

ANO
2019

ANA FLÁVIA THEISS | AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO EM
CONCRETO COM ADIÇÃO DE INIBIDOR MIGRATÓRIO DE
CORROSÃO FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETO

Este trabalho teve a preocupação em prolongar a vida útil das estruturas localizadas em ambientes agressivos contendo cloretos, para isso, além do controle da qualidade do concreto, foi proposto a utilização de uma técnica alternativa de proteção da armadura: a adição de inibidor migratório de corrosão orgânico à base de carboxilatos de amina no concreto fresco. Portanto, para verificar sua validação, influências e melhorias, foi preciso realizar um estudo mais detalhado da dosagem e preparação do concreto com a adição desse inibidor, assim como sua influência no desenvolvimento da corrosão do aço.

Orientador: Carmeane Effting

Joinville, 2019



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – UDESC
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO
DO AÇO EM CONCRETO COM
ADIÇÃO DE INIBIDOR
MIGRATÓRIO DE CORROSÃO
FRENTE À AÇÃO DE ÍONS
CLORETO**

ANA FLÁVIA THEISS

JOINVILLE, 2019

ANA FLÁVIA THEISS

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETO COM ADIÇÃO DE
INIBIDOR MIGRATÓRIO DE CORROSÃO FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade do Estado de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia civil.

Orientadora: Dra. Carmeane Effting

JOINVILLE

2019

Theiss, Ana Flávia

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETO
COM ADIÇÃO DE INIBIDOR MIGRATÓRIO DE CORROSÃO
FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETO / Ana Flávia Theiss. --
2019.

120 p.

Orientadora: Carneane Effting

Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Joinville, 2019.

1. Concreto Armado. 2. Corrosão do Aço . 3. Inibidor
Migratório de Corrosão. 4. Ataque de Cloretos . I. Effting,
Carneane. II. Universidade do Estado de Santa Catarina,
Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

**Avaliação da Corrosão do Aço em Concreto com Adição de Inibidor Migratório
de Corrosão Frente à Ação de íons Cloreto**

por

Ana Flávia Theiss

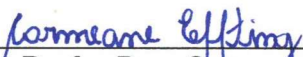
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

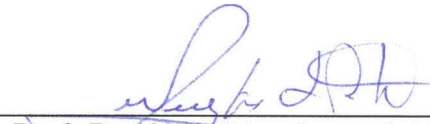
Área de concentração em "Engenharia Urbana e da Construção Civil" e
aprovada em sua forma final pelo

**CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA CIVIL
DO CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.**

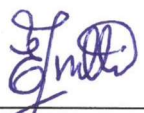
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Carmeane Effting
CCT/UDESC (Orientadora/Presidente)



Prof. Dr. Wellington Longuini Repette
UFSC



Prof. Dr. Enori Gemelli
CCT/UDESC

Joinville, SC, 21 de março de 2019.

Dedico aos meus pais, Vera e Renato,
que me deram força e suporte;
à minha irmã, Carol que me ajudou de
todas as formas possíveis;
e também à toda a minha família e
minhas amigas sempre ao meu lado.

“Viver no mundo sem tomar
consciência do significado do mundo
é como vagar por uma imensa
biblioteca sem tocar os livros.” **Os
Ensinamentos Secretos de Todos
os Tempos**

RESUMO

O estudo tem como objetivo avaliar a influência do tipo de cimento, espessura do revestimento de concreto e adição de inibidor migratório de corrosão (MCI) na resistência à corrosão da armadura em concretos frente à ação induzida de íons cloretos. Para isso foram realizados testes de corrosão utilizando as técnicas de potencial de corrosão, com o auxílio de um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre simultaneamente a ciclos de aceleração de ataque de cloretos, taxa de corrosão gravimétrica e análises visuais do aço. Foi realizado o estudo da influência dos tipos de cimento Portland CP II F e CP IV RS, no potencial de corrosão da armadura de acordo com a norma C876 (ASTM, 2015). Através do teste de potencial de corrosão, verificou-se que o cimento CP IV, prolongou o início da corrosão do aço já o cimento CP II não ofereceu proteção ao aço, sendo este determinado para utilização no estudo da corrosão. Para isso foram confeccionadas quatro misturas com 2 níveis de revestimento da armadura (2,5 e 4 cm) submetidos a 30 ciclos semanais de ataque químico: uma mistura padrão (sem inibidor) e outras três adotando teores de concentração de 0,3%, 0,45% e 0,6% de MCI por volume de concreto. As propriedades do concreto: resistência à compressão, índice de vazios, massa específica e absorção de água por imersão e capilaridade foram verificadas. Nos ensaios de corrosão nos concretos com menor espessura de revestimento a mistura com adição de 0,6% de MCI apresentou os melhores resultados: valores menos negativos de potencial (> -200 mV) com probabilidade $< 10\%$ de corrosão e as menores taxas de corrosão gravimétrica equivalentes a uma corrosividade baixa. A despassivação da armadura e início da corrosão foram observadas para as misturas com adição de 0,3% de MCI na 21ª semana de ciclo e na 28ª semana para as misturas de concreto padrão e com adição de 0,45% de MCI. Essas 3 misturas apresentaram no final dos ciclos as respectivas taxas de corrosão: 0,421 mm/ano (corrosividade severa), 0,343 mm/ano e 0,332 mm/ano (alta corrosividade). O revestimento da armadura teve função importante na proteção da armadura, as misturas com revestimento 2,5 cm apresentam valores mais negativos de potenciais, maior suscetibilidade à corrosão do que os resultados verificados para a maior espessura de revestimento. Com a inspeção visual foram caracterizados aspectos comuns do processo corrosivo nas barras com maiores taxas de corrosão, como: manchas de coloração amarelada e escura, e formação de pites. A eficiência de inibição da corrosão do aço dos teores de concentração de MCI, foi na ordem crescente de: 0,3%, 0,45% e 0,6%.

Palavras-chave: Concreto armado. Corrosão do aço. Inibidor migratório de corrosão. Ataque de cloretos.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the influence of cement type, concrete cover thickness and addition of migrating corrosion inhibitor (MCI) on the corrosion resistance of concrete reinforcement against the induced action of chloride ions. For this, corrosion tests were carried out using electrode potential techniques, with the aid of a reference electrode of copper/copper sulphate simultaneously with accelerate cycles of chloride attack, gravimetric corrosion rate and visual analysis of steel. The influence of Portland cement type, CP II F and CP IV RS, on the corrosion potential of the reinforcement was carried out. It was verified that the cement CP IV prolonged the beginning of the corrosion of steel and the CP II cement not offered protection to the steel, being this determined for use in the study of corrosion. For this, four mixtures with 2 levels of armor cover (2.5 and 4 cm) were submitted to 30 weekly cycles of chemical attack: a standard mixture (without inhibitor) and another three adopting concentration levels 0.3%, 0.45% and 0.6% of MCI. The properties of the concrete: compressive strength, void index, specific mass and water absorption by immersion and capillarity were verified. In the corrosion tests on concretes with lower cover thickness the 0.6% MCI addition showed the best results: less negative values of electrode potential (> -200 mV) with probability $<10\%$ of corrosion and the lowest values gravimetric corrosion rates equivalent to low corrosivity. The despassivation of the reinforcement and the beginning of the corrosion were observed for the mixtures with addition of 0.3% MCI at the 21st cycle week and at the 28th week for the standard concrete mixtures and with 0.45% MCI addition. At the end of the cycles, these 3 mixtures presented the respective corrosion rates: 0,421 mm/year (severe corrosivity), 0,343 mm/year and 0,332 mm/year (high corrosivity). The reinforcement concrete cover had an important role in the protection of the reinforcement, the mixtures with 2.5 cm cover presented more negative values of potential and more susceptibility to corrosion, than the results verified for the greater thickness of cover. With the visual inspection were characterized common aspects of the corrosive process in the bars with higher corrosion rates, such as: yellowish and dark spots, pites formation. The inhibition efficiency of steel corrosion of MCI concentration levels, which was in increasing order of: 0.3%, 0.45% and 0.6%.

Keywords: Reinforced concrete. Corrosion of steel. Migrating corrosion inhibitor. Attack of chlorides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Macroestrutura do concreto	22
Figura 2 - Micrografia do Concreto: (1) presença de C-S-H; (2) Ca(OH)_2 e, (3) vazios capilares.....	23
Figura 3 – Modelo holístico da deterioração do concreto	30
Figura 4 - Tipos e fatores que provocam a Corrosão	36
Figura 5 - Diagrama de Poubaix adaptado de Cascudo (1997).....	38
Figura 6 - Representação do avanço e despassivação da armadura por carbonatação	39
Figura 7 – Modelo de vida útil para estruturas atacadas pela corrosão de armaduras	40
Figura 8 – Modelo da corrosão em armaduras de concreto	41
Figura 9 – Representação de uma pilha de corrosão em um mesmo metal	42
Figura 10 - Representação do aumento de volume dos produtos de corrosão	43
Figura 11 - Formas de ocorrência de íons-cloreto na estrutura do concreto	47
Figura 12 - Quantidade de estudos de corrosão em função do tipo de cimento.....	49
Figura 13 - Esquema para a medição do potencial de corrosão	53
Figura 14 - Imersão das barras de aço em solução ácida para limpeza	66
Figura 15 - Lavagem com água e escovação das barras de aço (a) e em seguida, imersão em acetona para secagem rápida (b).....	66
Figura 16 - Corpo de prova de aço com a delimitação de fita isolante (a) e seu posicionamento no corpo de prova de concreto armado conforme a norma (b)	67
Figura 17 - Fôrma de madeirite confeccionada para moldagem dos corpos de prova (a) e execução da montagem do sistema fôrma/armadura em laboratório (b)	68
Figura 18 - Organograma das Atividades Experimentais da FASE I	68
Figura 19 - Organograma das Atividades Experimentais da FASE II	69
Figura 20 - Aspecto visual do concreto elaborado.....	70
Figura 21 - Dimensões e geometria dos corpos de prova de concreto armado	73
Figura 22 - Armazenamento dos corpos de prova de concreto armado em	74
Figura 23 - Ensaio de abatimento de tronco cone	74
Figura 24 - Rompimento dos corpos de prova em prensa hidráulica automatizada para ensaio de resistência à compressão	75
Figura 25 - Armazenagem dos corpos de prova em estufa (a) e imersão parcial para medição da capilaridade (b)	76
Figura 26 - Multímetro de alta impedância	77
Figura 27 - Detalhamento do esquema para realização das medidas de potencial de corrosão (a) e montagem do sistema em laboratório (b).....	78
Figura 28 - Detalhamento teórico do eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre (a) e eletrodo confeccionado em laboratório (b).....	79
Figura 29 - Sistema de indução de ataque de íons cloreto (a) e ciclos de ensaios acelerados de corrosão (b)	80
Figura 30 – Corpos de prova de concreto armado submetidos à ciclos de ataque químico em laboratório	80
Figura 31 - Microscópio óptico utilizado para inspeção dos corpos de prova de aço	82

Figura 32 - Moldagem dos corpos de prova cilíndricos (a) e prismáticos (b) das misturas de concreto	85
Figura 33 - Gráfico da resistência média à compressão (MPa) aos 28 dias das misturas de concreto – FASE I.....	88
Figura 34 - Gráfico de medidas de potencial de corrosão (mV) dos concretos ao longo dos ciclos de ataque químico – FASE I.....	89
Figura 35 - Gráfico da resistência média à compressão (MPa) aos 28 dias das misturas de concretos – FASE II.....	93
Figura 36 – Gráfico de leituras médias de potencial de corrosão (mV) das quatro misturas de concreto com 2,5 cm de cobrimento da armadura.....	96
Figura 37 – Gráfico de leituras médias de potencial de corrosão (mV) das quatro misturas de concreto com 4 cm de cobrimento da armadura.....	98
Figura 38 - Gráfico da taxa de corrosão média 30ª semana (mm/ano) pelo teor de concentração de MCI (%) adicionado ao concreto com espessura cobrimento 2,5 cm	101
Figura 39 - Gráfico da taxa de corrosão média 30ª semana (mm/ano) pelo teor de concentração de MCI (%) adicionado ao concreto com espessura cobrimento 4 cm	102
Figura 40 - Barras de aço superiores retiradas dos corpos de prova de concreto com indicações de pontos de corrosão, M1 (a), M2 (b), M3 (c), M4 (d)	103
Figura 41 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto sem adição de inibidor de corrosão (M1) com cobrimento 2,5cm réplica 2. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)	104
Figura 42 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,3% de inibidor de corrosão (M2) com cobrimento 2,5cm réplica 1. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)	105
Figura 43 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,3% de inibidor de corrosão (M2) com cobrimento 2,5cm réplica 2. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)	105
Figura 44 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,45% de inibidor de corrosão (M3) com cobrimento 2,5cm réplica 1. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor máximo de cloreto em água para amassamento do concreto	22
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de barras e fios de aço destinados a armaduras	26
Tabela 3 – Classes de Agressividade Ambiental	31
Tabela 4 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto	32
Tabela 5 - Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobrimento nominal para $\Delta c = 10$ mm	32
Tabela 6 - Mecanismos de transporte de cloretos no concreto.....	47
Tabela 7 - Metodologias e métodos de ensaio para a avaliação da corrosão em armaduras de concreto armado	51
Tabela 8 - Avaliação do potencial de corrosão	52
Tabela 9 - Propriedades físicas dos cimentos Portland CP II F 32, CP II F 40 e CP VI 32 RS	64
Tabela 10 - Propriedades químicas dos cimentos Portland CP II F 32, CP II F 40 e CP VI 32 RS	64
Tabela 11 – Misturas de concreto elaboradas no estudo	72
Tabela 12 - Classificação de corrosividade	81
Tabela 13 - Proporção dos materiais utilizados na produção dos concretos - FASE I	84
Tabela 14 - Detalhamento dos corpos de prova para os ensaios realizados - FASE II	86
Tabela 15 - Proporção dos materiais utilizados na produção dos concretos - FASE II	86
Tabela 16 - Valores de resistência à compressão (MPa) aos 28 dias dos corpos de prova de concreto e consistência – FASE I.....	88
Tabela 17 - Valores de resistência à compressão e tensão máxima (MPa) aos 28 dias dos corpos de prova de concreto – FASE II.....	93
Tabela 18 - Valores médios de absorção de água por imersão (%), índices de vazios (%) e massas específicas (g/cm^3) das misturas de concretos.....	94
Tabela 19 - Valores médios de absorção de água por capilaridade (g/cm^2) das misturas de concreto ao longo do tempo	95
Tabela 20 - Resultados de perda de massa (W), taxa de corrosão gravimétrica (TC) dos corpos de prova de aço e potencial de corrosão no último ciclo	99
Tabela 21 - Eficiência de inibição (%) dos diversos teores de concentração de MCI adicionados ao concreto	107

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
mm	milímetro
μm	micrometro
cm	centímetro
t	tonelada
g	grama
kg	kilograma
mg/L	miligrama por litro
kg/m^3	kilograma por metro cúbico
kg/dm^3	kilograma por decímetro cúbico
kg/L	kilograma por litro
MPa	mega Pascal
GPa	giga Pascal
MPa/s	mega Pascal por segundo
mV	milivolts
M Ω	megaohm
mm/ano	milímetros ao ano
fck	resistência característica à compressão do concreto
fcj	resistência média do concreto à compressão para a idade de j dias
Sd	desvio padrão de dosagem
cp	corpo de prova
C _{nom}	cobrimento nominal de concreto da armadura
Δc	tolerância do cobrimento de concreto da armadura
pH	potencial de hidrogênio (indica a acidez, neutralidade ou alcalinidade de uma solução aquosa)
E _{corr}	potencial de corrosão
MCI	inibidor migratório de corrosão (migrating corrosion inhibitor)
UR	umidade relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.2	OBJETIVOS	15
1.2.1	Objetivo Geral	15
1.2.2	Objetivos Específicos	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1	CONCRETO ARMADO	17
2.1.1	Composição do concreto	18
2.1.1.1	Cimento Portland.....	18
2.1.1.2	Agregados.....	19
2.1.1.3	Água de amassamento.....	21
2.1.2	Macro e microestrutura do Concreto.....	22
2.1.3	Caracterização do concreto	24
2.1.3.1	Concreto Fresco.....	24
2.1.3.2	Concreto Endurecido.....	25
2.1.4	Aço estrutural de armadura.....	25
2.2	DURABILIDADE E VIDA ÚTIL DO CONCRETO ARMADO	27
2.3	MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO CONCRETO ARMADO	28
2.3.1	Agressividade Ambiental.....	29
2.3.2	Propriedades do Concreto	33
2.4	CORROSÃO DA ARMADURA	33
2.4.1	Passivação da armadura no concreto armado	36
2.4.2	Mecanismos eletroquímicos da Corrosão	39
2.4.3	Produtos de corrosão	42
2.4.4	Principais agentes químicos da corrosão.....	43
2.4.4.1	Carbonatação.....	43
2.4.4.2	Íons Cloreto.....	44
2.4.4.3	Ataque de sulfatos.....	47
2.4.5	Influência do tipo de cimento na corrosão	48
2.5	MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM ARMADURAS	50
2.5.1	Técnica eletroquímica.....	52
2.5.2	Técnica não eletroquímica	54
2.6	MÉTODOS DE PROTEÇÃO DO AÇO CONTRA A CORROSÃO	55

2.6.1	Inibidores de corrosão.....	56
2.6.2	Inibidores Migratórios de corrosão (MCI)	59
3	METODOLOGIA	63
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	63
3.1.1	Cimento Portland.....	63
3.1.2	Agregados.....	63
3.1.3	Inibidor Migratório de corrosão	65
3.1.4	Aço Estrutural.....	65
3.1.4.1	<i>Preparação dos corpos de prova de aço.....</i>	<i>65</i>
3.1.5	Fôrmas prismáticas.....	67
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	68
3.3	CONFECCÃO DO CONCRETO.....	69
3.3.1	Método de dosagem.....	70
3.3.2	Definição das variáveis independentes.....	71
3.3.3	Confecção dos corpos de prova	72
3.4	VERIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO.....	73
3.4.1	Caracterização no estado fresco	74
3.4.2	Resistência à compressão	75
3.4.3	Propriedades físicas do concreto.....	76
3.5	AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	76
3.5.1	Ensaio eletroquímico: Técnica de potencial de corrosão	77
3.5.2	Confecção do Eletrodo de Referência.....	78
3.5.3	Métodos de indução e aceleração da corrosão	79
3.5.4	Ensaio não eletroquímicos: Análises visuais do concreto e aço	81
3.5.4.1	<i>Determinação da taxa de corrosão gravimétrica</i>	<i>81</i>
3.5.4.2	<i>Visualização das barras de aço.....</i>	<i>82</i>
3.5.5	Eficiência de inibição	82
3.6	FASE I – SELEÇÃO DO TIPO CIMENTO	83
3.7	FASE II – ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO	85
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
4.1	FASE I: SELEÇÃO DO TIPO CIMENTO	87
4.1.1	Resistência à compressão dos concretos com diferentes cimentos	87
4.1.2	Medições de potencial de corrosão com diferentes cimentos.....	89
4.2	FASE II: ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO	92

4.2.1	Verificação das propriedades do concreto	92
4.2.1.1	<i>Resistência à compressão</i>	92
4.2.1.2	<i>Absorção de água, índice de vazios e massa específica</i>	93
4.2.2	Avaliação da corrosão do aço.....	95
4.2.2.1	<i>Medidas de potencial de corrosão.....</i>	96
4.2.2.2	<i>Taxa de corrosão gravimétrica</i>	99
4.2.2.3	<i>Visualização dos aspectos das barras de aço.....</i>	102
4.2.3	Eficiência de inibição	107
5	CONCLUSÕES	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	APÊNDICES	119

1 INTRODUÇÃO

Em um projeto estrutural é tão importante avaliar as características de durabilidade dos materiais de construção, quanto outros aspectos como propriedades mecânicas e custo. É necessário entender melhor as implicações socioeconômicas da durabilidade, pois o custo de reparo e substituição das estruturas por falhas nos materiais é considerado substancial no orçamento total da construção. Nota-se um aumento nos custos envolvendo a reposição de estruturas de acordo com seu ciclo de vida. Outro fator importante em relação a durabilidade dos materiais é sua relação próxima com a ecologia, de forma que a conservação de recursos naturais pode ser feita através da utilização de materiais duradouros (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Os materiais constituintes e as condições ambientais onde a estrutura de concreto armado está inserida são características fundamentais para sua durabilidade (REPETTE, 1997). De acordo com Lima (2011), as análises de durabilidade consideram os aspectos referentes aos constituintes dessa estrutura (agregados, cimento, aço) e de sua mistura (relação água/cimento ou água/aglomerante, uso de aditivos e adições, reações de hidratação do cimento, etc.) ou então a sua construção (condições de cura e adensamento, por exemplo).

A corrosão do aço é uma das principais formas de deterioração de estruturas de concreto armado e pode ser causada por ações ambientais como os íons cloreto presentes em ambientes marinhos (BERTOLINI, 2010). Segundo Figueiredo (2007), a corrosão basicamente trata da degradação dos materiais pela ação química ou eletroquímica do meio, associados ou não a esforços mecânicos. Ao utilizar materiais de construção, é necessário que esses resistam à ação do meio corrosivo, além de obter propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequada.

Com o propósito de aumentar a vida útil e durabilidade das estruturas de concreto foram desenvolvidas novas tecnologias. São exemplos: a proteção catódica, re-alkalinização, extração de cloreto, e o uso de inibidores de corrosão (GARTNER; KOSEC; LEGAT, 2016).

Considerado um dos métodos mais utilizados para o controle da corrosão do aço no concreto, os inibidores de corrosão podem atuar na forma de prevenção ou reparação da estrutura. O seu uso na produção de concretos, inclusive concretos de alto desempenho, apresenta aumento gradual a cada ano (ABDULRAHMAN; ISMAIL; HUSSAIN, 2011). Os inibidores de corrosão são considerados uma boa alternativa

devido ao menor custo e fácil aplicação podendo ser classificados de diferentes maneiras: de acordo com seus métodos de aplicação, mecanismo de proteção, ou seu conteúdo (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008).

No cenário atual da construção civil uma das classes de inibidores que se destacam são os inibidores migratórios de corrosão (MCI). Estudos mostraram que esse tipo de inibidor é uma técnica eficaz para retardar e inibir a corrosão na barra de aço no concreto (BAVARIAN *et al.*, 2018) promovendo a proteção da armadura através da formação de uma camada passiva no seu entorno (KUJUR; BHATTACHARJEE, 2011).

A exigência do aumento da durabilidade e vida útil das estruturas de concreto armado promoveu a evolução do estudo da utilização dessa técnica complementar à qualidade do concreto. Muitas pesquisas sobre o MCI foram realizadas, analisando o desempenho e o mecanismo de atuação desses inibidores, tanto quando adicionados ao concreto fresco ou, quando aplicados à superfície de concreto endurecido, principalmente sob ação de cloreto (VEDALAKSHMI; RAJAGOPALAND; PALANISWAMY, 2009, ZHIYOUNG *et al.*, 2016, YU *et al.*, 2016, KAUR *et al.*, 2016).

