproveitamento dos aços de alta resistência (BASTOS, 2006).

A armadura destinada à produção de forças de protensão, isto é, na qual se aplica um pré-alongamento inicial, é conhecida como **armadura ativa**. Já a armadura utilizada no concreto armado é aquela que não seja previamente alongada, conhecida assim, como **armadura passiva** (BASTOS, 2006).

Em relação ao concreto protendido, a ideia básica é aplicar tensões prévias de compressão nas regiões da peça que serão tracionadas pela ação do carregamento externo aplicado. Desse modo, as tensões de tração são diminuídas ou até mesmo anuladas pelas tensões de compressão pré-existentes ou pré-aplicadas. Com a protensão contorna-se a característica negativa de baixa resistência do concreto à tração (BASTOS, 2006).

3.2.3 Microestrutura do Concreto

A pasta de cimento bem como as reações produzidas durante o processo de hidratação são fatores importantes que afetam a microestrutura do concreto e a sua durabilidade e resistência.

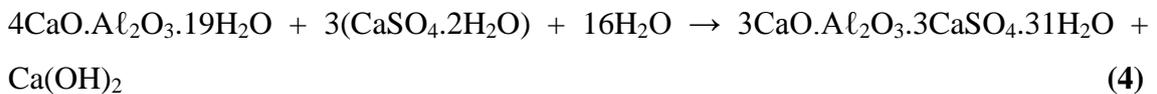
3.2.3.1 Pasta de Cimento

Em consequência das reações produzidas durante o processo de hidratação e da quantidade de água utilizada para amassar o concreto, a pasta de cimento torna-se um material formado basicamente por três fases (sólida, poros e água). Estas fases são compostas por partículas de cimento anidro mergulhadas em uma matriz contínua de gel de cimento. Gel de cimento é o nome dos produtos de hidratação do cimento, como os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (C-H), o sulfoaluminato de cálcio hidratado e outras pequenas fases sólidas, a qual é atravessada por uma múltipla rede de poros que podem ou não estar cheios de água (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

As reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta de água e cimento. Na presença de água, os silicatos e os aluminatos da

composição do cimento formam produtos de hidratação, equações (2) e (3), que com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente: a pasta endurecida (NEVILLE, 1997).

Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de íons cálcio formados a alta temperatura tendem a entrar em solução, e a fase líquida torna-se rapidamente saturada em várias espécies iônicas. Como resultado das combinações entre íons cálcio, sulfato, aluminato e hidroxila, após alguns minutos de hidratação do cimento Portland aparecem os primeiros cristais aciculares de um sulfoaluminato de cálcio hidratado chamado etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$), conforme equação (4):



Algumas horas mais tarde, cristais prismáticos grandes de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrilares de silicatos de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio ocupado inicialmente pela água e as partículas de cimento em dissolução, como apresentado na Figura 3.13.

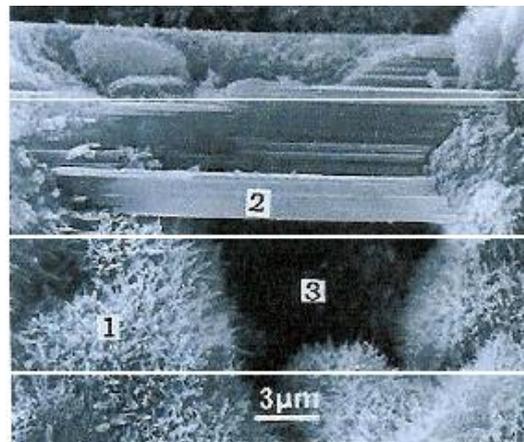


Figura 3.13 – Microestrutura do concreto. (1) C-S-H, (2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
(3) Vazio capilar (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Após alguns dias, dependendo da proporção alumina-sulfato do cimento Portland, a etringita pode tornar-se instável e decompor-se para formar o monossulfato hidratado, Figura 3.14. A morfologia em placas hexagonais é também característica dos

aluminatos de cálcio hidratados, os quais se formam em pastas hidratadas de cimento Portland, tanto com baixo teor de sulfato como elevado teor de C_3A (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

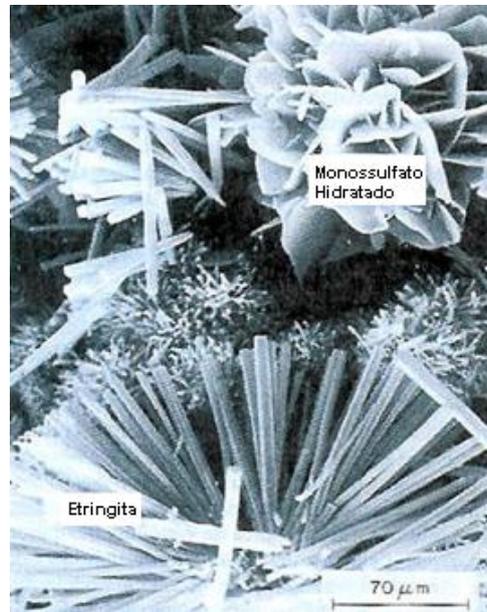


Figura 3.14 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita formados pela mistura de soluções de aluminato de cálcio e de sulfato de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

3.2.4 Durabilidade do Concreto

A durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como a sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1997).

Para Neville (1997), o concreto é considerado durável quando desempenha as funções que lhe foram atribuídas, mantendo a resistência e a utilidade esperada, durante um período previsto. Acrescenta, ainda, que a durabilidade do concreto não implica em uma vida indefinida, nem em suportar qualquer tipo de ação. Seguindo esta linha de raciocínio, Mehta e Monteiro (1994), descreveram que nenhum material é essencialmente durável, justificando que, com as interações com o meio ambiente, a microestrutura e as propriedades dos materiais mudam ao longo do tempo.

Em resumo, pode-se constatar que a durabilidade do concreto está intimamente ligada à agressividade que o meio proporciona, além da boa especificação, execução e utilização das estruturas.

Para a durabilidade de uma estrutura de concreto armado, é fundamental que todas as etapas, desde o projeto até a execução, sejam realizadas corretamente. Qualquer deficiência em alguma delas pode dar origem a falhas e, por consequência, reduzir a sua durabilidade.

3.2.4.1 Porosidade

A pasta de cimento hidratada contém vários tipos de vazios que têm importante influência em suas propriedades. O volume total dos vazios capilares é conhecido como **porosidade** (FREIRE, 2005).

Dependendo do fator água/cimento (a/c) da pasta, diferentes porosidades são obtidas, conforme descrito na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Porosidades em pastas de cimento com diferentes fatores a/c (FREIRE, 2005).

a/c	Porosidade
0,4	23,3
0,5	34,5
0,6	42,1
0,8	53,4

Através dos poros do concreto, substâncias químicas são transportadas para o interior do concreto. Neste caso, dois parâmetros são considerados importantes: **os poros comunicantes**, os quais têm possibilidade de transportar líquidos e substâncias nocivas (porosidade relevante) e a **distribuição do tamanho dos mesmos**, cuja influência diz respeito à taxa dos mecanismos de transporte e de ligação em relação à água.

De acordo com Cascudo (1997), o tamanho dos poros na pasta de cimento varia dentro de diversas ordens de grandeza e eles podem ser classificados em:

- **poros de ar aprisionado:** decorrentes dos processos de adensamento, também conhecido como compactação do concreto;
- **poros de ar incorporado:** obtidos quando do emprego de aditivos incorporadores de ar;
- **poros capilares:** oriundos da saída de água livre do concreto e
- **poros de gel:** devidos à água de gel.

Os três primeiros tipos têm a maior relevância na durabilidade, como mostrado na Figura 3.15.

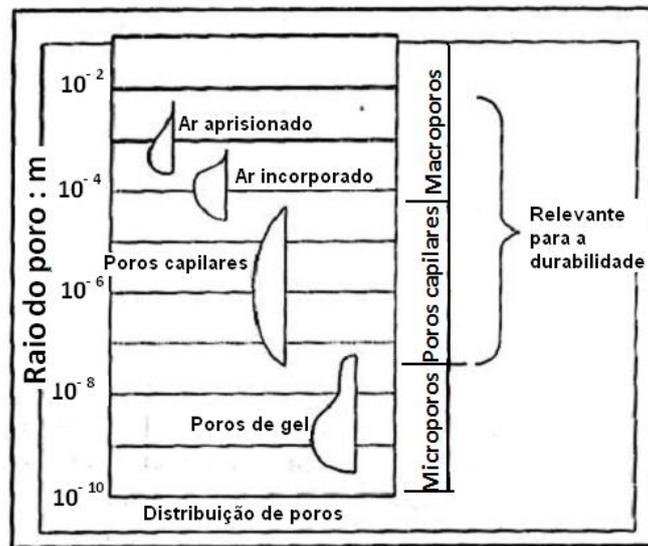


Figura 3.15 – Distribuição do tamanho de poros na pasta de cimento endurecida (CASCUDO, 1997).

Em geral, a resistência do concreto às influências químicas e físicas ambientais é consideravelmente reduzida com o aumento da quantidade de poros (CASCUDO, 1997).

3.2.4.2 Resistência

A resistência do concreto é a propriedade mais valorizada pelos projetistas no controle de qualidade. Nos sólidos existe uma relação fundamental inversa entre porosidade e resistência. Conseqüentemente, em materiais de várias fases como o

concreto, a porosidade de cada componente ou fase de sua estrutura pode se tornar um fator limitante da resistência. Os agregados naturais são geralmente densos e resistentes; portanto, é a porosidade da matriz que determina a resistência dos concretos usuais.

Embora o fator a/c seja o mais importante para determinação da porosidade e consequentemente da resistência do concreto, fatores como adensamento, condições de cura, dimensões e mineralogia do agregado, aditivos, geometria e condições de umidade do corpo-de-prova e tipo de tensão podem também ter um efeito importante sobre a resistência.

O concreto é caracterizado estruturalmente pela alta resistência à compressão, no entanto, é baixa sua resistência à tração.

Quanto à resistência à compressão em 28 dias, é útil a divisão do concreto em 3 categorias (MEHTA e MONTEIRO, 1994):

- Concreto de baixa resistência: resistência à compressão menor que 20MPa.
- Concreto de moderada resistência: resistência à compressão de 20 a 40MPa.
- Concreto de alta resistência: resistência à compressão superior a 40MPa.

A resistência à compressão é, certamente, a característica do concreto mais conhecida e estudada. Pode-se dizer que tal característica depende essencialmente da natureza dos hidratos formados e do grau com que estes ocupam os espaços disponíveis, ou seja, os poros capilares. Dessa forma, todos os fatores que influenciam na porosidade do concreto estão diretamente ligados ao aumento da resistência (fator a/c , finura e composição do cimento, temperatura, etc.).

3.2.4.3 Cobrimento

Um bom cobrimento das armaduras com um concreto de alta compacidade, com composição adequada e homogênea, garante, por impermeabilidade, a proteção do aço ao ataque de agentes agressivos externos. Esses agentes podem estar contidos na atmosfera, em águas residuais, águas do mar, águas industriais, dejetos orgânicos, etc.

A espessura do cobrimento da armadura é um fator importante de controle da movimentação dos íons agressivos: quanto maior a espessura, maior o intervalo de tempo até que as concentrações dos íons atinjam a armadura. Assim, a qualidade do

concreto quanto à baixa penetrabilidade e a espessura do revestimento atuam em conjunto.

O objetivo do revestimento é proporcionar uma proteção para a armadura e ainda assegurar uma ação estrutural combinada entre o aço e o concreto. A espessura de revestimento do concreto deveria ser tão grande quanto possível, consistente com um bom desenho estrutural, compatível com a severidade do ambiente de serviço e com baixo custo (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1997). Em termos práticos, a espessura não deve ser maior que 80 mm ou 100 mm.

Em ambiente altamente alcalino, é formada uma capa ou película protetora de caráter passivo na superfície da barra. A alcalinidade do concreto deriva das reações de hidratação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) que liberam certo teor de $Ca(OH)_2$. Essa base forte, $Ca(OH)_2$, dissolve-se em água e preenche os poros e capilares do concreto, conferindo-lhe um caráter alcalino. O hidróxido de cálcio tem um pH da ordem de 12,6 (à temperatura ambiente) que proporciona a passivação do aço, conforme se verifica no diagrama de Pourbaix, Figura 3.24 (GENTIL, 2007).

A função do revestimento de concreto é, portanto proteger essa capa ou película protetora da armadura contra danos mecânicos e, ao mesmo tempo, manter sua estabilidade.

3.3 CORROSÃO EM CONCRETO

A corrosão e a deterioração observada no concreto podem estar associadas a fatores mecânicos, físicos, biológicos ou químicos, e entre os quais são citados em Gentil (2007), como exemplo:

- mecânicos – vibração e erosão;
- físicos – variações de temperatura, a retração hidráulica, a abrasão entre outros;
- biológicos – bactérias;
- químicos – produtos químicos como ácidos e sais.

Entre os **fatores mecânicos**, as **vibrações** podem ocasionar fissuras no concreto, possibilitando o contato da armadura com o meio corrosivo. A **erosão** que pode ocorrer

no concreto é devida principalmente aos líquidos em movimento, principalmente contendo partículas em suspensão que funcionam como abrasivos. Se esses líquidos contiverem substâncias químicas agressivas ao concreto, tem-se ação combinada, isto é, erosão-corrosão, que é mais prejudicial e rápida do que as ações isoladas. Quando o fluido em movimento contém partículas em suspensão na forma de vapor, ocorre o fenômeno da cavitação. A **cavitação** é observada quando se tem a água sujeita a regiões de grande velocidade, com conseqüente queda de pressão, possibilitando, então, a formação de bolhas de vapor de água que são arrastadas pela água em movimento. Quando ela entra em regiões de pressões mais elevadas, as bolhas de vapor sofrem implosão, transmitindo grande onda de choque para os materiais presentes. Essa formação de bolhas de vapor e a subsequente implosão, isto é, cavitação, são responsáveis por grandes danos em concreto sujeitos a altas velocidades de água, como no caso de canais e vertedouros de barragens (GENTIL, 2007).

Os **fatores físicos**, como variações de temperatura, podem ocasionar choques térmicos prejudicando a integridade das estruturas. As variações de temperatura entre os diferentes componentes do concreto (pasta de cimento, agregados e armadura), com características térmicas diferentes, podem ocasionar microfissuras na massa do concreto permitindo, assim, a penetração de agentes agressivos (GENTIL, 2007).

Os **fatores biológicos**, como microrganismos, tais como, as bactérias oxidantes de enxofre ou de sulfetos, podem criar meios corrosivos, através da formação do ácido sulfúrico, para a massa do concreto e a armadura (GENTIL, 2007).

Os **fatores químicos** estão relacionados com a presença de substâncias químicas nos diferentes ambientes, normalmente água, solo e gases contidos na atmosfera (CO₂, SO₂, SO₃ etc.). Os fatores químicos podem agir na pasta de cimento, no agregado e na armadura de aço carbono. Entre as substâncias químicas mais agressivas tem-se: o ácido sulfúrico, H₂SO₄, e o ácido clorídrico, HCl. A corrosão química causada pelo ataque do ácido clorídrico forma cloretos de cálcio e sílica gel como produto da reação de ataque ao silicato tricálcico do concreto (GENTIL, 2007):



Segundo a Norma da ABNT, NBR 6118/2003, as deteriorações no concreto podem ser originados por:

a) **Lixiviação** causada por ação das águas puras, carbônicas agressivas ou ácidas que dissolvem e carregam os compostos hidratados da pasta de cimento;

b) **Expansão ocasionada por ação de águas e solos** que contenham ou estejam contaminados com sulfatos, dando origem a reações expansivas e deletérias com a pasta de cimento hidratado;

c) **Expansão devido à ação das reações entre álcalis** do cimento e certos agregados reativos;

d) **Reações deletérias superficiais** de certos agregados decorrentes de transformações de produtos ferruginosos presentes na sua constituição mineralógica.

A Tabela 3.5 apresenta um resumo das patologias no concreto devido a diferentes causas.

Tabela 3.5 – Resumo das reações patológicas no concreto armado (TAVARES, 2006) e (GENTIL, 2007):

CAUSA	REAÇÕES
ÁCIDOS	<ul style="list-style-type: none"> Ataque à pasta de cimento: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ obs.: $\text{H}^+ = \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ etc. $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ Ataque da armadura: $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ <p>Poluentes atmosféricos responsáveis pela formação da chuva ácida originam ácidos que podem provocar a corrosão do concreto.</p>
ÁGUA DO MAR	<p>Estrutura submersa: resiste à corrosão; Variação da maré na estrutura: processo de molhagem e secagem sujeito a corrosão; Respingos de maré: corrosão mais intensa; Névoa salina: corrosão menos intensa; Estrutura enterrada: geralmente não se observa corrosão.</p>
BACTÉRIAS	<p><i>Thiobacillus thiooxidans</i>: bactérias que se desenvolvem no esgoto e diminuem o pH e deterioram o concreto, com posterior ataque das armaduras. Estas bactérias oxidam enxofre e/ou compostos de enxofre à H_2SO_4. <i>Desulfovibrio desulfuricans</i>: bactérias anaeróbicas que se desenvolvem no esgoto produzem H_2S, no qual é oxidado à H_2SO_4, provocando assim a deterioração do concreto.</p>
	<p>Concreto com sílica (reativa e amorfa) e muito alcalino = Reação entre álcalis e sílica. Ex. Dolomita com soda cáustica:</p>

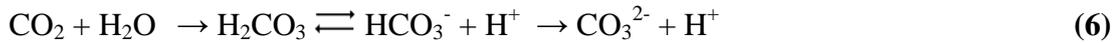
<p>BASES – REAÇÃO ÁLCALIS-AGREGADO</p>	<p>$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ Reação do aluminato tricálcico (na pasta de cimento) e hidróxido de sódio (base forte): $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3\text{Al(OH)}_6 + 3\text{Ca(OH)}_2$ Silicatos ou agregados contendo sílica com soluções concentradas de bases fortes: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Solução de soda cáustica que penetra no concreto e se concentra devido à evaporação: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Resultado: Expansão, fissuras e exsudação do gel de sílica, através de poros e fissuras.</p>
<p>CARBONATAÇÃO</p>	<p>Presença de CO_2 (ambiente) e Hidróxido de cálcio (no concreto): $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <ul style="list-style-type: none"> aparecimento da eflorescência Excesso de CO_2 (ex.: águas com agentes agressivos): $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$ <ul style="list-style-type: none"> formação do bicarbonato de cálcio que é solúvel, provocando a deterioração do concreto. </p>
<p>CORRENTE DE FUGA</p>	<p>Corrosão da armadura por meio do concreto.</p>
<p>FISSURAS OU TRINCAS</p>	<p>No concreto, podem surgir fissuras ou trincas, devido a solicitações mecânicas, possibilitando o ataque corrosivo na armadura, devido à penetração de gases, corrente de fuga, soluções de eletrólitos. As trincas podem surgir também devido ao próprio produto da corrosão $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que pelo volume apresentado exerce pressão sobre o concreto, ocasionando seu lascamento ou fratura.</p>
<p>GÁS SULFÍDRICO E SULFETOS</p>	<p>O gás sulfídrico pode se originar da hidrólise de sulfetos, como no exemplo abaixo: $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S}$ A partir daí o ácido sulfídrico ataca o ferro do aço resultando na seguinte reação: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}$ $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ O hidrogênio atômico, em presença de sulfeto, não se transforma imediatamente em hidrogênio molecular, desta forma, hidrogênio se difunde para o interior do material metálico, proporcionando a fragilização.</p>
<p>LIXIVIAÇÃO</p>	<p>Presença de CO_2 (ambiente) e Hidróxido de cálcio (no concreto): $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ - Eflorescência na superfície do concreto</p>
<p>POROSIDADE E PERMEABILIDADE</p>	<p>Nas áreas mais permeáveis e porosas, pode ocorrer a penetração de soluções de eletrólitos e de gases, tornando a resistividade do concreto baixa e acelerando do processo corrosivo.</p>
	<p>Presença de eletrólitos fortes (sais de: cloretos, sulfatos e nitratos), permitem ao meio: baixa resistividade elétrica e alta</p>

RESISTIVIDADE ELÉTRICA	condutividade, o que possibilita o fluxo de elétrons, ocasionando a corrosão das armaduras.
SAIS	<p>Sal de amônia reage com o meio alcalino do concreto, minimizando a alcalinidade do mesmo:</p> $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ <p>Sais de magnésio podem ocasionar reação dos íons magnésio com o hidróxido de cálcio, tendo como resultado lixiviação do íon cálcio:</p> $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+}$ <p>Cloreto de ferro (III) e cloreto de alumínio formam ácido clorídrico com a água:</p> $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ $\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ <p>Reação entre o sulfato, ou ácido sulfúrico, e o hidróxido de cálcio (da hidratação do cimento):</p> $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Sulfato de cálcio hidratado reage com o aluminato tricálcico hidratado, ocasionando aumento de volume, podendo ocorrer fissuras e descascamento do concreto:</p> $3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 19 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ <p>Reação de íons bicarbonato, e o magnésio, existente na água do mar, com o hidróxido de cálcio do concreto:</p> $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+}$
VEGETAL	Raízes finas que quando crescem fissuram o concreto.

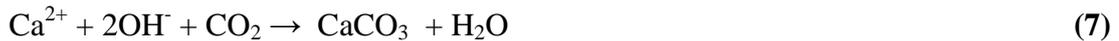
3.3.1 Carbonatação – Lixiviação e Eflorescência.

A consequência da carbonatação é a redução da alcalinidade do concreto, devido à **lixiviação** dos compostos cimentícios, que reagem com os componentes da atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), resultando na formação de carbonatos e H_2O (MONTEMOR *et al.*, 2002). Pelo fato do concreto ser um material poroso, o CO_2 presente no ar penetra, com certa facilidade, através dos poros do concreto até o seu interior. Com isto, acontece a reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio, provocando a carbonatação. A consequente precipitação de carbonato de cálcio nos poros promove também, a princípio, uma redução da permeabilidade da pasta pelo fechamento parcial dos seus poros. Porém, geralmente, isso é insuficiente para impedir o avanço da reação em direção ao interior do concreto. De acordo com Montemor e colaboradores (2002), um modelo simples considera a carbonatação em quatro etapas:

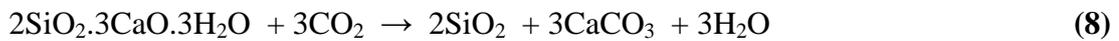
1ª) CO_2 , no estado gasoso, difunde para o interior do concreto:



2ª) CO_2 dissolvido na solução de poros do concreto reage com hidróxido de cálcio, produzindo carbonato de cálcio insolúvel:



3ª) Reação com silicatos e aluminatos:



ou



4ª) O passo final do processo de carbonatação sempre produz carbonato de cálcio e água. Porém, o carbonato de cálcio tem muito baixa solubilidade e precipita dentro dos poros reduzindo a porosidade e formando uma barreira ao progresso da frente de carbonatação.

A carbonatação do concreto segue de acordo com as reações acima, conduzindo a uma diminuição de pH para valores abaixo de 9. A Figura 3.16 apresenta de forma esquemática a carbonatação do concreto.

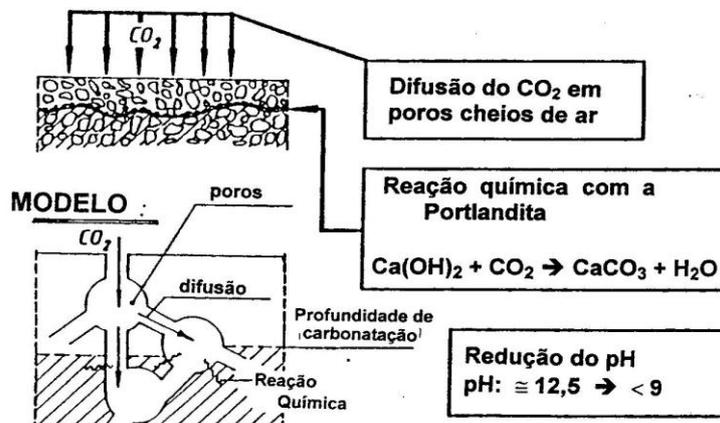


Figura 3.16 – Representação esquemática da penetração de CO_2 por difusão e do processo de carbonatação (FREIRE, 2005).