Este trabalho teve a preocupação em prolongar a vida útil das estruturas localizadas em ambientes agressivos contendo cloretos, para isso, além do controle da qualidade do concreto, foi proposto a utilização de uma técnica alternativa de proteção da armadura: a adição de inibidor migratório de corrosão orgânico à base de carboxilatos de amina no concreto fresco. Portanto, para verificar sua validação, influências e melhorias, foi preciso realizar um estudo mais detalhado da dosagem e preparação do concreto com a adição desse inibidor, assim como sua influência no desenvolvimento da corrosão do aço.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a corrosão do aço em concretos com adição de diferentes teores de inibidor migratório de corrosão e diferentes espessuras de cobrimento da armadura frente à ação induzida de íons cloreto.

1.2.2 Objetivos Específicos

Para execução da pesquisa são propostos os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar a influência dos cimentos CP IV RS e CP II F na resistência à corrosão da armadura em concretos submetidos à ambiente agressivo;
- b) Avaliar as propriedades físicas e mecânicas requisitadas no estado fresco e endurecido;
- c) Verificar o potencial de corrosão da armadura nos corpos de prova de concreto com variadas concentrações de inibidor e diferentes espessura de cobrimento do aço submetidos à simulação de ambiente agressivo;
- d) Identificar as principais características dos produtos de corrosão no aspecto visual dos corpos de prova de aço e mensurar sua taxa de corrosão gravimétrica;
- e) Determinar a eficiência de inibição da corrosão do aço dos diversos teores de inibidor migratório adicionados ao concreto.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo apresenta uma breve revisão da literatura englobando os principais temas abordados no estudo. Primeiramente é apresentada a caracterização do concreto armado, sua composição, macroestrutura e microestrutura. São discutidos os conceitos e os fatores que influenciam a durabilidade e vida útil de uma estrutura. Na sequência são explorados os principais mecanismos de deterioração do concreto e seus agentes, sendo que a corrosão da armadura é o assunto principal do trabalho. Sobre a corrosão, são estudados os seus mecanismos de atuação, produtos, agentes causadores e os métodos de avaliação e prevenção desta patologia.

2.1 CONCRETO ARMADO

No Brasil, o concreto é considerado o principal elemento utilizado nas construções, sendo um composto heterogêneo formado por cimento, água e agregados graúdos (como brita artificial) e miúdos (como areia), podendo ser adicionado outros aditivos dependendo da aplicação. Esses elementos, quando misturados, recebem o nome de dosagem e formam uma liga que poderá ser moldada, assumindo diferentes formas e possuindo diversas aplicações. O concreto pode ser fabricado de forma manual ou em betoneiras, assim como pode ser também preparado em centrais dosadoras, ou seja, em usinas centrais de concreto (COUTO *et al.*, 2013).

O concreto é caracterizado estruturalmente por possuir alta resistência à compressão e resistência à tração baixa, em função disso incorpora-se o aço, a fim de resistir a estes esforços de tração da estrutura, formando então o conjunto chamado concreto armado (GENTIL, 2007).

Segundo Couto *et al.* (2013), existem três formas diferentes de utilizar o concreto como material estrutural: concreto simples sem qualquer tipo de armadura; concreto armado quando há uma armadura passiva, ou não pré-tracionada; e concreto protendido quando há uma armadura que é ativa, pré-tracionada. Em se tratando de construções prediais, o concreto armado é utilizado principalmente para a confecção de lajes, vigas, fundações e pilares, garantindo uma melhor sustentação tendo em vista que o concreto e a armadura trabalham juntos e solidariamente, porém cada um com sua função equivalente.

2.1.1 Composição do concreto

Neste subcapítulo é apresentada a caracterização de cada material que compõe o concreto.

2.1.1.1 Cimento Portland

De acordo com Oliveira (2000) o cimento Portland é constituído fundamentalmente por cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), certa proporção de magnésia (MgO) e uma pequena porcentagem de anidrido sulfúrico (SO_3), que é adicionado após a calcinação para retardar o tempo de pega do produto. Outros constituintes menores: impurezas, óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e outras substâncias. A mistura destes materiais nas proporções convenientes, finamente pulverizados e homogeneizados, é submetida à ação do calor no forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, resultando na obtenção do clínquer. O cimento Portland é o produto da pulverização deste clínquer.

O cimento Portland é um material aglomerante, quando em presença de água os silicatos e aluminatos de sua composição reagem e formam os produtos hidratados que, com o tempo, resultam em uma massa firme e resistente, ou seja, na pasta de cimento hidratado. Os produtos da hidratação do cimento têm solubilidade baixa, criando assim uma grande estabilidade da pasta de cimento em contato com a água (NEVILLE, 2016).

De acordo com Oliveira (2000) as propriedades químicas do cimento Portland estão diretamente ligadas ao endurecimento por hidratação. Esse processo tem início na hidrólise do silicato tricálcico (C_3S), separando em silicato bicálcico (C_2S) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). O Ca(OH)_2 precipita como cristal e o C_2S combina-se com a água e deposita-se na forma de gel. Em temperaturas elevadas, este processo resulta numa estrutura de natureza alcalina. O C_3A e o C_4AFe , últimos constituintes principais do cimento, se hidratam, resultando, do primeiro, cristais de variado conteúdo de água e, do segundo, uma fase amorfa gelatinosa.

A hidratação do cimento determina a estrutura do concreto assim como a formação e distribuição de poros no seu interior. Os poros são formados devido à evaporação do excesso de água na massa, presente em quantidade superior à

necessária para realização do processo de hidratação. Por consequência é desenvolvida uma rede de poros conectados com o exterior, executando o transporte de gases, águas e substâncias agressivas dissolvidas para o interior do concreto. Os mecanismos de degradação do concreto e a corrosão das armaduras são fundamentados nessa estrutura de poros (RIBEIRO, 2014b).

2.1.1.2 Agregados

O agregado é um material granular, tal como brita e areia, pode ser natural ou industrializado e apresenta diversas formas e tamanhos. Este material quando misturado a um material aglomerante como o cimento e a água, promovem a formação de argamassa e concretos (SILVA, 2006).

Segundo Neville (2016), a princípio, os agregados eram considerados materiais inertes e de baixo custo, dispersos na pasta de cimento. Porém estudos comprovam que as suas propriedades físicas, térmicas e até químicas podem influenciar no desempenho do concreto. Portanto, é possível definir os agregados como um material de construção ligado a uma matriz coesa, por meio da pasta de cimento.

Os agregados, segundo Albuquerque (2000), podem ser classificados de acordo com sua origem, dimensões das partículas ou peso específico aparente.

- a) segundo a origem: naturais (areia e cascalho) ou artificiais, estando incluído neste último caso haja a necessidade de processos industriais para obter sua composição particulada;
- b) conforme as dimensões das partículas: divide-se em miúdo (areias) e graúdo (cascalhos e britas);
- c) segundo o peso específico aparente: conforme a densidade do material que constitui as partículas, os agregados podem ser leves, médios e pesados;

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2009c) através da norma NBR 7211 determina as principais características dos agregados miúdo e graúdo:

- a) agregado miúdo: material cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 4,75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 150 μ m, em ensaio realizado de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003), com peneiras definidas pela NBR NM ISO 3310-1 (ABNT, 2010);

- b) agregado graúdo: material cujos grãos passam pela peneira com abertura de malha de 75 mm e ficam retidos na peneira com abertura de malha de 4,75 mm, em ensaio realizado de acordo com a NBR NM 248 (ABNT, 2003), com peneiras definidas pela NBR NM ISO 3310-1 (ABNT, 2010).

A NBR NM 248 (ABNT, 2003) determina os limites estabelecidos para a determinação da distribuição granulométrica dos agregados miúdos e graúdos e também apresenta o conceito de dimensão máxima característica e módulo de finura. Segundo a mesma norma a dimensão máxima característica é uma grandeza associada à distribuição granulométrica do agregado, correspondente à abertura nominal, em milímetros, da malha da peneira da série normal ou intermediária na qual o agregado apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5% em massa. Já o módulo de finura é a soma das porcentagens retidas acumuladas em massa de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100.

A qualidade do agregado é de considerável importância para a fabricação do concreto, uma vez que ocupa aproximadamente três quartos do seu volume. O agregado, pode não apenas influenciar a resistência do concreto com suas propriedades, como afetar a durabilidade e performance estrutural do mesmo (NEVILLE; BROOKS, 2010).

De acordo com Albuquerque (2000) a resistência à compressão do concreto, depende do fator água/cimento, que, por sua vez, depende da distribuição granulométrica do agregado. A distribuição granulométrica deverá ser tal que permita uma mistura de máxima compacidade, compatível com a peça a concretar. A dosagem de agregados deve ser elaborada em função da menor permeabilidade do concreto. A trabalhabilidade é outra propriedade do concreto que pode ser afetada pelos agregados. A forma dos grãos e a distribuição granulométrica determinam a quantidade de água necessária para a obtenção da relação água/cimento desejada, quanto mais fino os agregados, maior o volume de água adicionado ao concreto.

Outro fator importante é a influência do agregado na durabilidade do concreto, pois pode conter produtos que reagem com o aço das armaduras, ou componentes mineralógicos, que podem reagir com o meio ambiente ou com o próprio cimento (ALBUQUERQUE, 2000). A reação álcali sílica é a denominação dada ao fenômeno de reações químicas envolvendo os álcalis e íons hidroxila da pasta de cimento

Portland e certos materiais siliciosos reativos que frequentemente estão presentes nos agregados. Podem resultar na expansão e fissuração do concreto, levando à perda de resistência e do módulo de deformação (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.1.3 Água de amassamento

Isaia (2011) afirma que a água é um dos principais materiais componentes do concreto, pois opera na microestrutura das pastas cimentícias, nas reações de hidratação do cimento, propriedades reológicas, retração e fluência do concreto e nos mecanismos de transporte de fluídos, entre outros fenômenos. Enfim, a água confere ao concreto propriedades requeridas para cumprir sua função de resistência, durabilidade e de vida útil.

Sob outra perspectiva, pode atuar também como agente de degradação tanto por ação física ou química.

A relação água/cimento consiste em um dos parâmetros mais importantes dos concretos do ponto de vista de sua durabilidade, pois essa relação tem influência na formação da microestrutura do concreto, forma de distribuição dos diâmetros dos poros, e é preponderante na determinação das características de compacidade ou porosidade do material em estado endurecido (SILVA, 2006, p. 37).

Silva (2006) ainda salienta a importância da relação água/cimento na determinação da porosidade da pasta de cimento endurecido em qualquer estágio da hidratação, portanto, possuindo influência também sobre o volume de vazios do concreto.

No concreto fresco, de acordo com Isaia (2011), a água atua como agente que promove a redução do atrito por meio de uma película envolvente aos grãos, fornecendo a coesão e consistência necessária para que o concreto no estado fresco possa ser produzido, transportado e colocado nas formas sem perda de homogeneidade, ou seja, mantendo trabalhabilidade sem desagregação. Já, as propriedades do concreto endurecido, podem depender direta ou indiretamente da água, tanto pelas reações de hidratação do cimento, como por suas transformações físico-químicas decorrentes como o início e fim de pega, calor de hidratação, retração, entre outras.

A NBR 15900-1 (ABNT, 2009) de água para amassamento do concreto, determina as exigências de conformidades da água para uso em concreto, o teor máximo de cloreto não deve exceder os limites estabelecidos na tabela 1;

Tabela 1 – Teor máximo de cloreto em água para amassamento do concreto

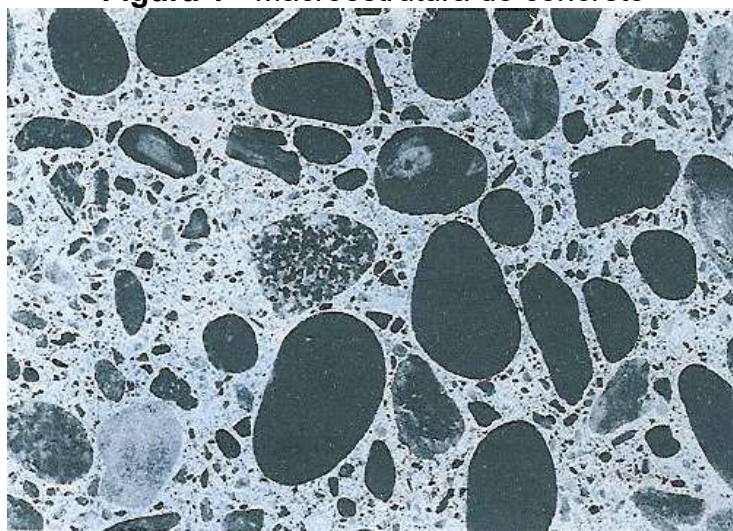
Uso Final	Teor máximo de cloreto mg/L
Concreto protendido ou graute	500
Concreto armado	1000
Concreto simples (sem armadura)	4500

Fonte: NBR 15900-1 (ABNT, 2009)

2.1.2 Macro e microestrutura do Concreto

O concreto é um material poroso, com uma estrutura bastante heterogênea e complexa. Observando na figura 1, a sua macroestrutura, é possível identificar dois constituintes principais: a pasta de cimento endurecida e as partículas de agregado. Contudo, analisando sua microestrutura, distingue-se que a pasta de cimento em contato com o agregado grão (numa espessura de 10 a 50 μm) possui características diferentes do restante da pasta, podendo ser considerada mais um componente do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Figura 1 - Macroestrutura do concreto

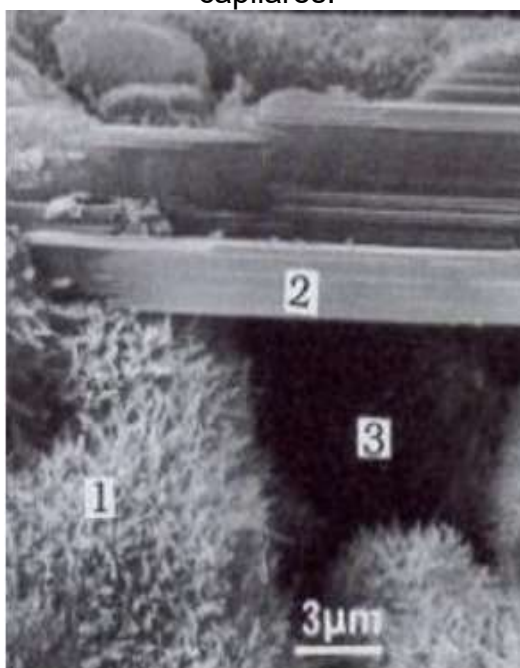


Fonte: Mehta e Monteiro (2014)

A microestrutura tem grande importância na durabilidade e resistência do concreto, em função da pasta de cimento e suas reações produzidas durante o processo de hidratação (FREIRE, 2005).

Segundo Mehta e Monteiro (2014), a pasta de cimento é um material formado basicamente por 3 fases: sólida, poros e água. Isto ocorre em consequência das reações produzidas durante o processo de hidratação e da quantidade de água de amassamento do concreto. Esta pasta é composta por partículas de cimento anidro mergulhadas em uma matriz contínua de gel, que são os produtos de hidratação do cimento, a qual é atravessada por uma múltipla rede de poros que podem ou não estar cheios de água. Na Figura 2, mostra-se a micrografia do concreto com a presença de silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e de vazios capilares.

Figura 2 - Micrografia do Concreto: (1) presença de C-S-H; (2) Ca(OH)_2 e, (3) vazios capilares.



Fonte: Moranville-Regourd (1992)

“O sistema de distribuição de poros do concreto é fortemente influenciado por fatores como dosagem do concreto (principalmente relação água/cimento), cura, quantidade e tipo de adições (pozolanas e escórias ativas) e aditivos químicos” (PAULON; KIRCHHEIM, 2011).

No concreto, a pasta de cimento está presente circundando e separando os agregados graúdos e miúdos, segundo Paulon e Kirchheim (2011), deve-se dar atenção as zonas de transição entre esses agregados, devido a sua maior porosidade, sendo a parte mais fraca do material granular coesivo que constitui o concreto endurecido. Nas zonas de transição, são encontrados cristais maiores e em maior

quantidade que além de aumentarem a porosidade, também mostram uma orientação preferencial, o que é um aspecto favorável à propagação de fissuras.

As propriedades pertinentes à microestrutura do concreto endurecido são controladas principalmente pela relação água/cimento de sua composição. A redução desta pode causar uma mudança significativa na dimensão dos poros e capilares, retardando a difusão de agentes agressivos como o dióxido de carbono, cloretos, oxigênio e umidade para o interior do concreto (HELENE, 1993).

2.1.3 Caracterização do concreto

O concreto deve ser caracterizado no seu estado fresco e endurecido, conforme descrito nos tópicos seguintes.

2.1.3.1 Concreto Fresco

De acordo com Sobral (2000), para que a qualidade do concreto endurecido seja efetiva, é necessário que as propriedades do concreto fresco assegurem a obtenção de uma mistura de fácil transporte, lançamento e adensamento, sem segregação, que após o endurecimento, se apresente homogênea, com o mínimo de vazios.

Segundo Neville (2016) o concreto fresco se destaca principalmente em função da influência do grau de adensamento na resistência do concreto. Um concreto que pode ser facilmente adensável é considerado na literatura um concreto trabalhável. Porém, na prática, é difícil medir essa funcionalidade, o que determinamos por meio de ensaio é a capacidade de trabalho aplicável ao concreto.

Os principais fatores que afetam a trabalhabilidade do concreto são o teor de água na mistura, e as proporções volumétricas das partículas de diferentes dimensões presentes. Um dos ensaios mais utilizados em canteiros de obras para estimar a trabalhabilidade do concreto é o ensaio de abatimento de tronco de cone prescrito pela norma NBR NM 67 (ABNT, 1998). Apesar de apresentar algumas limitações, o ensaio é muito útil na verificação da variação, ao longo do tempo, entre misturas executadas. Um aumento no abatimento pode indicar, por exemplo, um aumento no teor de umidade dos agregados, ou uma alteração em sua granulometria. Sua fácil aplicabilidade e simplicidade são responsáveis pelo seu uso disseminado (NEVILLE, 2016).

2.1.3.2 Concreto Endurecido

A resistência do concreto, segundo Neville (2016), é considerada uma de suas propriedades mais importantes, assim como durabilidade e permeabilidade. A resistência está relacionada diretamente a hidratação da pasta de cimento e a qualidade do concreto, sendo fundamental ao projeto estrutural.

Na prática, a resistência de um concreto com uma certa idade, quando submetido a cura úmida a uma determinada temperatura, depende principalmente dos seguintes fatores: relação água/cimento, a qual determina a porosidade do concreto, e o grau de adensamento, também relacionado a presença de vazios (NEVILLE, 2016).

Considera-se a resistência à compressão do concreto um fator de fundamental importância também no transporte de substâncias agressivas no concreto. Isso ocorre devido a menor porosidade do material, que está associada principalmente com a redução da relação água/cimento. Sendo assim, quanto maior a resistência à compressão de um concreto, melhor seu desempenho em relação à penetração desses agentes agressivos (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

A permeabilidade é também uma propriedade diretamente relacionada a durabilidade do concreto, segundo Mehta e Monteiro (2014), isso ocorre, devido ao fato de governar a taxa de fluxo de um fluido ao interior de um sólido poroso. E assim, promovendo a ocorrência de processos físicos e químicos de deterioração do concreto.

Os ensaios de absorção também apresentam importância para caracterização do concreto endurecido, segundo Medeiros (2008), a penetração de água no concreto tem grandes efeitos na durabilidade de uma estrutura exposta a ambientes contaminados. Os agentes agressivos utilizam a água como veículo de propagação de agentes agressivos, a corrosão, por ser um processo eletroquímico de degradação do concreto, precisa de um eletrólito, como a água, para desenvolver.

2.1.4 Aço estrutural de armadura

Aço pode ser considerado todo produto siderúrgico obtido por via líquida com teor de carbono inferior a 2%, formando a liga de ferro e carbono. Para utilização em

construções, a porcentagem em massa de carbono é de 0,3 ou menos. Assim como os demais metais, o aço tem uma estrutura cristalina (PETRUCCI, 1998).

De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), o aço utilizado em projetos de estruturas de concreto armado, são classificados pela NBR 7480 (ABNT, 2007):

- a) barras: produtos de diâmetro nominal 5,0 mm ou superior, obtidos exclusivamente por laminação quente;
- b) fios: apresentam diâmetro nominal 10,0 mm ou inferior, sendo obtidos por trefilação ou algum processo equivalente;

Segundo a mesma norma, o aço pode ainda ser classificado nas categorias CA-25 e CA-50, no caso das barras, e CA-60 no caso dos fios, de acordo com o valor característico da sua resistência de escoamento, conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de barras e fios de aço destinados a armaduras

Categoria	Ensaio de tração (valores mínimos)			Ensaio de dobramento a 180°		Aderência
	Resistência característica de escoamento ^(A) f_y (Mpa) ^(F)	Limite de resistência ^(B) f_{st} (Mpa) ^(F)	Alongamento em 10ϕ ^(C) (%)	Diâmetro de pino ^(D) (mm)		Coeficiente de conformação superficial mínimo para $\phi \geq 10\text{mm}$ η (MPa)
				$\phi < 20$	$\phi \geq 20$	
CA-25	250	1,20 f_y	18	2 ϕ	4 ϕ	1
CA-50	500	1,10 f_y	8	4 ϕ	6 ϕ	1,5
CA-60	600	1,05 f_y ^(E)	5	5 ϕ	-	1,5

(A) Valor característico do limite superior de escoamento (LE ou σ_e da NBR 6152 ou f_y da NBR 6118).

(B) O mesmo que resistência convencional à ruptura ou resistência convencional à tração. Conforme a NBR 6152, o símbolo LR ou σ_t .

(C) ϕ é o diâmetro, conforme 3.4.

(D) As barras de diâmetro nominal ϕ maior ou igual a 32 das categorias CA-50 devem ser dobradas sobre pinos de 8 ϕ .

(E) f_{st} mínimo de 660 Mpa.

(F) Para efeitos práticos de aplicação desta Norma, pode-se admitir 1 Mpa = 0,1 kgf/mm²

Fonte: NBR 7480 (ABNT, 2007)

Os fios e barras de aço podem apresentar saliências ou mossas, determinados através do coeficiente de conformação superficial, devendo este atender às exigências da NBR 7480, também, conforme tabela 2 (ABNT, 2007) já apresentada. A massa específica adotada para o aço de armadura passiva, segundo a NBR 6118 (ABNT, 2014), é de 7850 kg/m³, e o módulo de elasticidade é admitido no valor de 210 GPa. A disposição das armaduras em estruturas de concreto, devem

ser executadas de modo a permitir uma boa qualidade das operações de lançamento e adensamento do concreto, prevendo espaço suficiente para a entrada da agulha do vibrador.