Sob estas condições e, de acordo com o diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974), Figura 3.24, a barra de aço fica ativa. A película passivadora é rompida, podendo assim ocorrer o processo de corrosão. Assim que isto acontece, o processo de corrosão é iniciado e a química da interface aço/concreto sofre mudanças drásticas que afetam as propriedades do concreto armado, como a adesão interfacial. Esta corrosão ocorre de forma generalizada e homogênea, tal qual se a armadura estivesse exposta à atmosfera sem nenhuma proteção. Porém, na presença de água e excesso de CO₂, outra reação pode ocorrer, conduzindo à formação de bicarbonato de cálcio, Ca(HCO₃)₂, que, devido a seu comportamento ácido, abaixa o pH a valores quase neutros. Nestas condições, a corrosão de aço pode ser catastrófica (MONTEMOR *et al.*, 2002):



A solubilidade do Ca(HCO₃)₂ é 1.890mg/L, que é maior que a do CaCO₃, 13mg/L, isto explica a maior deterioração do concreto (GENTIL, 2007).

A lixiviação do hidróxido de cálcio, com a conseqüente formação do carbonato de cálcio insolúvel, é responsável pelo aparecimento de **eflorescência** caracterizada por depósitos de cor branca na superfície do concreto, conforme Figura 3.17. Algumas vezes, esse depósito aparece sob a forma de estalactites. Quando o processo de **lixiviação** é acentuado, o concreto vai se tornando poroso, tendo maiores espessuras de carbonato de cálcio.



Figura 3.17 – Lixiviação em fissuras de concreto (GENTIL, 2007).

Está comprovado, experimentalmente, que o processo de carbonatação ocorre preponderantemente ao longo das paredes das fissuras, conforme figura 3.18, e esta carbonatação, mais rápida que as demais, vai contribuir para a aceleração do aparecimento de células de corrosão (pilhas), devido às diferenças de pH e aeração decorrentes da carbonatação.



Figura 3.18 – Fissura no concreto com presença de produto de carbonatação (GENTIL, 2007).

A carbonatação é benéfica para a durabilidade do concreto quando a formação do carbonato de cálcio, insolúvel, deposita-se nos poros do concreto, vedando as fissuras ou juntas de concretagem.

A difusão do CO_2 pelos poros do concreto é mecanismo determinante da velocidade de carbonatação. O grau de saturação dos poros, portanto, desempenha um papel decisivo na evolução do processo, já que o coeficiente de difusão do CO_2 no ar é cerca de 10^4 vezes o seu coeficiente de difusão na água. Entretanto, poros saturados retardam significativamente o avanço da frente de carbonatação pela baixa difusividade do CO_2 em água. A carbonatação em ambientes com umidade relativa da ordem de 65% pode ser 10 vezes mais rápida que aquela verificada em ambientes de elevada umidade (FREIRE, 2005).

É importante salientar que certa quantidade de água é necessária nos poros para que ocorram as reações de carbonatação. Desta forma, a melhor condição para a carbonatação é aquela onde se observa a presença de um filme de umidade nas paredes capilares e livre acesso à entrada de CO_2 . Portanto, a relação água/cimento (a/c) tem um papel preponderante na permeabilidade aos gases, e é natural que tenha grande influência na velocidade da carbonatação. A profundidade de carbonatação do concreto com relação a/c de 0,80, 0,60 e 0,45, em média, está na relação 4:2:1, independente da

natureza da atmosfera a que estejam expostos. A carbonatação pode ser cerca de 10 vezes mais intensa em ambiente climatizado (UR 65 e temperatura de 23°C) do que em ambientes úmidos, devido à diminuição da permeabilidade do CO₂ no concreto por efeito da presença de água (FREIRE, 2005).

3.4 CORROSÃO DAS ARMADURAS

O fenômeno da corrosão das armaduras causa a deterioração do aço imerso no concreto, acompanhada da expansão volumétrica, gerando tensões internas que podem variar de 15 a 40 MPa (PESSÔA e NEPOMUCENO, 2002). Dependendo do seu nível de oxidação e da disponibilidade de umidade, os produtos da corrosão têm volumes específicos variando de cerca de 2 a 6 vezes superiores ao volume original do aço não corroído (WONG *et al.*, 2010).

A corrosão do aço no concreto ocorre sob a forma de fissuras, destacamento do cobrimento, manchas, redução da seção da armadura e perda de aderência (PESSÔA e NEPOMUCENO, 2002). E esta corrosão é um processo eletroquímico que causa a dissolução de ferro para formar uma série de produtos sólidos, que são uma complexa mistura de óxidos de ferro, hidróxidos e óxidos hidratados que evoluem de acordo com o ambiente vigente local (WONG *et al.*, 2010).

A diferença de potencial entre pontos de uma barra de aço imersa no concreto é responsável pelo surgimento das regiões anódicas e catódicas da pilha de corrosão. As diferenças de potenciais podem ser originadas de uma variação de umidade, aeração diferencial, tensão no concreto e/ou no aço, impureza no metal, carbonatação, concentração salina, penetração de íons ou heterogeneidade no concreto (SILVA, 2006).

O eletrólito é o meio que permite a dissolução e movimentação dos íons ao longo das regiões anódicas e catódicas na interface entre a superfície do aço e a matriz porosa de concreto. A água juntamente com certos produtos de hidratação do cimento, tais como o hidróxido de cálcio (portlandita), Ca(OH)₂, hidróxido de potássio, KOH, e hidróxido de sódio, NaOH, são geralmente encontrados nos poros e capilares do concreto em quantidades suficientes para atuar como eletrólito, este apresenta características de resistividade elétrica consideravelmente mais altas que os eletrólitos típicos (SILVA, 2006).

A presença do oxigênio dissolvido no eletrólito é responsável pela corrosão do aço nas armaduras. O oxigênio pode alcançar a armadura do concreto de duas formas: pela difusão através do cobrimento do concreto, quando o mesmo é permeável ao ar, e pela decomposição da água do concreto em razão de uma diferença de potencial (SILVA, 2006).

A Figura 3.19 ilustra a difusão do oxigênio através do cobrimento do concreto.

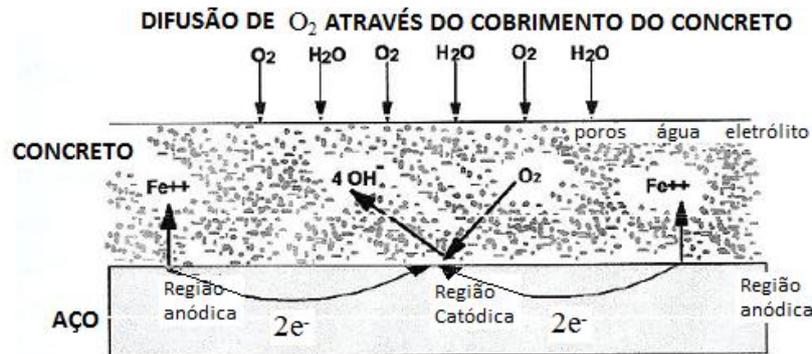


Figura 3.19 – Ilustração esquemática da corrosão da armadura no concreto. (FREIRE, 2005).

No anodo, verificam-se as reações de oxidação do ferro. Os íons ferro carregados positivamente entram na solução dos poros e os elétrons liberados na reação anódica migram até as regiões catódicas através da barra metálica (condutor elétrico), ficando a barra carregada negativamente de acordo com a equação (11):

- Reação anódica (oxidação)



Por diferença de potencial as cargas negativas liberadas na região anódica movimentam-se em direção à região catódica da barra de aço, provocando reações de redução das espécies eletroquímicas ou íons presentes no eletrólito (SILVA, 2006). Em geral, no catodo, ocorre a redução do oxigênio dissolvido em solução aquosa (em meios alcalinos aerados e neutros) ou do íon hidrogênio (em meios ácidos). As equações (12) e (13) são de redução. Sendo que a equação (12) refere-se ao meio neutro ou alcalino aerado e a equação (13) ao meio não aerado (GENTIL, 2007):

Reação catódica (redução):

- meio aerado:



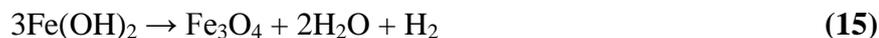
- meio não aerado:



Neste processo, os íons Fe^{2+} migram em direção à região catódica, enquanto os íons OH^- direcionam-se para a anódica. Assim, em uma região intermediária, ocorre a formação do hidróxido de ferro (II) (MERÇON *et al.*, 2004):



De acordo com GENTIL (2007), na corrosão do ferro tem-se inicialmente a formação do hidróxido de ferro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que em meio não aerado se transforma em Fe_3O_4 , magnetita, de cor esverdeada ou preta, de acordo com a equação:

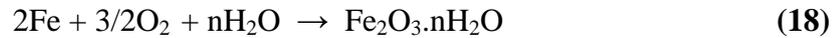


Por sua vez, em meio aerado, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se transforma em hidróxido de ferro (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3$, de cor castanho alaranjado, que é escrito também sob as formas de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, óxido férrico hidratado, ou FeOOH (GENTIL, 2007). De acordo com Merçon e colaboradores (2004) têm-se as seguintes equações:



Sendo assim, na superfície da barra ou no eletrólito, ocorre a formação da ferrugem, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, resultado de uma série de reações que podem ocorrer em etapas sucessivas com formação de complexos intermediários e transitórios que são função dos

compostos presentes, das condições de exposição e da temperatura, podendo não participarem da etapa final do processo (SILVA, 2006). Como exemplo, segundo Gentil (2007), pode-se ter a seguinte equação global para a formação da ferrugem:



A Figura 3.20, representa a formação do hidróxido de ferro II segundo as reações anódicas e catódicas, promovendo a corrosão do aço.

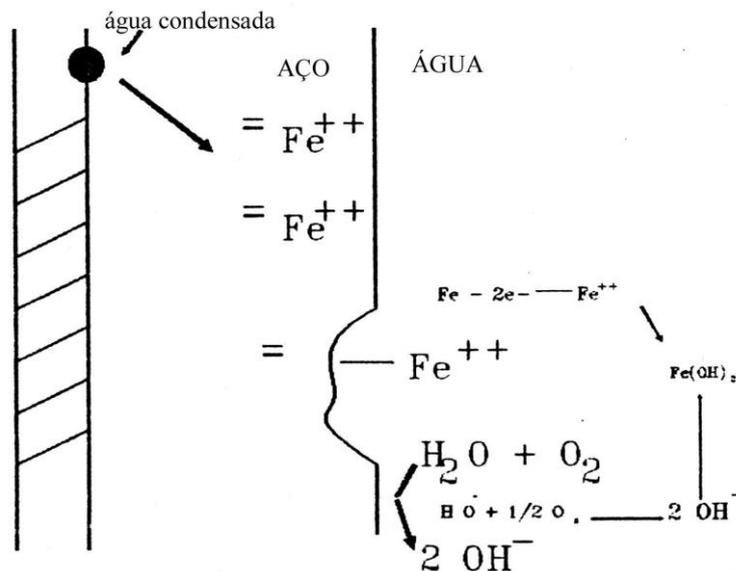


Figura 3.20 – Corrosão das barras de aço (armaduras) (FREIRE, 2005).

3.4.1 Formas de Corrosão nas armaduras

Na corrosão eletroquímica, segundo Gentil (2007), a armadura pode ter as seguintes formas:

- **corrosão uniforme:** corrosão em toda a extensão da armadura quando fica exposta ao meio agressivo;
- **corrosão puntiforme ou por pite:** os desgastes são localizados sob a forma de pequenas cavidades, também chamados pites;

- **corrosão intergranular:** processa-se entre os grãos dos cristais do metal e quando os vergalhões sofrem, principalmente, tensões de tração, podem fissurar ou fraturar perdendo a estabilidade;
- **corrosão transgranular:** realiza-se intragrãos da rede cristalina, podendo levar à fratura da estrutura, quando houver esforços mecânicos; e
- **fragilização pelo hidrogênio:** corrosão originada pela ação do hidrogênio atômico na sua difusão pelo interior dos vergalhões da armadura, propiciando a sua fragilização e, em consequência, a fratura.

As quatro últimas formas de corrosão são extremamente graves, quando existem ações conjuntas de solicitação mecânica e meio corrosivo, pois ocasionam a corrosão sob tensão fraturante, podendo provocar a ruptura da armadura. A corrosão menos prejudicial é a uniforme, pois se apresenta distribuída em toda a extensão da barra e, portanto, dificilmente traz consequências inesperadas (GENTIL, 2007).

O aço para concreto armado não apresenta requerimentos particulares com respeito à corrosão. As Normas ABNT que tratam dos materiais metálicos para concreto são:

- NBR 7480 Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado;
- NBR 7482 Fios de aço para concreto protendido;
- NBR 7483 Cordoalhas de aço para concreto protendido.

Os aços utilizados em estruturas tensionadas apresentam maiores requerimentos de composição e tratamentos térmicos.

3.4.2 Agentes Agressivos

Segundo Silva (2006), os agentes agressivos são os responsáveis pela diminuição da alcalinidade do concreto, facilitando desta forma, a despassivação do aço, além de contribuírem para o aumento da condutividade elétrica do eletrólito. Sendo assim, são capazes de acelerar o processo corrosivo da armadura.

Dentre os principais agentes agressivos pode-se citar: os íons cloretos, Cl^- , sulfetos, S^{2-} , sulfatos, SO_4^{2-} , nitritos, NO_2^- , amônio, NH_4^+ , e os compostos, dióxido de carbono, CO_2 , dióxido de enxofre, SO_2 , trióxido de enxofre, SO_3 , gás sulfídrico, H_2S , fuligem etc (SILVA, 2006).

3.4.2.1 Íons Cloretos

Os riscos de corrosão aumentam e são mais sérios quando estão presentes no meio íons despassivantes, íons capazes de romper a película de óxidos passivantes. Os íons cloreto (Cl^-) presentes em quantidades importantes podem causar a despassivação do aço inclusive em um meio de alto pH, como é o concreto sem carbonatação. Nenhum outro contaminante está tão extensivamente documentado na literatura como causador de corrosão dos metais no concreto como estão os cloretos (ANGST *et al.*, 2009). Estes íons penetram no concreto, principalmente por absorção capilar e difusão (MALHEIRO *et al.*, 2011).

A introdução do cloreto no concreto pode ocorrer durante a manufatura (como contaminante do cimento, com a água de amassamento se são utilizadas águas com sais, como aditivo de cura, etc.), ou em serviço. Durante o serviço da estrutura, os íons cloreto que provêm de fontes externas podem difundir rapidamente na cobertura de concreto e atingir a armadura em um período de tempo muito mais curto que o correspondente à vida projetada da estrutura.

Qualquer que seja a origem de sua presença junto à interface aço-concreto sabe-se que os cloretos possuem uma enorme habilidade em destruir o filme de óxidos protetor que recobre as armaduras passivadas, embora esse mecanismo de destruição não seja ainda completamente compreendido (LOURENÇO, 2007).

Algumas características do concreto e ambiental podem contribuir para a entrada do íon cloreto, tais como: a porosidade e fissuras, quantidade de cimento, carbonatação, grau de saturação na rede porosa do concreto e temperatura (MALHEIRO *et al.*, 2011).

Malheiro e seus colaboradores (2011) concluíram que o concreto com maior teor de cimento e com menor porosidade contribui fortemente para retardar a penetração de cloretos e, conseqüentemente, retardar o início da corrosão da armadura.

O cloreto se apresenta em três formas no concreto:

- **quimicamente ligado** ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloroaluminato de cálcio ou sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$);
- **adsorvido** na superfície dos poros; e
- sob a forma de **íons livres**.

Por maior que seja a capacidade de um dado concreto de ligar-se quimicamente ou adsorver fisicamente íons cloreto, haverá sempre um estado de equilíbrio entre as três formas de ocorrência desses íons, de forma que sempre existirá certo teor de Cl^- livre na fase líquida do concreto. Esses cloretos livres são os que efetivamente podem causar maiores danos. A Figura 3.21 ilustra as três possibilidades de ocorrência do Cloro (Cl^-) (CASCUDO, 1997).

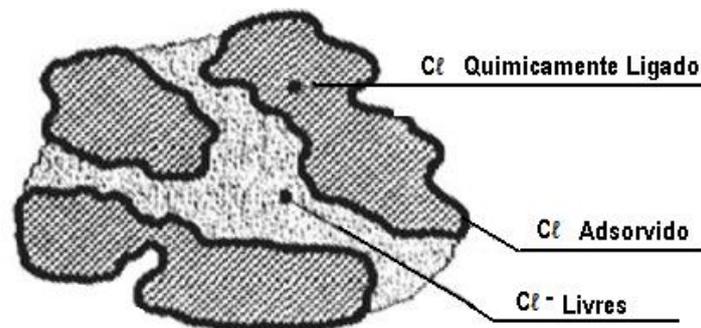


Figura 3.21 – Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto (CASCUDO, 1997).

Mecanismo de rompimento da camada passiva no concreto por ação dos cloretos

Quando a solução contém “ânions agressivos”, o filme passivo frequentemente sofre rompimento e dissolução localizada do metal (corrosão do tipo pite) (SATO *et al.*, 1976).

De acordo com Freire (2005), o mecanismo de rompimento pode ocorrer por três modelos gerais:

- adsorção-deslocamento,
- químico-mecânico e
- migração/penetração.

O rompimento do filme através dos íons agressivos é mostrado na Figura 3.22.

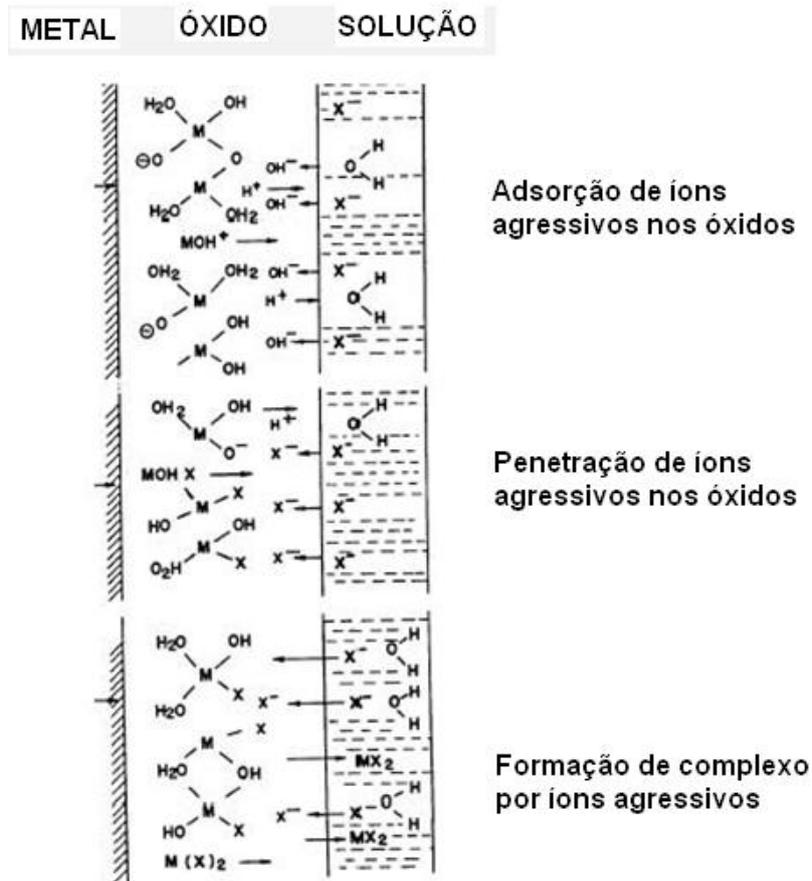


Figura 3.22 – Filme passivo rompido após ingresso de íons agressivos (FREIRE, 2005).

Existem três teorias, de acordo com AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (1997), que explicam os efeitos dos íons cloretos na corrosão do aço: adsorção, filme óxido e complexo transitório.

Teoria da adsorção: os íons são adsorvidos na superfície metálica em competição com o oxigênio dissolvido ou com os íons hidroxila. O cloreto promove a hidratação dos íons metálicos, facilitando a sua dissolução.

O primeiro modelo envolvendo adsorção foi proposto inicialmente por Uhlig (1948) e sugere que o rompimento envolve adsorção de Cl^- com deslocamento simultâneo de O_2 da camada passiva, conduzindo a iniciação de destruição do filme.

Teoria do filme óxido: os íons cloretos penetram no filme de óxido passivante sobre o aço, através de poros ou defeitos, ou através de dispersão coloidal, mais facilmente do que penetram outros íons, por exemplo, o sulfato (SO_4^{2-}) (UHLIG, 1948).

De acordo com o segundo modelo, Sato e colaboradores (1976) propuseram que os íons cloreto diminuem a tensão superficial interfacial resultando na formação de rupturas e falhas, debilitando o filme passivo.

Existe um consenso, de que os íons cloreto em determinado momento incorporam-se ao filme passivo, substituindo os íons hidroxila, com consequente influência sobre sua condutividade e solubilidade. Os íons cloreto dissolvidos na solução dos poros reagem com a água formando ácido clorídrico, que responde pela destruição localizada do filme de passivação que recobre as armaduras, segundo as seguintes reações:



Teoria de Complexo Transitório: os íons Cl^- competem com os íons hidroxila (OH^-) para a produção de íons ferrosos. Forma-se, então, um complexo solúvel de cloreto de ferro. Este pode difundir-se a partir de áreas anódicas, destruindo a camada protetora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e permitindo a continuação do processo corrosivo (FREIRE, 2005). A certa distância do eletrodo o complexo é rompido, precipita o hidróxido de ferro e o íon cloreto fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Uma vez que a corrosão não é estancada, mais íons de ferro continuam a migrar dentro do concreto, a partir do ponto de corrosão, e reagem, também, com o oxigênio para formar óxidos que ocupam um volume quatro vezes maior, causando tensões internas e fissuras no concreto (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, 1997).

Geralmente, o terceiro modelo, de acordo com Montemor e seus colaboradores (2003), envolve a migração iônica por meio de um processo de troca via vacâncias de cátion e O^{2-} ou OH^- . Este modelo sugere que o Cl^- alcança o aço e que ocupa vacâncias de O^{2-} , conduzindo à formação de complexos com Fe^{2+} . A diminuição de vacâncias de oxigênio na interface de filme/solução causada pelo Cl^- leva à formação de vazios devido à rápida dissolução do ferro, conduzindo ao desenvolvimento de pite. Os íons Cl^- adsorvidos deslocam moléculas de água (ou OH^-) que é a base do filme passivo. Isto resulta na formação de complexos ferrosos solúveis e conversão da camada amorfa em uma camada cristalina. A solubilidade destes produtos libera cloreto, fazendo que esteja

disponível para futura reação com ferro. O processo resulta em acidificação localizada e, finalmente, no rompimento do filme passivo.

A ação dos cloretos através do mecanismo de formação de complexos transitórios de cloreto e ferro é uma das teorias mais aceitas atualmente. Conforme já citado, esta teoria afirma que os íons cloreto competem com os íons hidroxila, reagindo com os íons ferrosos e férricos para a formação de complexos transitórios (FREIRE, 2005).