2.2 DURABILIDADE E VIDA ÚTIL DO CONCRETO ARMADO

Devido a exposição e comunicação com o meio ambiente as estruturas de concreto armado, no decorrer do tempo, estão suscetíveis ao comprometimento de sua estabilidade e funcionalidade. Na construção civil, o concreto armado é visto como o principal material utilizado, devido a sua composição elementar de grande durabilidade. Porém, com a evolução da tecnologia na construção, o aperfeiçoamento dos sistemas construtivos e dos métodos de cálculo, pode-se perceber que: do mesmo modo que permitiu aumento da produtividade e diminuição dos custos, foi responsável também por estruturas mais esbeltas, reduzindo o cobrimento das armaduras e aumento das tensões de trabalho, gerando grande contribuição para uma menor durabilidade das edificações (RIBEIRO, 2014a).

Durabilidade é o resultado da interação entre a estrutura de concreto, o ambiente e as condições de uso, de operação e de manutenção. Portanto não é uma propriedade inerente ou intrínseca à estrutura, à armadura ou ao concreto. Uma mesma estrutura pode ter diferentes comportamentos, ou seja, diferentes funções de durabilidade no tempo, segundo suas diversas partes, até dependente da forma de utilizá-la (MEDEIROS; ANDRADE; HELENE, 2011, p. 775).

Para Helene (1997), o estudo da durabilidade do concreto possui um princípio básico formado por duas vertentes: se por um lado é necessário conhecer, avaliar e classificar o grau de agressividade do ambiente, por outro, deve-se conhecer a composição do concreto e a geometria da estrutura, estabelecendo então a correspondência entre ambos. Deste modo, é possível verificar o conflito entre a agressividade do meio e a durabilidade de estrutura de concreto. A resistência da estrutura de concreto em relação a sua função e à ação do meio ambiente dependerá principalmente da resistência do próprio concreto e de sua armadura. Se qualquer um dos dois sofrer deterioração, comprometerá a estrutura como um todo.

Silva (2006) apresenta em seu estudo, algumas diferenças fundamentais entre os conceitos de durabilidade e vida útil. Sendo a durabilidade, em sua essência, mais

associada à capacidade de um material de manter suas propriedades quando exposto a um determinado meio ambiente. A vida útil, por outro lado, está associada à manutenção do desempenho de um sistema, frente a um conjunto de condições ambiental e de utilização por um determinado tempo.

A NBR 6118 (ABNT, 2014), conceitua a vida útil de um projeto como o intervalo de tempo durante o qual, as características das estruturas de concreto são mantidas atendendo aos requisitos de uso e manutenção previstos pelo projetista e pelo construtor, assim como de execução dos reparos necessários decorrentes de danos acidentais.

Por princípio, toda estrutura deve cumprir com os requisitos mínimos de segurança, funcionalidade e aspecto estético que lhe sejam exigidos em função das ações e influências ambientais que venha a ser submetida durante sua vida útil. Por vida útil, entende-se o período de tempo no qual a estrutura pode cumprir a função para a qual foi projetada sem custos importantes de manutenção, ou seja, deverá estar sob manutenção preventiva, mas não poderá sofrer qualquer tipo de manutenção corretiva, nesse período. Após uma eventual intervenção corretiva, poderá ser estimada uma nova vida útil (HELENE, 1993, p. 180).

Segundo Medeiros, Andrade e Helene (2011), o conhecimento da durabilidade e dos métodos de previsão de vida útil das estruturas de concreto são fundamentais para:

- a) utilizar de auxílio na previsão do comportamento do concreto em longo prazo, sendo o conceito de vida útil incluído no projeto estrutural de forma equivalente ao de segurança;
- b) prevenção das manifestações patológicas precoces nas estruturas, reduzindo riscos de fissuras, corrosão, expansões e outros problemas;
- c) contribuição econômica, sustentável e de durabilidade, pois executar uma boa engenharia significa gerenciar custos, técnicas, recursos humanos e respeito ao meio ambiente.

2.3 MECANISMOS DE DETERIORAÇÃO DO CONCRETO ARMADO

A deterioração de estruturas de concreto armado, em geral, pode ser realizada por agentes externos, decorrentes do meio ambiente exposto, ou por agentes internos

dentro do concreto. É possível categorizar esse processo de acordo com a sua natureza, em físicos, mecânicos e químicos (NEVILLE; BROOKS, 2010).

São consideradas causas físicas as ações de congelamento e diferenças entre as propriedades térmicas do agregado e da pasta de cimento, enquanto as causas mecânicas podem ser associadas principalmente a abrasão do concreto. As causas químicas são essencialmente os ataques por sulfatos, ácidos e íons cloreto, induzindo eletroquimicamente a corrosão do aço das armaduras. Uma vez que este ataque ocorre dentro da massa de concreto, o agente deve ser capaz de penetrar no material, o qual, portanto, deve ser permeável. A permeabilidade do concreto é um fator crítico, pois os ataques ocorrem através do transporte interno dos agentes por difusão devido a gradientes internos de umidade, temperatura e por osmose (NEVILLE; BROOKS, 2010).

Enfim, a deterioração do concreto pode ocorrer como resultado de uma combinação de diferentes fatores. Os processos dependem não apenas das propriedades físico-químicas do concreto, mas da forma como ele está exposto. A degradação do concreto nem sempre se manifesta visualmente e pode alterar a capacidade do material de desempenhar as suas funções. A fissuração, o destacamento e a desagregação do concreto são os principais sintomas que podem aparecer isoladamente ou simultaneamente em uma estrutura deteriorada (AGUIAR, 2006).

Conforme Mehta e Monteiro (2014), o modelo holístico de deterioração do concreto (figura 3) não apresenta uma “causa específica”, pois considera todos os fatores relacionados e interativos; responsabiliza os componentes da pasta de cimento ou do concreto conjuntamente com os agentes externos de deterioração.

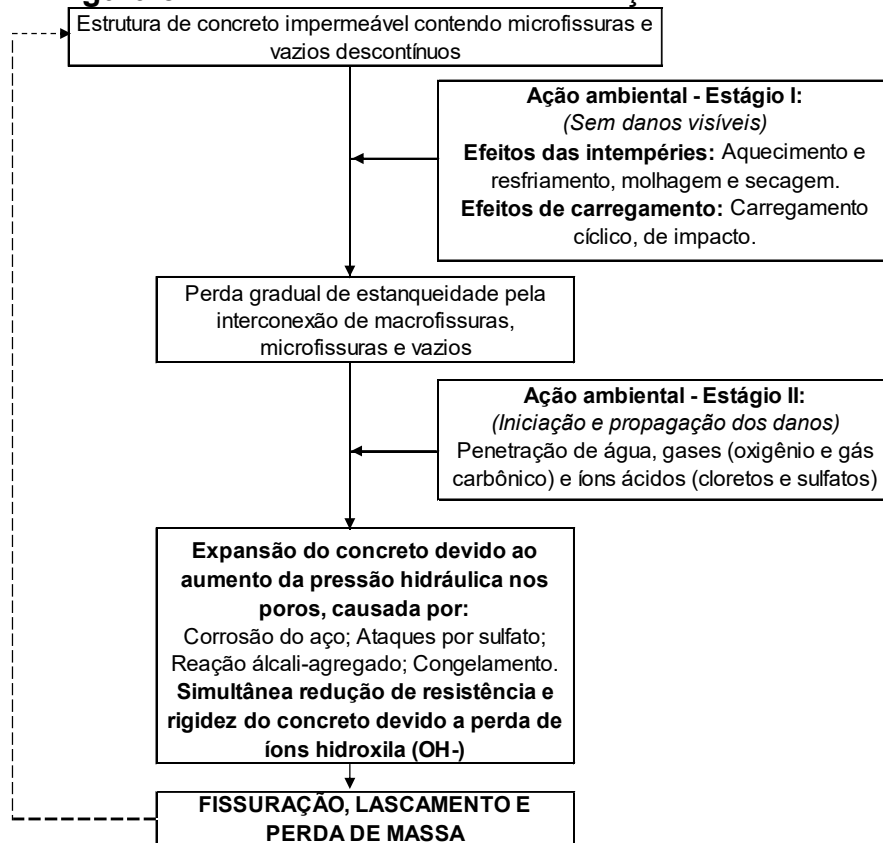
A agressividade ambiental e as propriedades do concreto são, então, os principais fatores que influenciam na vida útil de uma estrutura de concreto.

2.3.1 Agressividade Ambiental

As ações ambientais incidentes em um elemento estrutural dependem de forma complexa dos diversos fatores de interação, ligados tanto ao macro clima como às condições microclimáticas locais. A agressividade ambiental pode ser definida pelas condições climáticas, que determinam as condições externas e internas de umidade

e temperatura no concreto, além da presença ou não de substâncias agressivas, como por exemplo, cloretos e sulfatos contidos na água do mar (ALMEIDA; SALES, 2014).

Figura 3 – Modelo holístico da deterioração do concreto



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014)

Conforme Lima (2011), pode-se classificar a ação do meio ambiente nas estruturas de concreto armado, de acordo com o tipo de ambiente onde estão inseridas. Os principais ambientes estudados são os ambientes urbano e marinho:

- a) O meio ambiente urbano, por suas características de concentração populacional, provoca alterações no meio ambiente original. Em relação a degradação de estruturas de concreto pode-se considerar a ocorrência de chuvas ácidas, deposição de partículas sólidas e lançamentos de dióxido de carbono na atmosfera, responsável pela carbonatação dos concretos e consequente corrosão das armaduras;
- b) No ambiente marinho encontram-se vários agentes agressivos, com alta velocidade de ataque, atuando negativamente sobre as estruturas de concreto, reduzindo seu desempenho. Os agentes podem ser agrupados em agentes

químicos, físicos e biológicos, sendo que podem agir simultaneamente durante o ataque.

Segundo a ABNT (2014, p.16) “a agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas”. Nos projetos de estruturas de concreto armado, a agressividade ambiental pode ser considerada e avaliada, simplificada, de acordo com as condições de exposição da estrutura ou de suas partes e deve ser classificada de acordo com a tabela 3.

Tabela 3 – Classes de Agressividade Ambiental

Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural	Insignificante
		Submersa	
II	Moderada	Urbana ^{1), 2)}	Pequeno
III	Forte	Marinha ¹⁾	Grande
		Industrial ^{1), 2)}	
IV	Muito forte	Industrial ^{1), 3)}	Elevado
		Respingos de maré	

¹⁾ Pode-se admitir um microclima com uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

²⁾ Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) em: obras em regiões de clima seco, com umidade relativa do ar menor ou igual a 65%, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos, ou regiões onde chove raramente.

³⁾ Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014)

Existem ensaios comprobatórios de desempenho da estrutura frente ao tipo e nível de agressividade ambiental previstos em projeto. Na ausência desses ensaios e devido à forte correlação entre a relação água/cimento, a resistência à compressão do concreto e sua durabilidade, a NBR 6118 (ABNT, 2014), recomenda a adoção dos seguintes requisitos mínimos apresentados na tabela 4.

Segundo a NBR 6118 (ABNT, 2014), as características do concreto e da espessura e qualidade do cobrimento da armadura são consideradas fatores de extrema importância para a durabilidade das estruturas. Para garantir o cobrimento mínimo da armadura o projeto e a execução devem considerar o cobrimento nominal (c_{nom}), que é o cobrimento mínimo acrescido da tolerância de execução (Δc). A norma

determina que em obras correntes o valor de Δc deve ser maior ou igual a dez milímetros. Este cobrimento é determinado frente ao tipo e nível de agressividade ambiental previsto em projeto, devendo ser estabelecidos parâmetros mínimos a serem atendidos (tabela 5).

Tabela 4 - Correspondência entre classe de agressividade e qualidade do concreto

Concreto	Tipo	Classe de agressividade (tabela 6.1)			
		I	II	III	IV
Relação água/cimento em massa	CA	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	CP	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe de concreto (ABNT NBR 8953)	CA	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	CP	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$
NOTAS					
1 O concreto empregado na execução das estruturas deve cumprir com os requisitos estabelecidos na ABNT NBR 12655.					
2 CA corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto armado.					
3 CP corresponde a componentes e elementos estruturais de concreto protendido.					

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014)

Tabela 5 - Correspondência entre classe de agressividade ambiental e cobrimento nominal para $\Delta c = 10$ mm

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental (tabela 6.1)			
		I	II	III	IV ³⁾
		Cobrimento nominal mm			
Concreto armado	Laje ²⁾	20	25	35	45
	Viga/Pilar	25	30	40	50
Concreto protendido ¹⁾	Todos	30	35	45	55
¹⁾ Cobrimento nominal da armadura passiva que envolve a bainha ou os fios, cabos e cordoalhas, sempre superior ao especificado para o elemento de concreto armado, devido aos riscos de corrosão fragilizante sob tensão. ²⁾ Para a face superior de lajes e vigas que serão revestidas com argamassa de contrapiso, com revestimentos finais secos tipo carpete e madeira, com argamassa de revestimento e acabamento tais como pisos de elevado desempenho, pisos cerâmicos, pisos asfálticos e outros tantos, as exigências desta tabela podem ser substituídas por 7.4.7.5, respeitado um cobrimento nominal ≥ 15 mm. ³⁾ Nas faces inferiores de lajes e vigas de reservatórios, estações de tratamento de água e esgoto, condutos de esgoto, canaletas de efluentes e outras obras em ambientes química e intensamente agressivos, a armadura deve ter cobrimento nominal ≥ 45 mm.					

Fonte: NBR 6118 (ABNT, 2014)

Helene (1993) ainda enfatiza a importância do cobrimento frente à corrosão das armaduras, deixando claro sua influência em relação a velocidade do processo, que é dada em função da maior ou menor mobilidade de íons através do concreto de cobrimento. Sendo assim, as características do cobrimento são importantes na determinação da cinética e controle da corrosão.

2.3.2 Propriedades do Concreto

Segundo Silva (2006), a grande incidência de degradação de armaduras de aço em estruturas de concreto armado vem recebendo destaque nas últimas décadas, principalmente em regiões litorâneas, devido ao seu alto custo de reparo. O processo corrosivo relaciona sobretudo a velocidade de absorção e difusão de agentes agressivos através dos poros e microfissuras existentes no concreto.

Conforme Helene (1993), existem quatro fatores importantes relacionados a propriedades do concreto que são determinantes no que diz respeito a sua durabilidade, são eles:

- 1) composição ou traço do concreto: o concreto é composto basicamente por agregados miúdos e graúdos, distribuídos em uma matriz formada pelas reações químicas durante a hidratação do cimento Portland pela água. Este compósito é heterogêneo e complexo, possuindo uma alta alcalinidade e elevada resistência à compressão (SILVA, 2006).
- 2) compactação do concreto na estrutura: a compactação adequada é um dos fatores mais importantes para se ter boas propriedades de resistência, impermeabilidade e durabilidade do concreto estrutural endurecido. Quando realizado de forma não uniforme e incorreta podem gerar um concreto pobre, causando a segregação do material (NEVILLE; BROOKS, 2010).
- 3) cura efetiva do concreto: o objetivo da cura é manter o concreto saturado, ou o mais saturado possível, até que os espaços originalmente preenchidos de água no concreto fresco sejam ocupados em toda sua extensão pelos produtos da hidratação do cimento no seu endurecimento (NEVILLE; BROOKS, 2010).
- 4) espessura do concreto de cobrimento das armaduras: é necessário observar o cobrimento mínimo das armaduras nos projetos de estruturas, devendo-se considerar a classe de agressividade ambiental na qual ela será inserida a fim de garantir a segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o período correspondente à vida útil da estrutura (ALMEIDA; SALES, 2014).

2.4 CORROSÃO DA ARMADURA

A principal causa da deterioração das estruturas de concreto armado é a corrosão da armadura, esta pode ser relacionada basicamente à sua interação com o meio ambiente. Como por exemplo a utilização de sal em operações de manutenção do degelo durante o inverno. A entrada de cloreto e de dióxido de carbono através da estrutura podem provocar a destruição da camada de proteção passiva da armadura, permitindo que ocorra a sua corrosão. A corrosão resulta basicamente na perda significativa de seção transversal da armadura e desprendimento do concreto de cobrimento (CLELAND; YEOH; LONG, 1997).

De forma geral, quando a atmosfera local é classificada como agressiva, a corrosão das armaduras torna-se especialmente preocupante, pois as condições de exposição são propícias ao ingresso de fluídos contaminados pela rede de poros do concreto de cobrimento da armadura (BERTOLINI, 2010).

Conforme Gentil (2007), para o estudo do processo de corrosão do concreto é necessário considerar não apenas os fatores capazes de agir sobre a armadura, mas também aos agressivos à pasta de cimento e/ou agregados, sendo estes relacionados com as características do concreto como, por exemplo, porosidade e permeabilidade.

Segundo Helene (1993, p. 1), a “corrosão pode ser entendida como a interação destrutiva de um material com o meio ambiente, como resultado de reações deletérias de natureza química ou eletroquímica, associadas ou não a ações físicas ou mecânicas de degradação”. Andrade (2001) caracteriza a corrosão das armaduras por ser um processo físico-químico gerador de óxidos e hidróxidos de ferro, denominados de produtos de corrosão, os quais preenchem um volume significativamente maior do que o volume original das barras metálicas.

De acordo com Sousa (2014), no geral, a corrosão de um material metálico resulta em um custo adicional significativo, seja para substituir o material corroído ou como consequência das perdas indiretas causadas pela corrosão, como a necessidade de manutenção, a necessidade de utilização de materiais mais resistentes à corrosão, que apresentam um custo mais elevados, ou perdas devido à paralisação da produção. Em relação à armadura de aço de uma estrutura de concreto, a corrosão, além de deteriorar as propriedades mecânicas da armadura, resulta na formação de um produto volumoso, geralmente o Fe_2O_3 hidratado que, ao exercer uma pressão sobre a cobertura de concreto, pode causar o desprendimento dessa camada.

A corrosão eletroquímica, segundo Helene (1993), é a que se destaca como uma das principais causas de deterioração precoce nas estruturas de concreto armado, reduzindo, em muitos casos, a vida útil das construções envolvidas. Por ser um processo eletroquímico é caracterizado por um fluxo de elétrons e íons entre a região catódica e a região anódica do aço (SOUSA, 2014). As principais formas de corrosão eletroquímica das armaduras, segundo Gentil (2007), são:

- a) corrosão uniforme: envolve a armadura em toda a sua extensão, quando exposta ao meio corrosivo;
- b) corrosão puntiforme: o desgaste da armadura é localizado, em forma de pites ou alvéolos;
- c) corrosão intergranular: ocorre entre os grãos da rede cristalina do material metálico. Submetidas a solicitações mecânicas, as armaduras podem sofrer fratura frágil, sendo assim o material perdendo sua condição de utilização;
- d) corrosão transgranular: ocorre dentro dos grãos da rede cristalina, essa também sofrendo fratura quando exposta a solicitação mecânica;
- e) fragilização pelo hidrogênio: é ocasionado pelo hidrogênio atômico que, quando difundido para o interior do aço da armadura, provoca a fragilização e perda de ductibilidade gerando assim a fratura da armadura.

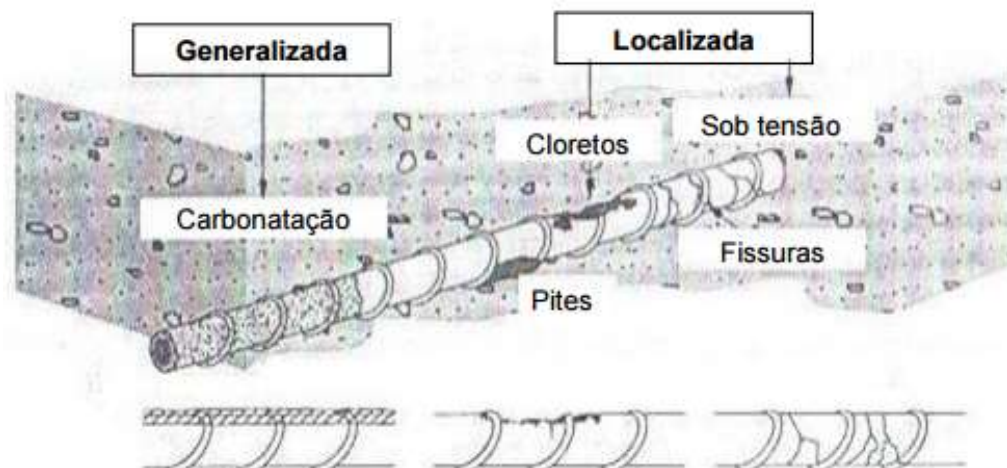
Segundo Faustino, Brás e Ripper (2015), basicamente a corrosão do aço se desenvolve em duas regiões:

- 1) no ânodo, onde a camada passiva é destruída e o aço é consumido;
- 2) e no cátodo, onde os íons hidróxido são formados devido à combinação de oxigênio, água e elétrons, que vem do ânodo, e passam através do aço.

Em ambientes onde o dióxido de carbono prevalece, a destruição da camada passiva é causada pela carbonatação, e seguida pelo processo acima mencionado, resultando em um processo generalizado ou tipo uniforme de corrosão, que é caracterizado pela formação de micro-células de corrosão. No caso de ambientes contendo cloreto (por exemplo na presença de sais marinhos ou de degelo), ocorre o aumento da condutividade elétrica no interior do concreto auxiliando na formação de macro-células, e conseqüentemente, corrosão por pites (FAUSTINO; BRÁS; RIPPER, 2015).

Resumindo, Cascudo (1997), classificou a corrosão de acordo com sua morfologia em: generalizada, por pite e sob tensão fraturante. A figura 4 consiste numa representação gráfica de cada tipo de corrosão assim como seus principais agentes causadores.

Figura 4 - Tipos e fatores que provocam a Corrosão



Fonte: Cascudo (1997)

A ação combinada de solicitações mecânicas e meio corrosivo, torna a corrosão extremamente grave. A corrosão sob tensão fraturante (*stress corrosion cracking*), pode levar a armadura a fratura, refletindo na estabilidade das estruturas de concreto armado. Por se apresentar distribuída em toda a extensão da superfície metálica, a corrosão uniforme, geralmente não ocasiona consequências graves. Já a corrosão por pite, por ser localizada, gera a formação de cavidades que podem agir como regiões de concentração de solicitações mecânicas, provocando a corrosão sob tensão fraturante (GENTIL, 2007).

O procedimento de corrosão do aço no concreto armado envolve duas fases. A fase inicial, em que os agentes agressivos alteram as condições do concreto no entorno da barra, despassivando a armadura, em seguida a fase de formação de uma célula de corrosão, responsável pela propagação da corrosão (FIGUEIREDO; MEIRA, 2011).

2.4.1 Passivação da armadura no concreto armado

O concreto confere ao aço dois tipos de proteção de acordo com Figueiredo e Meira (2011). Primeiro uma proteção física, separando o aço da exposição direta ao

meio ambiente e, segundo, uma proteção química, na qual o pH elevado do concreto promove a formação de uma película passivadora envolvendo o aço.

Os produtos de ferro comum e de aço normalmente são cobertos por uma fina película de óxido de ferro, que se torna impermeável e fortemente aderente à superfície do aço em um meio alcalino, o que faz do aço um material passivo no que diz respeito à corrosão. Isso significa que o ferro metálico não estará disponível para a reação anódica até que a passividade do aço seja rompida (MEHTA; MONTEIRO, 2014, p. 179).

A passivação faz referência à perda de reatividade química da armadura imersa no concreto. Nesta situação a armadura encontra-se essencialmente em estado inerte (FREIRE, 2005).

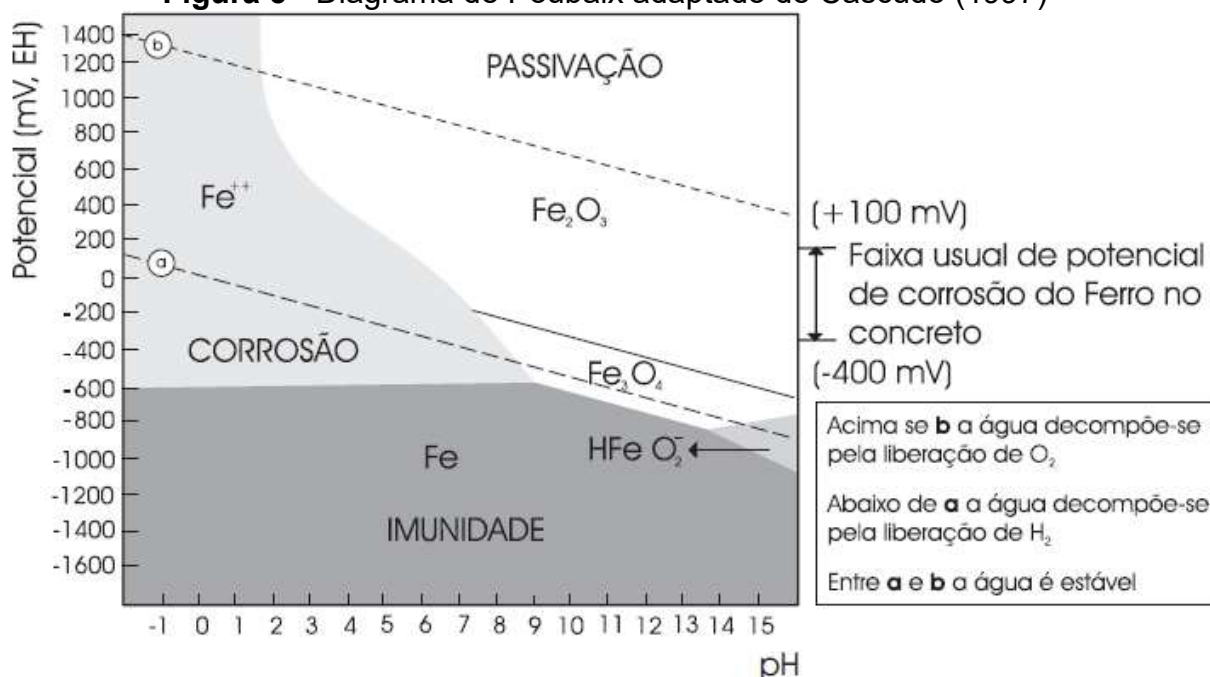
A película passivadora que protege o aço é formada por meio de uma rápida e extensa reação eletroquímica, resultando em uma fina camada de óxidos, transparente e aderente ao aço (POURBAIX, 1987). Esta película apresenta uma elevada resistência a corrente elétrica contínua, verificando taxas de corrosão desprezíveis, sendo que o acesso à superfície do aço pela umidade, oxigênio e agentes agressivos é impedido, assim como, dificulta a dissolução do ferro (FIGUEIREDO; MEIRA, 2011).

O comportamento termodinâmico da passivação do aço pode ser visualizado mediante o clássico Diagrama de Pourbaix (Figura 5), que relaciona valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo para o sistema ferro-água a 25°C sob pressão de 1 atm. Segundo Vaghetti (2005, p. 22), “esse diagrama de equilíbrio permite identificar se o aço está numa região passiva, ativa ou de imunidade com relação à corrosão”. As linhas em pontilhado (a) e (b), indicam o domínio de estabilidade termodinâmica da água à pressão ambiente, em que (a) representa o potencial reversível do eletrodo de hidrogênio e (b) do eletrodo de oxigênio.

Através do seu diagrama Pourbaix (1987) concluiu que o aço estará passivado em uma faixa usual de potencial de corrosão na ordem de +100 mV a -400 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, para um intervalo do pH do concreto na faixa de 8 a 13, ou seja, é quando são formadas as películas passivantes de óxidos. Vaghetti (2005) explica que a região denominada de corrosão no gráfico, consiste no intervalo dos potenciais entre -250 mV e -600 mV, em que o ferro se dissolve representando situações de ocorrência da corrosão no aço. E a região de imunidade,

onde os valores de potenciais são muito negativos (abaixo de -600 mV), é a fase estável em que não ocorre corrosão.

Figura 5 - Diagrama de Pourbaix adaptado de Cascudo (1997)



Autor: Vaghetti (2005)

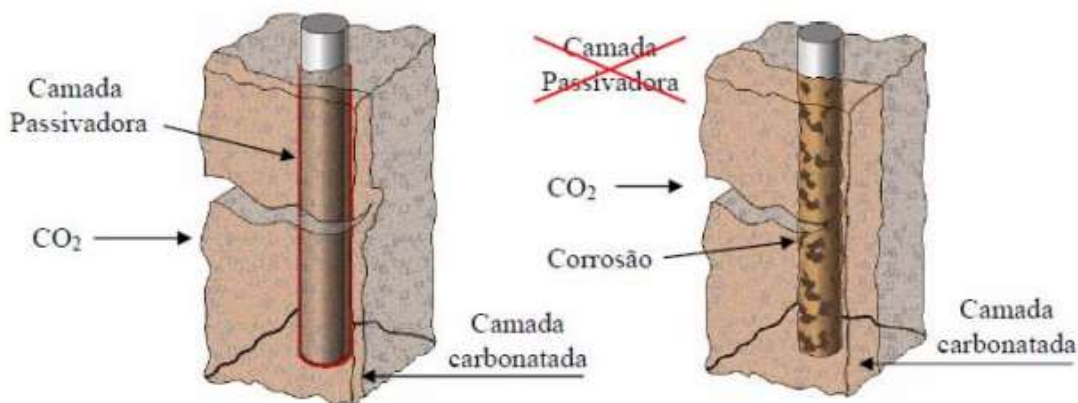
O ferro é conduzido ao processo da corrosão em função da perda de estabilidade da camada passivadora que envolve o aço. Isso ocorre devido a penetração de substâncias agressivas que, segundo Bakker (1988), atuam principalmente através dos seguintes mecanismos:

- o íon cloreto, considerado agente despассивador, quando presente em quantidade suficiente pode romper pontualmente a camada passivadora;
- o processo de carbonatação, o qual reduz o pH do concreto a níveis insuficientes para manter o estado passivo das armaduras, conforme demonstrado na figura 6;
- podendo ocorrer também a combinação dos dois fatores citados.

Em função disso, Schiessl e Bakker (1988) concluem, que a camada de concreto de cobrimento da armadura exerce um papel fundamental de proteção na estrutura, além de proporcionar uma barreira química, devido a película passivadora envolvente, constitui também uma barreira física. Quando executado com qualidade, apresentando baixa porosidade, o cobrimento impede a penetração dos agentes

agressivos, representando uma barreira adicional, reduzindo a presença de água e oxigênio, os quais são elementos essenciais para a ocorrência da corrosão eletroquímica.

Figura 6 - Representação do avanço e desp passivação da armadura por carbonatação



Fonte: Tula (2000)

2.4.2 Mecanismos eletroquímicos da Corrosão

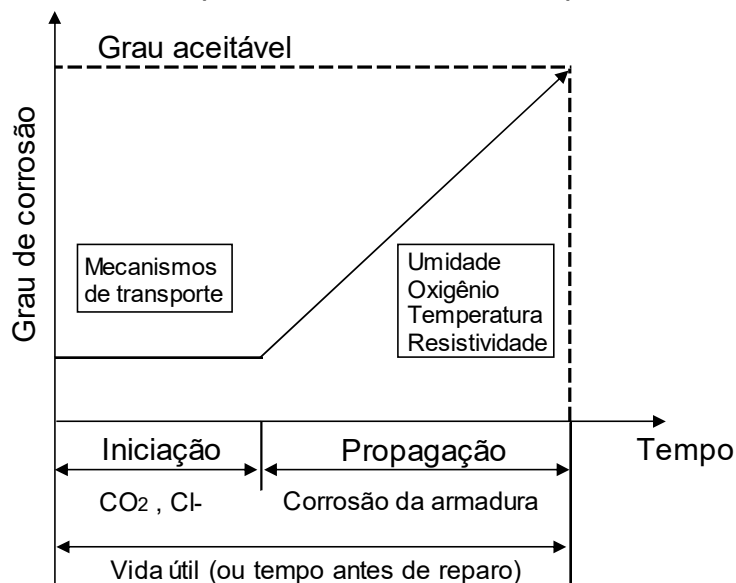
O modelo proposto por Tuutti (1982) é uma das formas de representação do mecanismo de corrosão das armaduras em concreto armado, conforme esquematizado na figura 7. O autor divide o processo corrosivo ocorrente durante o período da vida útil da estrutura em duas etapas: a iniciação e, na sequência, a propagação da corrosão.

Segundo Andrade (2001), o período de iniciação é definido como o intervalo de tempo necessário para que os agentes agressivos (gás carbônico e íons cloreto) penetrem através do concreto de cobrimento até atingir as armaduras. A desp passivação das armaduras ocorre quando uma certa quantidade desses elementos agressivos chega até o nível das barras, rompendo a camada protetora de óxido de ferro (Fe_2O_3) existente. O processo corrosivo em si começa após a desp passivação da armadura, com o início da fase de propagação, em função da dissolução do ferro (oxidação), gerando os chamados produtos de corrosão.

O período de propagação, conforme Graeff (2007), é iniciado após a desp passivação da armadura, quando é estabelecido uma corrente de corrosão na barra, prejudicial à vida útil. No desenvolvimento do processo ocorre uma transformação do aço, resultante da formação de óxidos de ferro expansivos, que se

acumulam no entorno da barra, criando tensões capazes de fissurar o concreto. A área resistente da barra é reduzida através de transformações químicas, conduzindo à formação de uma capa corroída. Na fase de propagação, o avanço da corrosão atinge a aderência entre o concreto e o aço, afetando claramente os elementos de concreto armado, perturbando seu comportamento e desempenho estrutural.

Figura 7 – Modelo de vida útil para estruturas atacadas pela corrosão de armaduras



Fonte: Adaptado de Tuutti (1982)

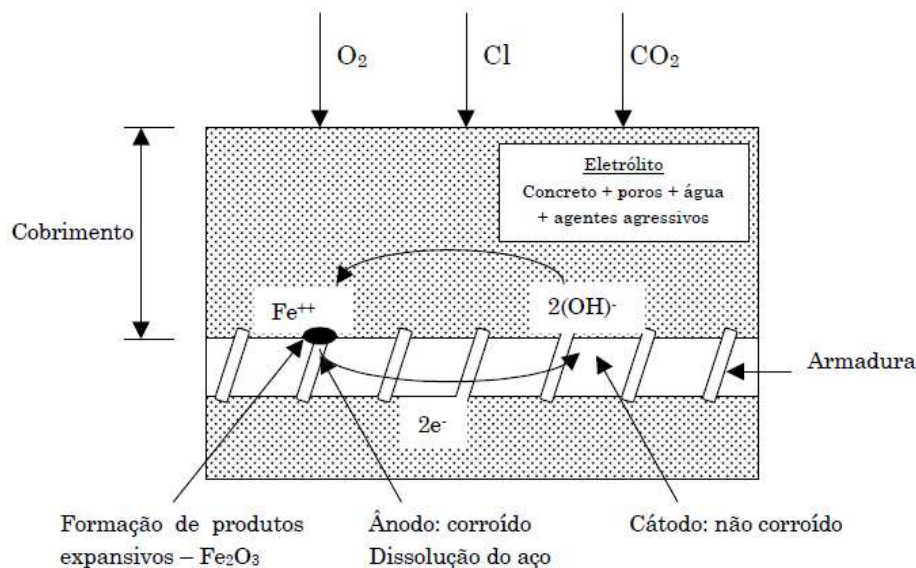
“O mecanismo de corrosão eletroquímica é baseado na existência de um desequilíbrio elétrico entre metais diferentes ou entre distintas partes do mesmo metal” (Andrade, 2001, p. 22).

De acordo com Helene (1993), o mecanismo de corrosão da armadura no concreto necessita das seguintes condições básicas para ocorrer (figura 8):

- deve existir um eletrólito: em regiões expostas às intempéries em climas úmidos, a água presente no concreto em quantidade suficiente, pode atuar como eletrólito, ou seja, executa o transporte dos íons necessários para ocorrer as reações de corrosão eletroquímica;
- deve existir uma diferença de potencial: a diferença de potencial é gerada em função de devidas diferenças entre dois pontos da barra como, umidade, aeração, concentração salina, tensão no aço ou no concreto ou eventuais correntes de fuga ou pares galvânicos, sendo assim capaz de desencadear pilhas ou cadeia de pilhas de corrosão eletroquímica;

- c) deve existir oxigênio: para a formação da ferrugem é necessário que haja oxigênio, o produto da corrosão nem sempre é $2\text{Fe}(\text{OH})_2$, mas sim uma gama de óxidos e hidróxidos de ferro.

Figura 8 – Modelo da corrosão em armaduras de concreto



Fonte: Andrade (2001)

Figueiredo e Meira (2011) pressupõe que a corrosão eletroquímica provoca a formação de uma pilha eletroquímica de corrosão (figura 9), apresentando a seguinte composição: a presença de um ânodo, caracterizado pela passagem do material do estado metálico para o iônico (oxidação); um cátodo, onde são consumidos os elétrons gerados na região anódica (redução); uma diferença de potencial entre ambos, sendo o ânodo de potencial mais eletronegativo; uma ligação metálica entre o ânodo e o cátodo, com o mesmo material metálico; e uma ligação externa caracterizada pela condução iônica através do eletrólito.

De acordo com Gentil (2007), a célula de corrosão é composta pelas seguintes reações:

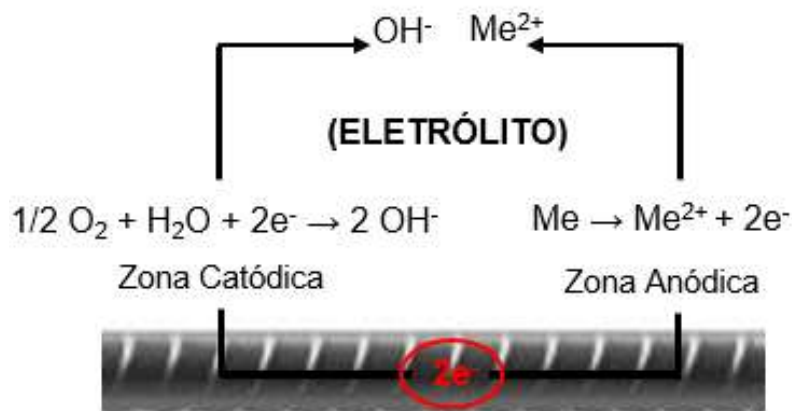
- a) oxidação do ferro, com perda de elétrons e redução de massa, na zona anódica, apresentando um potencial de eletrodo de 0,440 V (equação 1):



- b) redução do oxigênio (processo de ganho de elétrons), sem perda de massa, na zona catódica (equação 2):



Figura 9 – Representação de uma pilha de corrosão em um mesmo metal



Fonte: Adaptado de Figueiredo e Meira (2011)

Segundo Gentil (2007), quando o aço é submergido em uma solução, parte dos átomos de ferro tende a ser transportado à mesma, transformando-se em cátions de ferro (Fe^{2+}), com carga elétrica positiva, deixando a armadura com carga negativa e, assim, gerando um potencial de equilíbrio. Esse mecanismo na presença de reagentes capazes de sofrer redução, podem gerar uma força eletromotriz, formando uma pilha ou célula de corrosão eletroquímica. Qualquer diferença de potencial que se produza entre dois pontos da barra, seja por diferenças de umidade, aeração, concentração salina, tensão no concreto e no aço, são capazes de desencadear pilhas ou cadeias de pilhas.

As reações na pilha de corrosão ocorrem da seguinte forma: os íons hidroxila, formados pela reação de oxidação na área catódica descolam-se através do eletrólito para a área anódica, combinando-se com os íons de Fe^{2+} disponíveis nesta região do metal, originando os produtos de corrosão a partir da reação (equação 3):

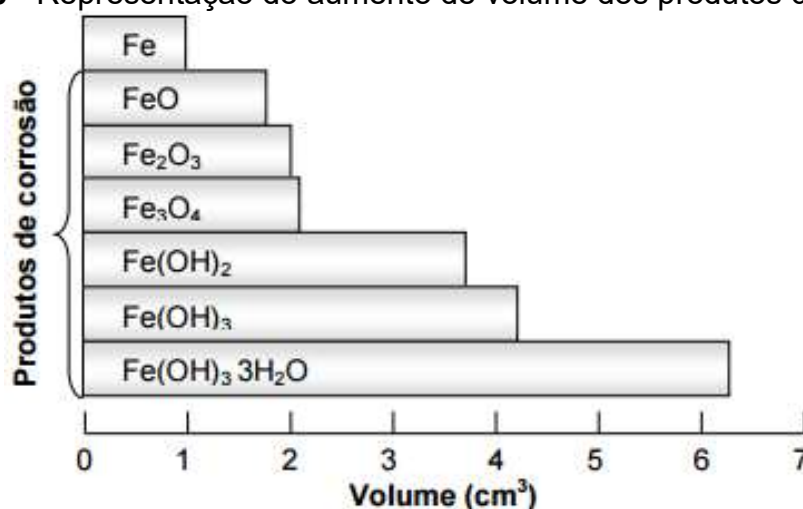


2.4.3 Produtos de corrosão

Segundo Mehta e Monteiro (2014, p. 179), “a transformação do ferro metálico em produto de corrosão, ou ferrugem, é acompanhada por um aumento de volume

que, dependendo do estado de oxidação, pode ser da ordem de 600% em relação ao metal original”. Os autores acreditam que a principal causa da expansão e fissuração do concreto seja devido a esse aumento de volume. Segundo eles o hidróxido de ferro, pouco cristalino, possui a tendência de absorver água e expandir. A figura 10, demonstra o possível aumento do volume sólido do aço em até seis vezes, dependendo do estado de oxidação do ferro metálico na corrosão.

Figura 10 - Representação do aumento de volume dos produtos de corrosão



Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2014)

2.4.4 Principais agentes químicos da corrosão

Os principais agentes químicos de corrosão estudados nesse trabalho foram: o gás carbônico, íons cloreto e sulfatos.

2.4.4.1 Carbonatação

Conhecido como um dos principais mecanismos de envelhecimento natural do concreto, a carbonatação, pode também ser causada por falhas na produção e aplicação do concreto em obras, provocando em vários casos a corrosão de armaduras (CAFANGE, 2011).

De acordo com Ribeiro e Cunha (2014a), o gás carbônico, ou dióxido de carbono, é normalmente originado da queima de combustíveis, como os hidrocarbonetos (gasolina e óleo). Pelo fato de o concreto ser um material poroso, esse CO₂, presente na atmosfera, penetra com certa facilidade pelos poros até o seu interior. Deste modo, ocorre a reação do CO₂ com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂),

produto das reações de hidratação do cimento, transformando os compostos do cimento em carbonatos (CaCO_3). Este mecanismo é responsável pela degradação do concreto, segundo sua reação principal conforme descrita na equação 4:



O avanço da carbonatação, altera o pH da solução aquosa contida nos poros do concreto, reduzindo sua alcalinidade, promovendo assim, a dissolução da película passivadora da armadura. O rompimento desta camada protetora do aço cria condições favoráveis para o estabelecimento do processo eletroquímico de corrosão sobre o metal (HELENE, 1993).

A qualidade do concreto influencia na carbonatação, pequenas espessuras de recobrimento das armaduras, elevada relação água/cimento, reduzidas quantidades de cimento e ciclos de molhagem e secagem são condições que facilitam e favorecem a velocidade de carbonatação. Por outro lado, existem propriedades do concreto que retardam o processo como, presença de grandes quantidades de Ca(OH)_2 , boa compactação, processo de cura adequado, adição de materiais pozzolânicos, entre outros (RIBEIRO; CUNHA, 2014a).

2.4.4.2 Íons Cloreto

Os íons cloreto podem estar presentes no concreto de diversas formas, devido incorporação durante a manufatura (como contaminante do cimento, da água de amassamento com sais, de aditivos, etc.) ou em serviço através do ingresso de íons provenientes de fontes externas. Sendo que esses podem difundir-se rapidamente através do concreto de cobrimento e atingir a armadura em um período de tempo mais curto que o correspondente à vida útil prevista para a estrutura (FREIRE, 2005).

As principais fontes externas de íons cloreto são os sais descongelantes e a água do mar. Independentemente de sua origem externa, os cloretos penetram no concreto pelo transporte de água que contém os íons, por difusão dos íons na água ou por absorção. O ingresso repetido ou prolongado pode, com o tempo, resultar em uma elevada concentração de íons cloreto na superfície da armadura (NEVILLE, 2016).

Conforme Ribeiro e Cunha (2014a), o processo de ingresso e progressão dos cloretos no concreto pode ser explicado por ação de um mecanismo duplo, primeiro de sucção e depois de difusão. Os ânions de cloro (Cl^-) podem destruir a película passivadora proporcionada pelo meio alcalino e acelerar permanentemente a corrosão, conforme as seguintes reações demonstradas nas equações 5 e 6:



Essas reações permanecem ocorrendo sem consumir o ânion cloreto, portanto pequenas quantidades de Cl^- podem ser responsáveis por grandes processos corrosivos (RIBEIRO; CUNHA, 2014a).

Os íons cloro, que penetram no interior do concreto, são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do eletrólito, facilitando a corrosão das armaduras. A taxa de penetração de cloreto, através do concreto, depende de diversos fatores, como: a localização da estrutura de concreto (incluindo o microclima e a situação de contato com o cloreto), a água e o oxigênio, que são os fatores contribuintes de todo o processo de corrosão (MEDEIROS; HELENE, 2003).