As equações (21) e (22) indicam os íons cloretos que migram em direção ao ânodo:



Posteriormente, ocorrem reações de hidrólise, equações (23) e (24), com formação de outros produtos de corrosão mais estáveis:



Limite Crítico de Cloretos

A microestrutura dos cloroaluminatos tem um papel importante no processo de fixação de cloreto (SANJUÁN, 1999). Se a concentração de cloreto aumentar acima da capacidade ligante do concreto, então o íon Cl^- não será mais fixado e torna-se apto a iniciar o processo de corrosão. Este modelo simples originou o conceito de teor limite de cloreto que é definido como a concentração de cloreto na interface aço/concreto que resulta em uma taxa corrosão significativa, levando à deterioração por corrosão-induzida (MONTEMOR *et al.*, 2003).

Segundo Montemor e seus colaboradores (2003), este parâmetro é afetado por um número grande de fatores do sistema de aço/concreto, como:

- a química de solução intersticial e pH;
- poro e estrutura capilar;
- razão a/c;
- composição do concreto, a saber, tipo dos aditivos usados no cimento, tal como cinzas e outros aditivos minerais;
- período de cura e temperatura exposta na cura.

Trabalhos publicados por Glass e seus colaboradores (1997) trazem uma discussão interessante sobre o teor limite de cloretos. Informam vários valores obtidos por diversos autores em condições diferentes:

- estruturas concretadas ao ar livre.
- experimento em laboratório usando argamassa, concreto, pastas e soluções.

Desses valores, observa-se que a quantidade total de cloretos, expressa em relação à porcentagem de cimento em massa, está na faixa de 0,17–2,5 % (m/m). Esta variação ilustra claramente a dificuldade para se estabelecer tal parâmetro.

Muitos trabalhos foram realizados com o objetivo de determinar a concentração limite de cloretos a partir da qual ocorre a corrosão, mas não se chegou a um consenso (POUPARD *et al.*, 2003). Diferentes países têm adotado valores limites distintos para suas recomendações e normas (FREIRE, 2005).

A Norma brasileira NBR 6118/2003 estipula um teor máximo de cloretos de 500mg/L, em relação ao peso de água de amassamento. Para os traços de concreto normalmente utilizados no Brasil, este limite passa a ser da ordem de 0,02% do peso de cimento.

3.5 ALGUMAS FORMAS DE PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO

Para obter estruturas de concreto armado mais resistentes à corrosão, várias abordagens têm sido realizadas. Uma abordagem é melhorar a qualidade do concreto, adicionando misturas minerais (e.g. sílica ativa) para diminuir a permeabilidade do

material, assim diminuindo a entrada de substâncias deletérias e retardando a despassivação do aço (GOWRIPALAN e MOHAMED, 1998). Uma alternativa e abordagem complementar é o de melhorar a durabilidade do aço de reforço, reduzindo ou até mesmo inibindo a corrosão das armaduras, utilizando-se:

- métodos eletroquímicos (proteção catódica e anódica) (LOURENÇO, 2007);
- inibição da reação catódica e/ou da reação anódica por meio de agentes (chamados inibidores) que reagem com os produtos da corrosão e formam camadas impermeáveis nas superfícies dos eletrodos (FREIRE, 2005);
- isolamento da armadura do eletrólito pelo uso de revestimentos orgânicos inertes (tintas) (CARNEIRO *et al.*, 2009) ou de revestimentos com metais mais nobres (galvanização).

Outros meios de proteção da armadura citados por Gowripalan e Mohamed (1998) e ainda por Kelestemur e Yildiz (2009), é o revestimento do aço com epóxi ou zinco (aço galvanizado). A galvanização a quente é uma das mais importantes técnicas para obtenção do aço galvanizado. Para aliviar os problemas de corrosão do aço em estruturas de concreto, aços reforçados com epoxi e galvanizados têm sido comercializados. Mas estudos recentes têm mostrado que essas barras de aços tratadas apenas atrasam o início da corrosão.

É importante destacar que trabalhos têm sido realizados no intuito de melhorar a qualidade do concreto, como, por exemplo, o emprego de nanotubos de carbono no clínquer do cimento. Este procedimento garante a produção de um concreto com baixa porosidade (VIEIRA, 2008). Devido à redução da sua porosidade, seria mais difícil a entrada de agentes agressores no concreto, o que tornaria mais protegida a armadura.

3.6 VELOCIDADE DE CORROSÃO- POLARIZAÇÃO E PASSIVAÇÃO

3.6.1 Polarização Eletroquímica

A velocidade da reação eletroquímica é limitada por vários fatores físicos e químicos. Consequentemente é dito que uma reação eletroquímica é polarizada ou retardada por estes fatores ambientais.

Uma vez estabelecida uma diferença de potencial entre duas regiões eletricamente conectadas – como é o caso de áreas anódicas e catódicas da armadura envolvida por concreto – o fluxo de corrente que surge na célula de corrosão origina um processo chamado polarização. Este processo provoca uma alteração dos potenciais das semi-células, que convergem dos valores de equilíbrio para um denominado **potencial de corrosão ou misto**, intermediário entre estes potenciais.

Sabe-se que, tratando-se de corrosão eletroquímica de metais, existem 3 tipos básicos de processos de polarização: ativação, concentração e resistência ôhmica.

A **polarização por ativação** refere-se a reações eletroquímicas que são controladas por uma etapa lenta na sequência de reações. Esta etapa lenta pode ser a etapa de transferência de elétrons ou de formação de moléculas, por exemplo, na evolução do hidrogênio. A relação entre velocidade de reação e sobrepotencial para polarização por ativação é:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \quad (25)$$

onde:

η_a = sobrepotencial,

β = constante chamada “inclinação β ” ou constante de Tafel.

i = velocidade de oxidação ou redução em termos de densidade de corrente,

i_o = densidade de corrente de troca.

A equação (24) é chamada de equação de Tafel.

Na **polarização por concentração**, a reação é controlada pela corrente limite de difusão das espécies ativas próximas ao eletrodo, que é função da concentração dessas espécies, do seu coeficiente de difusão e da espessura da camada de difusão.

Finalmente, a **polarização por resistência ôhmica** ocorre devido à resistência elétrica e à formação de películas ou à deposição de precipitados sobre a superfície do eletrodo, dificultando a passagem de corrente. A queda ôhmica (iR) gerada é o fator responsável pela limitação dos valores de densidade de corrente observados. No caso particular do concreto a determinação da iR é dificultada pela falta de conhecimento da geometria do concreto nas medidas eletroquímicas de campo, por exemplo, sendo muito difícil prever exatamente a área que está sendo medida.

3.6.2 Potencial de Corrosão

Segundo a teoria de potenciais mistos, em decorrência dos fenômenos de polarização, a célula de corrosão tende a atingir um estado eletroquímico estacionário, no qual a velocidade das reações anódicas se iguala à velocidade das reações catódicas, ou seja, as densidades de corrente de ambos os processos são idênticas. Conforme o diagrama de Evans mostrado na Figura 3.23, o potencial característico deste estado corresponde ao chamado potencial de corrosão ou misto (E_{corr}). Observa-se ainda que a este potencial está associada uma densidade de corrente, denominada corrente de corrosão (I_{corr}).

Por outro lado, em determinadas situações, o potencial de corrosão medido em uma célula eletrolítica pode não ser representado por um único valor. É o caso da formação de macropilhas, onde pode haver um potencial de corrosão anódico e outro catódico, devido à queda ôhmica ($I_{\text{corr}}R$) associada a uma possível resistência eletrolítica elevada.

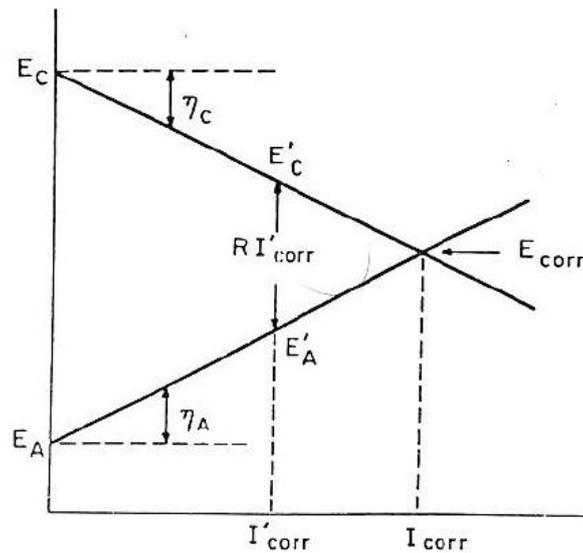


Figura 3.23 – Esquemática do diagrama de EVANS (FREIRE, 2005).

3.6.3 Cinética de Corrosão

Os parâmetros que determinam a velocidade ou taxa de corrosão, ou seja, a cinética da reação são, dentre outros, a natureza do eletrólito, a resistividade elétrica do meio e a disponibilidade de oxigênio (GENTIL, 2007). Uma avaliação do processo de corrosão depende do equilíbrio das reações de corrosão.

Pourbaix idealizou os diagramas de equilíbrio termodinâmico dos sistemas metal/água em função do potencial em que o metal se encontra e do pH do meio, indicando as espécies mais estáveis em cada faixa de potencial e pH (GENTIL, 2007).

A Figura 3.24 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico potencial – pH do sistema ferro – água a 25°C, onde são apresentadas as formas teoricamente mais estáveis do ferro nas diferentes situações de pH e potencial em que os sistemas podem se encontrar, conhecido como **Diagrama de Pourbaix**.

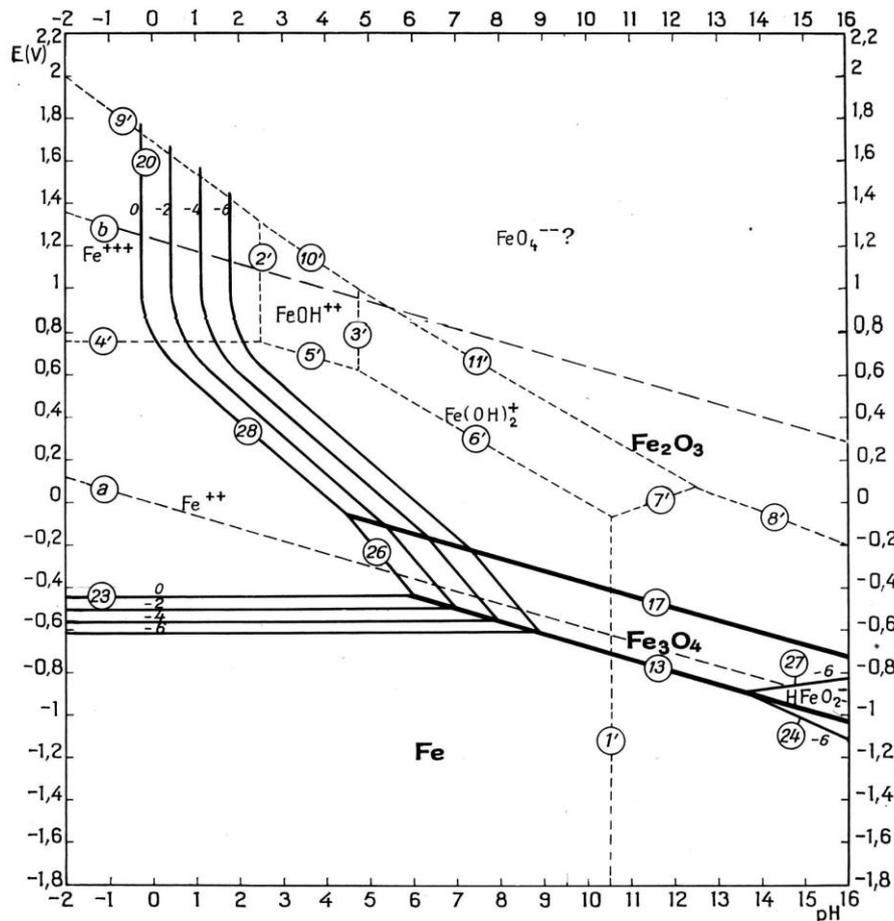


Figura 3.24 – Diagrama de equilíbrio Potencial-pH do sistema Fe-H₂O a 25°C (GENTIL, 2007).

De acordo com o diagrama da Figura 3.24, observa-se que, segundo as condições de pH e de potencial, a oxidação do ferro pode conduzir a produtos solúveis tais como os íons ferrosos (Fe^{2+}), íons férricos (Fe^{3+}), íons hipoferrosos (HFeO_2^-), ou a produtos insolúveis como o hidróxido de ferro II, ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), instável frente a magnetita negra (Fe_3O_4) e óxido férrico (Fe_2O_3), com distintos graus de hidratação, que é o principal componente da ferrugem. Considera-se que o ferro pode corroer-se em presença de solução quando a quantidade de ferro que esta pode dissolver é superior a um determinado valor, muito baixo (10^{-6} átomo-grama por litro, ou seja, 0,056 mg/L) e, por outro lado, o ferro torna-se passivo quando pode recobrir-se de um óxido insolúvel (por exemplo Fe_2O_3) (GENTIL, 2007).

As linhas traçadas no diagrama da Figura 3.25 correspondem à solubilidade do metal e de seus óxidos igual a 10^{-6} átomo-grama por litro, e separam as regiões de corrosão, região de imunidade e região de passivação.

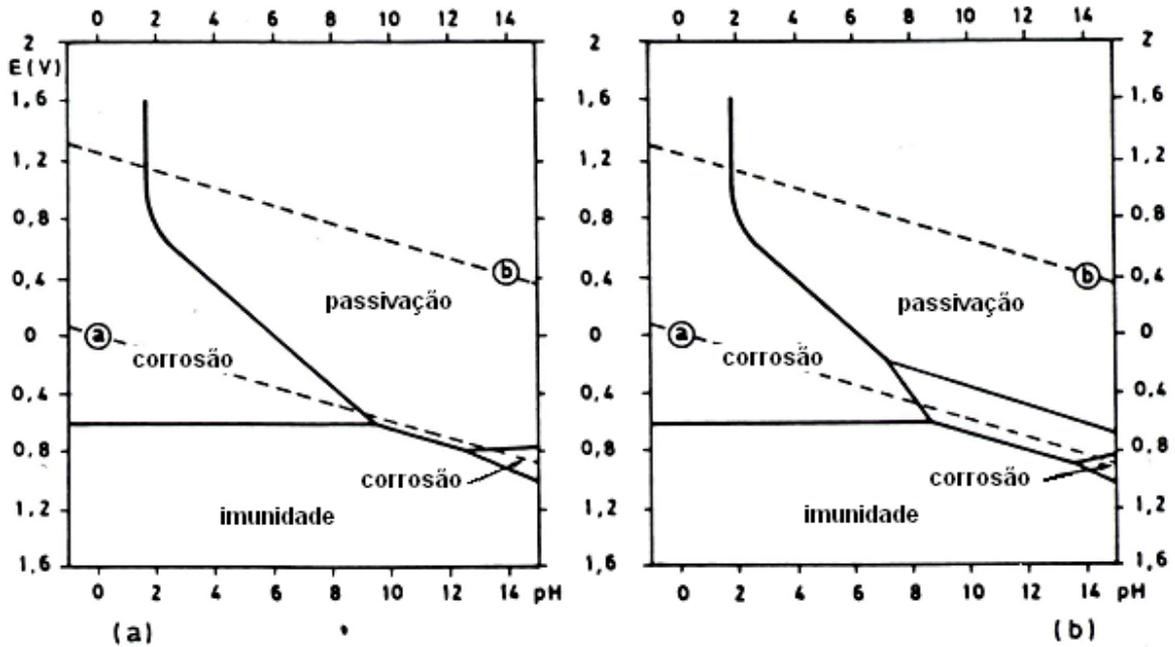


Figura 3.25 – Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25°C. (a) admitindo a passivação por película de Fe_2O_3 ; (b) admitindo a passivação por películas de Fe_2O_3 e de Fe_3O_4 (FREIRE, 2005).

A baixa corrosão em condições em que os produtos insolúveis Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , são estáveis, implica em que estes óxidos são suficientemente aderentes e impermeáveis para bloquear a corrosão do metal; assim, o metal está passivado.

Observando-se os diagramas de Pourbaix, fica bastante clara a influência que a composição iônica do eletrólito e os potenciais eletroquímicos exercem sobre as possibilidades de ocorrência do fenômeno da corrosão. No entanto, deve-se lembrar de que existem ainda diversas variáveis que introduzem modificações significativas nos valores de equilíbrio, como aquelas oriundas dos fenômenos de polarização anódica e catódica e de passivação do metal, que devem ser consideradas quando se pretende ter uma visão ampla do processo.

3.6.4 Passivação

A perda da reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais particulares é conhecida como **passivação**. Nesta situação, os metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como metais nobres como o ouro e a platina.

No estado ativo, metais são dissolvidos, seguindo a reação $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$. Se o eletrólito, entretanto, é fortemente oxidante, ou se a densidade de corrente anódica é muito elevada, o metal pode alcançar um estado passivo no qual a transferência imediata de um íon metálico do metal para o eletrólito é inibida por um filme superficial protetor (FREIRE, 2005).

Segundo Freire (2005), algumas considerações importantes podem ser destacadas a respeito da passivação. No estado passivo, a velocidade de corrosão do metal é muito lenta, mas este estado pode ser relativamente instável e sujeito a danos no filme como trincas e riscos. Portanto, do ponto de vista da engenharia, a passivação oferece uma possibilidade única para redução da corrosão, mas também deve ser usada com precaução devido à possibilidade de uma transição do estado passivo para o ativo. O filme superficial formado de acordo com o fenômeno da passivação tem espessura estimada de 30Å , estando sujeito a variações quando removido da superfície do metal ou do meio corrosivo exposto.

A Figura 3.26 ilustra o comportamento do estado ativo-passivo de um metal, convenientemente dividido em três regiões: ativo, passivo e transpassivo. Na região ativa, o comportamento do metal não é alterado, apresentando as características previsíveis de um metal não passivado. Sendo assim, o potencial é muito mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel e a velocidade de dissolução aumenta exponencialmente. Em potenciais mais positivos, a velocidade de dissolução diminui para um valor muito pequeno e permanece essencialmente independente do potencial dentro de uma faixa considerável de potenciais. Esta é a chamada região passiva. Finalmente, em potencial mais positivo, a dissolução do metal aumenta novamente com o aumento de potencial na região transpassiva. Uma importante característica da transição ativo-passivo de um metal é a posição destas densidades de corrente máximas caracterizadas por um potencial de passivação E_p e pela densidade de corrente anódica crítica i_{crit} para a passividade. Este potencial de passivação é o resultado da formação de filme na superfície metálica, sendo destruído quando é atingida a região de transpassivação (FREIRE, 2005).

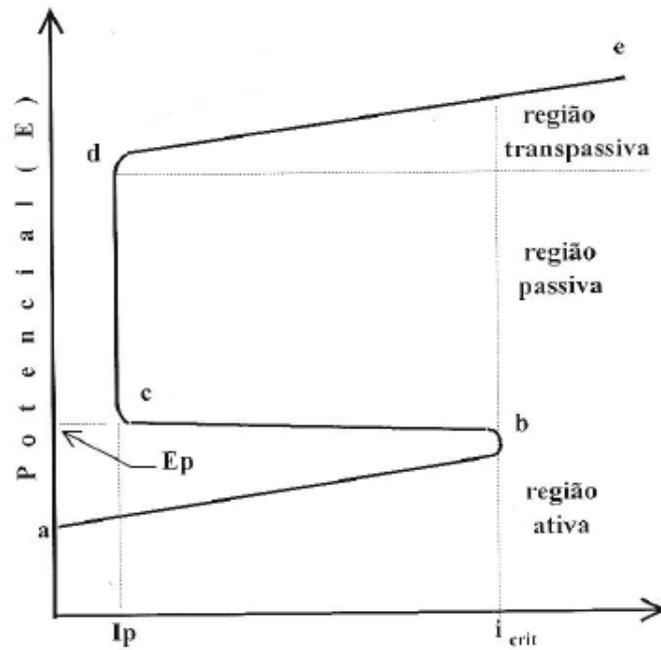


Figura 3.26 – Comportamento típico da dissolução anódica ativa-passiva de um metal (FREIRE, 2005).

Filme

O aço carbono, usado na armadura do concreto armado, forma filmes passivos no concreto alcalino devido à presença do oxigênio na solução de poros do concreto. O oxigênio dissolvido é essencial para construir e manter a passivação.

A estrutura de filme passivo no ferro é denominada **modelo do óxido cristalino**, onde o filme passivo é composto por duas camadas: uma camada interna consistindo de Fe_3O_4 e uma camada externa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou quase exclusivamente $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com um gradiente de concentração de Fe^{2+} na interface ferro/filme passivo suficiente para satisfazer a exigência termodinâmica para uma fase de óxido de Fe^{3+} que entra em contato com uma fase metálica Fe^0 , sem a formação de uma fase intermediária distinta contendo Fe^{2+} . O ponto essencial no modelo de óxido cristalino é a formação de uma estrutura de óxido cristalino quase perfeito, não apenas em duas dimensões paralelas à superfície do metal, mas também uma terceira dimensão perpendicular à superfície do metal. Esse filme microscópico de óxido (Fe_2O_3 basicamente), contínuo, insolúvel, aderente e estável que se forma sobre a superfície do metal é resultado de um processo corrosivo inicial do aço mergulhado na matriz alcalina e controlado pela disponibilidade de oxigênio na interface metal-concreto (FREIRE, 2005).

Montemor e seus colaboradores (2003) estudaram a composição do filme passivo por meio de espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) e encontrou a presença de uma camada rica em cálcio na parte externa do filme. Também observaram que a concentração de FeOOH diminuiu com a profundidade, ao mesmo tempo em que as outras formas de ferro (Fe₂O₃, Fe²⁺ e FeO) tendem a aumentar quando a análise chega ao substrato do aço. Os autores também informaram que a presença de cloretos resulta em filmes mais espessos, onde as quantidades de FeOOH e H₂O tendem a aumentar.

Porém, investigações de espectroscopia mostraram que filmes passivos não consistem em quaisquer desses óxidos cristalinos estequiométricos, incluindo γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e Fe₂O₃·H₂O. Todos os parâmetros de Mössbauer coincidiram com os de óxidos de ferro amorfos (III), polímeros contendo compostos de ferro bi-nucleares que possuem ligações di-oxi e di-hidroxi entre os átomos de ferro. O filme não é altamente estruturado, e sim amorfo e polimérico por natureza (MONTEMOR *et al.*, 2003).

O conceito inicial desse modelo é que a água confinada mantém o filme fino amorfo, e a palavra polímero é usada com o significado de que as moléculas de água incorporadas mantêm unidas “cadeias de óxido de ferro” em uma estrutura amorfa como uma pasta, de tal modo que é difícil íons de Fe²⁺ difundirem do metal base sob o filme para locais de hidratação na interface filme/solução passiva (MONTEMOR *et al.*, 2003).

Espessura do Filme Passivo

A espessura do filme passivo é dependente tanto do potencial anódico aplicado quanto do pH da solução. De acordo com Sato e seus colaboradores (1976), a espessura do filme aumenta linearmente com o potencial, aproximadamente, 1,8 nm/V. Medidas de resistência usando-se espectroscopia de impedância eletroquímica, EIS, do aço em solução de NaOH 0,01M como uma função do potencial de eletrodo aplicado, confirmou esta relação ao assumir uma resistência específica de 2,73 kΩ/cm² por nanômetro de espessura do filme passivo.

A valores de pH acima de 12,6 (normalmente estabelecidos em concreto de boa qualidade), o ferro é passivo sem a aplicação de sobrepotenciais anódicos e o aumento da espessura do filme é, aproximadamente, 0,14nm por unidade de pH. A espessura do

filme a pH 12,6 (valor médio para o pH da água de poro do concreto) pode ser assumida como de, aproximadamente, 3nm (FREIRE, 2005).

Rompimento da Passividade

Fatores como temperatura e pH, Figura 3.27, tendem a aumentar a densidade de corrente anódica crítica e usualmente apresentam um pequeno efeito no potencial de passivação e na velocidade de dissolução passiva. É verificado um efeito similar quando se adicionam cloretos no caso de ferro e ligas de ferro. Como consequência destes fatores tem-se a despassivação do metal.

Estas alterações, principalmente do pH do interior de uma estrutura de concreto armado, por causa de agentes agressivos, ocasionam instabilidade do filme passivante, promovendo o fenômeno de despassivação.

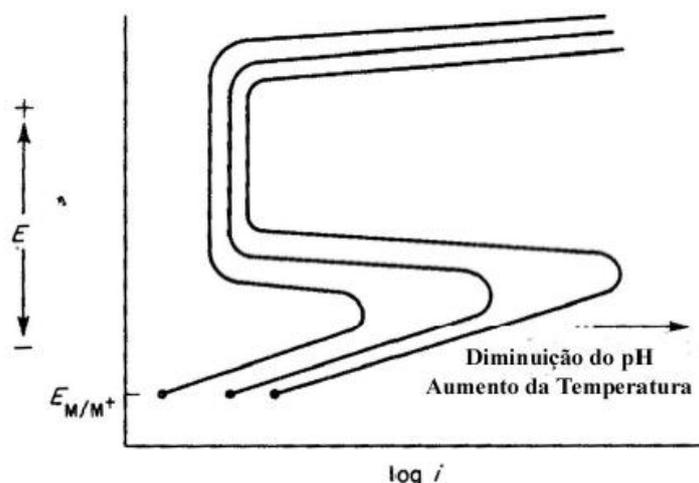


Figura 3.27 – Efeito da temperatura e pH no comportamento dissolução anódica ativa-passiva do metal (FREIRE, 2005).

Os principais agentes despassivantes da armadura do concreto armado são (GONZÁLEZ *et al.*, 1996):

- **Dióxido de carbono:** agente acidificante, que pode difundir pelos poros e reagir com os componentes alcalinos ali presentes. É o caso do dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera. O CO_2 reage com os constituintes alcalinos

resultando em uma zona carbonatada que vai penetrando no concreto, reduzindo o pH da zona afetada a valores menores que 9.

- **Íons sulfatos:** soluções contendo íons sulfato são, também, meios agressivos ao concreto, causando perda de resistência, expansões volumétricas, trincas e degradação. Os íons sulfato reagem com o componente C_3A (Aluminato tricálcio) do cimento; havendo suficiente quantidade de água, dão lugar à etringita (sulfoaluminato de cálcio), fortemente hidratada, muito volumosa e expansiva. Este material formado provoca a fissuração do concreto, facilitando posteriormente penetrações de agentes agressivos.
- **Íons cloretos** (já discutido no item 3.4.1.1): presentes em quantidades importantes podem causar a despassivação do aço inclusive em um meio de alto pH, como é o concreto, não carbonatado. A despassivação pelo íon cloreto pode ser muito mais acelerada quando o clima é quente (HUSSAIN e ISHIDA, 2011).
- **Reação álcali-agregado:** são reações possíveis de ocorrer entre os íons hidroxila contidos no interior dos poros e certos tipos de sílica dos agregados, resultando em tensões internas que podem causar expansões e trincas.

3.7 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas são as mais utilizadas dentre as técnicas empregadas para a constatação e avaliação da corrosão de armaduras do concreto armado. Isto porque estas técnicas, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico, e, por isso, apresentarem maior confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas e não acarretarem sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação; além de poderem ser utilizadas tanto em laboratório como em campo (FREIRE, 2005).

Tais técnicas permitem avaliação da cinética instantânea da corrosão, ou seja, da intensidade de corrosão; e das reações parciais e suas respectivas variáveis intervenientes no fenômeno global. São muito atrativas, pois buscam interpretar as variáveis que atuam no processo eletroquímico no momento em que se desenvolve o fenômeno e não de maneira global como as técnicas gravimétricas.

Gonzáles e seus colaboradores (1985) citam as vantagens do emprego de técnicas eletroquímicas na avaliação da velocidade de corrosão:

- possui maior sensibilidade na determinação das taxas de corrosão como densidades de corrente que os métodos gravimétricos clássicos;
- é possível a determinação instantânea da corrosão, acompanhando-se a evolução do processo e caracterizando-se o estado da armadura em função do tempo;
- possibilidade de emprego de forma não destrutiva;
- rapidez de determinação.

Dentre o leque das técnicas eletroquímicas, destacam-se a avaliação da intensidade de corrosão e resistência de polarização; espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, análise de Tafel, resistência de polarização entre outras (FREIRE, 2005).

O início da utilização de técnicas eletroquímicas no estudo da corrosão de armaduras é na década de sessenta e tornou-se mais frequente a partir de 1970 (GONZÁLEZ *et al.*, 1985).

O estudo da corrosão das armaduras apresenta dois problemas principais: a impossibilidade de se realizar medições diretas sobre a armadura e a complexidade do eletrólito (grande quantidade de íons dissolvidos e elevada resistência ôhmica).

3.7.1 Resistência de Polarização

Esta técnica baseia-se no equacionamento desenvolvido por Stern e Geary em 1957, o qual consiste em considerar que em valores muito próximos do potencial de corrosão, os incrementos da curva potencial vs. corrente, quando muito pequenos, podem ser considerados lineares (FELIU *et al.*, 2005). Por esta razão, esta técnica é conhecida como polarização linear. A equação de Stern-Geary é:

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3026 \cdot I_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (26)$$

sendo que:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) \quad (27)$$

Pode-se obter a corrente de corrosão a partir da R_p :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (28)$$

e

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2,3026 (\beta_a + \beta_c)} \quad (29)$$

Nestas equações, tem-se que:

β_a, β_c – constantes de Tafel anódica e catódica

I_{corr} – corrente de corrosão (μA)

ΔE – variação de potencial aplicado (mV)

R_p – resistência de polarização

ΔI – variação de corrente medida (μA)

B – constante de Stern-Geary, dependente de β_a e de β_c (mV)

i_{corr} – densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Para que a equação (29) seja aplicável, a variação de potencial deve ser no máximo de 20 mV ao redor do potencial de corrosão. A constante B, obtida a partir das constantes de Tafel, varia para o caso de corrosão das armaduras de 13 mV a 52 mV. A determinação das constantes de Tafel é difícil e sujeita a diversas alterações em função dos mecanismos de corrosão envolvidos, das características do eletrólito, sendo que a determinação de B é comprovada a partir de determinações gravimétricas. Na literatura tem-se especificado B = 52 mV para armaduras em estado passivo e B = 26 mV para armaduras em corrosão (FELIU *et al.*, 2005).

A partir dos valores de i_{corr} obtidos ao longo do tempo, pode-se obter a intensidade de corrosão total (I_t) conforme a equação abaixo:

$$Q = I_t = \int i_{\text{corr}} dt \quad (30)$$

Aplicando-se I_t na fórmula da lei de Faraday obtém o valor da perda de massa eletroquímica, geralmente dada em mg/cm^2 .

3.7.2 Técnica do Potencial de Corrosão

No **método da evolução de potencial**, também chamado de curva de estabilização de potencial de circuito aberto (OCP – *Open Circuit Potential*), mede-se a variação do potencial com o tempo na interface metal/solução, em relação a um eletrodo de referência que pode ser, por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado, obtendo-se uma curva potencial vs. tempo. Assim, enquanto houver dissolução do metal o potencial medido deve variar; porém, quando se atinge um estado de passivação ou quando o processo de corrosão for controlado por difusão, o potencial deverá manter-se constante.

Na Figura 3.28, o metal, cujo potencial de corrosão vai ser medido, é designado por **eletrodo de trabalho (ET)**. As extremidades do eletrodo de trabalho e do **eletrodo de referência (ER)** são conectadas diretamente aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se torna possível medir diretamente o potencial de corrosão. Em muitas aplicações existe interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo (WOLYNEC, 2003).

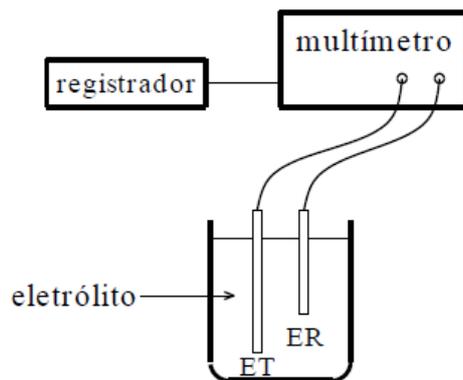


Figura 3.28 – Arranjo experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização experimentais podem ser obtidas através de um controle adequado do potencial de eletrodo, que é conseguido com um potenciostato, sendo assim possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. As curvas de polarização representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato. A Figura 3.29 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato (WOLYNEC, 2003).

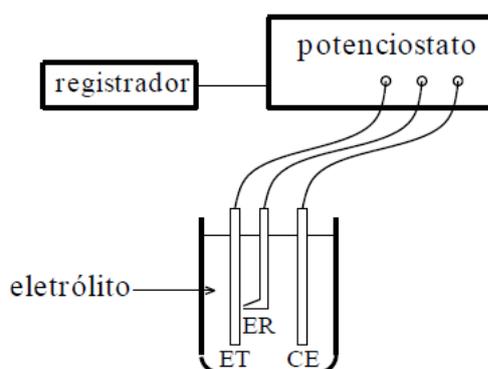


Figura 3.29 – Arranjo experimental para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).

O potencial eletroquímico é uma medida da maior ou menor facilidade da transferência de carga elétrica entre o aço e a solução contida nos poros do concreto, sendo uma propriedade da interface aço-concreto e não somente do aço. Seus valores indicam o balanço entre a reação anódica e catódica, entretanto não oferecem

informações quantitativas, isto é, não é possível extrair informações sobre a velocidade real de corrosão da armadura (FREIRE, 2005).

Segundo Wolynech (2003), as curvas de potencial de corrosão em função do tempo informam o comportamento da formação de uma camada passiva (quando o potencial torna-se mais positivo) sobre a superfície metálica em corrosão; quando ocorre a necessidade de um tempo de incubação necessário ao rompimento ou formação do filme de passivação (neste caso surge um hiato – fenda, lacuna ou abertura – na curva de estabilização de potencial, logo no início do traçado da mesma) e, por fim, quando o material sofre dissolução da camada de óxido e/ou filme passivo.

Considerando o concreto armado, a alta resistividade da camada do concreto pode afetar as leituras do potencial. A resistividade do concreto está diretamente ligada ao seu teor de umidade. Assim, uma camada superficial seca, altamente resistiva, pode afetar as medidas de potencial. O efeito dessa situação é terem-se, na superfície, valores de potenciais mais positivos (ou menos negativos), acarretando a não identificação de áreas que estejam efetivamente sendo corroídas. De acordo com Montemor e seus colaboradores (2003), a magnitude da distorção causada por camadas superficiais resistivas, nas medidas de potencial, depende da espessura dessas camadas, porém ela pode, teoricamente, variar de valores desprezíveis até uma diferença de 200 a 300 mV.

Outros fatores que afetam medidas de potenciais incluem posição do eletrodo de referência, o tipo de cimento e a presença de trincas. Não obstante, a técnica é extensamente usada e fornece uma primeira medida da resistência à corrosão da armadura.

3.7.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIS

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, ou levantamento de Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE, em inglês – EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos, entre eles, eletrodos de intercalação iônica. É utilizada para caracterizar a interface entre o metal e a solução condutora.

A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente alternada, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequências, de forma que

diferentes processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo, ou seja, consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (geralmente de 5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura) inserido em um eletrólito (concreto) (FREIRE, 2005).

Aplicada em sistemas eletroquímicos, como baterias, por exemplo, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas pelos processos físico-químicos do sistema em análise. O objetivo do método é determinar aspectos do processo corrosivo pela comparação analógica entre o comportamento de um circuito de impedância elétrica e um sistema de corrosão eletroquímica (CAVALCANTE, 2010).

Em geral, a EIE é útil para o estudo de sistemas em equilíbrio, podendo ser utilizada para medir a resistência de polarização, mas não as constantes de Tafel necessárias para o cálculo da taxa de corrosão a partir da resistência de polarização. Sistemas dinâmicos como fenômenos de corrosão localizada são melhores estudados usando técnicas de potencial de varredura.

A resistência R , que é a relação entre a voltagem V e a corrente I :

$$R = \frac{V}{I} \quad (31)$$

é limitada ao resistor ideal, que tem as seguintes propriedades:

- segue a lei de Ohm para todo valor de voltagem e corrente;
- o valor da resistência é independente da frequência e
- os sinais da voltagem e corrente alternada estão em fase.

Como a resistência, a impedância é a medida da capacidade do circuito resistir ao fluxo de corrente elétrica. A impedância eletroquímica é medida pela aplicação de um potencial AC à célula eletroquímica, sendo a corrente medida através da célula.

De acordo com Wolynech (2003), em um circuito de corrente alternada, sabe-se que o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo, t , de acordo com a expressão:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (32)$$

Sendo:

$E(t)$ – potencial no tempo t

E_0 – amplitude de sinal

ω – frequência radial

A relação entre a frequência radial (ω -radianos/segundos) e a frequência (f) em Hertz é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (33)$$

O sinal de resposta é:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t - \phi) \quad (34)$$

sendo ϕ , a **defasagem** da corrente com relação ao potencial e é conhecido como **ângulo de fase**. A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa por uma expressão semelhante à da lei de Ohm e a **impedância** do sistema é então, representada por **Z**.

$$E(t) = ZI(t) \quad (35)$$

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos podem ser realizadas de acordo com o arranjo experimental mostrado na Figura 3.30. A aplicação de corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo **detector de resposta em frequência** que encaminha os dados ao microcomputador para processamento (WOLYNEC, 2003).

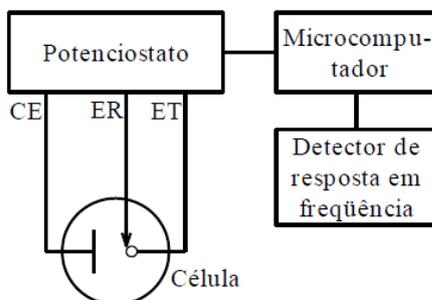


Figura 3.30 – Arranjo experimental para a realização das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos. CE=contra eletrodo; ER=eletrodo de referência; ET=eletrodo de trabalho (WOLYNEC, 2003).

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém **capacitores, indutores e resistores**, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica. Assim pode-se, por exemplo, quantizar a resistência do eletrólito, **Re**, ou a capacitância de dupla camada elétrica, **C_{dt}**, presente junto ao eletrodo de trabalho, conforme ilustrado na Figura 3.31.

As representações gráficas mais utilizadas na impedância eletroquímica são o diagrama de Nyquist e de Bode. A Figura 3.31 (b) ilustra o circuito equivalente do diagrama de Nyquist, Figura 3.31(a), e do diagrama de Bode, Figura 3.31 (c).

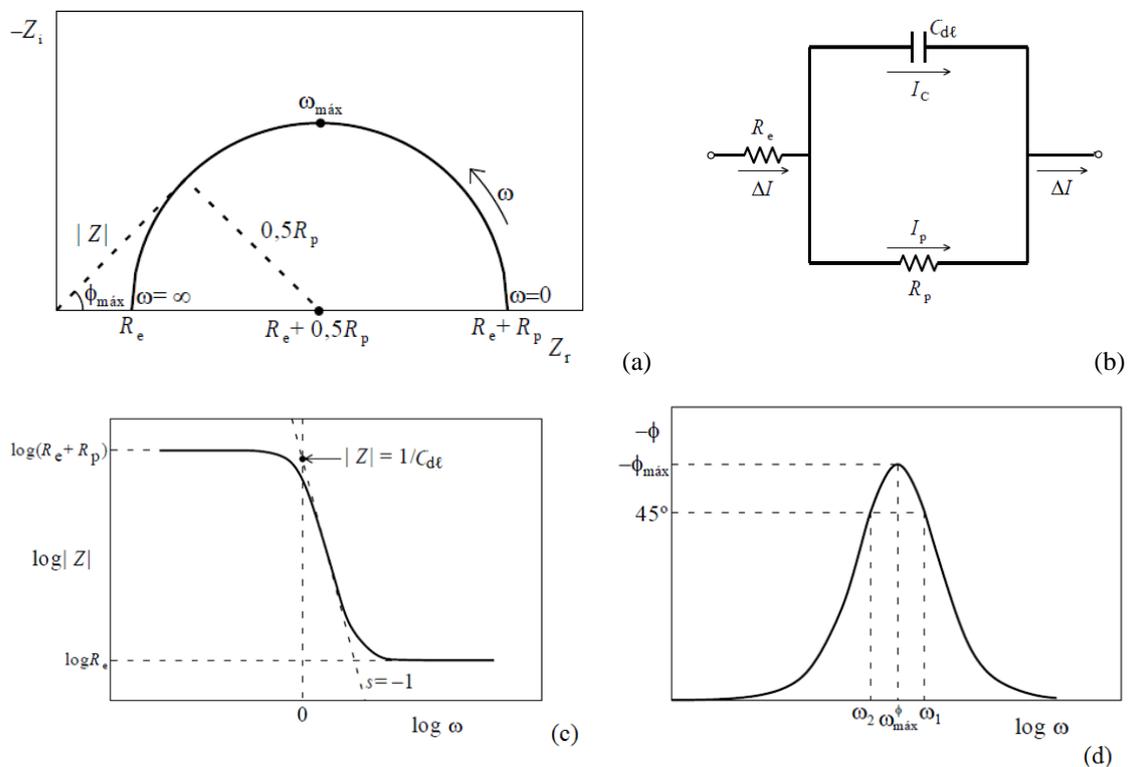


Figura 3.31 – (a) Obtenção dos valores das resistências de polarização, **R_p**, e eletrólito (solução), **R_e**, através do diagrama de Nyquist; (b) circuito equivalente, referente aos diagramas de Nyquist-(a) e Bode - (c) e (d); (c) diagrama de Bode: $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e (d) diagrama de Bode: $-\phi$ versus $\log \omega$ (adaptado: WOLYNEC, 2003).

O valor de $|Z|$ independe de ω tanto para baixas como para altas frequências. Assim, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Figura 3.31(c). Para frequências intermediárias, $|Z|$ é inversamente proporcional a ω

e, assim, obtém-se, na região de transição entre os patamares horizontais Figura 3.31(c), uma reta com declive $s = -1$. O valor de C_{dl} pode ser determinado por meio da extrapolação dessa reta para $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois se pode provar que neste caso $|Z| = 1/C_{dl}$. A representação de Bode na Figura 3.31(d) pode ser utilizada para extrapolar os dados de alta frequência para o ponto de inflexão em $\phi = 45^\circ$ e, dessa forma, permitir a determinação de R_p . Tal extrapolação é muito utilizada quando não é possível realizar medidas em frequências muito baixas, as quais são necessárias para a obtenção do semicírculo para um sistema com taxa de corrosão muito baixa e/ou uma elevada capacitância (WOLYNEC, 2003).

Dentre os vários métodos eletroquímicos relatados na literatura, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) parece ser a técnica mais confiável em acompanhamento do processo de corrosão em concreto armado. Este método, ao contrário das técnicas estacionárias (método de polarização anódica), permite a caracterização, em uma forma não destrutiva, da difusão das espécies agressivas dentro dos materiais à base de cimento e a cinética das reações eletroquímica que ocorrem na superfície do eletrodo de aço (POUPARD *et al.*, 2004).

A medição da impedância fornece informações sobre a resistividade elétrica, as propriedades dielétricas da camada do concreto, a taxa de corrosão e o mecanismo da reação na interface aço/concreto (ISMAIL e OHTSU, 2006).

De acordo com Cascudo (1991) e Song (2000), os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o concreto armado mostram que a armadura de aço sofre corrosão segundo a presença de dois arcos capacitivos no diagrama de Nyquist, conforme Figura 3.32. No entanto, a presença do elemento de constante de fase na proposição do circuito elétrico equivalente pode estar presente, devido à presença de poros e irregularidades superficiais, representando uma condição mais real, fora do comportamento ideal de uma dupla camada elétrica, representado por um capacitor ideal. Também pode ser observada uma tendência ao surgimento do processo difusivo, conforme ilustrado na Figura 3.32. O processo difusivo é responsável pelo surgimento do segundo arco capacitivo. O elemento difusional no circuito elétrico é conhecido como a **impedância de Warburg, Z_w** .

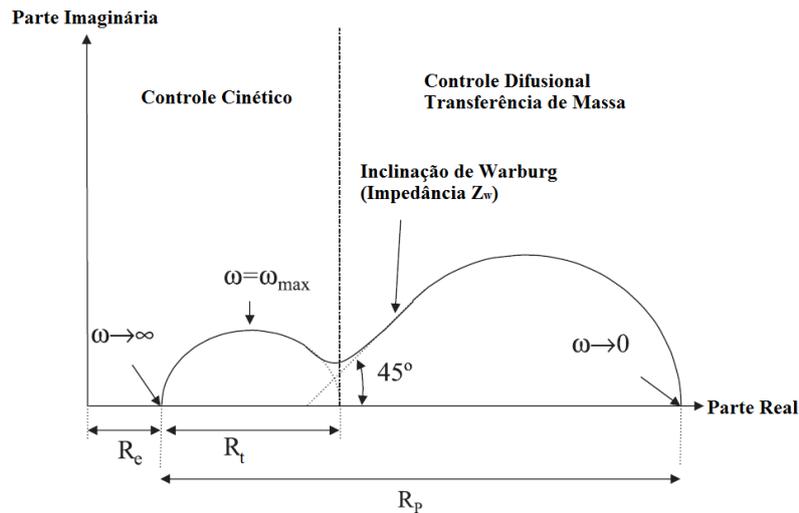


Figura 3.32 – Diagrama de Nyquist característico de controle misto de reação - cinética seguida de difusão. R_e = resistência do eletrólito, R_p = resistência de polarização e R_t = resistência de transferência de carga (adaptado: POUPARD *et al.*, 2004).

Segundo Wolyneec (2003), nos processos corrosivos sob controle parcial ou total de transporte de massa por difusão, é necessário levar em consideração a impedância de Warburg, Z_w . O termo é reservado para o caso especial de difusão linear semi-infinita. Neste caso, na representação de Nyquist, obtém-se a configuração indicada na Figura 3.33, caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real. A presença deste trecho na representação de Nyquist pode ser provocada por outros fenômenos diferentes do de transporte de massa.

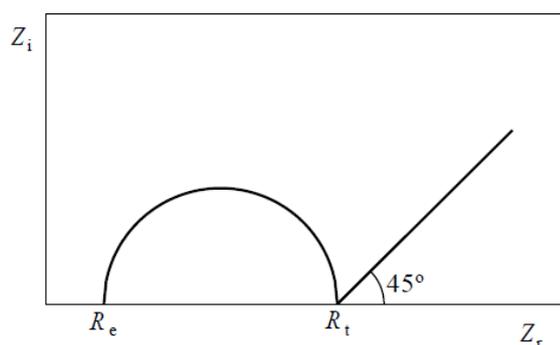


Figura 3.33 – Diagrama de Nyquist Representação de Nyquist de um processo com impedância de Warburg (WOLYNEEC, 2003).

Quando a difusão linear for finita, a representação de Nyquist adquire a forma indicada na Figura 3.34. Neste caso, o trecho linear só é observado nas vizinhanças de R_t e, para frequências menores, ele assume a forma aproximada de um semicírculo, o

qual, para $\omega = 0$, assume o valor de R_d , designado como **resistência de difusão** (WOLYNEC, 2003).

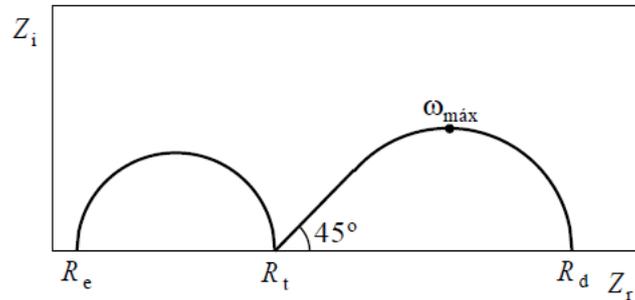


Figura 3.34 – Diagrama de Nyquist Representação de Nyquist de um processo com difusão linear finita. (WOLYNEC, 2003).