Os autores Page, Short e El Tarras (1981), recomendam os seguintes limites de concentrações de cloretos no concreto, a partir do qual se produz a corrosão da armadura:

- a) baixo risco: $\text{Cl}^- < 0,4\%$, em massa de cimento;
- b) risco intermediário: $0,4\% < \text{Cl}^- < 1\%$, em massa de cimento;
- c) alto risco: $\text{Cl}^- > 1\%$, em massa de cimento;

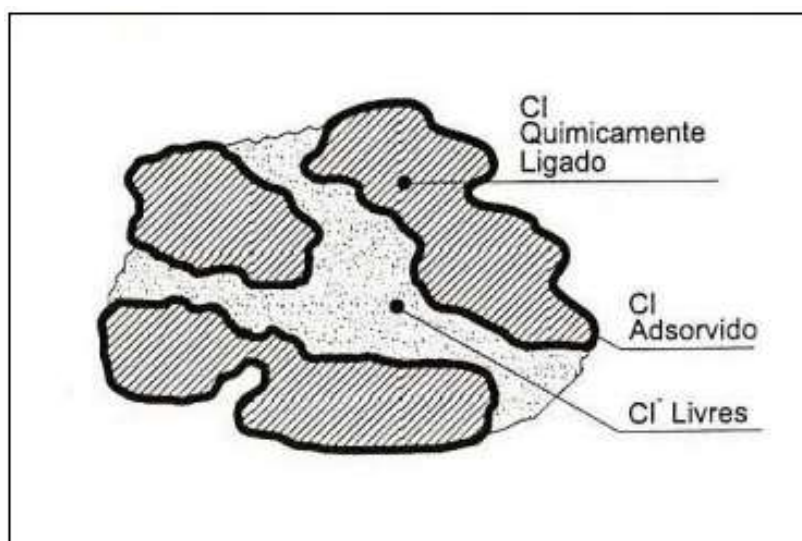
Existem diversos fatores determinantes da velocidade e profundidade de penetração no concreto dos íons cloreto, Torres (2011) cita os principais:

- a) qualidade do cimento: a reação de C_3A (aluminato tricalcio) e C_4AF (aluminoferro tetracalcio) do cimento determina a capacidade de combinação com os íons cloreto. De acordo com Page, Short e Holden (1986), cimentos com pequenas proporções destes compostos apresentam pouca capacidade de imobilizar os íons cloreto. O processo de imobilização dos íons cloreto ocorre através da formação de um sal complexo e insolúvel, cloro-aluminato de

- cálcio hidratado, reduzindo a concentração do agente agressivo na solução aquosa dos poros do concreto;
- b) relação água/cimento, adensamento e cura: sendo estes influentes diretamente nas propriedades de porosidade e transporte no concreto e, assim, sobre a difusibilidade efetiva dos íons cloreto;
 - c) fissuras: a primeira região atingida pelos íons cloreto é a que contém fissuras, criando regiões anódicas, no seu interior, e regiões catódicas, fora delas. A velocidade de desenvolvimento da corrosão depende da abertura da fissura, da qualidade do concreto e da relação área catódica/anódica;
 - d) grau de saturação dos poros e concentração de íons cloreto.

O cloreto pode se apresentar de três formas no concreto: adsorvido na superfície dos poros e sob a forma de íons-livres, quimicamente ligado ao aluminato tricálcio (C_3A) e formando cloroaluminato de cálcio ou sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$). 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 causam preocupação (CASCUDO, 1997). A Figura 11, ilustra as três possibilidades de ocorrência de Cl^- .

Os íons cloreto podem ser transportados para o interior do concreto através dos mecanismos de: absorção capilar, difusão, permeabilidade e migração iônica (BORBA JÚNIOR, 2011). A tabela 6 descreve esses mecanismos.

Figura 11 - Formas de ocorrência de íons-cloreto na estrutura do concreto

Fonte: Cascudo (1997)

Tabela 6 - Mecanismos de transporte de cloretos no concreto

Mecanismo de transporte	Definição	Atuação
Absorção	O concreto sorve a água contaminada com cloretos em contato com a sua superfície por tensão capilar.	Face externa do concreto
Difusão iônica	A diferença de concentração de íons cloretos entre uma região de maior concentração (próximo à superfície) e outra de menor concentração (mais interna) provocam o movimento dos	Interior do concreto
Permeabilidade	Transporte de líquidos e gases que ocorre em função da diferença de pressão entre os poros do concreto	Concreto submerso
Migração iônica	Movimento dos íons cloretos através da ação de campos elétricos. Esses campos são provocados por diferença de potencial e, portanto, não é um processo natural.	-

Autor: Borba Júnior (2011)

Segundo Cabral (2000), os íons cloreto promovem a quebra do filme passivo e ativam a superfície do aço, formando o ânodo, no caso da corrosão localizada também pode ser denominado pite, sendo o cátodo a superfície passivada. O aumento da concentração de cloretos proporciona o aumento também da destruição do metal. No início da corrosão das armaduras, os íons aceleram o processo, aumentando a taxa de corrosão.

2.4.4.3 Ataque de sulfatos

É comum em áreas de operação de minas e indústrias químicas a presença de sulfatos solúveis, principalmente aqueles de sódio, cálcio e magnésio. Sódio e cálcio são os sulfatos mais comuns nos solos, águas e processos industriais. Sulfatos de magnésio são mais raros, porém mais destrutivos. Todos os sulfatos são potencialmente danosos ao concreto, reagindo com a pasta de cimento hidratado. No ataque, os íons sulfatos reagem principalmente com o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 e o C_3A , originando a etringita e o gesso. Esta formação expande-se, exercendo pressão e desintegrando a pasta de cimento (AGUIAR, 2006).

No concreto, o ataque por sulfato pode se manifestar na forma de expansão e fissuração. Uma das principais consequências da fissuração do concreto é o aumento da sua permeabilidade, facilitando a penetração da água contendo agentes agressivos, acelerando o processo de deterioração. A expansão por sua vez, pode causar problemas estruturais graves, como por exemplo, uma laje em expansão pode produzir uma pressão horizontal causando o deslocamento de paredes da edificação. O ataque de sulfato pode promover também a perda da coesão dos produtos de hidratação do cimento, reduzindo progressivamente sua resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.4.5 Influência do tipo de cimento na corrosão

No Brasil, são utilizados diferentes tipos de cimentos em construções de concreto armado. Esses cimentos apresentam composições químicas e físicas distintas em função da inclusão de adições minerais na própria fabricação, resultando em uma disparidade das propriedades do concreto, inclusive com alterações na resistência mecânica (MEDEIROS-JUNIOR *et al.*, 2014).

Em seu estudo, Mather (2004) aponta a importância da composição do cimento na durabilidade das estruturas de concreto armado, comprovando que alguns tipos de cimento podem agir de forma diferente na presença de agentes agressivos.

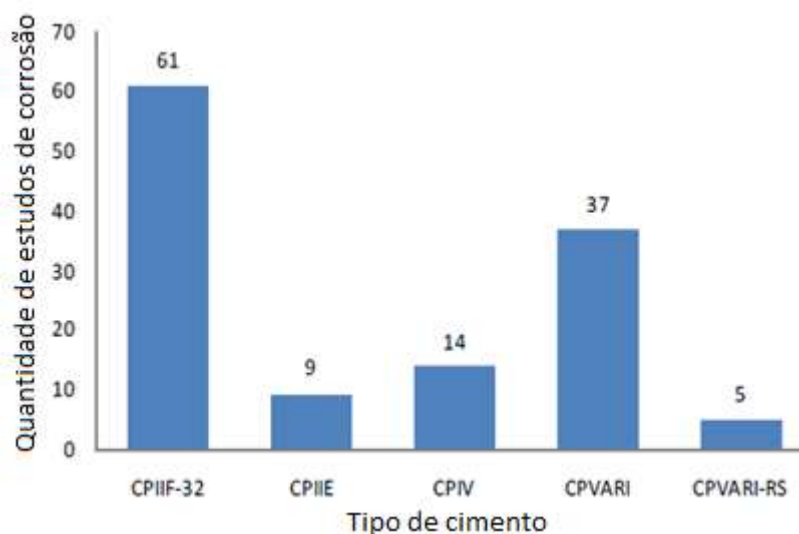
Segundo Neville (2016) os cimentos contendo adições de minerais, como escória ou pozolana, possuem uma maior capacidade de restringir a mobilidade dos íons agressivos dentro da matriz do concreto. Isto porque estes cimentos podem reduzir a permeabilidade do concreto, através da redução de poros da pasta de cimentos endurecida, aumentando assim a sua resistividade elétrica (ANDRADE; D'ANDREA, 2011).

Os principais materiais cimentícios estudados são a cinza volante, a escória granulada de alto-forno e a sílica ativa. Todos os três, quando adequadamente dosados na mistura, reduzem significativamente a penetrabilidade do concreto através da diminuição dos poros e aumento da resistividade, reduzindo, assim, a velocidade de corrosão (SCHIESSL; BAKKER, 1988). Já os fílers materiais também adicionados a alguns tipos de cimento, não influenciam na movimentação dos agentes agressivos, conforme ensaios de difusão de íons cloreto já realizados (COCHET; JÉSUS, 1991).

Segundo Bakker (1988), a composição química do cimento também interfere na sua atuação perante a corrosão. Por exemplo, a presença de uma grande quantidade de aluminato tricálcico (C_3A), produto da hidratação do cimento, pode proporcionar a sua combinação com agentes agressivos, como íons cloreto fixando esses íons através da formação de um sal complexo solúvel, cloro-aluminato de cálcio hidratado, que reduz a concentração de íons cloreto livres na solução aquosa dos poros do concreto (PAGE; SHORT; HOLDEN, 1986). Portanto, de acordo com Neville (2016), a presença de um elevado teor de C_3A propicia uma boa resistência à corrosão.

Em seu estudo, Torres (2011) verificou diversas pesquisas no Brasil, relacionadas a corrosão de concreto armado utilizando variados tipos de cimento. No gráfico da figura 12, a autora relacionou a quantidade de trabalhos para os tipos mais comuns de cimento utilizados.

Figura 12 - Quantidade de estudos de corrosão em função do tipo de cimento



Fonte: Torres (2011)

Analisando o gráfico, foi possível observar uma maior incidência de estudos com os cimentos tipo CP II F 32 atribuiu-se essa concentração de trabalhos à finalidade dos pesquisadores de trabalhar com matrizes mais puras. O cimento Portland CP II F 32 é um cimento composto com adições de fíler, caracterizado pela sigla F, destinado a aplicações gerais, por isso sua utilização é muito vasta (BATTAGIN, 2011).

Dentre os cimentos com adições de minerais, observou-se uma grande concentração de estudos com o CP IV. O cimento Portland CP IV 32 RS, um cimento com pozolana em sua composição, comporta-se melhor em situações específicas. A sigla RS significa resistente a sulfatos, pois oferecem resistência aos meios agressivos como água do mar, redes de esgoto e certos solos (BATTAGIN, 2011).

2.5 MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO EM ARMADURAS

Detectar e medir a corrosão em concreto armado são práticas essenciais de monitoramento das estruturas, embora existam vários métodos para esse diagnóstico, não há consenso sobre qual avalia os níveis de corrosão com melhor precisão. O processo de corrosão do aço no concreto pode ser seguido usando diversas técnicas eletroquímicas, as quais podem fornecer dados sobre as causas, determinação ou taxa de corrosão. Cada técnica possui certas vantagens e limitações, sendo geralmente qualitativas e semi-quantitativas. Para obter informações mais completas sobre a condição de corrosão do aço em uma estrutura específica, recomenda-se a combinação de algumas técnicas de medição (SONG; SARASWATHY, 2007).

Helene (1993), agrupou os principais métodos de avaliação e monitoramento da corrosão conforme a tabela 7, facilitando o entendimento e utilização para a aplicação adequada.

Segundo o autor, e já discutido anteriormente, pode-se distinguir dois períodos característicos no processo de corrosão das armaduras no concreto. O primeiro, denominado de iniciação, associado à termodinâmica do processo, em geral relacionado à qualidade do concreto de cobrimento e à agressividade do ambiente, ou seja, existência ou não de condições indispensáveis para ocorrência da corrosão. O segundo, relativo à propagação, podendo ser associado à cinética do processo, existência de condições que acelerem ou atrasem as reações modificando a velocidade ou a taxa de corrosão no tempo.

O uso de técnicas eletroquímicas na avaliação do processo corrosivo de armaduras de estruturas de concreto é difundido mundialmente, pois estas técnicas permitem não somente uma avaliação cinética instantânea da corrosão (intensidade de corrosão), como também, uma avaliação das reações parciais e suas respectivas variáveis intervenientes no fenômeno global (TORRES, 2011, p. 20).

Conforme Torres (2011), existem diversas vantagens na utilização das técnicas eletroquímicas para monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado, entre elas estão:

- a) oferece grande sensibilidade na determinação das intensidades e velocidades de corrosão como densidades de corrente;
- b) possibilita o acompanhamento da evolução do processo da corrosão e sua determinação instantânea, caracterizando o estado da armadura em função do tempo;
- c) proporciona condições ambientais aproximadas das reais e rapidez, sendo uma utilização não destrutiva ao elemento de concreto armado analisado.

Tabela 7 - Metodologias e métodos de ensaio para a avaliação da corrosão em armaduras de concreto armado

Estágio da Corrosão	Iniciação	Propagação
Fenômeno	Termodinâmica da Reação	Cinética da Reação
Significado	Viabilidade da Corrosão	Taxa de Corrosão
Avaliação do concreto	- Profundidade de carbonatação - Teor de umidade de equilíbrio - pH da solução presente nos poros do concreto - Concentração de cloretos e de hidroxilas - Teor de cloretos - Difusão de cloretos - Retenção de cloretos	- Resistividade elétrica - Penetração de cloretos - Migração de cloretos - Difusão de oxigênio - Teor de sais solúveis
Avaliação da armadura	- Bitola e tipo	- Composição química - Perda de massa - Observação visual e microscópica
Avaliação do sistema Concreto/ Armadura/ Meio Ambiente	- Heterogeneidades - Meio Ambiente - Potencial de corrosão	- Heterogeneidade - Meio Ambiente - Macrocélula - Corrente/ tensão impressa - Resistência de polarização - Curvas de polarização - Resistência elétrica - Impedância eletroquímica - Ruídos eletroquímicos

Fonte: Helene (1993)

2.5.1 Técnica eletroquímica

Segundo Helene (1993), para a avaliação do sistema: concreto, armadura e meio ambiente visando a termodinâmica da reação, ou seja, a iniciação da corrosão na estrutura, utiliza-se principalmente a técnica eletroquímica de potencial de corrosão. Muitos autores fizeram uso desse método em seus estudos, como: Cabral (2000); Silva (2006); Bolina (2008) e Ribeiro (2010).

Esta técnica é baseada no seguinte conceito (GEMELLI, 2001, p. 9):

Quando um metal é imerso em uma solução (eletrólito), a diferença de potencial químico entre o metal e a solução faz com que íons metálicos se dissolvam ou íons da solução penetrem no metal. Isso gera, em consequência, uma diferença de potencial elétrico entre a fase sólida (eletrodo) e a fase líquida (eletrólito). Com isso, tem-se, ao mesmo tempo, uma diferença de potencial de natureza química e elétrica, chamada de diferença de potencial eletroquímico.

Ainda segundo Gemelli (2001), o termo eletrodo, em eletroquímica, serve para indicar uma reação de transferência de cargas (oxidação e redução) na interface eletrodo/eletrólito, chamada de reação de eletrodo.

A técnica de potencial de corrosão é um ensaio padrão normatizado pela C876 (ASTM, 2015), a qual apresenta um padrão para avaliação do fenômeno da corrosão (tabela 8), através de uma correlação entre intervalos de potenciais e a probabilidade da ocorrência da mesma, medido em relação a um eletrodo de referência, nesse caso o de cobre/sulfato de cobre (FREIRE, 2005).

Tabela 8 - Avaliação do potencial de corrosão

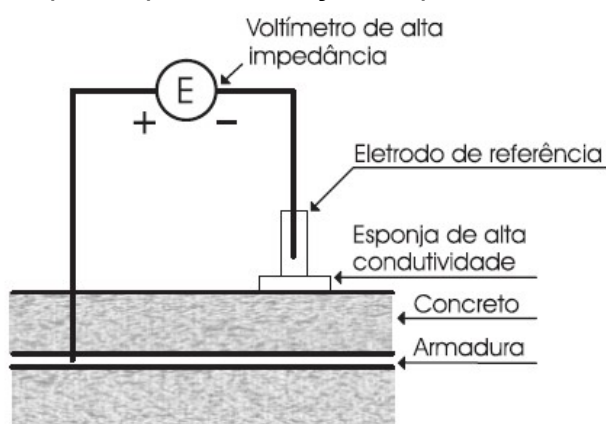
Condição	Potencial (mV)	Probabilidade de corrosão	Análise
Boa	Mais positivos que -200mV	< 10%	Ausência de corrosão
Corrosão iniciada	Entre -200mV e -350mV	Incerta	Indícios de corrosão
Inaceitável	Mais negativos que -350mV	> 90%	Corrosão ativa

Fonte: Adaptado de C876 (ASTM, 2015)

De acordo com Cascudo (1997), na ocorrência de um processo eletroquímico de corrosão do aço no interior do concreto, o eletrodo de referência tem a função de detectar a presença das linhas de corrente formadas pelo processo, indicando qualitativamente as regiões potencialmente ativas de corrosão.

Conforme Torres (2011), a técnica de potenciais de eletrodo ou de corrosão fundamenta-se na medida da diferença de potencial entre um eletrodo de trabalho (armadura) e um eletrodo de referência (por exemplo: calomelano saturado ou cobre-sulfato) por meio do equipamento voltímetro de alta impedância de entrada. O resultado apresentado pelo método baseia-se na forma de linhas equipotenciais sobre a estrutura de concreto armado, conhecido como mapeamento de potenciais. A figura 13, apresenta um esquema do mecanismo do potencial de corrosão.

Figura 13 - Esquema para a medição do potencial de corrosão



Fonte: Vaghetti (2005) adaptado de ASTM (2015)

Com base na configuração básica apresentada na figura, no local de aplicação do eletrodo obtêm-se o valor da diferença de potencial entre as meias pilhas, aço-concreto e eletrodo de referência. Ao conectar as pilhas surge um fluxo de elétrons da armadura em direção ao eletrodo de referência, sendo este mais nobre e com potencial mais positivo, passando pelo voltímetro de alta impedância e indicando a intensidade da diferença de potencial entre elas. O circuito da pilha eletroquímica é fechado através da interface condutiva, esponja, colocada entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto ou eletrólito (CASCUDO, 1991).

Na prática, essa técnica é utilizada para, por meio das linhas equipotenciais traçadas nas estruturas de concreto armado, executar o mapeamento de potenciais, indicando as regiões que estão potencialmente ativas ou passivas quanto à corrosão. Em laboratório, serve para monitorar, ao longo do tempo, o estado da armadura no interior do corpo-de-prova, especialmente quando ela passa de um estado passivo para um ativo de corrosão caracterizando a sua despassivação (VAGHETTI, 2005, p. 36).

A técnica de potencial de corrosão, apresenta diversas vantagens em sua realização, Cascudo (1997), cita algumas delas em seu estudo. O autor frisa a simplicidade, rapidez e facilidade na tomada das leituras, assim como o custo relativamente baixo do equipamento utilizado. A técnica é considerada não destrutiva ao concreto e não perturbativa ao sistema, facilmente utilizada *in situ*. Além disso, possui grande sensibilidade para detectar as mudanças no estado superficial da armadura, quando essa passa do estado passivo para o estado ativo de corrosão.

Existem alguns fatores que interferem nas medidas resultantes dos potenciais de corrosão, Torres (2011) ressaltas as três principais como sendo:

- a) camadas superficiais de concreto de alta resistividade: devido a sua baixa umidade, a corrente de corrosão tende a evitar o concreto resistivo;
- b) qualidade do concreto: quanto menor a relação água/cimento, menor a porosidade do concreto e assim maior a resistividade do material, dificultando o caminho iônico de retorno até o eletrodo de referência;
- c) profundidade de cobrimento da armadura: a identificação do processo de corrosão é dificultada no caso de grande valor de espessura do concreto de cobrimento da armadura;

2.5.2 Técnica não eletroquímica

Segundo Oliveira (2007), a análise visual de uma estrutura de concreto armado é uma ferramenta importante para o diagnóstico do fenômeno de corrosão da armadura, tanto a inspeção do concreto quanto do aço de reforço. “A inspeção periódica abrange os dados de informações visuais, como rachaduras, manchas de ferrugem, qualidade do concreto, cobertura de concreto esmaltado, reforço exposto, entre outros” (SONG; SARASWATHY, p. 22, 2007).

Estruturas em estágios avançados de corrosão nas barras de aço podem apresentar características típicas, como: fissuração no sentido longitudinal às armaduras, presença de manchas “ferruginosas”, fragmentação e destacamento do cobrimento, lascamento do concreto, perda de seção das barras de aço, exposição das armaduras corroídas, dentre outras. Através do exame visual é possível caracterizar os sintomas que a manifestação patológica envolve, assim como traçar um plano de trabalho detalhado para o desenvolvimento de uma inspeção minuciosa (CASCUDO, 2005).

Portanto, a inspeção visual torna-se uma das técnicas mais utilizadas na avaliação do estado de corrosão de estruturas em concreto sendo, a olho nu, com uso de microscópios e máquinas de filmar ou fotografar. Para uma correta avaliação do estado de degradação da estrutura é necessário, experiência por parte do inspetor, sabendo identificar e analisar os principais sinais indicadores de corrosão (RIBEIRO; CUNHA, 2014b).

A inspeção visual do aço fornece uma análise qualitativa da corrosão, possibilitando a verificação da área corroída com a identificação do tipo de corrosão (por pite ou generalizada) e a taxa de corrosão através da perda de massa da barra de aço (CASCUDO, 2005).

Segundo Gentil (2007), um dos ensaios utilizados para quantificar a corrosão do aço é o cálculo da taxa de corrosão gravimétrica através da perda de massa, sendo esta, a diferença entre a massa inicial do corpo de prova antes do processo de corrosão em sua massa após o processo em um determinado período. Esta análise permite, por exemplo, estimar a vida útil de um determinado material no meio em que se localiza.

2.6 MÉTODOS DE PROTEÇÃO DO AÇO CONTRA A CORROSÃO

“Um concreto de boa qualidade, manufaturado a partir de um traço recomendado, contendo uma espessura adequada e executado corretamente é essencial para que a armadura seja protegida contra a corrosão” (LOURENÇO; SOUZA, 2014, p. 119). Porém, quando se trata de ambientes agressivos, como por exemplo na presença de cloreto e sulfato, pode ser insuficiente para a proteção adequada da armadura. Os agentes corrosivos podem penetrar através dos poros ou fissuras presentes no concreto causando a corrosão da armadura. Dessa forma, existem recomendações de medidas adicionais a serem adotadas para proteger a armadura contra a corrosão (LOURENÇO; SOUZA, 2014).

De acordo com Freire (2005), existem diversos métodos específicos, além das medidas relacionadas ao projeto e execução, para reduzir ou inibir a corrosão das armaduras, entre eles:

- a) proteção catódica e anódica por métodos eletroquímicos;
- b) uso de revestimentos orgânicos inertes (tintas) ou de revestimentos com metais mais nobres (galvanização) no isolamento da armadura do eletrólito;

- c) utilização de agentes, chamados inibidores, na inibição da reação catódica e/ou da reação anódica que reagem com os produtos da corrosão e formam camadas impermeáveis nas superfícies dos eletrodos.

2.6.1 Inibidores de corrosão

“Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão” (GENTIL, 2007, p. 212). O autor ainda se refere a essas substâncias como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, sendo muito utilizados. Diversas pesquisas são feitas visando a utilização de novos compostos com esse objetivo.

O uso de inibidores de acordo com Lourenço e Souza (2014), atrasa o processo corrosivo, prolongando a vida útil das estruturas. Os inibidores têm como principal função proteger a armadura contra a corrosão e, para isso, devem apresentar a capacidade de se difundir através do concreto até o local onde se encontra a armadura, sem prejudicar as propriedades químicas e físicas do concreto. Existem diversas substâncias inibidoras utilizadas em concreto armado, seja em estruturas novas (como medida preventiva), adicionadas ao concreto fresco a fim de evitar ou retardar o início da corrosão. Ou em estruturas já existentes, como medida de reparação, aplicados na superfície do concreto ou instalados em furos realizados na superfície, acelerando sua difusão através da camada de recobrimento das armaduras.

Um inibidor adequado para controlar ou prevenir a corrosão da armadura de aço deve ser uma mistura química apropriada de forma que, quando adicionado ao concreto nas proporções corretas, deve poder parar ou atrasar a corrosão sem efeitos adversos nas propriedades mecânicas e físico-químicas do concreto (JAMIL *et al.*, 2004, p. 2753).

Segundo Gentil (2007), faz-se necessário a consideração de quatro aspectos, para que a utilização dos inibidores seja completamente satisfatória, são eles:

- a) causas da corrosão: deve-se identificar o problema que pode, com o emprego de inibidores, ser solucionado;
- b) custo da sua utilização: verificando se ultrapassa ou não o custo das perdas originadas pelo processo corrosivo, levando em conta o aumento da vida útil

do equipamento; as eliminações de paradas não programadas; prevenção de acidentes causados por fraturas; ausência de contaminação de produtos, entre outros;

- c) propriedades e mecanismos de ação dos inibidores utilizados: com o intuito de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados. Evitando a redução de ação de catalisadores, em função de adsorção dos inibidores; queda de eficiência térmica e possibilidade de o inibidor proteger um material metálico e ser corrosivo a outro metal composto.
- d) condições adequadas de adição e controle: a fim de evitar alguns inconvenientes como formação de espuma (em função da agitação do meio); grandes depósitos de fosfato, silicatos e carbonatos (dificultam trocas térmicas); efeitos tóxicos; ação poluente; reação entre inibidores e contaminantes no meio corrosivo, entre outros.

De acordo com Bolina (2008), os inibidores, sob o ponto de vista dos mais variados pesquisadores, podem ser classificados de várias maneiras: em função da sua constituição química, mecanismo de polarização ou ação, teor crítico, comportamento, métodos de aplicação e sistemas de proteção.

Os inibidores de corrosão podem ser classificados conforme com sua ação específica (SÖYLEV; RICHARDSON, 2008), em:

- a) Inibidores anódicos: são aqueles que atuam no ânodo, onde há dissolução de aço, redução da taxa de corrosão através de um aumento do potencial de corrosão do aço. Exemplos: nitrito de cálcio e sódio nitrito (compostos inorgânicos);
- b) Inibidores catódicos: estes atuam sobre as reações do oxigênio em torno dos cátodos, diminuindo o transporte de oxigênio, reduzindo a taxa de corrosão através da diminuição de potencial de corrosão nessas regiões. Exemplos: hidróxido de sódio e carbonato de sódio (compostos inorgânicos);
- c) Inibidores mistos: atuam tanto anódica como catódicamente, nas regiões por adsorção superficial sobre a superfície do aço criando assim uma fina camada de proteção (passiva), sem alteração significativa do potencial de corrosão. Exemplos: aminoalcoóis e aminocarboxilatos (compostos orgânicos).

Segundo Medeiros *et al.* (2002), a maioria dos inibidores de corrosão foram desenvolvidos empiricamente e fabricados sob patente, não sendo totalmente conhecida sua composição química, porém sabe-se que podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Existe uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos utilizados para controlar a corrosão em diferentes meios agressivos.

Os nitritos são os inibidores inorgânicos mais conhecidos, e são estudados desde a década de 50, além desses compostos, existem também o cloreto estanhoso, o cromato de potássio, o molibdato de sódio, o fluorfosfato de sódio e muitos outros (ARAÚJO, 2004).

De uma forma geral, esforços consideráveis são empregados para encontrar produtos químicos adequados para serem usados como inibidores de corrosão. Dentre os inibidores mais conhecidos estão os compostos inorgânicos, sendo que alguns são potencialmente tóxicos. Por essa razão e em função da exigência crescente de desenvolver processos e usar produtos químicos não agressivos ao meio ambiente, o emprego de produtos naturais como inibidores tem aumentado consideravelmente (FORNAZARI *et al.*, 2006).

Os inibidores de compostos orgânicos são muito utilizados pelo fato de oferecerem uma proteção por adsorção e formação de um filme protetor sobre a superfície de aço (MORRIS; VÁZQUEZ, 2002). De acordo com Bjegovic *et al.* (1994), os inibidores orgânicos disponíveis no mercado podem ser classificados em duas categorias:

- 1) inibidores que são misturados no concreto fresco, de uso preventivo, são adicionados na água de amassamento durante a preparação da mistura, e;
- 2) inibidores migratórios de corrosão (MCI), que geralmente são aplicados durante os procedimentos de reabilitação uma vez que a substância inibidora penetra através da cobertura de concreto até alcançar a armadura em uma concentração suficientemente alta para realizar a proteção do aço contra a corrosão.

O mecanismo de atuação dos inibidores orgânicos consiste na existência de um grupo polar, na molécula orgânica, que adsorve no metal e uma cadeia hidrofóbica, não polar, orientada perpendicularmente para esta superfície. Essas cadeias agem, por um lado, repelindo contaminantes agressivos dissolvidos nas soluções dos poros,

e, por outro, formando um filme apertado (barreira) na superfície metálica (MORRIS; VÁZQUEZ, 2002).

As classes de inibidores orgânicos são normalmente baseadas em misturas de alcanolaminas e aminas (tanto como aditivos ou compostos migratórios) ou em ácidos orgânicos (BJEGOVIC *et al.*, 1994).

Os inibidores de corrosão da armadura em concreto a base de amina são inibidores do tipo misto, pois interferem nas regiões anódicas e catódicas. Estes inibidores são adsorvidos pelas superfícies metálicas, formando uma película protetora, impedindo assim o contato com o meio corrosivo. Uma vantagem apresentada pelas aminas é sua propriedade de detergência, que permite a remoção de qualquer produto de corrosão pré-existente, possibilitando, desta forma, o essencial contato do inibidor com a superfície metálica. Além das aminas, formadoras de película passivadora, existem ainda aquelas neutralizadoras (aminas voláteis), que neutralizam a acidez do ácido carbônico (FREIRE, 2005, p. 62).

2.6.2 Inibidores Migratórios de corrosão (MCI)

Os inibidores migratórios de corrosão fazem parte de outra geração de tecnologia de inibidores orgânicos a base de água, compostos principalmente por aminas e ésteres. São chamados de migratórios pois agem migrando através dos poros da estrutura, percorrendo o mesmo caminho que a água, para então agir sobre a superfície do metal, recriando o filme de proteção passiva (CHAUSSADENT *et al.*, 2006).

Segundo Bavarian *et al.* (2018) esses inibidores funcionam formando um filme monomolecular ao redor do metal. No caso de inibidores a base de aminas, o processo de formação dessa camada ocorre devido a estrutura da molécula, em que uma extremidade é hidrofílica e a outra hidrofóbica.

Os inibidores migratórios de corrosão são capazes de penetrar no concreto existente proteja o aço do ataque de cloreto. O inibidor migra através do capilar de concreto estrutura, primeiro pela difusão líquida através da umidade que está normalmente presente no concreto, então por sua alta pressão de vapor e, finalmente, seguindo as linhas de cabelo e microfissuras. A difusão processo requer tempo para alcançar a superfície do vergalhão e formar uma camada protetora (BAVARIAN *et al.*, 2018).

Quando o inibidor orgânico é adicionado ao concreto, os ésteres da sua composição são hidrolisados pela mistura alcalina de água para formar o ácido carboxílico e seu álcool correspondente. Esta reação, sob condições alcalinas, é favorável e não é facilmente revertida (CAREY; SUNDBERG, 1984). A reação prossegue como mostrado na Eq. (7), onde R e R0 representam diferentes moléculas de hidrocarbonetos:



O ânion carboxílico é rapidamente convertido em sais de cálcio de ácido graxo insolúvel no concreto (CAREY; SUNDBERG, 1984) e estes fornecem um revestimento hidrofóbico dentro dos poros (RAMACHANDRAN, 1995). Isso ocorre segundo Ramachandran (1995), por causa da formação de um ângulo de contato reverso, no qual uma força de tensão superficial agora empurra a água para fora do poro ao invés de atrair para o seu interior.

A redução do diâmetro do poro, induzida pelo revestimento de sal de cálcio hidrofóbico, também reduz a migração de espécies aquosas através da matriz do poro capilar. A substância é uniformemente distribuída em todo o concreto durante a operação de mistura, tornando-se parte fracionada da pasta e sua propriedade hidrofóbica é transmitida em toda a matriz. Isso fornece inibição passiva da corrosão aumentando o tempo necessário para os cloretos se acumularem em um nível de limite crítico na superfície da armadura de aço (NMAI, 2004).

De acordo com Nmai (2004) a película protetora é formada através da adsorção dos principais componentes do inibidor na superfície do aço. De forma simplificada, o composto amina liga-se com o aço e as cadeias de ésteres de ácidos graxos por meio da sua parte não polar formando uma malha apertada que restringe a disponibilidade de umidade, íons cloreto e oxigênio na superfície do aço. Assim, o inibidor migratório orgânico de corrosão funciona como um inibidor misto, afetando a reação anódica, elevando o limiar de cloreto para a iniciação da corrosão e a reação catódica, restringindo a disponibilidade umidade e oxigênio.

Conforme Bjegovic, Miksic e Stehly (2000), os inibidores migratórios de corrosão são sistemas inibidores mistos quimicamente baseados em carboxilatos de amina. A inibição ocorre através de um processo catódico, pela incorporação de um ou mais ânions oxidantes em uma molécula orgânica (amina) de MCI. O nitrogênio do

grupo amina é capaz de realizar uma ligação coordenada com metais, aumentando assim o processo de adsorção. A adsorção de cátions aumenta o excesso de potencial de ionização de metais e retarda o processo de corrosão. O filme monomolecular do inibidor serve como uma capa, que mantém o nível de pH, na sua faixa ideal para uma boa resistência à corrosão.

Os autores ainda afirmam que o processo de adsorção do inibidor não é instantâneo. Ele requer um período de tempo definido para a formação bem-sucedida da camada inibidora adsorvida na superfície do metal. Existem dois problemas, que precisam ser identificados para garantir que a sua adsorção seja bem-sucedida:

- a) a área de superfície que as moléculas ocupam, e
- b) a energia de ligação molecular necessária.

As moléculas de MCI são solúveis em água e possuem uma maior energia de ligação para superfícies de metal do que a energia de ligação de dipolos de água. Além disso, eles criam fortes reações exotérmicas, que pode deslocar a água superficial. Isso estabelece um ponto base, que impede que as espécies corrosivas atinjam a superfície metálica. Em novas estruturas de concreto, os inibidores migratórios de corrosão podem ser adicionados à água de amassamento do concreto, como aditivos durante sua mistura, ou eles também podem ser aplicados topicamente a uma superfície de concreto (BJEGOVIC; MIKSIC; STEHLY, 2000).

Bjegovic e Miksic (1999) estudaram os efeitos de um tipo de MCI a base de amina ao longo de cinco anos com testes contínuos e confirmaram sua eficiência na inibição da corrosão quando incorporado no processo de reparo de estruturas de concreto. Bavarian e Reiner (2006), também abordaram em seus trabalhos a utilização de um inibidor migratório contra a corrosão em concreto armado. Durante a investigação, monitoraram o grau de eficiência dos inibidores migratórios de corrosão por meio dos ensaios de resistência à polarização e potencial de eletrodo. Os resultados experimentais, demonstraram que o MCI ofereceu proteção ao aço e foi capaz de fornecer um sistema inibidor em ambientes agressivos, como a água do mar.

Os inibidores migratórios de corrosão são alvo de estudos há muitos anos, no decorrer de algumas pesquisas foi possível estabelecer parâmetros para a utilização desses produtos de forma adequada. Autores como Elsener, Buchler e Bohni (2000) realizaram testes de simulação provando que a concentração de inibidor é determinante para uma proteção eficiente contra corrosão induzida por cloretos. Em

outro estudo, executado por C. Page, Ngala e M. Page (1999), envolvendo amostras de concreto armado contaminadas com quantidades variáveis de cloreto, possibilitou a observação de que a corrosão do aço era controlada pelo teor de concentração de agentes agressivos, ou seja, era moderadamente retardada em baixas concentrações de cloreto.

O trabalho realizado por Phanasgaonkar, Cherry e Forsyth (2000) confirmou a eficiência de inibição de um inibidor migratório, nas seguintes situações: a) adicionado no concreto fresco; b) num tratamento pontual, e; c) em uma combinação de aplicação em superfície e eletromigração.

Pesquisas mais atuais, como a de Vedalakshmi, Rajagopaland e Palaniswamy (2009), concluíram que a eficiência da migração de um inibidor depende da sua concentração inicial, ou seja, quanto maior a concentração de inibidor adicionado mais efetivo ele será na proteção da armadura. Os autores fizeram a comparação entre as formas de aplicação do inibidor, a adição do produto em concreto fresco revelou-se mais eficaz do que a pulverização sobre a superfície de concreto endurecido.

De acordo com Bavarian *et al.* (2018), a incorporação de inibidores migratórios de corrosão à base de carboxilatos de amina no concreto armado pode prolongar a vida das estruturas. Em seu estudo, os autores monitoraram o grau de eficiência dos inibidores utilizando a norma G109 (ASTM, 2013) e realizando ensaios de resistência à polarização e potencial de corrosão. Os resultados experimentais, demonstram que o MCI ofereceu proteção ao aço quando comparado ao concreto sem adição e foi capaz de fornecer um sistema inibidor em ambientes agressivos, como a água do mar. Estudos feitos pelos autores Gartner, Kosec e Legat (2016), assim como, Cai *et al.* (2015), também confirmaram através de testes de corrosão que os inibidores migratórios a base de amina contribuem para a proteção do aço na presença de íons cloreto, atrasando a iniciação do processo de corrosão.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo foram apresentados os materiais e métodos utilizados na fase experimental da pesquisa, abordando os procedimentos para a verificação das propriedades do concreto e avaliação da corrosão do aço em concretos com adição de variados teores de concentração de inibidor migratório de corrosão.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais empregados nos ensaios e na confecção dos corpos-de-prova de concreto armado, foram: cimento Portland; areia natural, como agregado miúdo; brita artificial, como agregado graúdo; água da rede pública de Joinville e aço CA-50. Foram utilizados também: inibidor migratório de corrosão “tipo X” adicionado ao concreto, soluções de cloreto de sódio (NaCl 6% de concentração) para a aceleração do ataque químico e uma solução saturada de sulfato de cobre para a confecção do eletrodo de referência. Para montagem das formas dos corpos de prova de concreto armado, utilizou-se chapas de madeirite plastificado 12 mm e pregos de aço.

3.1.1 Cimento Portland

Neste estudo foram utilizados 3 tipos de cimento. Os cimentos CP II F 32, CP II F 40 e CP IV 32 RS, ambos do mesmo fabricante, nas tabelas 9 e 10 são apresentadas as especificações técnicas dos cimentos. Os dados se referem às médias obtidas nos ensaios do cimento fabricado no mês de fevereiro de 2018.

3.1.2 Agregados

Como agregado graúdo, foi utilizada brita zero, proveniente de um fornecedor local do município de Joinville/SC. Sua caracterização foi realizada por meio dos ensaios de composição granulométrica, obtendo-se a dimensão máxima do agregado e sua massa específica de acordo com as normas NBR NM 248 (ABNT, 2003) e NBR NM 53 (ABNT, 2009b), respectivamente. O agregado graúdo foi classificado como brita zero conforme a curva de distribuição granulométrica, a dimensão máxima

característica e massa específica foram encontradas no valor de 12,5 mm e 2,87 kg/dm³, respectivamente.

Tabela 9 - Propriedades físicas dos cimentos Portland CP II F 32, CP II F 40 e CP VI 32 RS

Propriedades		Unidade	Cimento CP II F 32	Cimento CP II F 40	Cimento CP IV 32 RS
Massa Específica		g/cm ³	3,08	3,09	2,82
Teor de Material Pozolânico		%	0	0	15-20
Início da pega		min	03:56	03:24	04:10
Fim da pega		min	04:45	04:11	05:00
Finura	Retido #200	%	2,28	0,04	0,5
	Sup. Esp. Blaine	cm ² /g	3,305	4,527	4,131
Resistência à compressão	3 dias	MPa	28,6	38,1	26,5
	7 dias	MPa	34,2	44,9	33,1
	28 dias	MPa	41,2	53,7	45,3

Fonte: ITAMBÉ (2018)

Tabela 10 - Propriedades químicas do cimentos Portland CP II F 32, CP II F 40 e CP VI 32 RS

Elementos (%)	Cimento CP II F 32	Cimento CP II F 40	Cimento CP IV 32 RS
PF 1000°C	5,01	5,42	3,42
SiO ₂	18,52	18,35	28,77
Al ₂ O ₃	4,18	4,15	9,69
Fe ₂ O ₃	2,97	2,83	4,08
MgO	3,34	3,02	2,76
CaO	61,05	60,91	45,62
SO ₃	2,73	3,19	2,28
Resíduo Insolúvel	1,35	0,87	-
Eq. Alc.	0,71	0,65	1,17

Fonte: ITAMBÉ (2018)

O agregado miúdo utilizado na mistura foi a areia natural obtida de fornecedores da região de Joinville/SC. A caracterização deste material também foi realizada, por meio dos ensaios de composição granulométrica e frasco Chapman, determinando o seu módulo de finura, massa específica e umidade superficial conforme as normas NBR NM 248 (ABNT, 2003), NBR NM 52 (ABNT, 2009a) e NBR 9775 (ABNT, 2011).

Segundo a composição granulométrica do agregado miúdo, o material encontra-se na zona utilizável para a produção do concreto. O módulo de finura obtido foi igual a 2,05, classificado como agregado fino. A massa específica encontrada para o agregado miúdo, foi de 2,6 kg/dm³ e o valor da umidade superficial da areia

encontrado sofreu variações em torno de 4,8% e 5,7% dependendo das condições ambientes de cada dia de concretagem.

3.1.3 Inibidor Migratório de corrosão

O inibidor migratório de corrosão (MCI) utilizado, designado MCI “tipo X” nesta pesquisa, é baseado numa tecnologia orgânica de carboxilatos de amina. Os dados fornecidos pelo fabricante, caracterizam o inibidor como um líquido de cor marrom escuro com as seguintes especificações: pH: 9,5 – 12 (puro), conteúdo não volátil: 44 - 55%, densidade: 1,14 – 1,23 Kg/L e uma validade de 24 meses. O teor de concentração do MCI, adicionado ao concreto, é calculado em relação ao volume total de concreto confeccionado. O fabricante indica a utilização de 0,6% de MCI por volume total de concreto.

3.1.4 Aço Estrutural

Nos experimentos foram utilizadas barras de aço do tipo CA-50 (aço-carbono laminado a quente para concreto armado) com diâmetro nominal de 10 mm nervurado. Todas as barras de aço CA-50 foram cortadas em segmentos menores (30 cm) utilizando-se um equipamento manual de corte abrasivo, evitando-se qualquer alteração da estrutura interna do material. As dimensões utilizadas nos ensaios de corrosão foram determinadas conforme indicação da norma G109 (ASTM, 2013).

3.1.4.1 Preparação dos corpos de prova de aço

A preparação da superfície do corpo de prova de aço foi realizada conforme a recomendação da norma G 109 (ASTM, 2013), por meio de uma limpeza prévia para a remoção dos óxidos originalmente presentes nas barras resultantes do seu armazenamento. Esse procedimento foi definido pela norma G1-03 (ASTM, 2011) e executado no Laboratório de Materiais de Construção da UDESC, CCT. As barras de aço foram inicialmente imersas em solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/L de hexametilenotetramina por dez minutos (figura 14) e, após esse período, foi realizada a lavagem das barras com água em abundância e limpeza com escova de cerdas de

aço (figura 15a) para remover a totalidade dos produtos de corrosão, em seguida as barras foram imersas em acetona por dois minutos (figura 15b).

Este método, também empregado por outros pesquisadores, como Cabral (2000), foi realizado com a pretensão de padronizar a condição superficial das barras utilizadas nos ensaios. Após a preparação, todas as barras foram pesadas individualmente e devido ao seu tamanho padrão, foi calculado a média entre elas para a posterior análise visual destes corpos de prova de aço.

Figura 14 - Imersão das barras de aço em solução ácida para limpeza



Fonte: A autora

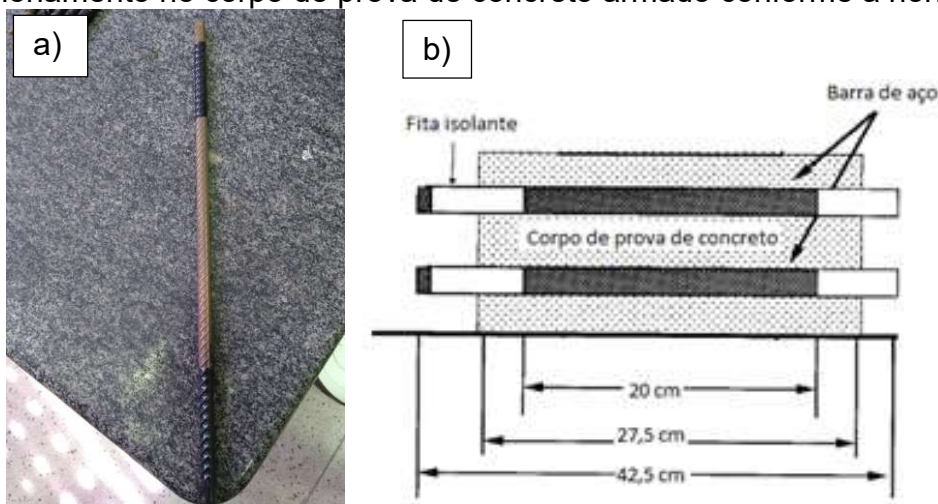
Figura 15 - Lavagem com água e escovação das barras de aço (a) e em seguida, imersão em acetona para secagem rápida (b)



Fonte: A autora

Concluído o procedimento de limpeza e pesagem das barras de aço CA-50, todas foram revestidas com fita isolante galvânica, delimitando a área exposta ao ataque do agente agressivo (figura 16a), posicionando este vão no centro do corpo de prova de concreto conforme ilustrado na figura 16b.