Diante do exposto, pode-se afirmar que o diagrama de Nyquist ilustrado na Figura 3.32, representa um processo com difusão linear finita.

É importante destacar que a resistência R_t , definida como **resistência de transferência de carga** é melhor assim representada, uma vez que experimentalmente, constatarem-se que as medidas de perda de massa guardam uma melhor correlação com R_t do que com R_p . A equação de Stern-Geary (equação 26) somente é aplicável a sistemas em que $R_t = R_p$, ou seja, sistemas como, por exemplo, aqueles cujo circuito equivalente é do tipo do indicado na Figura 3.31(b) (WOLYNEC, 2003).

4. METODOLOGIA

O estudo da influência da cal presente nas argamassas na corrosão de armaduras de aço carbono-manganês e aço galvanizado foi realizado em conjunto com as empresas PRECON e Belgo Bekaert. A produção dos corpos-de-prova e a caracterização das argamassas foram realizadas na empresa PRECON, utilizando-se as seguintes matérias-primas: Cimento CPIII 40 RS – Holcim, Cal Hidratada CHI e Areia quartzosa – processo PRECON.

Após a produção dos corpos de prova, realizou-se a medição do potencial de corrosão das amostras úmidas e secas antes e após os testes cíclicos de imersão parcial em solução de NaCl 3,5% (m/v) analisando o efeito da adição de cal na resistência à corrosão das armaduras de aço carbono e galvanizadas.

O potencial de circuito aberto foi medido nas amostras:

- úmidas como recebidas;
- secas como recebidas e
- após um ciclo de imersão de 2 dias, em solução de NaCl 3,5% (m/v). O tempo total de um ciclo foi de sete dias. Cada ciclo consistiu de dois dias com as amostras imersas parcialmente em solução salina e cinco dias de secagem das amostras em estufa na estufa a 60°C. Foram realizados um total de 12 ciclos, no período de três meses.

Mediu-se o potencial de circuito aberto utilizando o potenciostato Omnimetra PG-29. Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl. Uma chapa de aço inoxidável austenítico AISI 304 foi usada como contra-eletrodo. A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), foi realizada em um potenciostato AUTOLAB 30, sendo os dados adquiridos pelo software FRA for Windows v. 2.3 da Eco Chemie B. V. A faixa de frequência empregada foi de 100 kHz até 1 mHz, com uma amplitude de 20 mV AC. Estas medidas foram repetidas após 36 meses a fim de se verificar o efeito do tempo no comportamento frente à corrosão das armaduras. As medidas de potencial de circuito aberto e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram repetidas utilizando o potenciostato Princeton Versastat 3. Os dados foram adquiridos pelo software VersaStudio. Os resultados de impedância foram tratados utilizando o software ZsimpWin.

Para a caracterização dos produtos de corrosão das armaduras, foi utilizada a técnica de Difração de Raios X, realizada em um Difratorômetro EMPYREAN Philips – PANalytical, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – International Centre for Diffraction Data. O padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD utilizado para a identificação das fases cristalinas foi Cobre (Cu) - ICDD# 85-1326.

Para a medida do diâmetro final da armadura, realizou-se a decapagem com solução de 3,5g de hexametilenoctetramina dissolvidos em 500 mL de ácido clorídrico (densidade = $1,19\text{g/cm}^3$), sendo o volume completado para 1 litro. A decapagem foi realizada de acordo com a Norma ASTM G1-90 onde se emprega uma solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5g/L de hexametilenoctetramina. A imersão por 10 minutos nesta solução remove os óxidos presentes não ocorrendo ataque ao metal. Em seguida, as armaduras foram lavadas com água destilada, secas e com o paquímetro mediu-se o diâmetro várias vezes seu até não ocorrer mais variação da medida, ou seja, até a constância do diâmetro. A redução do diâmetro da armadura é uma técnica auxiliar para se mensurar a corrosão sofrida pela armadura de aço. A Figura 4.1 ilustra este procedimento.

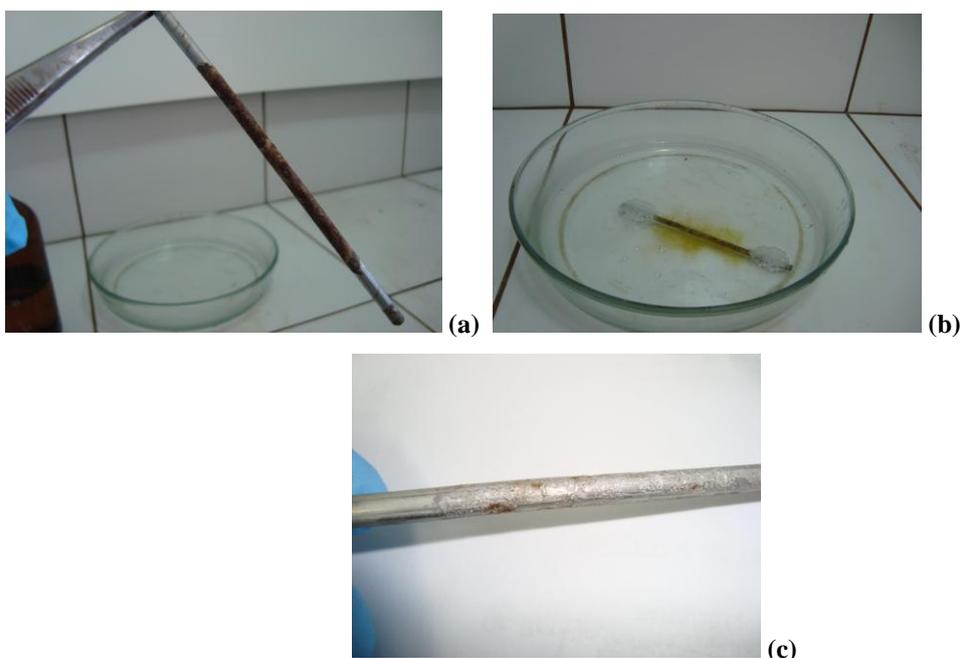


Figura 4.1 – Foto (a) armadura com os produtos da corrosão (b) decapagem da armadura (c) armadura após decapagem sem os produtos da corrosão.

4.1 Definição das matérias-primas e dimensões dos corpos de prova

4.1.1 Matérias-primas

Foram utilizadas neste estudo: cimento CPIII 40 RS – Holcim, cal hidratada CHI e areia quartzosa – processo Precon.

4.1.2 Composição das argamassas

A composição das argamassas está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição das argamassas.

Tipo de Argamassa	Traço (proporções em massa, cimento: cal: areia)	Concentração de cal (% massa)
Sem Cal	1:0,0:6	0
Baixo teor de Cal	1:0,5:6	6,7
Médio teor de Cal	1:1:6	13,3
Elevado teor de Cal	1:2,5:6	26,3

4.1.3 Dimensões dos corpos-de-prova e armadura (moldes e armadura disponibilizados pela Belgo Bekaert e PRECON).

- Corpo de prova: Prismático, de acordo com as dimensões do molde (Figura 4.2).
- Armadura: Diâmetro do arame: 5,00 mm.



Figura 4.2 – Diagrama esquemático dos corpos de prova.

As armaduras foram recobertas com fita isolante, sendo deixado um comprimento de 5 cm sem isolamento no interior do corpo de prova prismático. A Figura 4.3 mostra as armaduras de aço carbono e de aço galvanizado com o isolamento com fita isolante, antes da moldagem dos corpos de prova.



Figura 4.3 – Foto: Armaduras de aço carbono e aço galvanizado.

A área exposta da armadura na argamassa foi $7,854 \text{ cm}^2$. Tal valor foi obtido da seguinte relação: $\text{Área} = 2 \pi r L$; onde: $L = 5 \text{ cm}$ e $r = 0,25 \text{ cm}$.

4.2 Verificação da razão água/cimento por testes de consistência

4.2.1 Composição (sólidos) de cada massa na verificação da consistência

Foi realizada a verificação da razão água/cimento por testes de consistência de acordo com a Norma NBR13276.

4.2.2 Procedimento por mistura

Foi realizado o procedimento por mistura de acordo com itens 5.2.2.2 e 5.3 da Norma NBR13276 (Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência). Determinou-se a razão

água/cimento para a consistência de (260 ± 5) mm, iniciando os testes com a água a 16% da massa total de sólidos, para cada mistura.

4.3 Moldagem dos corpos de prova

O preparo dos moldes e a inserção da armadura foram realizados conforme a Figura 4.4. As extremidades expostas das armaduras foram vedadas com fita isolante.



Figura 4.4 – Foto: Corpo de prova de argamassa com armadura.

O preparo das massas foi realizado de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição das massas.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Traço (proporções em massa, cimento:cal:areia)	Cimento (g)	Cal CHI (g)	Areia (g)	Água (g)
Sem Cal (0%)	1:0,0:6	750,0	0,0	4500, 0	985,0
Baixo teor de Cal (6,7%)	1:0,5:6	700,0	350,0	4200, 0	945,0
Médio teor de Cal (13,3%)	1:1:6	650,0	650,0	3900, 0	1054, 0
Elevado teor de Cal (26,3%)	1:2,5:6	550,0	1375,0	3300, 0	1470, 0

O preenchimento de seis moldes foi feito para cada mistura descrita acima (três com armação galvanizada e três com armação sem galvanização) com o total de vinte e quatro moldes. Para cada mistura preparada, procedeu-se aos ensaios de teor de ar incorporado de acordo com a Norma NBR 13278 (2008) e de retenção de água de acordo com a Norma NBR 13277 (2005) e moldagem dos corpos-de-prova para ensaios de resistência à compressão (idades: 3, 7 e 28 dias).

A identificação dos moldes, Figura 4.5, foi feita de acordo com a argamassa (teor de cal) e o tipo de armadura (aço galvanizado ou aço carbono):

- Teor: E (elevado), M (médio), B (baixo), S (sem cal).
- G (galvanizado), A (aço carbono).
- Número do CP: 1,2 ou 3. Assim, foram feitas três réplicas para cada condição.

A Tabela 4.3 descreve as características e os códigos de identificação de alguns corpos de prova usados neste trabalho, confeccionados seguindo os procedimentos recomendados pelas normas técnicas brasileiras: NBR NM43 (2006), NBR 13277 (2005) e NBR 13278 (2008).

Tabela 4.3 – Identificação de alguns corpos de prova.

CÓDIGO	DESCRIÇÃO
SA2	Não contendo cal (S) e aço carbono (A), Corpo-de-prova nº 02 (2)
SG2	Não contendo cal (S) e aço galvanizado (G), Corpo-de-prova nº 02 (2)
BA2	Contendo baixo teor de cal (B) e aço carbono (A), Corpo-de-prova nº 02 (2)
MA2	Contendo médio teor de cal (M) e aço carbono (A), Corpo-de-prova nº 02 (2)
MG1	Contendo médio teor de cal (M) e aço galvanizado (G), Corpo-de-prova nº 02 (1)
EA2	Contendo elevado teor de cal (E) e aço carbono (A), Corpo-de-prova nº 02 (2)
EG2	Contendo elevado teor de cal (E) e aço galvanizado (G), Corpo-de-prova nº 02 (2)

A Figura 4.5 ilustra alguns corpos de prova identificados.



Figura 4.5 – Foto: Corpo de Prova identificado.

Os testes eletroquímicos de medida de potencial de circuito aberto e de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados usando-se um contra-eletrodo de aço inoxidável austenítico, AISI 304, e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Para a medida do potencial de corrosão foi utilizado o potenciostato Omnimetra PG-29, acoplado a um microcomputador para a aquisição de dados, conforme Figura 4.1 (a).

O eletrodo de referência foi posicionado na face superior do corpo-de-prova, no centro do mesmo, usando-se um pano úmido para auxiliar na condução entre o eletrodo de referência e a amostra. O contra-eletrodo de aço inoxidável foi posicionado abaixo da amostra, usando-se um pano úmido para o contato entre o corpo de prova e o contra-eletrodo (Figura 4.6).

O equipamento utilizado para a realização dos testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi o potenciostato AUTOLAB 30, acoplado ao microcomputador, controlado pelo software FRA for Windows v. 2.3 da Eco Chemie B. V. A faixa de frequência empregada foi de 100 kHz até 1 mHz, com uma amplitude de 20 mV AC, em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}). Estas medidas foram repetidas após 36 meses a fim de verificar o efeito do tempo nas armaduras, utilizando o potenciostato Princeton Versastat 3. Os dados foram adquiridos pelo software VersaStudio.

A Figura 4.6 ilustra o equipamento utilizado nos testes eletroquímicos e o corpo de prova (amostra) sendo analisado.

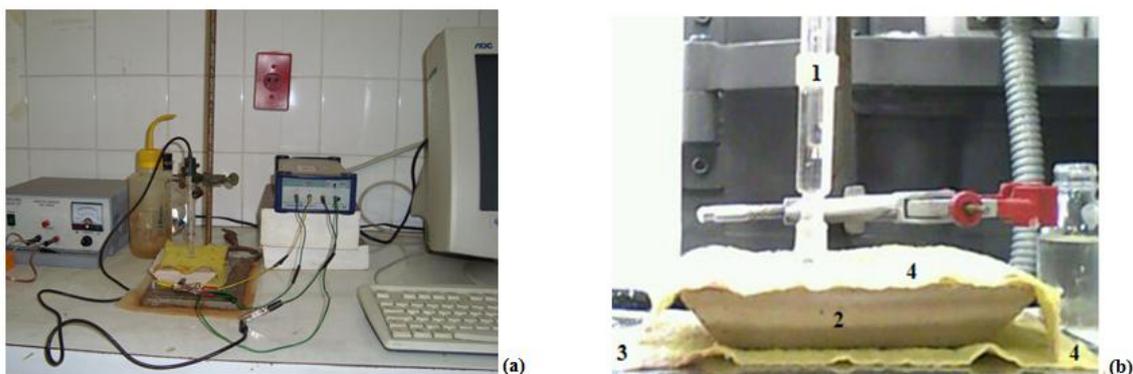


Figura 4.6 – Foto: Sistema “On-line” usado nos ensaios eletroquímicos – (a) Potenciostato Autolab PGSTAT302N , (b) detalhe da célula eletroquímica, mostrando-se (1) Eletrodo de Referência (Ag/AgCl), (2) Eletrodo de trabalho (concreto), (3) Eletrodo auxiliar (chapa de aço inoxidável AISI 304) e (4) Feltro amarelo embebido em água destilada para melhoria da condutividade elétrica do meio eletrolítico.

Os softwares usados juntamente com o sistema *on-line* são:

- Para levantamento da curva de estabilização de potencial de circuito aberto usou-se o software *GPES – General Purpose Electrochemical System* e ;
- Para o levantamento do diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica usou-se o software *FRA – Frequency Response Analyzer*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 VERIFICAÇÃO DA RAZÃO ÁGUA/CIMENTO POR TESTES DE CONSISTÊNCIA

A Tabela 5.1 fornece a composição de cada massa na verificação por testes de consistência.

Tabela 5.1 – Composição de cada massa na verificação da consistência.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Traço (proporções em massa, cimento:cal:areia)	Massas de sólidos		
		Cimento (g)	Cal CHI (g)	Areia (g)
Sem Cal (0%)	1:0,0:6	750,0	0,0	4500,0
Baixo teor de Cal (6,7%)	1:0,5:6	700,0	350,0	4200,0
Médio teor de Cal (13,3%)	1:1:6	650,0	650,0	3900,0
Elevado teor de Cal (26,3%)	1:2,5:6	550,0	1375,0	3300,0

Determinou-se a razão água/cimento para a consistência de (260 ± 5) mm, iniciando os testes com a água a 16% da massa total de sólidos, para cada mistura, de acordo com a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultado da razão água/cimento por mistura.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Traço (proporções em massa, cimento:cal:areia)	Razão Água/Cimento
Sem Cal (0%)	1:0,0:6	1,31
Baixo teor de Cal (6,7%)	1:0,5:6	1,35
Médio teor de Cal (13,3%)	1:1:6	1,62
Elevado teor de Cal (26,3%)	1:2,5:6	2,67

Deve-se ressaltar que uma maior razão água/cimento, como a observada para a amostra com teor elevado de cal, tende a gerar maior porosidade e a beneficiar a entrada de agentes agressivos ao aço da armadura e ao próprio cimento (MONTEMOR *et al.*, 2003).

5.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS PRODUZIDAS

5.2.1 Teor de ar incorporado e retenção de água

A Tabela 5.3 fornece os valores do percentual de ar incorporado e retenção de água, para cada tipo de argamassa.

Tabela 5.3 – Teor de ar incorporado e retenção de água.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Teor de ar incorporado (%)	Retenção de Água (%)
Sem Cal (0%)	6,1%	91,4%
Baixo teor de Cal (6,7%)	5,8%	98,8%
Médio teor de Cal (13,3%)	4,2%	98,3%
Elevado teor de Cal (26,3%)	3,4%	96,6%

A princípio, um maior teor de ar incorporado pode significar uma maior facilidade da entrada de agentes gasosos agressivos à armadura como o oxigênio e o gás carbônico. Entretanto, a análise deve ser feita levando-se em conta a estrutura de poros da amostra.

5.2.2 Resistência à compressão

A Tabela 5.4 fornece os valores da resistência à compressão de acordo com o tipo de argamassa para cada tipo de argamassa.

Tabela 5.4 – Resistência à compressão.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Resistência à compressão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias
Sem Cal (0%)	2,28	4,94	7,86
Baixo teor de Cal (6,7%)	2,39	6,10	8,56
Médio teor de Cal (13,3%)	2,07	4,58	7,14
Elevado teor de Cal (26,3%)	0,68	1,48	2,67

As maiores resistências à compressão obtidas após o período de cura de 28 dias foram para as amostras sem adição de cal ou com o menor teor de cal, demonstrando a tendência da adição de cal em reduzir a resistência à compressão das amostras, o que poderia acarretar a geração de trincas, afetando a estabilidade e a durabilidade das estruturas. Entretanto, o efeito deletério na resistência à compressão só foi evidenciado no caso da adição de 26,3% (m/m) de cal na argamassa, correspondendo ao teor elevado de cal.

5.3 TESTES ELETROQUÍMICOS

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos, de acordo com a técnica eletroquímica usada.

Tabela 5.5 – Técnicas Eletroquímicas e Parâmetros Experimentais

Técnica eletroquímica	Parâmetro experimental
Curva potencial vs. tempo	Potencial de corrosão (E_{corr}), tempo de estabilização.
Diagrama de espectroscopia de impedância eletroquímica	Resistência à polarização (R_p), impedância de Warburg (Z_w), capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}).

5.3.1 Potencial de Corrosão

O potencial de circuito aberto foi medido nas amostras úmidas e secas como recebidas e após a imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a média dos valores de potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono e galvanizada respectivamente em argamassa com e sem adição de cal, medidos antes e após a imersão de 2 dias em solução de NaCl 3,5% (m/v) seguidos de um período de secagem de 5 dias na estufa a 60°C. Foram realizados um total de 12 ciclos de imersão em solução salina e secagem, com duração total de três meses.

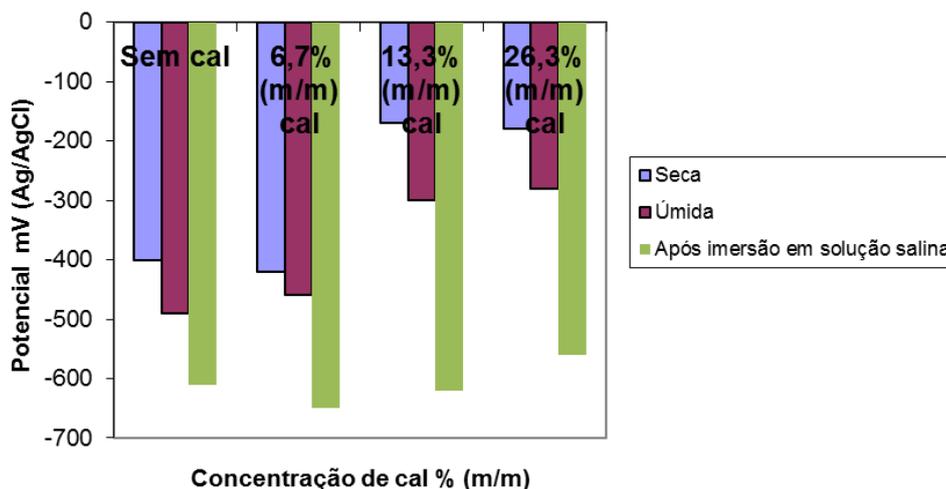


Figura 5.1 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono em argamassas com e sem adição de cal, antes e após o teste de imersão em solução salina.

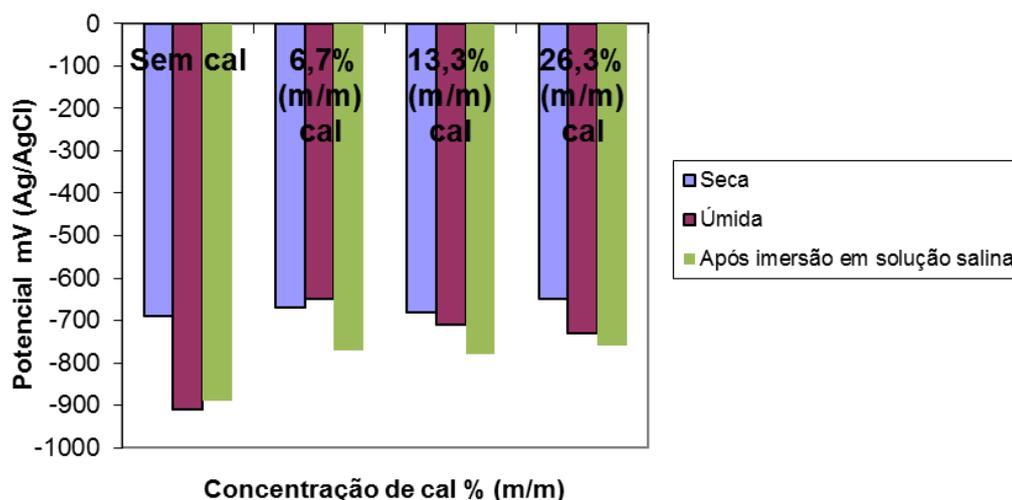


Figura 5.2 – Potencial de circuito aberto das armaduras galvanizadas em argamassas com e sem adição de cal, antes e após o teste de imersão em solução salina.

O efeito da adição de cal em argamassa na resistência à corrosão de armaduras de aço carbono e aço galvanizado demonstrou que existe uma tendência em aumentar o potencial de corrosão, o que significa que as amostras se tornaram mais nobres. No caso das armaduras de aço carbono, o efeito benéfico da cal foi mais pronunciado para médio (13,3% massa) e alto (26,3% massa) teor de cal.

Após a imersão parcial em solução de 3,5% de NaCl, houve uma tendência de redução do potencial de corrosão das armaduras.

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 mostram os valores dos potenciais de corrosão das amostras medidos na condição úmida. A adição de cal na argamassa foi mais benéfica no caso de **médio** e **elevado** teor de cal para a armadura de **aço carbono**. Para a **armadura galvanizada**, ocorreu uma tendência do aumento do potencial de corrosão para todas as amostras quando se compara com o valor da amostra sem adição de cal. O efeito da umidade e da imersão em solução salina, no potencial de corrosão das armaduras galvanizadas, foi pouco pronunciado no caso das argamassas com adição de cal.

Tabela 5.6 – Valores dos potenciais de corrosão das amostras com diferentes concentrações de cal, medidas no início do projeto na condição úmida.

Tipo de Argamassa	Aço Carbono	Aço Galvanizado
Concentração de cal (m/m)	E_{corr} tempo 0 (mV)_{Ag/AgCl}	E_{corr} tempo 0 (mV)_{Ag/AgCl}
Sem Cal (0%)	-484	-890
Baixo teor de Cal (6,7%)	-458	-666
Médio teor de Cal (13,3%)	-300	-700
Elevado teor de Cal (26,3%)	-283	-725

De maneira geral, a adição de cal elevou o potencial de corrosão das armaduras galvanizadas, como apresentado na Tabela 5.6. No caso da argamassa com cal, o gás carbônico, CO₂, é necessário para a cura da argamassa com óxido de cálcio nas alvenarias. Cura é definida como um conjunto de medidas tomadas com a finalidade de evitar a evaporação prematura da água de amassamento e das reações de hidratação da superfície do concreto (SILVA, 2006). O gás carbônico, CO₂, aumenta a região de passivação do zinco. Houve uma tendência clara de elevação do potencial de corrosão com a adição de cal.

Segundo Yeomans (2004), o mecanismo de corrosão de arames galvanizados, ou do zinco, em contato com materiais de construção como concreto ou argamassa, inicia-se quando o sistema se encontra umedecido ou quando o processo de endurecimento não atingiu 95% da matriz, num período de até 48 horas. Quando o sistema é alcalino, o zinco reage com os íons hidroxila e o cálcio de acordo com a equação 1.



A formação de zincato de cálcio ocorre devido ao caráter anfótero do zinco. O zincato de cálcio contribui para melhorar a adesão entre o zinco e a matriz. Entretanto, se a reação de formação do zincato de cálcio ocorre de forma muito rápida, o hidrogênio produzido reduz a resistência do compósito na medida em que uma camada esponjosa é formada em torno do arame.

Após a solidificação, a taxa de corrosão do zinco é baixa devido à passivação no meio alcalino. A Figura 5.3, ilustra esta situação.

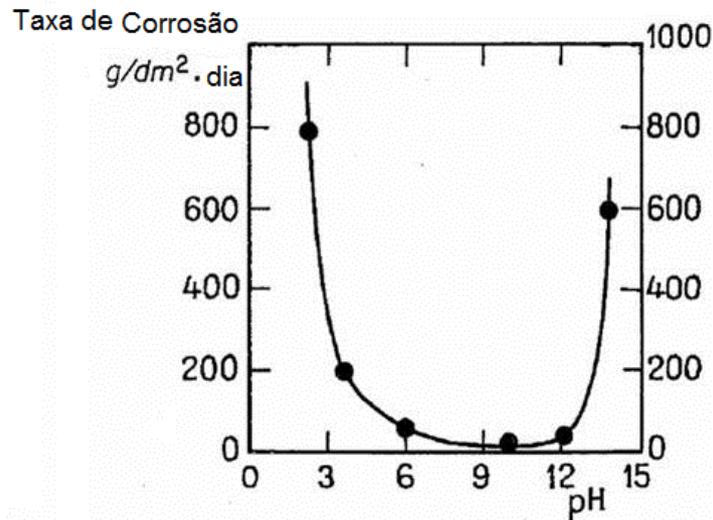


Figura 5.3 – Influência do pH na Taxa de corrosão do zinco (CHATALOV, 1952).

Em meios contendo CO₂, a área de passivação do zinco no Diagrama de Pourbaix aumenta conforme apresentado na Figura 5.4.

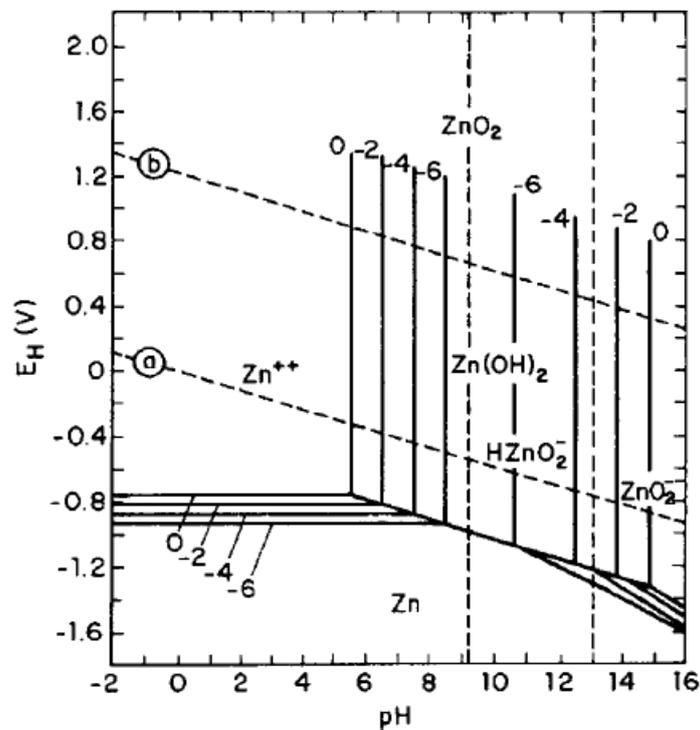


Figura 5.4 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema zinco-água em 25°C (YEOMANS, 2004).

Assim, inicialmente, o efeito da entrada de dióxido de carbono na argamassa é benéfico. Entretanto, quando o dióxido de carbono promove a redução do pH a valores inferiores a 6, o efeito do CO₂ se torna prejudicial com relação a resistência à corrosão do zinco.

Uma terceira fase do processo corrosivo do zinco em argamassa se inicia quando existe a degradação do meio e a entrada de agentes agressivos como sais e dióxido de carbono, além da água e oxigênio. Assim, o zinco se torna exposto ao ambiente externo. A entrada de dióxido de carbono promove a carbonatação do concreto ou argamassa, provocando a redução do pH do meio. Quando o pH atinge valores inferiores a 6, a taxa de corrosão do zinco aumenta significativamente. No caso das armaduras de aço, o início da corrosão ocorre em valores de pH superiores, iguais a 10. Neste aspecto, o zinco apresenta um comportamento superior ao do aço.

5.3.1.1 Avaliação da influência do tempo no processo de corrosão

A fim de encontrar o potencial de corrosão, foram feitas medidas de potencial de circuito aberto das amostras no início do projeto (tempo 0) e após 36 meses. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 5.7. Os valores do potencial de corrosão no início do projeto foram os relativos às amostras após os 12 ciclos de imersão em solução salina e secagem.

Tabela 5.7 – Valores dos potenciais de corrosão das amostras com diferentes concentrações de cal, medidas no início do projeto e após 36 meses.

Tipo de Argamassa Concentração de cal (m/m)	Aço Carbono	Aço Carbono	Galvanizado	Galvanizado
	E_{corr} no início (mV) _{Ag/AgCl}	E_{corr} após 36 meses (mV) _{Ag/AgCl}	E_{corr} no início (mV) _{Ag/AgCl}	E_{corr} após 36 meses (mV) _{Ag/AgCl}
Sem Cal (0%)	-610	-450,9	-890	-378,5
Baixo teor de Cal (6,7%)	-650	-486,7	-770	-416,5
Médio teor de Cal (13,3%)	-620	-472,8	-780	-458,9
Elevado teor de Cal (26,3%)	-560	-464,4	-760	-447,8

Nas armaduras constituídas de aço galvanizado e aço carbono medidas no início do projeto, observa-se, de forma geral, que há um aumento no potencial de corrosão à medida que aumenta a concentração de cal no concreto, conforme é apresentado na Figura 5.5. No caso da armadura de aço carbono, o aumento do potencial de corrosão ocorre apenas para a adição de 26,3% de cal na argamassa. No caso da armadura galvanizada, ocorre o aumento do potencial de corrosão para todas as concentrações de cal.

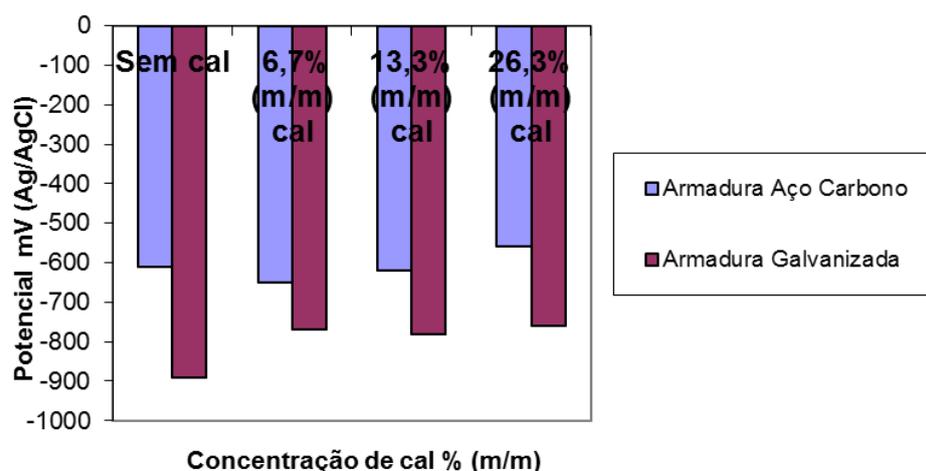


Figura 5.5 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono e galvanizado em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial.

Os valores do potencial de corrosão das armaduras de aço carbono foram superiores aos valores das armaduras galvanizadas, como esperado. O potencial padrão de redução do zinco (-0,76 V) é inferior ao potencial do ferro (-0,44 V).

De acordo com a Figura 5.6, este comportamento não foi observado nas medidas realizadas após 36 meses.

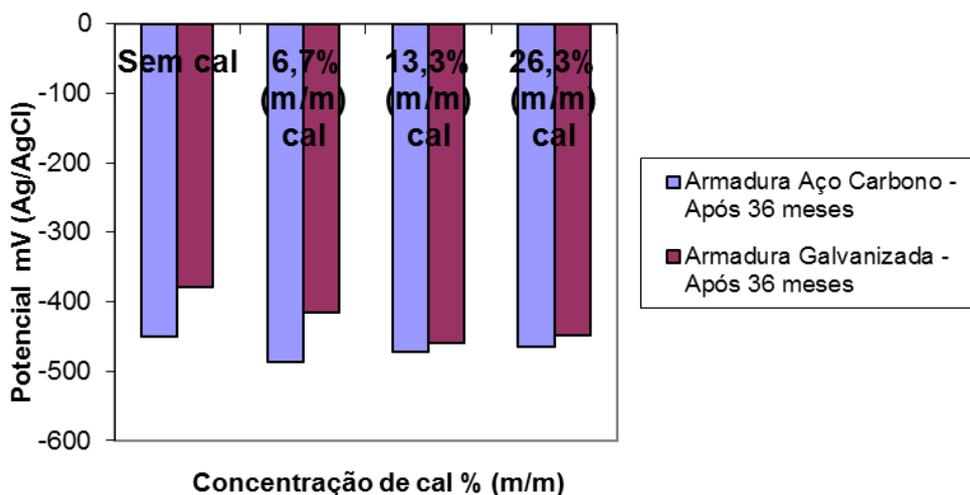


Figura 5.6 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono e galvanizado em argamassas com e sem adição de cal, após 36 meses.

Para as armaduras de aço carbono e galvanizadas, houve uma tendência de redução do potencial de corrosão com a adição de cal na argamassa, após 36 meses de confecção dos corpos de prova. Também pode ser observado que, após este período, o potencial de corrosão se tornou menos negativo, conforme Figuras 5.7 e 5.8. Este resultado evidencia o poder benéfico da argamassa na proteção das armaduras ao longo do tempo. As argamassas costumam recuperar o conteúdo alcalino, podendo ocorrer uma repassivação das armaduras tanto de aço carbono, quanto de aço galvanizado.

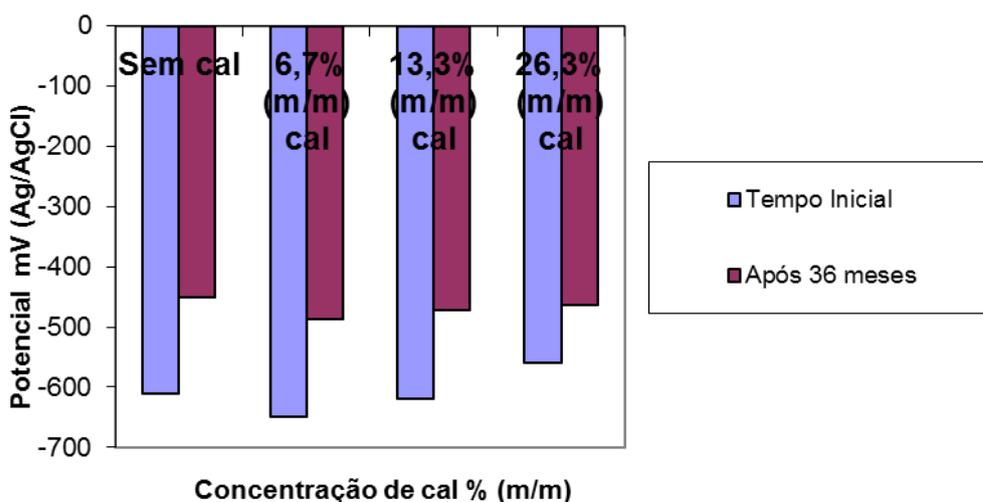


Figura 5.7 – Potencial de circuito aberto das armaduras de aço carbono em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial e após 36 meses.

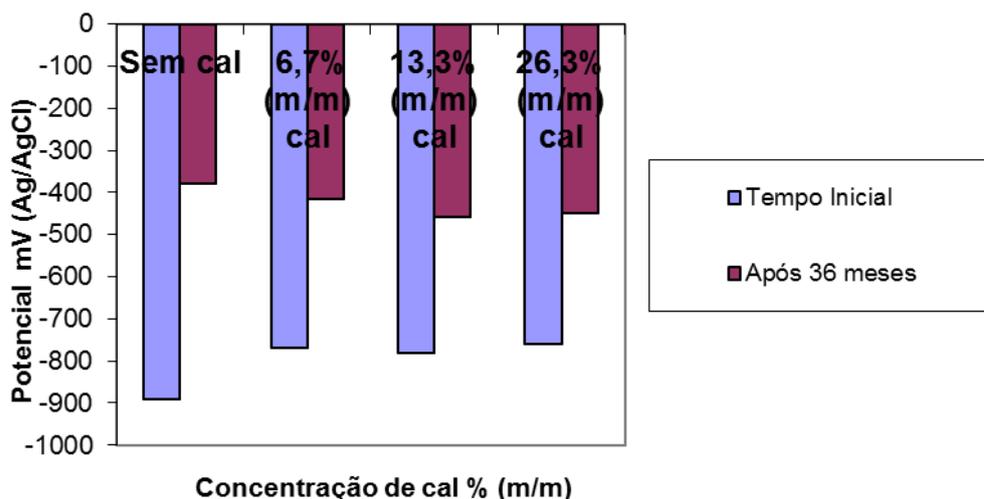


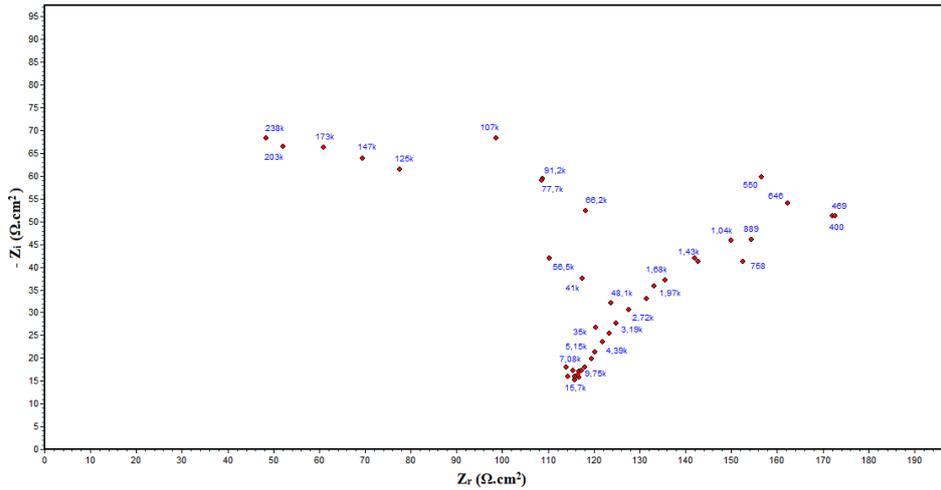
Figura 5.8 – Potencial de circuito aberto das armaduras galvanizadas em argamassas com e sem adição de cal, no tempo inicial e após 36 meses.

5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

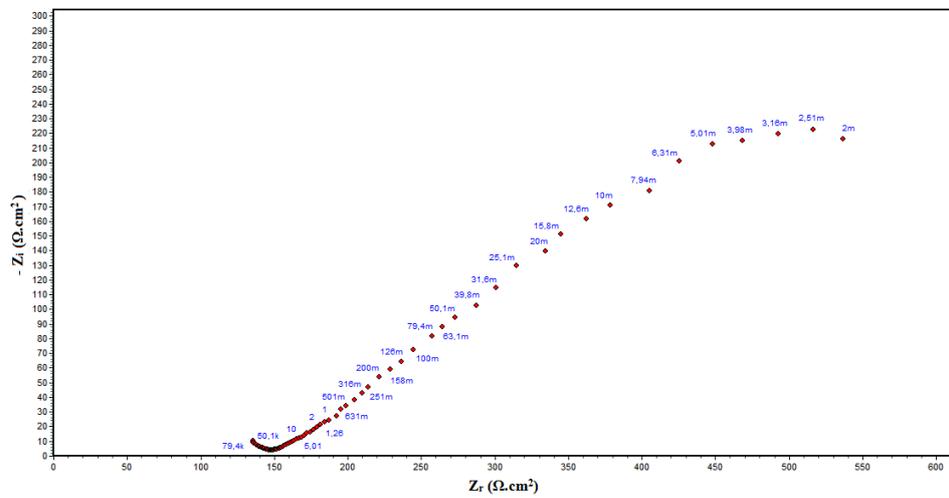
Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram obtidos com o objetivo de avaliar a influência do tempo no processo de corrosão das armaduras de aço carbono e galvanizadas. Foram feitas medidas de impedância eletroquímica no início do projeto e após 36 meses da confecção dos corpos de prova.

5.3.2.1 Armaduras de Aço Carbono

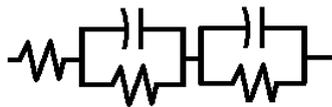
A Figura 5.9 apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura de aço carbono sem adição de cal, ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão parcial em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.



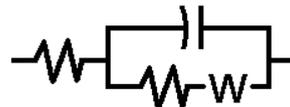
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.9 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, **sem cal** (SA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).

A Figura 5.10 apresenta os diagramas de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura de aço carbono com **baixo** teor de cal, ensaiada após 12 ciclos de imersão em solução salina e secagem no tempo inicial e após 36 meses.

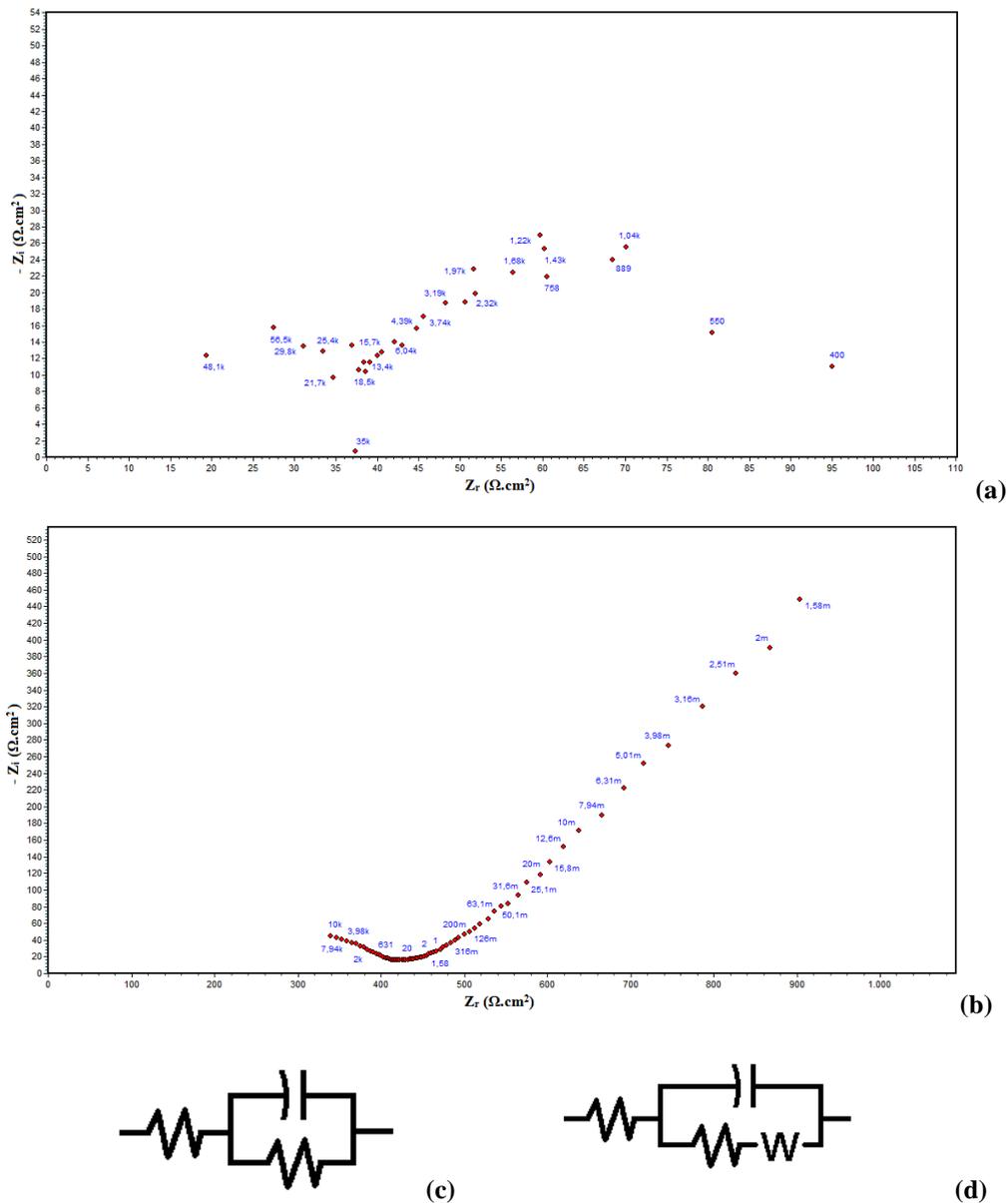
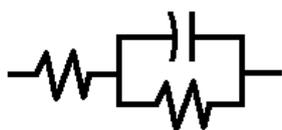
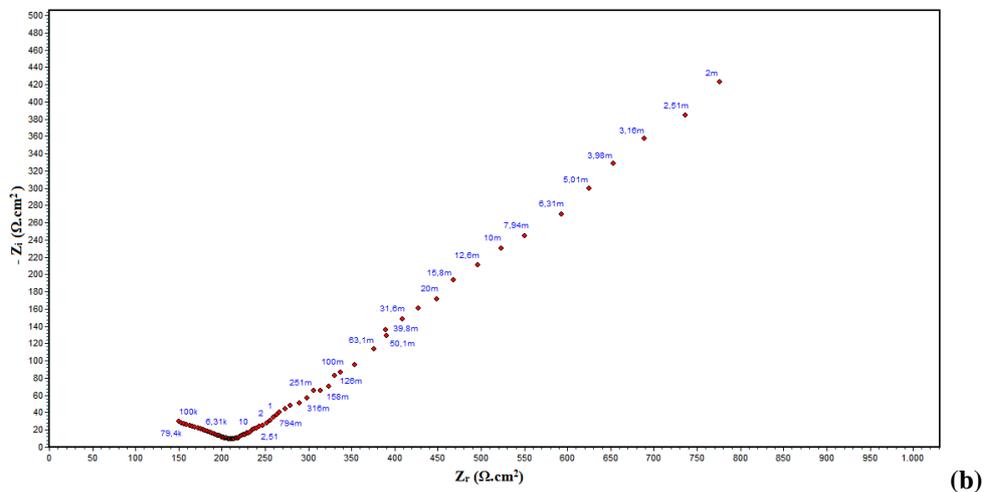
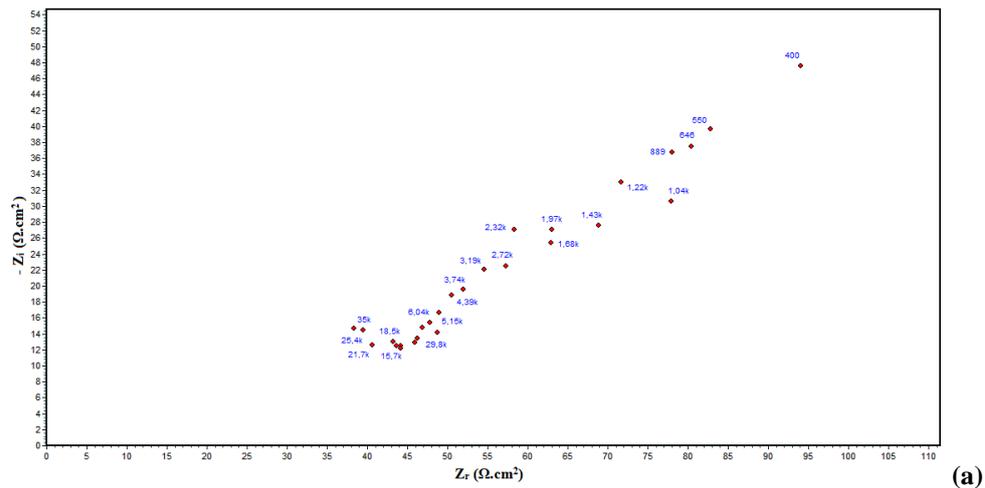
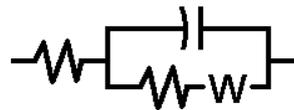


Figura 5.10 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, **baixo** teor de cal (BA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).