Figura 16 - Corpo de prova de aço com a delimitação de fita isolante (a) e seu posicionamento no corpo de prova de concreto armado conforme a norma (b)



Fonte: (a) A autora; (b) Adaptado da norma G109 (ASTM, 2013);

3.1.5 Fôrmas prismáticas

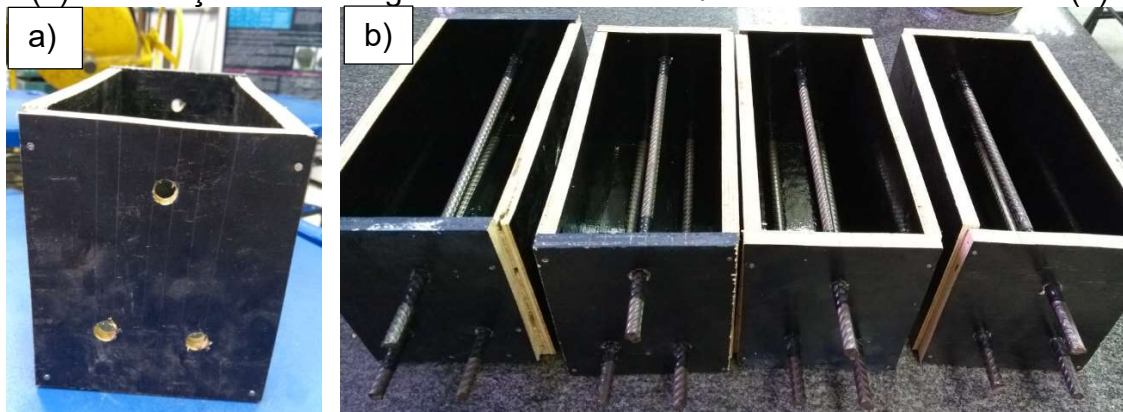
As fôrmas, para moldagem dos corpos de prova de concreto armado, foram produzidas conforme as dimensões e geometria recomendadas pela norma G109 (ASTM, 2013). Foram confeccionados no total, considerando os ensaios realizados nas fases 1 e 2 do estudo, 20 fôrmas, com seção de 11,5 cm de largura por 15 cm de altura e comprimento de 28 cm (figura 17a). Utilizou-se chapas de compensado plastificado 10 mm e pregos para fixação.

Nas posições onde o aço deveria ser colocado, foram feitos furos do mesmo diâmetro das barras, em ambas as superfícies verticais da fôrma, para evitar movimentação da armadura durante a moldagem. Para a barra de aço superior foram propostos dois tipos de espessura de cobrimento de concreto: (1) 2,5cm, indicado pela norma; (2) 4cm, cobrimento considerado adequado para lajes submetidas a classe de agressividade ambiental III.

Antes da concretagem, a fôrma foi preparada, realizando a introdução das barras de aço nos furos a elas destinadas (figura 17b). As barras foram posicionadas,

o mais paralelamente possível, umas em relação às outras. Após a montagem, a fôrma foi untada internamente com uma fina camada de desmoldante.

Figura 17 - Fôrma de madeirite confeccionada para moldagem dos corpos de prova (a) e execução da montagem do sistema fôrma/armadura em laboratório (b)

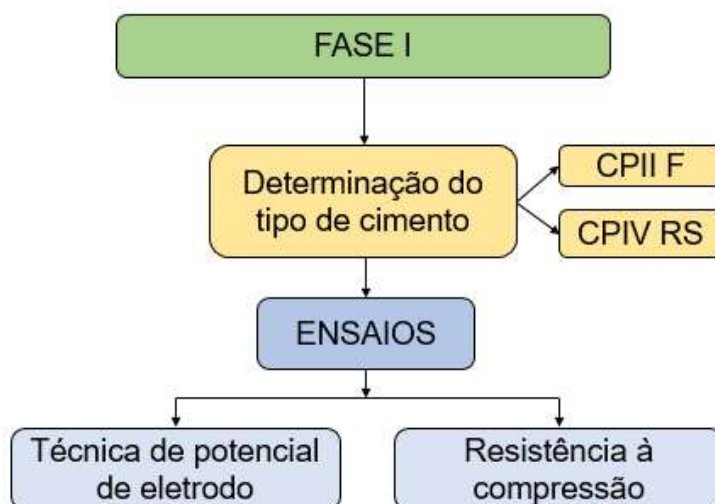


Fonte: A autora

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

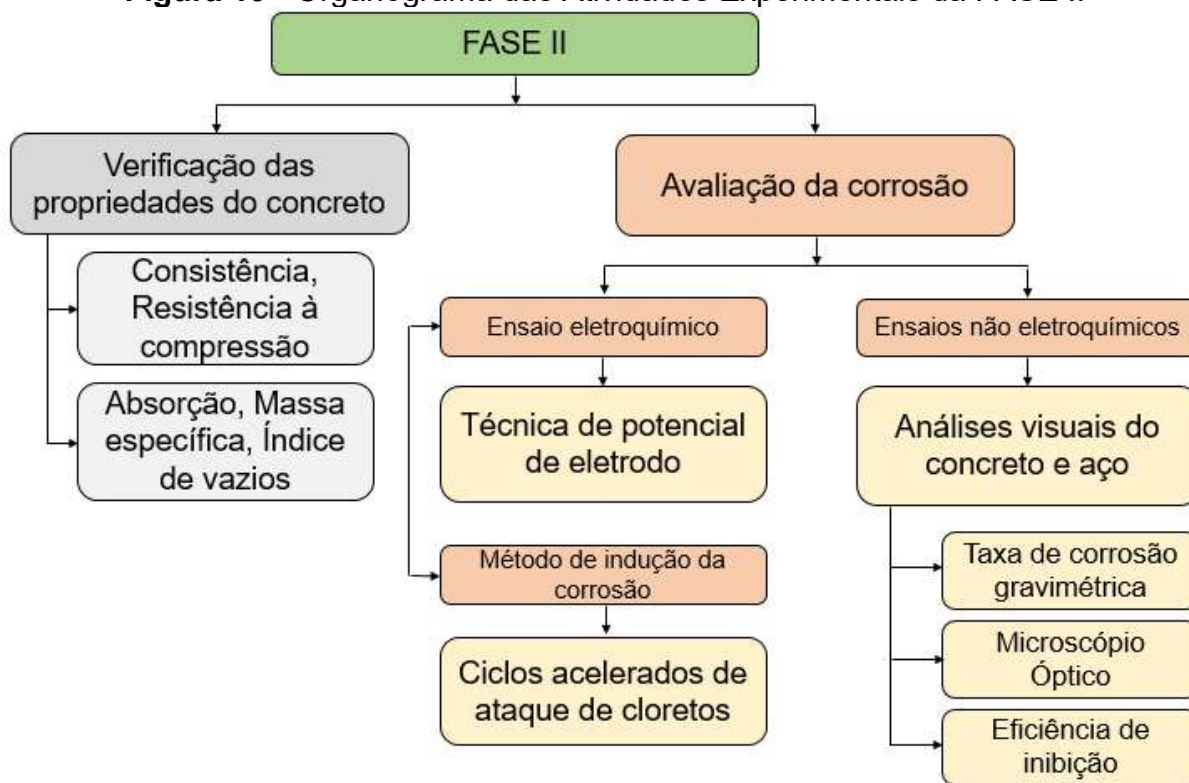
O projeto experimental da pesquisa foi dividido em duas fases: na fase 1, foram realizados ensaios para verificação da influência do cimento na corrosão da armadura e determinação do tipo de cimento adequado para o estudo da corrosão. Na fase 2, além das propriedades do concreto, foi avaliado também a resistência à corrosão do aço em corpos de prova de concreto armado com variados teores de inibidor migratório de corrosão e níveis de cobrimento. Nos organogramas, figuras 18 e 19, foram ilustradas as atividades experimentais realizadas nas fases 1 e 2, respectivamente.

Figura 18 - Organograma das Atividades Experimentais da FASE I



Fonte: A autora

Figura 19 - Organograma das Atividades Experimentais da FASE II



Fonte: A autora

3.3 CONFECÇÃO DO CONCRETO

O concreto, confeccionado neste trabalho, foi realizado conforme a norma NBR 5738 (ABNT, 2015a). Os materiais foram misturados em uma betoneira de 120 litros, com capacidade de mistura de 70 litros (figura 20), no laboratório de Materiais de construção civil da UDESC/CCT. Primeiramente, foram misturados a brita e 80% da água por 2 minutos aproximadamente. Logo após foram adicionados a areia, o cimento e o restante da água com a adição de inibidor equivalente à mistura; e deixou-se misturar até a completa homogeneização (aproximadamente 3 minutos). No final desse processo, realizou-se o ensaio de abatimento de tronco cone para verificar a consistência previamente estabelecida do concreto, e em seguida, a moldagem dos corpos de prova.

Figura 20 - Aspecto visual do concreto elaborado



Autor: A autora

3.3.1 Método de dosagem

O procedimento de dosagem das misturas de concreto, foi realizado de acordo com o método proposto por Campiteli (2004), que consiste em uma adaptação do método preconizado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT, o qual estabelece critérios para o cálculo do traço inicial e para ajuste da dosagem em laboratório.

O procedimento de dosagem do concreto exige a definição de uma série de variáveis. Algumas características desejáveis iniciais foram definidas inicialmente, como: a resistência característica à compressão do concreto (f_{ck}) e a consistência.

A consistência, ou abatimento de tronco cone, foi estabelecida conforme a norma NBR 8953 (ABNT, 2015b) que classifica a consistência do concreto de acordo com sua aplicação. Para esse estudo, foi estabelecida uma consistência de classe S100, para elementos estruturais com lançamento convencional, sendo o abatimento de tronco cone na ordem de 100 mm com uma variação de ± 2 mm.

A resistência característica a compressão (f_{ck}), para efeito de projeto, foi estabelecida conforme a determinação do tipo de ambiente. De acordo com a NBR 6118 (ABNT, 2014), adotou-se uma classe de agressividade ambiental III, considerada forte, em ambiente marinho ou industrial, com um risco grande de deterioração causada pela corrosão. Esta mesma norma, relaciona a classe de agressividade ambiental III a um concreto armado de classe C30. A norma NBR 8953

(ABNT, 2015b) denomina esse concreto de classe C30 ao grupo de resistência I, definindo um f_{ck} de 30 MPa.

A resistência média do concreto à compressão, prevista para a idade de j dias (f_{cj}), utilizando um coeficiente de segurança, foi definida conforme a equação 7:

$$f_{cj} = f_{ck} + 1,65 \times S_d \quad (8)$$

Onde o desvio padrão de dosagem (S_d) foi considerado rigoroso igual a 4 MPa, devido ao experimento ser realizado em laboratório; e o f_{ck} no valor de 30 MPa. O f_{cj} utilizado para o cálculo, então, foi de 36,6 MPa.

As outras informações necessárias para o cálculo da mistura do concreto como a massa específica dos agregados, a dimensão máxima característica do agregado graúdo e o módulo de finura do agregado miúdo, foram obtidas em ensaios no laboratório. Cabe salientar que, não foi incorporado aditivo nem adições minerais na dosagem das misturas, além do MCI, para evitar a introdução de outros materiais que possam gerar interferências indesejadas e incompreendidas nas leituras de potencial de corrosão, foco deste estudo.

3.3.2 Definição das variáveis independentes

As variáveis independentes, analisadas nas duas fases desse estudo, foram: o teor de concentração de inibidor migratório de corrosão e a espessura de cobrimento de concreto, conforme a Tabela 11.

O cobrimento do concreto, foi variado em dois níveis de acordo com as normas utilizadas como base para essa pesquisa. A classe de agressividade ambiental III, adotada neste trabalho, descrita pela norma NBR 6118 (ABNT, 2014), recomenda um cobrimento de concreto da armadura de pelo menos 4 cm. Porém a norma G109 (ASTM, 2013), dos ensaios de corrosão, indica uma espessura de cobrimento inferior (2,5 cm), com o intuito de facilitar a observação da corrosão. Portanto, os experimentos foram realizados nas duas situações verificando o grau de influência dessa variação da espessura de cobrimento no desenvolvimento da corrosão da armadura.

A determinação dos teores de concentração do inibidor foi realizada adotando a concentração recomendada pelo fabricante (0,6% do volume de concreto) como

nível alto de adição de MCI. Para os níveis baixo e médio, foram utilizados valores não muito distantes, a fim de obter maior precisão nos resultados, visando a redução do custo do produto e sua eficiência. Portanto, para nível baixo, foi estabelecido 0,3% e para o nível médio 0,45% de concentração do inibidor ambos também em relação ao volume de concreto.

Tabela 11 – Misturas de concreto elaboradas no estudo

	Cimento	Concentração de inibidor	Cobrimento de concreto
FASE I	CPII F	0%	4 cm
	CPV RS	0%	4 cm
	CPII F	0,6%	2,5 cm
	CPV RS	0,6%	2,5 cm
FASE II	CPII F	0%	2,5 cm
			4 cm
	CPII F	0,30%	2,5 cm
			4 cm
	CPII F	0,45%	2,5 cm
			4 cm
	CPII F	0,6%	2,5 cm
			4 cm

Fonte: A autora

3.3.3 Confeção dos corpos de prova

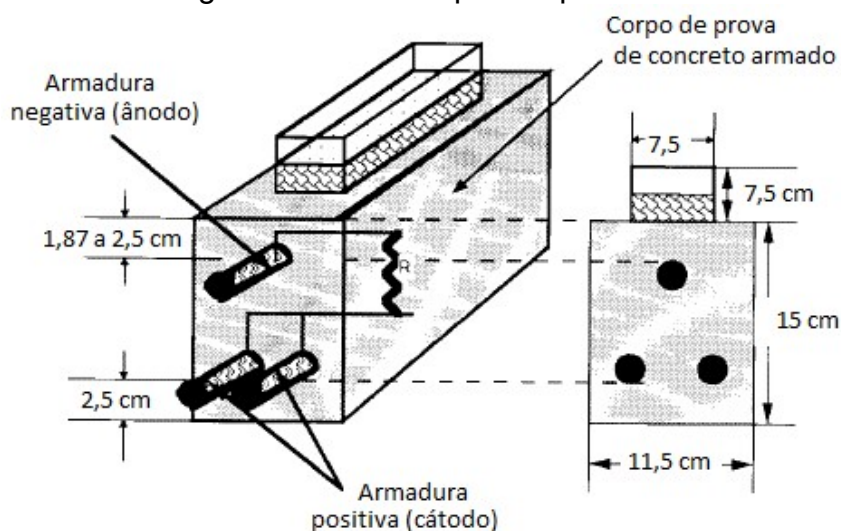
Para esse estudo, foram moldados dois tipos de corpos de prova: corpos de prova cilíndricos de concreto; e corpos de prova prismáticos de concreto armado. O primeiro, foi utilizado para os ensaios de verificação das propriedades físicas e mecânica do concreto; e o segundo, para realização dos testes de corrosão. A moldagem e cura dos corpos de prova, foram realizados com base na norma NBR 5738 (ABNT, 2015a).

Considerando as duas fases desse estudo foram moldados no total 56 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 100 x 200 mm, para diâmetro e altura. Foram utilizados moldes cilíndricos de resina polimérica onde o concreto permaneceu por 24 horas. Após a desmoldagem dos corpos de prova, os mesmos foram submersos em um tanque com água saturada com hidróxido de cálcio, a 23 °C, pelo tempo de 28 dias (tempo de cura). Na sequência foram utilizados para os ensaios de resistência à

compressão axial, absorção de água por imersão e capilaridade, índice de vazios e massa específica.

Para os ensaios voltados à corrosão das armaduras, foram moldados um total de 20 corpos de prova (fases I e II somadas) utilizando os modelos indicados na norma G109 (ASTM, 2013) e ilustrados na figura 21. As fôrmas utilizadas para a moldagem foram descritas no item 3.1.5.

Figura 21 - Dimensões e geometria dos corpos de prova de concreto armado



Fonte: Adaptado da norma G109 (ASTM, 2013)

Após a moldagem, para realizar os ciclos de penetração de cloreto e medições de potencial de corrosão, os corpos de prova de concreto armado foram armazenados em câmara úmida com umidade relativa (UR) de 100% pelo período de 28 dias no Laboratório de Mecânica dos Solos da UDESC/CCT (figura 22). Em seguida, ficaram três semanas, no Laboratório de Materiais de Construção Civil, em temperatura ambiente para a secagem e finalização do processo de cura.

3.4 VERIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO

Para a verificação das propriedades do concreto, no estado fresco e endurecido, foram realizados os ensaios de consistência, resistência à compressão, absorção de água, massa específica e índice de vazios, conforme métodos citados a seguir.

Figura 22 - Armazenamento dos corpos de prova de concreto armado em câmara úmida



Fonte: A autora

3.4.1 Caracterização no estado fresco

Para a caracterização no estado fresco, determinou-se a consistência dos concretos produzidos por meio do ensaio de abatimento do tronco de cone (figura 23), de acordo com a prescrição da NBR NM 67 (ABNT, 1998).

Figura 23 - Ensaio de abatimento de tronco cone



Fonte: A autora

Os equipamentos utilizados para a realização deste ensaio foram:

- a) Molde de aço em forma de tronco de cone, com 300 mm de altura e ambas as bases abertas e paralelas entre si, a inferior com diâmetro igual a 200 mm e a superior com diâmetro igual a 100 mm;
- b) Haste de aço para compactação com 600 mm de comprimento e diâmetro de 16 mm e extremidades arredondadas.
- c) Placa de base para apoio do molde, deve ser metálica, plana, quadrada ou retangular, com lados de dimensão não inferior a 500 mm e espessura igual ou superior a 3 mm.

3.4.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão do concreto foi realizado conforme a norma NBR 5739 (ABNT, 2018). Aos 28 dias de idade, os corpos de prova cilíndricos, segundo dimensões descritas no item 3.3.3, foram retirados do tanque de cura, e deixados por duas horas para secagem até a realização do ensaio. Em seguida, para tornar as faces dos corpos de prova planas e perpendiculares ao seu eixo longitudinal todos foram retificados por meio de retífica. Para determinar a resistência à compressão dos corpos de prova cilíndricos utilizou-se a máquina universal de ensaio de 200 t., EMIC, automatizada com taxa de aplicação da carga de aproximadamente 1 MPa/s, conforme a figura 24.

Figura 24 - Rompimento dos corpos de prova em prensa hidráulica automatizada para ensaio de resistência à compressão



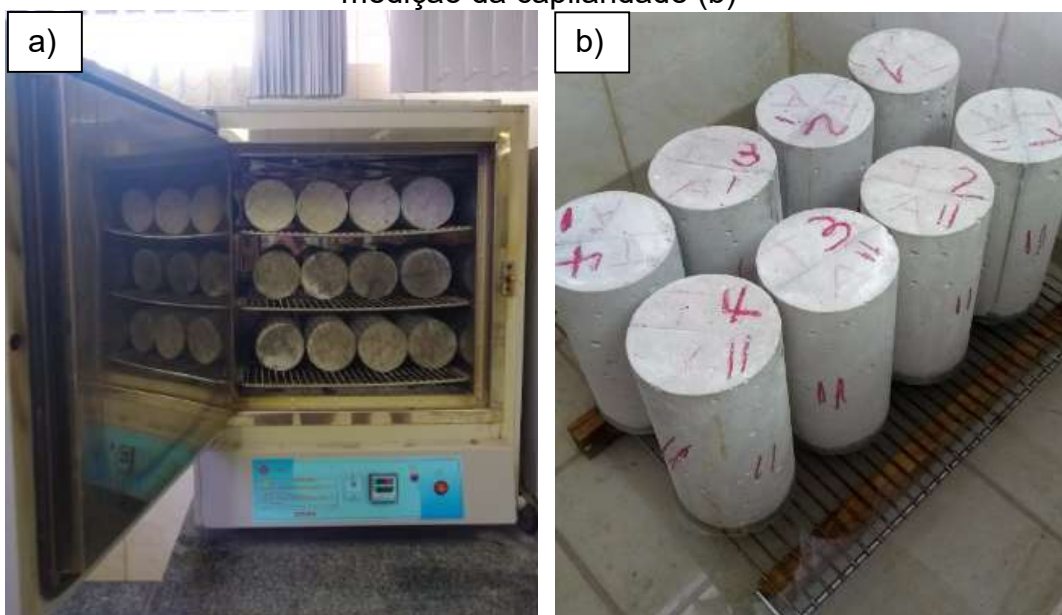
Fonte: A autora

3.4.3 Propriedades físicas do concreto

As propriedades físicas verificadas para o concreto foram: a massa específica, a absorção de água por imersão e o índice de vazios, ambas determinadas de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2005); e a absorção de água por capilaridade pela NBR 9779 (ASTM, 2012). Foram moldados 2 corpos de prova cilíndricos (dimensões descritas no item 3.3.3) de cada mistura. Para a realização dos ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) estufa com controle de temperatura para secagem (figura 25a);
- b) balança eletrônica digital com precisão de 0,001 g;
- c) recipiente para imersão (figura 25b) e fervura das amostras;
- d) suporte base para manter os corpos de prova afastados do fundo do recipiente.

Figura 25 - Armazenagem dos corpos de prova em estufa (a) e imersão parcial para medição da capilaridade (b)



Fonte: A autora

3.5 AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

Nesta pesquisa, os testes de corrosão foram realizados através de métodos eletroquímicos e não eletroquímicos. O primeiro, foi baseado na técnica de medida de potencial de corrosão, simultaneamente a ciclos de aceleração de ataque químico, e o segundo, em análises visuais do concreto e do aço incluindo os cálculos de taxa de corrosão gravimétrica e eficiência de inibição. Para a execução das medições de

potencial, foi necessário confeccionar um eletrodo de referência. Os procedimentos referentes a cada técnica são descritos a seguir.

3.5.1 Ensaio eletroquímico: Técnica de potencial de corrosão

O método de medição do potencial de corrosão, descrito na norma C876 (ASTM, 2015), mede a diferença no potencial (mV) do eletrodo de trabalho, o aço, e um eletrodo de referência, como indicação de atividade de corrosão eletroquímica na amostra. Neste estudo, utilizou-se o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre. O equipamento utilizado para medir ou monitorar esse potencial de corrosão foi um multímetro com alta impedância ($>10\text{M}\Omega$ com escala de 200mV), conforme descrito na norma C876 (ASTM, 2015) e ilustrado na figura 26.