A Figura 5.11, apresenta os diagramas de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura de aço carbono com **médio** teor de cal, ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão parcial em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.



(c)



(d)

Figura 5.11 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, **médio** teor de cal (MA); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).

A Figura 5.12, apresenta o diagrama de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura de aço carbono com **elevado** teor de cal, ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão parcial em solução salina após 36 meses.

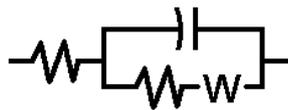
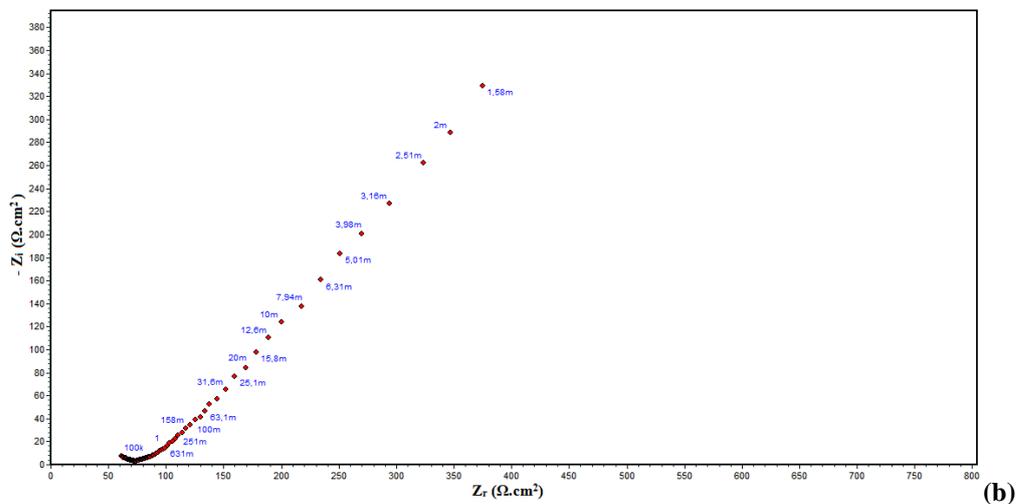
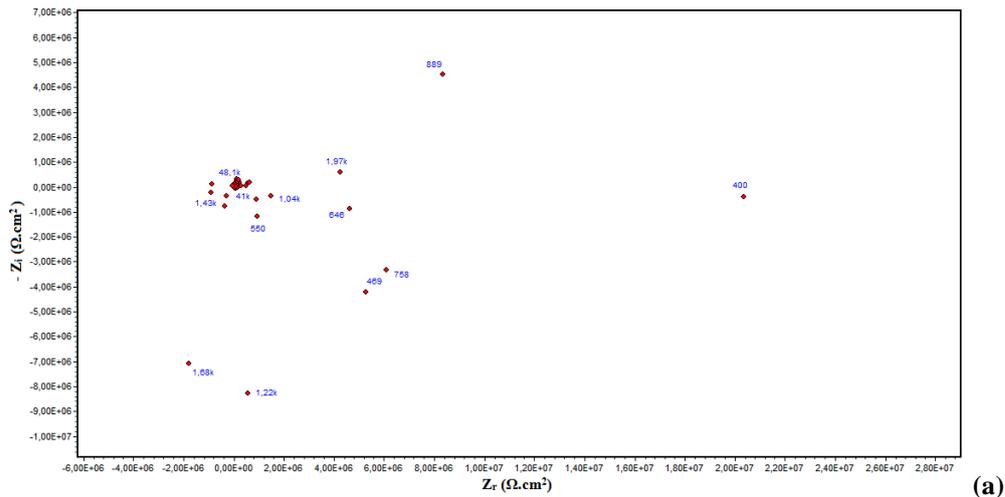
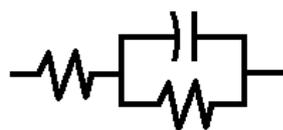
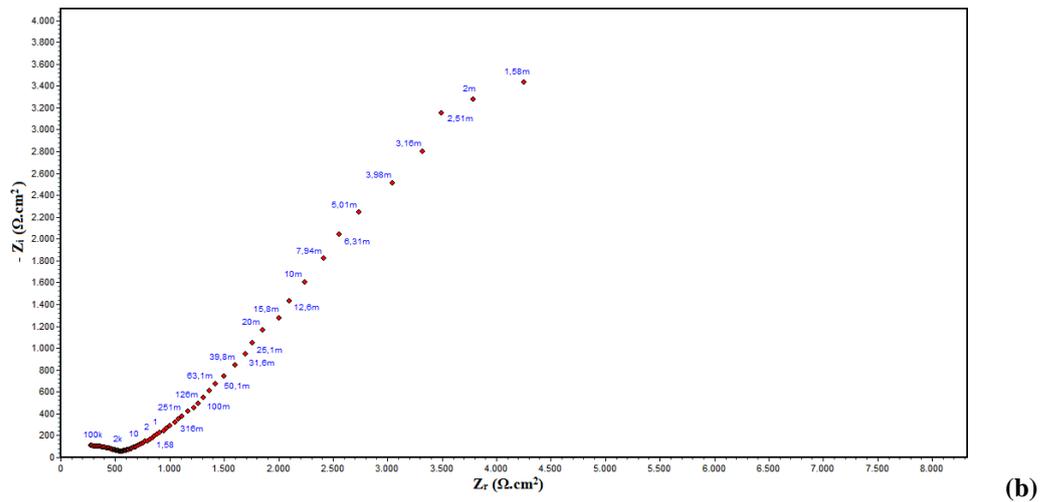
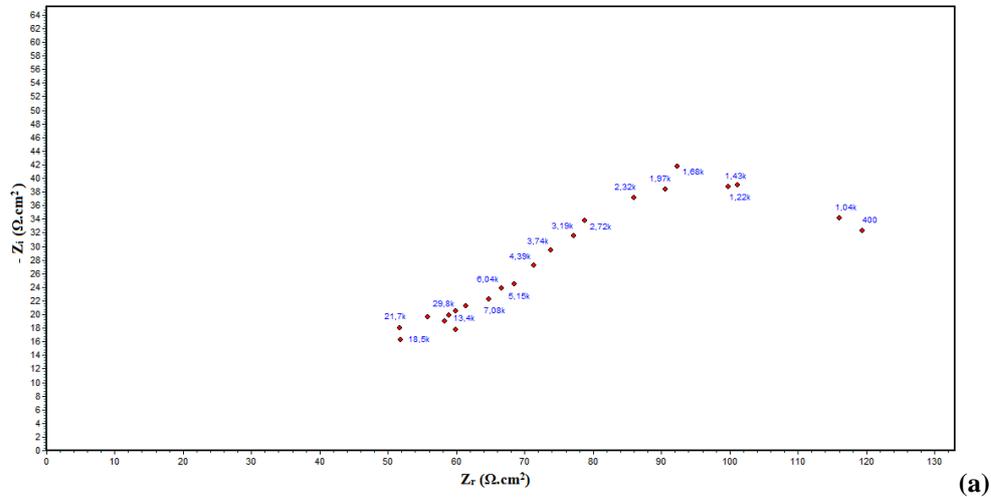


Figura 5.12 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, **elevado** teor de cal (EA); (a) Nyquist no tempo inicial (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist após 36 meses.

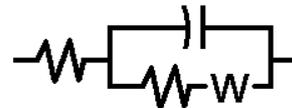
5.3.2.2 Armaduras Galvanizadas

A Figura 5.13, apresenta os diagramas de Nyquist, obtidos usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura galvanizada **sem adição**

de cal, ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão parcial em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.



(c)



(d)

Figura 5.13 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura de aço ao carbono, sem cal (SG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).

A Figura 5.14, apresenta os diagramas de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura galvanizada com **baixo** teor de cal,

ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão parcial em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.

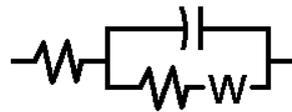
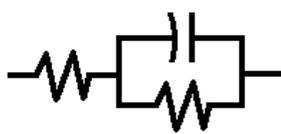
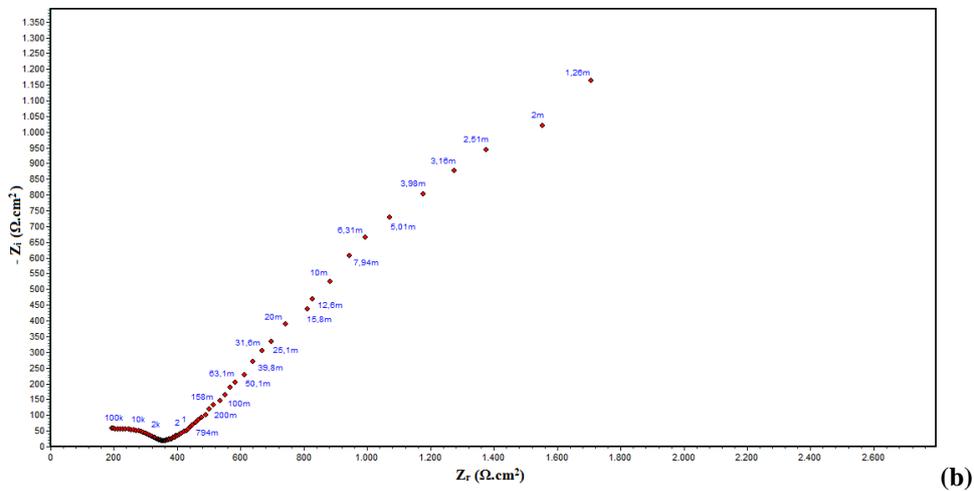
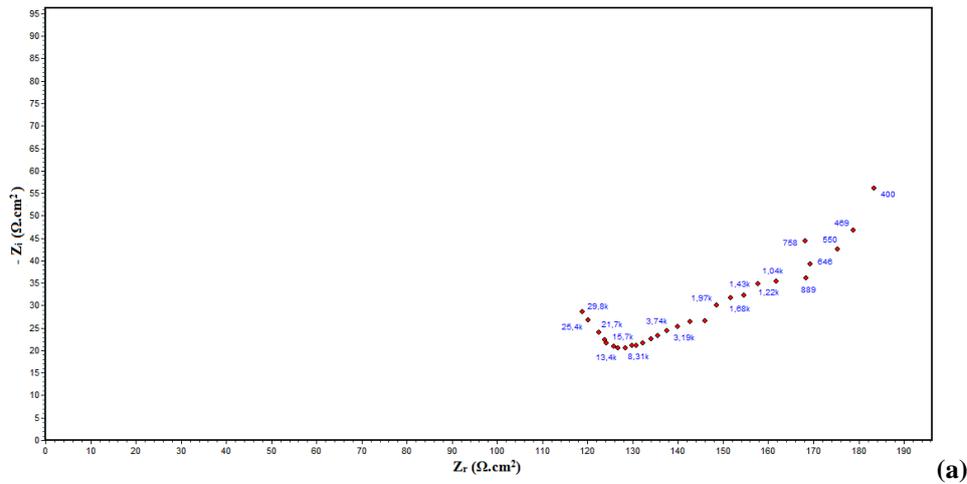


Figura 5.14 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, baixo teor de cal (BG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (a); (d) Circuito equivalente referente ao diagrama de Nyquist apresentado em (b).

A Figura 5.15, apresenta os diagramas de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura galvanizada com **médio** teor de cal, ensaiada após ciclos de secagem e imersão em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.

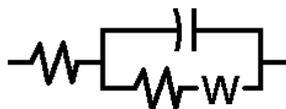
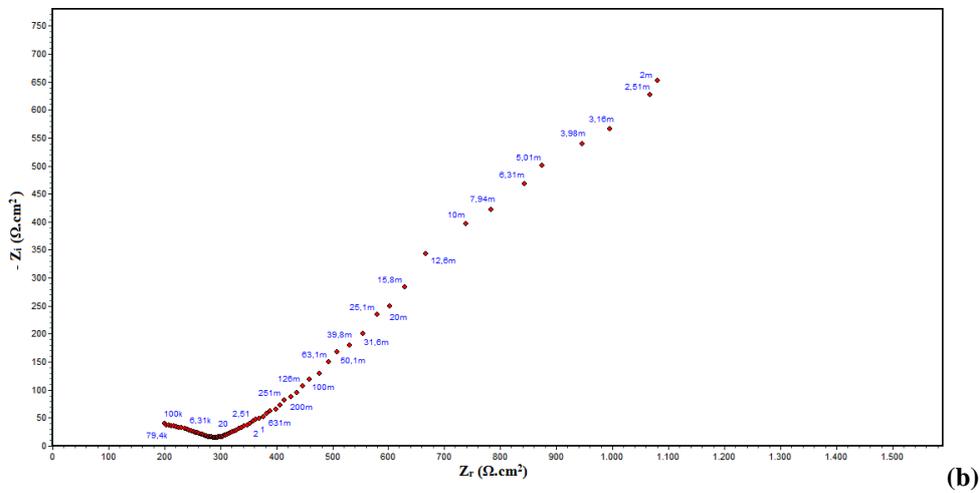
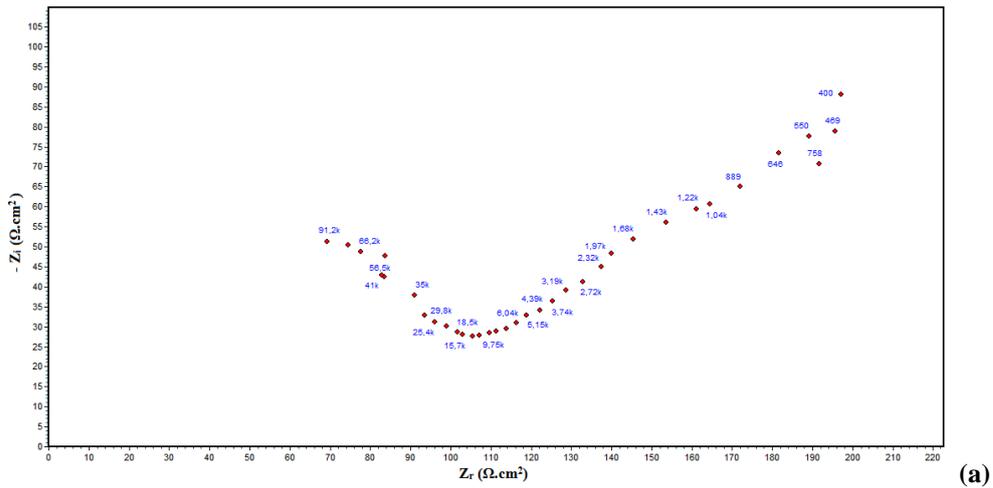


Figura 5.15 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, médio teor de cal (MG); (a) Nyquist tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente aos diagramas de Nyquist apresentados.

A Figura 5.16, apresenta os diagramas de Nyquist, usando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para a armadura de galvanizada com **elevado** teor de cal, ensaiada após 12 ciclos de secagem e imersão em solução salina no tempo inicial e após 36 meses.

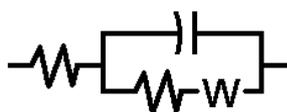
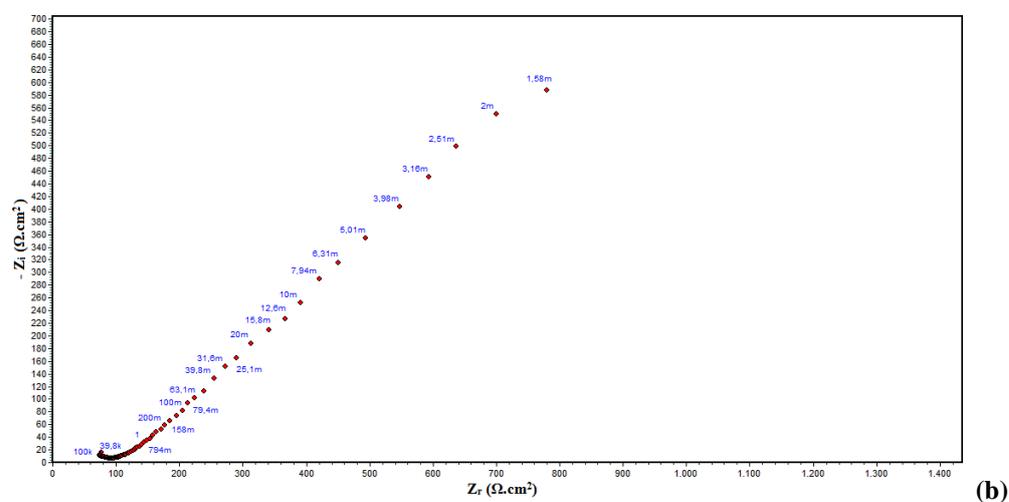
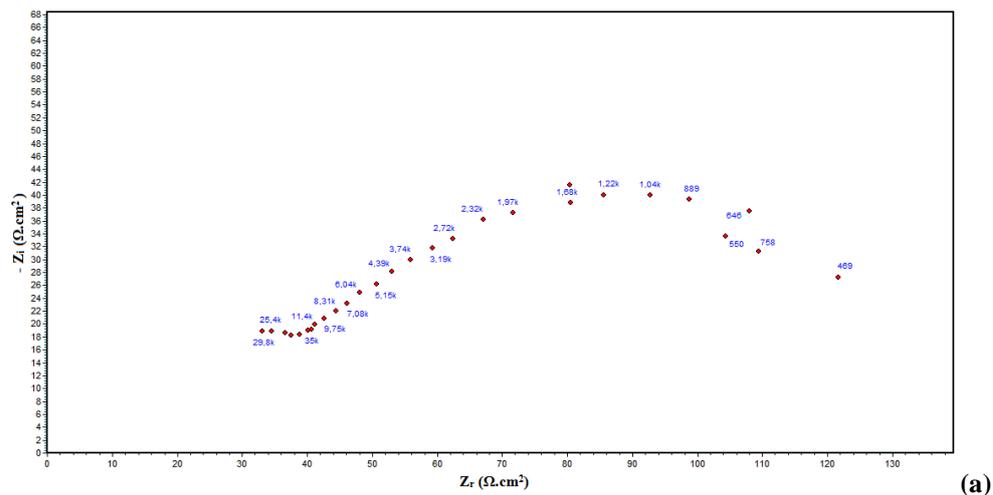


Figura 5.16 – Diagrama de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – com ciclo de corrosão em presença de Cl^- – para armadura galvanizada, elevado teor de cal (EG); (a) Nyquist no tempo inicial, (b) Nyquist após 36 meses e (c) Circuito equivalente referente aos diagramas de Nyquist apresentados.

5.3.2.3 Discussão dos Resultados da Impedância Eletroquímica

De modo geral, os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica e os circuitos equivalentes obtidos mostram um comportamento sugerido por vários autores tais como Cascudo (1997), Freire (2005) Pérez (2004), Song (2000) dentre

outros, que relatam que o circuito equivalente é formado por uma resistência do eletrólito (R_e), uma resistência à polarização (R_p) paralela a um capacitor (capacitância de dupla camada elétrica - C_{dl}) ou ainda, pode estar presente também a Impedância de Warburg em série com R_p .

Em relação aos diagramas de Nyquist obtidos anteriormente, pode-se observar, após 36 meses, uma tendência de surgimento do processo difusivo representada pela impedância de Warburg (representada por W), caracterizada pela presença de um trecho retilíneo, formando um ângulo de 45° com o eixo real, na região de baixas frequências. A impedância de Warburg descreve um processo de transferência de massa envolvendo difusão de espécies, além do oxigênio, como os íons cloreto, carbonatos, hidróxidos, dentre outros.

Ismail e Ohtsu (2006), usando a técnica EIE, verificaram a presença de um elemento difusional no circuito equivalente, quando estudaram o processo corrosivo de armadura de concreto, em presença de íons cloreto, conformadas com cimento Portland ordinário, o que também foi verificado neste experimento.

Não foi possível obter os valores de R_e e R_p para a amostra com **elevado** teor de cal para a armadura de **aço carbono** no início de projeto, uma vez que os pontos obtidos no diagrama de Nyquist estavam muito dispersos, conforme Figura 5.12 (a).

Para a armadura de **aço carbono** em argamassa **sem adição de cal**, após 36 meses, ocorreu além do surgimento do controle difusional do processo corrosivo, o desaparecimento de uma interface reacional (mudança de dois arcos capacitivos para somente um), conforme Figura 5.9 (a).

De acordo com a tabela 5.8, após 36 meses de confecção dos corpos de prova, observa-se que a adição de **baixo** teor de cal (6,7%) e **médio** teor de cal (13,3%) gerou um aumento no valor da resistência à polarização do aço carbono no meio de argamassa. Nota-se ainda que a resistência do eletrólito para a argamassa com adição de baixo e médio teor de cal foi mais elevada que a do eletrólito no caso da argamassa sem cal e com alto teor de cal. Para as armaduras galvanizadas, não se observou este efeito. A resistência à polarização da armadura galvanizada foi maior para o meio de argamassa sem adição de cal, após 36 meses do início das medidas. Na argamassa sem cal, a resistência do eletrólito também foi superior à dos eletrólitos das argamassas com adição de cal.

Tabela 5.8 – Resultado das medidas de espectroscopia de impedância para a armadura de aço carbono e aço galvanizado no início do projeto e após 36 meses.

AÇO CARBONO				
Tipo de Argamassa	Tempo Inicial		Após 36 meses	
	Re($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rp($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Re($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rp($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Sem Cal (0%)	27,80	66,90	148,80	39,10
Baixo teor de Cal (6,7%)	35,84	48,83	350,50	86,51
Médio teor de Cal (13,3%)	43,53	69,20	161,40	61,38
Elevado teor de Cal (26,3%)	-	-	67,72	13,75
AÇO GALVANIZADO				
Tipo de Argamassa	Tempo Inicial		Após 36 meses	
	Re($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rp($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Re($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Rp($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Sem Cal (0%)	55,40	75,75	317,20	300,90
Baixo teor de Cal (6,7%)	126,9	78,97	203,20	151,90
Médio teor de Cal (13,3%)	52,50	96,44	214,10	91,03
Elevado teor de Cal (26,3%)	30,96	38,45	81,60	25,22

Para as **armaduras de aço carbono**, de forma geral, observa-se que as medidas realizadas no início do projeto e após 36 meses apresentaram um aumento no valor da resistência da solução (R_e) e na resistência à polarização (R_p), para o caso da argamassa com **baixo** teor de cal, concordando com os resultados das medidas de potencial de circuito aberto em que o potencial de corrosão se tornou menos negativo com o tempo, evidenciando o efeito da proteção da cal nas armaduras. No caso da argamassa com **médio** teor de cal, o valor de R_p se manteve aproximadamente constante, com uma leve redução. No início do projeto, a adição de **médio** teor de cal foi mais significativa para a proteção contra a corrosão. Após 36 meses, observa-se um aumento no valor de R_p , para a argamassa com **baixo** teor de cal, sendo esta condição a que gerou um melhor comportamento frente à corrosão da armadura no concreto.

No início do projeto, no caso da **armadura de aço galvanizado**, a adição de cal gerou um aumento na resistência à corrosão do aço em argamassa com baixo e médio teor de cal. Após 36 meses, observa-se um aumento no valor de R_p , apenas em argamassa **sem cal** e com **baixo** teor de cal, portanto a adição de cal gerou um aumento na resistência à corrosão do aço somente para esta amostra. Já no caso das argamassas com **médio** teor de cal, os valores de R_p se mantiveram aproximadamente constantes, apresentado uma ligeira redução. Para a argamassa com **elevado** teor de cal, observou-se uma redução no valor de R_p do aço galvanizado em função do tempo.

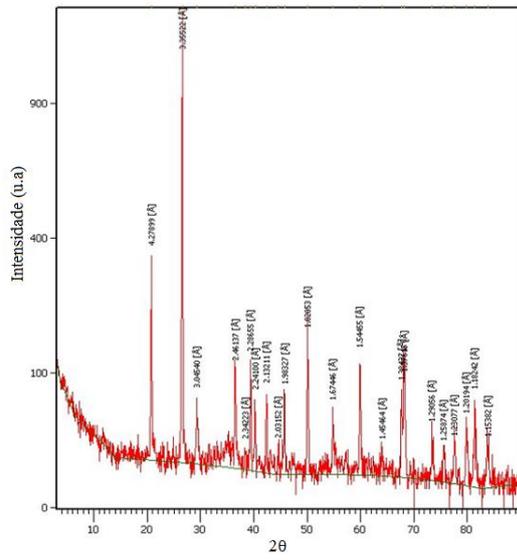
Para o tempo inicial e após 36 meses, a adição de **elevado** teor de cal na argamassa reduziu a resistência à polarização do aço, em relação à argamassa sem adição de cal. Uma explicação para a diminuição da resistência à corrosão das amostras com um valor **elevado** de cal, para a armadura aço carbono e galvanizada, é que tais amostras apresentam uma maior relação água/cimento, quando comparada às outras amostras. Sendo assim, possuem uma maior porosidade, isto provavelmente permitindo a entrada de agentes agressivos ao aço como a água e o oxigênio, reagentes da reação catódica.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA CORROSÃO

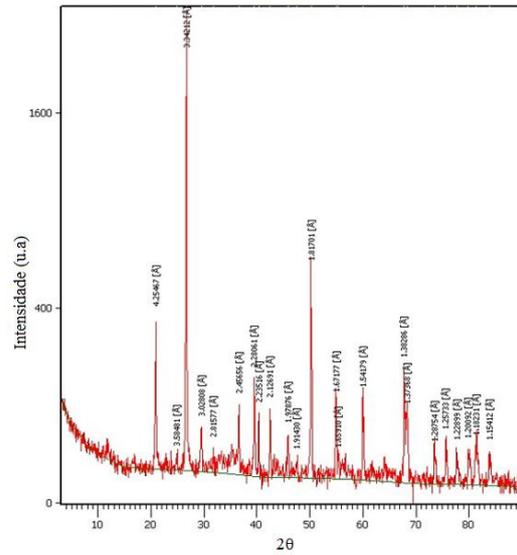
5.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X permitiu detectar em forma qualitativa as fases constituintes do produto de corrosão presentes nas armaduras de aço carbono e galvanizada. Os padrões de difração das amostras foram analisados por comparação com o padrão de difração - *Joint Committee on Powder Diffractin Standard* (JCPDS), identificando assim, as substâncias presentes nas amostras.

As Figuras 5.17 a 5.20 apresentam os padrões de difração dos produtos de corrosão das amostras em argamassa com e sem adição de cal.

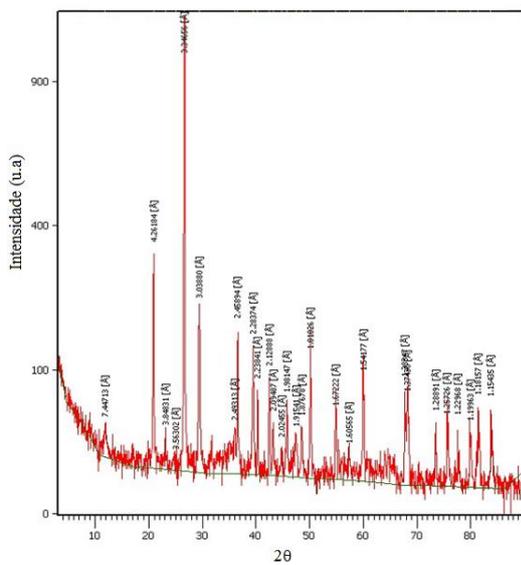


a)

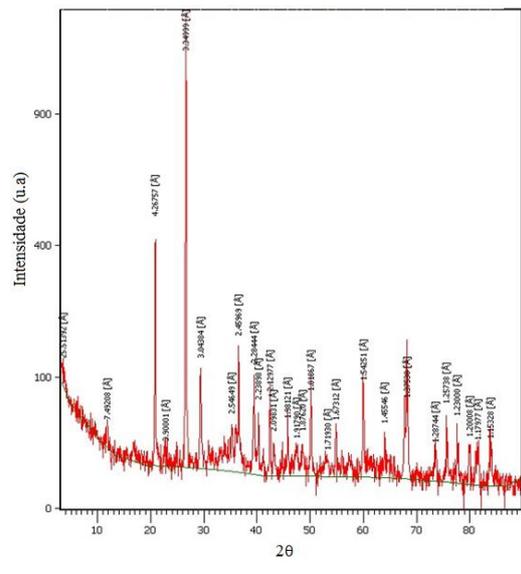


b)

Figura 5.17 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa **sem** cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.



a)



b)

Figura 5.18 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com **baixo** teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.

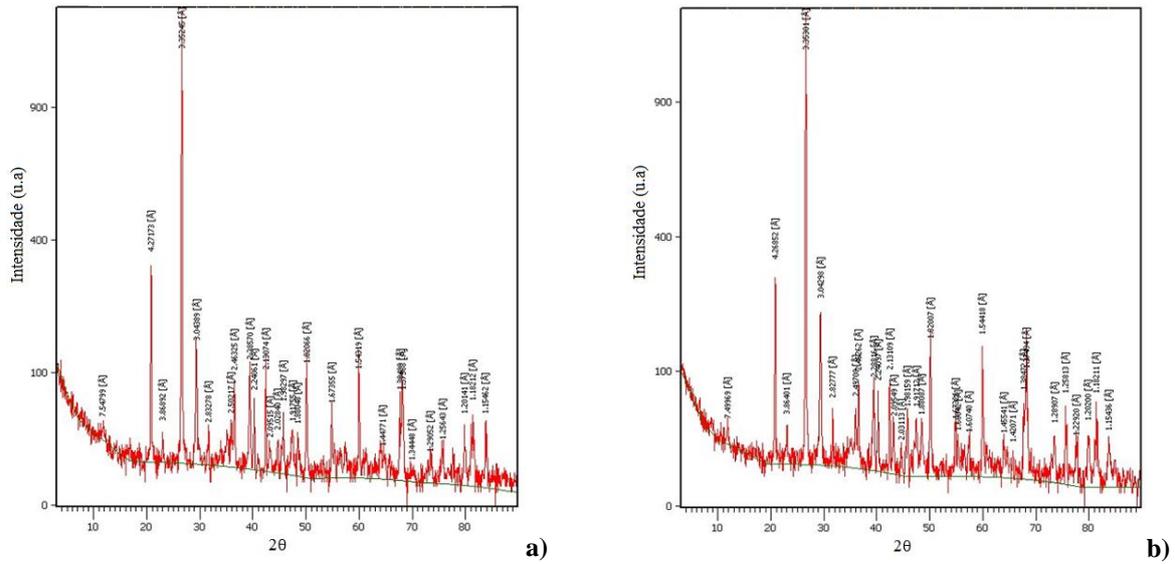


Figura 5.19 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com **medio** teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.

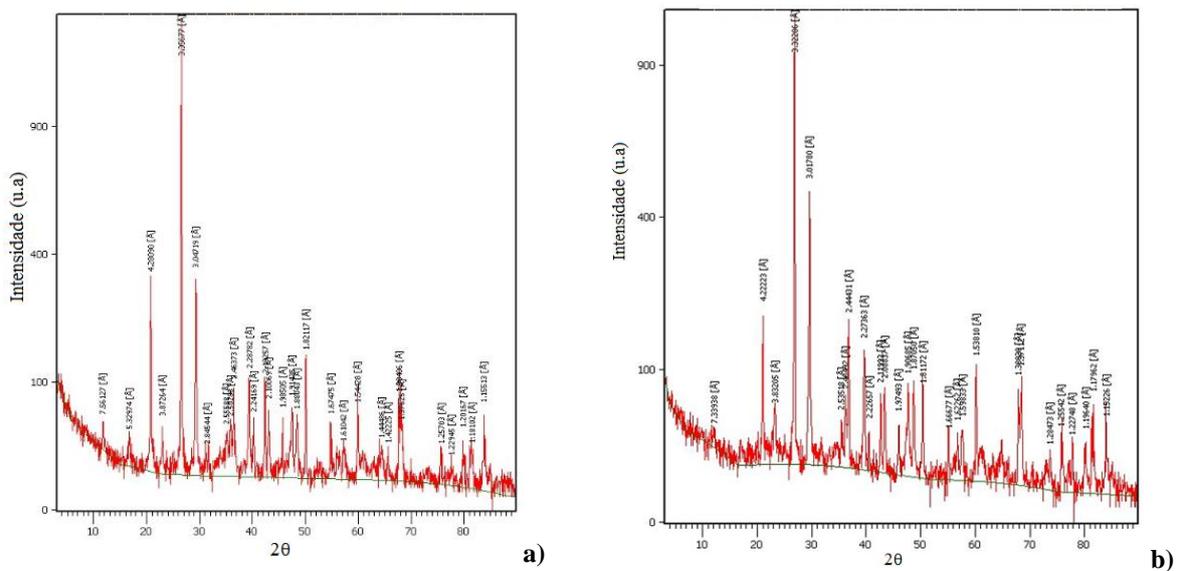


Figura 5.20 – Padrão de Difração do pó dos produtos da corrosão presentes na argamassa com **elevado** teor de cal com as armaduras de (a) aço carbono (b) galvanizada.

Através da análise, foi possível identificar em ambas as amostras a fase do carbonato de cálcio, CaCO_3 , permitindo concluir que com o passar do tempo, aconteceu o fenômeno da carbonatação para as armaduras de aço carbono e galvanizadas. O pico mais intenso do CaCO_3 em $3.0350[\text{Å}]$ e o pico do SiO_2 em $3.3426[\text{Å}]$ estão presentes

Isto implica afirmar que ocorreu a corrosão da própria armadura, além da corrosão do zinco.

Assim, os produtos de corrosão identificados foram a lepidocrocita, akaganeita, FeOOH tetragonal, Fe₂O₃, ZnO e Zn(OH)₂.

5.4.2 Medida do diâmetro final da armadura

Após o procedimento de decapagem das armaduras, mediu-se seu diâmetro até a constância do valor. Foram feitas medidas em vários pontos da armadura, obtendo-se uma média final. O diâmetro inicial das armaduras era de 5mm.

A Tabela 5.9 apresenta a média final do diâmetro das armaduras de aço carbono e galvanizada após 42 meses.

Tabela 5.9 – Média do Diâmetro final da armadura de aço carbono e galvanizado.

AMOSTRAS	Aço Carbono Diâmetro (mm)	Aço Galvanizado Diâmetro (mm)
Sem Cal (0%)	4,0	4,5
Baixo teor de Cal (6,7%)	4,6	4,7
Médio teor de Cal (13,3%)	4,5	4,6
Elevado teor de Cal (26,3%)	4,3	4,5

Pode-se verificar que a perda de massa da armadura devido à corrosão, é maior na armadura de **aço carbono** em argamassa sem adição de cal. A redução do diâmetro neste caso foi de 20%. As menores reduções do diâmetro das armaduras foram identificadas no meio de argamassa com baixo e médio teor de cal, constatando o efeito benéfico da adição de cal na argamassa na resistência à corrosão das armaduras.

Já na armadura de **aço galvanizado**, sem adição de cal, a perda da medida do diâmetro foi de 10%. De forma geral, o aço galvanizado apresentou menor perda de massa em relação ao aço carbono. Isto demonstra que a substituição do aço carbono para aço galvanizado aumenta significativamente a resistência à corrosão da armadura de concreto. Em uma análise geral, a adição de cal reduziu a taxa de corrosão do

material, produzindo uma menor redução do diâmetro da armadura, especialmente para o caso das adições de baixo e médio teor de cal.

Verifica-se que a redução do diâmetro, para ambas armaduras, foi maior para as amostras com **elevado** teor de cal, quando comparada às amostras com **baixo e médio** teor de cal.

Através de uma análise visual, conforme apresentado na Figura 5.22, foi perceptível que as amostras imersas na argamassa sem cal apresentavam mais pontos corroídos na superfície da armadura.



a)



b)

Figura 5.22 – Foto: a) armadura de aço carbono em argamassa sem adição de cal b) armadura galvanizada em argamassa com médio teor de cal.

6. CONCLUSÕES

O efeito da adição de cal em argamassa na resistência à corrosão de armaduras de aço carbono e aço galvanizado foi benéfico, principalmente no teor de 6,7% de cal. Este efeito foi acentuado após 36 meses, no caso da armadura de aço carbono. Para a armadura de aço galvanizado, a resistência à polarização da armadura em argamassa com teor de 6,7% de cal aumentou após 36 meses, mas se tornou inferior à resistência à polarização da armadura em argamassa sem cal.

Foi observada uma tendência de aumento do potencial de corrosão com a adição de cal. Após um tempo de 36 meses, os valores do potencial de corrosão das armaduras aumentaram. Entretanto, observou-se uma tendência de redução do potencial de corrosão com a adição de cal.

A adição de **baixo** e **médio** teor de cal se mostrou mais eficiente na proteção contra a corrosão no início do projeto, aumentando os valores de resistência à polarização das armaduras de maneira geral. Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que após 36 meses, a argamassa com adição de **baixo** teor de cal mostrou-se mais significativa para a proteção contra a corrosão em ambas as armaduras, em relação às argamassas com cal. Houve um aumento significativo no valor de R_p das armaduras em argamassa com **baixo** teor de cal após 36 meses, especialmente para a armadura de aço galvanizado. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica identificaram o surgimento do controle difusional do processo para as amostras após 36 meses de confecção dos corpos de prova e medidas iniciais de impedância após testes de imersão em solução salina.

A difração de Raios X permitiu concluir que o carbonato de cálcio, CaCO_3 , estava presente de maneira significativa nas argamassas com adição de **elevado** teor de cal. Tais argamassas, possuem maior razão água/cimento, logo, maior porosidade, o que beneficiou a entrada do dióxido de carbono, CO_2 . Uma maior porosidade permite a entrada de agentes agressores ao aço da armadura e ao próprio cimento. Portanto, a redução da razão água/cimento aumenta a resistência à polarização da armadura de concreto, aumentando-a significativamente. Foram identificados como produtos da corrosão do ferro e do zinco as seguintes fases: lepidocrocita, akaganeita, FeOOH tetragonal, Fe_2O_3 , ZnO e Zn(OH)_2 .

A adição de **elevado** teor de cal (26,3%) provocou um decréscimo na resistência à compressão da argamassa, o que poderia acarretar na geração de trincas, afetando a estabilidade e a durabilidade das estruturas.

Considerando a redução da área transversal das armaduras, a substituição do aço carbono para aço galvanizado aumentou significativamente a resistência à corrosão da armadura de concreto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL HALEEM S.M. *et al.* Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)₂ solutions. **Corrosion Science**, v. 52, p. 292–302, 2010.

ANGST, U. *et al.* Critical chloride content in reinforced concrete — A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 1122–1138, 2009.

ALONSO, C. *et al.* Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 3, p. 405-415, 1996.

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

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo: Pini, 1992.

ARAÚJO, R. C. L, RODRIGUES, E. H. V., FREITAS E. G. A. **Materiais de Construção**. Capítulo 6 - Concreto Armado, p.92-93. 2000. Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/dau/profs/edmundinho/Concreto%20armado.pdf>>. Acesso em 12 fev. 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732: **Cimento Portland Comum**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: **Cimento Portland de alta resistência inicial**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5735: **Cimento Portland de alto-forno**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: **Cimento Portland pozolânico**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: **Cimento Portland Composto**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7482: **Fios de aço para concreto protendido**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7483. **Cordoalhas de aço para concreto protendido**. São Paulo: 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7480: **Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado**. São Paulo: 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: **Projeto e execução de obras de concreto armado**. São Paulo: revisada em 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13278 – **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado**. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13277 – **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da retenção de água**. Rio de Janeiro. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM43 – **Cimento Portland – Determinação da Pasta de Consistência Normal**, 2ª edição corrigida. 2006.

BASTOS, P. S. S. **Fundamentos Do Concreto Armado**, Universidade Estadual Paulista. UNESP - Campus De Bauru/São Paulo. 2006. Disponível em

<<http://www.ufsm.br/decc/ECC1006/Downloads/FUNDAMENTOS.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2011.

BICZOK, I. **Corrosión y protección del hormigón**. España: Urno S. A. De Ediciones, 1972.

CHATALOV A.Y. **Effet du pH sur le comportement électrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion**, Dokl. Akad Nauk, SSSR, nos 86, 1952, p. 775–777.

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

CARNEIRO, C. *et al.* Revestimento acrílico monocomponente de base aquosa para proteção de betão por pintura. **Corros. Prot. Mater.**, v. 28, nº 3, p.92-97, 2009.

CAVALCANTE, T.S. L. **Avaliação da Resistência à Corrosão de Aços Revestidos ou não com Zinco Fosfatizados e Pintados**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte/MG. 2010.

FELIU S. *et al.* Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. **Corrosion Science**, v. 47, p. 217–238, 2005.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba/Paraná. 2005.

GENTIL, Vicente; **Corrosão**. 5ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GLASS, G.K. *et al.* Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection. **Corrosion Science**, v. 39, nº. 8, p. 1451-1458, 1997.

GHODS, P. *et al.* XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 4669–4677, 2011.

GONZÁLEZ, J. A. *et al.* Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-I, Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v. 25, n.º. 10, p. 917-930, 1985.

GOWRIPALAN N. MOHAMED H.M.; Chloride-Ion Induced Corrosion of Galvanized and Ordinary steel Reinforcement In High-Performance Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n.º. 8, p. 1119–1131, 1998.

HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 14, p. 574-84, 1984.

HUSSAIN R. R.; ISHIDA T. Enhanced electro-chemical corrosion model for reinforced concrete under severe coupled action of chloride and temperature, **Construction and Building Materials**, v. 25, pp.1305–1315, 2011.

ISMAIL, M.; OHTSU, M. Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 458 – 469, 2006.

KELESTEMUR O.; YILDIZ S. Effect of various dual-phase heat treatments on the corrosion behavior of reinforcing steel used in the reinforced concrete structures. **Science Direct, Construction and Building Materials**, v. 23, p. 78–84, 2009.

LOURENÇO, Z. Protecção catódica de estruturas de betão armado. **Corros. Prot. Mater.**, v.26, n.º.3, p.79-85, 2007.

MALHEIRO R.; MEIRA G.; LIMA M.; PERAZZO N. Influence of mortar rendering on chloride penetration into concrete structures. **Cement e Concrete Composites**, v. 33, p. 233–239, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais**. 2 ed. São Paulo: Pini, 1994.

MERÇON F. *et al.* Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**. n° 19, 2004.

MONTEMOR, M. F. *et al.* Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement & Concrete Composites**, v. 24 , p. 45–53, 2002.

MONTEMOR, M. F. *et al.* Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement & Concrete Composites**. v. 25, p.1-12, 2003.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. tradução Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

PÉREZ, T. **Aplicación de la Técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido em concreto**. Programa de Corrosión del Golfo de México. Universidade Autónoma de Campeche. 2004. Disponível em: <<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/concreto.PDF>>. Acesso em: 20 mar. 2013.

PESSÔA, P. O. A., NEPOMUCENO, A. A. **Influência do Consumo de Cimento na Corrosão de Armaduras em Argamassas de cimento sujeitas à carbonatação**. 6° COTEQ – Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos XXII CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador – Bahia. 2002. Disponível em: <<http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE107.PDF>>. Acesso em: 14 out. 2011.

POUPARD, O. *et al.* Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, 34, p. 991 - 1000, 2004.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions**. editora Cauthier – Villars & Cie. 1974.

POURSAEE A.; HANSSON C.M. Potential pitfalls in assessing chloride-induced corrosion of steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 391–400, 2009

SÁNJUAN, M.A. Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminate mortars exposed to chloride solutions. **Corrosion Science**, v. 41; p. 335-350, 1999.

SARTORI, A. F. **Variação temporal do desempenho de *dye-sensitized solar cells***. Dissertação de Mestrado em Engenharia Física. Universidade de Aveiro. Aveiro. Portugal. 2009. Disponível em: <<http://ria.ua.pt/bitstream/10773/2645/1/2010000349.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2013.

SATO, N., KUDO K. e NISHIMURA K. Depth Analysis of Passive Films on Iron in Neutral Borate Solution. **Journal Electrochemical Society**. v. 123, p. 1419-1423, 1976.

SILVA, D. R. **Estudo de Inibidores de Corrosão em Concreto Armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2006.

SONG, G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1723±1730, 2000.

SOUZA, R. A. **Análise de Fraturamento em Estruturas de Concreto Utilizando Programas de Análise Estrutural**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia

Civil) - Faculdade de Engenharia Civil. Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP. 2001.

TAVARES, L. M. *et al.* **Estudo do Processo de Corrosão por Íons Cloreto no Concreto Armado Utilizando Barras de Aço Comum e Barras de Aço Galvanizado.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-304-030.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2011.

UHLIG, H. **The Corrosion Handbook.** Editora John Wiley & Sons. New York. 1948.

VIEIRA, A. M. **A segunda revolução do concreto.** Boletim Informativo da UFMG. Nº1622 - Ano 34. 22.08.2008 - Disponível em: <<http://www.ufmg.br/boletim/bol1622/4.shtml>>. Acesso em 24 out. 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão.** São Paulo: EDUSP – Editora da Universidade de São Paulo. 2003. p.166.

WONG, H.S. *et al.* On the penetration of corrosion products from reinforcing steel into concrete due to chloride-induced corrosion. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2469–2480, 2010.

YEOMANS, S.R. **Galvanized Steel Reinforcement in Concrete.** Amsterdam: Elsevier, 2004.