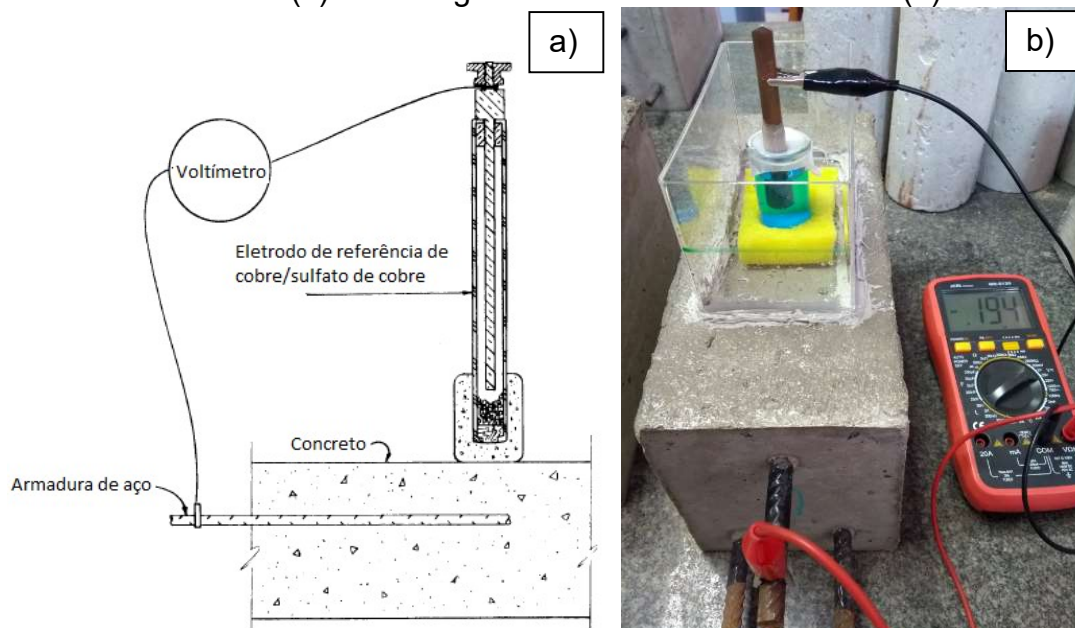
Figura 26 - Multímetro de alta impedância



Fonte: A autora

Para realizar as medidas, primeiramente conectou-se o terminal positivo do voltímetro na armadura exposta na extremidade superior do corpo de prova. Essa barra foi limpa, eliminando a corrosão, evitando problemas de contato elétrico no terminal. Segundo a norma C876 (ASTM, 2015), para formar a pilha elétrica, o terminal negativo do voltímetro foi conectado a um eletrodo de referência (figura 27a). O eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre foi então acoplado ao sistema, na parte superior centralizado no corpo de prova, por meio de uma esponja umedecida com uma solução aquosa de detergente neutro e água, a fim de melhorar as estabilizações dos potenciais medidos (figura 27b).

Figura 27 - Detalhamento do esquema para realização das medidas de potencial de corrosão (a) e montagem do sistema em laboratório (b)



Fonte: (a) Adaptado da norma C876 (ASTM, 2015); (b) A autora

3.5.2 Confeção do Eletrodo de Referência

Para a execução dos ensaios de potencial de corrosão conforme a norma C876 (ASTM, 2015), foi confeccionado um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre no laboratório de química orgânica e inorgânica do departamento de química da UDESC/CCT (figura 28a).

Para isso, os materiais necessários foram:

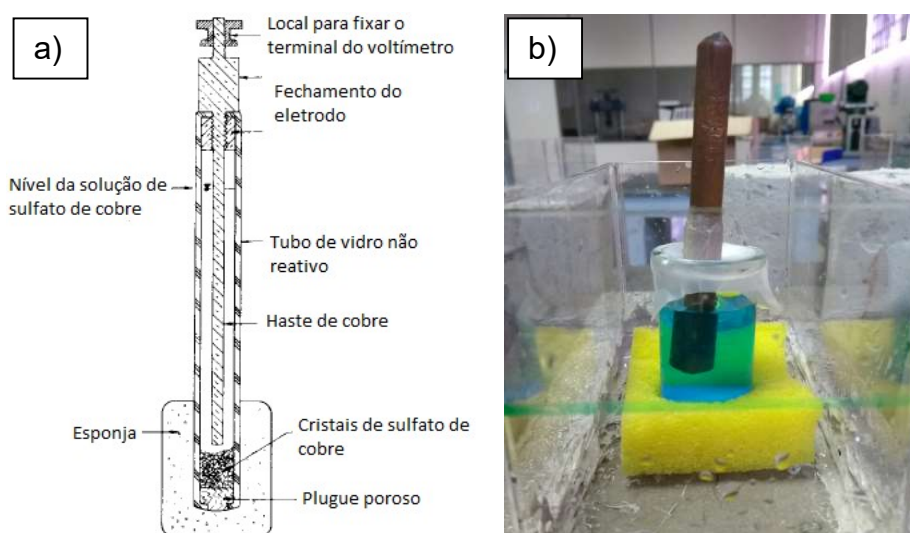
- haste de cobre maciça de diâmetro maior ou igual a 6 mm e comprimento maior ou igual a 50 mm;
- solução saturada de sulfato de cobre;
- tubo de vidro com diâmetro interno maior ou igual a 25 mm com uma placa de vidro, ou plugue poroso fino acoplado a uma das extremidades;
- filme de parafina plástica com papel (parafilme) fazendo o fechamento superior;
- esponja simples, utilizada como dispositivo de junção elétrica, pré-umidecida com solução de baixa resistência elétrica (detergente neutro diluído em água).

A montagem do eletrodo de referência, foi realizada por meio do preenchimento de três quartos (3/4) do tubo de vidro com a solução saturada de sulfato de cobre e colocação da haste de cobre no seu interior, sem que ela encostasse nas laterais ou

no fundo do recipiente. Para a fixação da haste e fechamento do eletrodo, aplicou-se o parafilme na sua parte superior. E na base inferior, foi colocado uma esponja úmida em solução de detergente diluído (figura 28b).

O eletrodo confeccionado foi calibrado com outro eletrodo de controle de referência de hidrogênio por meio da conferência da diferença de potencial entre os dois eletrodos. Essa diferença medida com o multímetro, foi nula indicando a confiabilidade do eletrodo confeccionado.

Figura 28 - Detalhamento teórico do eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre (a) e eletrodo confeccionado em laboratório (b)



Fonte: (a) Adaptado da norma C 876 (ASTM, 2015); (b) A autora

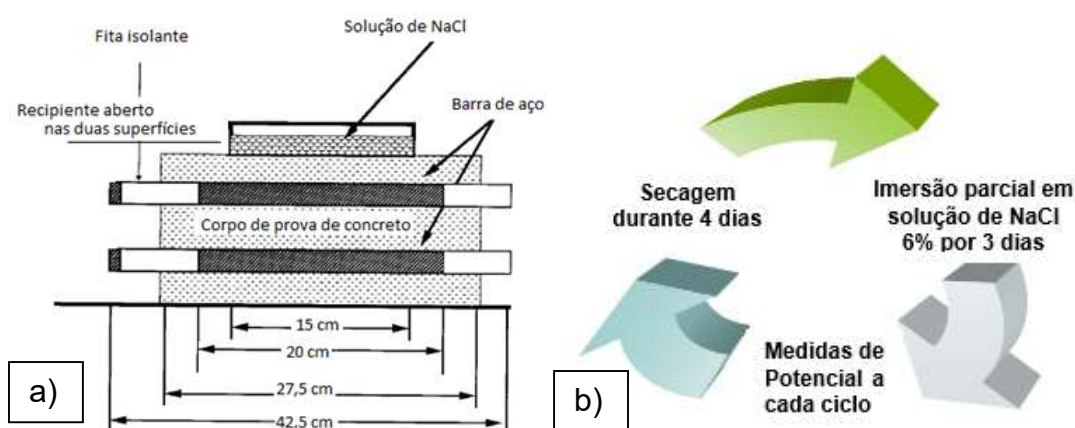
3.5.3 Métodos de indução e aceleração da corrosão

Para acelerar o processo corrosivo, foi adotado um procedimento que consiste em semiciclos de secagem e imersão parcial, em solução aquosa, contendo agentes agressivos segundo a norma G109 (ASTM, 2013). Este método foi selecionado por proporcionar a atuação dos principais mecanismos de transporte de cloretos, absorção capilar e difusão iônica, no concreto (MEDEIROS; HELENE, 2009). Para isso, foi necessário acoplar um recipiente ao topo do corpo de prova prismático, onde foi inserida uma solução contendo agente agressivo, conforme descrito pela norma e ilustrado nas figuras 29a e 30.

O recipiente, foi confeccionado de material resistente, com espessura de ± 1 mm com apenas as paredes laterais (sem fundo ou tampa). Suas dimensões, foram

estabelecidas pela norma: 75 mm x 75 mm x 150 mm (altura x largura x comprimento). O recipiente foi fixado ao concreto, utilizando silicone, e foi centralizado na base superior do corpo de prova. No interior do recipiente, foi adicionado 400 ml da solução de cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 6%, a fim de que o líquido atingisse a marca de 40 mm de profundidade, pelo período de 3 dias, reduzindo o tempo estimado pela norma, que seriam medições mensais (ASTM, 2013). Em seguida o líquido foi retirado, e obtêm-se o início do período de secagem de 4 dias. Esse ciclo semanal é repetido até que os valores citados pela norma C867 (ASTM, 2015) fossem alcançados. A figura 29b mostra o ciclo de corrosão utilizado por Lima, Helene e Lima (2001), adotado como referência para essa pesquisa.

Figura 29 - Sistema de indução de ataque de íons cloreto (a) e ciclos de ensaios acelerados de corrosão (b)



Fonte: (a) Norma G109 (ASTM, 2013); (b) Adaptado de Lima, Helene e Lima (2001)

Figura 30 – Corpos de prova de concreto armado submetidos à ciclos de ataque químico em laboratório



Fonte: A autora

3.5.4 Ensaios não eletroquímicos: Análises visuais do concreto e aço

Após o término dos ciclos de ataque químico e medidas de potencial, os corpos de prova prismáticos foram rompidos com o auxílio da prensa hidráulica e as barras de aço superiores retiradas para a determinação da taxa de corrosão gravimétrica e análise visual por meio de microscópio. As barras foram limpas, conforme descrito anteriormente no item 3.1.4.1.

3.5.4.1 Determinação da taxa de corrosão gravimétrica

Após a limpeza, as barras de aço foram novamente pesadas para observar sua perda de massa no período de realização dos testes de corrosão. Dessa forma, segundo Ribeiro (2010), a taxa de corrosão gravimétrica (TC) pode ser determinada pela equação 8:

$$TC = \frac{K.W}{A.T.D} \quad (9)$$

Sendo:

K = constante (para: TC(mm/ano), K=8,76.10⁴);

W = perda de massa (g);

A = área de exposição (cm²);

T = tempo de exposição (h);

D = densidade (para o aço CA-50, D=7,85 g/cm³).

No presente estudo, a área de exposição foi de 20 cm² e o tempo de exposição foi de 5040 horas (210 dias). Conforme a norma Nace RP 0775 (2005), a taxa de corrosão uniforme pode ser classificada, de acordo com a sua corrosividade, como apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Classificação de corrosividade

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Taxa de corrosão por pite (mm/ano)	Corrosividade
< 0,0025	< 0,13	Baixo
0,0025 a 0,12	0,13 a 0,20	Moderada
0,13 a 0,25	0,21 a 0,38	Alta
> 0,25	> 0,38	Severa

Fonte: Nace (2005)

3.5.4.2 Visualização das barras de aço

O próximo passo, foi visualizar as barras de aço por fotografia e em seguida, analisar seus principais pontos de corrosão no microscópio óptico (figura 31), com aumentos de 6,4 vezes, observando mais detalhadamente os aspectos gerais inerentes aos produtos de corrosão.

Figura 31 - Microscópio óptico utilizado para inspeção dos corpos de prova de aço



Fonte: A autora

3.5.5 Eficiência de inibição

Para estimar a eficiência de inibição da corrosão do aço nas amostras de concreto com variadas concentrações de MCI, utilizou-se um método adaptado por Bolina (2008). A porcentagem de eficiência de cada situação, foi estimada com base nos valores de taxa gravimétrica de corrosão, obtida pela perda de massa das barras de aço, durante o período de testes de corrosão. Para estimativa da eficiência foi utilizada a equação 9:

$$Ef = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (10)$$

Sendo:

Ef = eficiência, em porcentagem;

Ts = taxa de corrosão do sistema sem use de inibidor;

Tc = taxa de corrosão do sistema com uso de inibidor.

3.6 FASE I – SELEÇÃO DO TIPO CIMENTO

A determinação do cimento adequado, para o estudo da corrosão do aço em concreto armado, constituiu a Fase I desta pesquisa. Foram confeccionados concretos utilizando dois tipos de cimento: CP II F 32 e CP IV 32 RS. E para verificar a atuação dos cimentos na corrosão do aço foram realizados ensaios preliminares de medidas de potencial de corrosão, assim como ensaios de resistência à compressão, para a verificação da mistura de concreto elaborada nesse estudo.

Para a confecção dos concretos, foram executadas quatro misturas diferentes, sendo elas:

- a) concreto padrão com CP IV 32 RS (espessura de cobrimento de concreto da armadura de 4cm);
- b) concreto com CP IV 32 RS e adição de 0,6% de MCI tipo X, concentração indicada pelo fabricante (espessura de cobrimento de concreto da armadura de 2,5cm);
- c) concreto padrão com CP II F 32 (espessura de cobrimento de concreto da armadura de 4cm);
- d) concreto com CP II F 32 e adição de 0,6% de MCI tipo X (espessura de cobrimento de concreto da armadura de 2,5 cm).

A dosagem do concreto foi realizada conforme já mencionado, utilizando dois tipos de cimento: CPII F 32 e CPIV 32 RS. Estes cimentos foram escolhidos conforme a presença de adições minerais pozolânicas (CPIV RS) e não pozolânicas (CPII F).

A mistura dos concretos, com esses dois tipos de cimentos, foi elaborada na proporção (em massa) de 1:1,124:1,852:0,404 (cimento: areia: brita: a/c). Em função disso, a quantidade final dos materiais, calculada para a produção de 15 litros em volume de concreto, segue demonstrada na tabela 13. Os traços tiveram pequena variação em função das diferentes massas específicas dos cimentos CP IV 32 RS (2,82 Kg/L) e CP II F 32 (3,08 Kg/L) e foram calculados para a produção de 15 litros de concreto. A relação água/cimento (a/c) foi determinada em função da classe do cimento (CAMPITELI, 2004), neste caso, para os dois tipos de cimento é a mesma

(C32), sendo a/c no valor de 0,404. A adição do teor de concentração de inibidor migratório de corrosão (MCI), nos concretos com CP IV e CP II, foi realizado conforme indicação do fabricante, sendo de 0,6% do volume total de concreto, resultando em 9 ml de MCI.

Tabela 13 - Proporção dos materiais utilizados na produção dos concretos - FASE I

Mistura	Cimento (Kg)	Areia (Kg)	Brita (Kg)	Água (Kg)	MCI (ml)
Concreto Controle com CPIV 32 RS	8,16	9,18	15,11	3,30	-
Concreto Controle com CPII F 32	8,30	9,33	15,40	3,35	-
Concreto com CPIV 32 RS e MCI	8,16	9,18	15,11	3,30	9,00
Concreto com CPII F 32 e MCI	8,30	9,33	15,40	3,35	9,00

Fonte: A autora

Nesta primeira fase da pesquisa foram moldados cinco corpos de prova para cada mistura no total, de acordo com a norma NBR 5738 (ABNT, 2015a): 4 corpos de prova de concreto cilíndricos (conforme descrito no item 3.3.3) para realizar os testes de resistência à compressão (conforme descrito no item 3.4.2) ilustrados na figura 32a; e 1 corpo de prova de concreto armado prismático cilíndrico (conforme descrito no item 3.3.3) de cada mistura (figura 32b) para realizar os ciclos de penetração de cloreto (item 3.5.3) e medições de potencial de corrosão (item 3.5.1).

Figura 32 - Moldagem dos corpos de prova cilíndricos (a) e prismáticos (b) das misturas de concreto



Fonte: A autora

3.7 FASE II – ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO

Com o cimento selecionado na Fase I, CP II F 32 realizou-se o estudo da corrosão da armadura e eficiência do inibidor de corrosão utilizado (FASE II). Fez-se uma pequena alteração na classe do cimento para CP II F 40 devido a falta do outro no mercado. Assim, foram executadas quatro misturas de concreto, variando-se o teor de concentração de MCI (0%, 0,3%, 0,45% e 0,6%).

Nesta fase, foram realizados os seguintes ensaios:

- 1) Verificação das propriedades do concreto: resistência à compressão axial, absorção de água, índice de vazios e massa específica;
- 2) Testes de corrosão: medidas de potencial de corrosão, taxa de corrosão gravimétrica do aço, visualização do aço em microscópio ótico e eficiência de inibição do MCI.

Para isso, foram confeccionados 64 corpos de prova, conforme detalhado na Tabela 14.

A dosagem do concreto para o cimento CP II F 40, foi realizada conforme o mesmo método utilizado anteriormente, porém com alteração na relação água/cimento em função da mudança de classe do cimento utilizado (neste caso, C40), aumentando o valor para 0,484. A proporção da mistura de concreto unitária (em massa) para as misturas de concretos de controle (sem adição de inibidor de corrosão), M1, e com baixa concentração de MCI (M2) foi de: 1: 1,701: 2,355: 0,484 (cimento: areia: brita: a/c). Já, as misturas de concreto, com média e alta concentração

de inibidor (M3 e M4, respectivamente), tiveram uma pequena variação em relação ao M1 e M2, em função da correção da consistência da mistura de concreto que sofre influência da umidade da areia medida (ensaio Chapman)–no dia da concretagem. Sendo assim, a proporção da mistura unitária (em massa), foi de 1: 1,494: 2,17: 0,484. As quantidades finais dos materiais, para a produção de 35 litros de concreto para cada mistura, estão demonstradas na tabela 15.

Tabela 14 - Detalhamento dos corpos de prova para os ensaios realizados - FASE II

ENSAIO	Cobrimento (cm)	Quantidade (por mistura)	Quantidade Total
Medida de potencial de corrosão Análise visual do aço	2,5	2	16
	4	2	
Resistência à compressão	-	6	32
Absorção Massa específica Índice de vazios Capilaridade	-	2	16

Fonte: A autora

Tabela 15 - Proporção dos materiais utilizados na produção dos concretos - FASE II

	Mistura	Cimento (Kg)	Areia (Kg)	Brita (Kg)	Água (Kg)	MCI (ml)
M1	Concreto Controle com CII F 40	15,33	26,09	36,11	7,42	-
M2	Concreto com CII F 40 e 0,3% de MCI	15,33	26,09	36,11	7,42	10,50
M3	Concreto com CII F 40 e 0,45% de MCI	16,36	24,44	35,57	7,92	15,75
M4	Concreto com CII F 40 e 0,6% de MCI	16,36	24,44	35,57	7,92	21,00

Fonte: A autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados verificados nos procedimentos experimentais realizados em laboratório.

4.1 FASE I: SELEÇÃO DO TIPO CIMENTO

Nesta etapa do estudo verificou-se da influência de dois tipos de cimento, CP II F 32 e CP IV 32 RS, na corrosão do aço. O cimento com menor interferência nesse processo eletroquímico foi considerado apropriado para a utilização no estudo da corrosão (FASE II). Foram realizados ensaios de resistência à compressão para a validade das misturas de concretos e a técnica de potencial de corrosão foi utilizada para a verificação da influência dos cimentos na probabilidade de corrosão do aço.

4.1.1 Resistência à compressão dos concretos com diferentes cimentos

A resistência à compressão característica de projeto aos 28 dias (f_{c28}) adotada para esse estudo foi de 30 MPa. Na tabela 16 e na figura 33, foram ilustrados os resultados obtidos para resistência à compressão média dos concretos padrões (sem adição de MCI) e com adição de MCI para os diferentes tipos de cimento: CP IV 32 RS e CP II F 32. Na tabela 16, foram apresentados também os desvios padrões desses resultados e a caracterização das misturas de concreto no estado fresco (ensaio de abatimento de tronco cone).

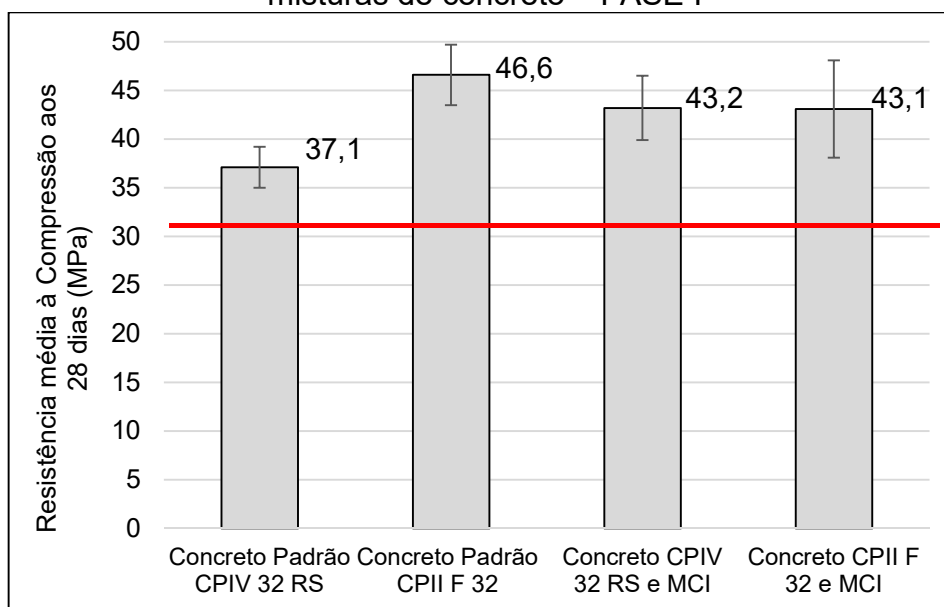
Os resultados de resistência à compressão alcançaram a resistência esperada de 30 MPa. É possível observar que os tipos de cimentos têm influência na resistência do concreto. As amostras compostas pelo cimento com maior quantidade de adições minerais, isto é, o CP IV, apresentaram menores valores de resistência à compressão aos 28 dias quando comparado aos resultados obtidos pelos concretos com cimento CP II. Esses resultados estão de acordo com outros estudos, como o de Medeiros Junior *et al.* (2014), o qual justifica a resistência à compressão inferior do CP IV em função das reações de hidratação das adições serem mais lentas do que as reações dos compostos do *clínquer* de cimentos mais puros como o CP II. Porém, os autores também afirmam que, o aumento da resistência à compressão do concreto com esse tipo de cimento é progressivo, alcançando valores superiores em idades avançadas.

Tabela 16 - Valores de resistência à compressão (MPa) aos 28 dias dos corpos de prova de concreto e consistência – FASE I

Mistura	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)				Abatimento de tronco cone (mm)	Resistência Média (MPa)
	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4		
Concreto Padrão CIPV 32 RS	34,8	35,5	38,1	40,1	90	37,1 ± 2,1
Concreto Padrão CPII F 32	42,7	50,3	44,7	48,8	95	46,6 ± 3,1
Concreto CIPV 32 RS e MCI	37,5	45,3	45,8	44,1	90	43,2 ± 3,3
Concreto CPII F 32 e MCI	40,8	37,1	50,8	43,6	85	43,1 ± 5,0

Autor: A autora

Figura 33 - Gráfico da resistência média à compressão (MPa) aos 28 dias das misturas de concreto – FASE I



Fonte: A autora

A resistência média à compressão dos concretos com adição de inibidor migratório de corrosão, também corresponderam ao valor solicitado. Foi possível observar, valores aproximados de resistência média para os concretos com e sem inibidor no caso do cimento CP II F 32. Para o cimento com maior quantidade de adições minerais, o CP IV 32 RS, obteve-se um aumento significativo da resistência para o concreto com adição de inibidor em relação ao concreto sem adição. Segundo Vieira *et al.* (2010), neste caso pode ter ocorrido uma interação entre o inibidor de corrosão e a pasta de cimento. Os aditivos químicos alteram a cinética de hidratação do cimento, formando compostos na zona de transição que são os responsáveis pela

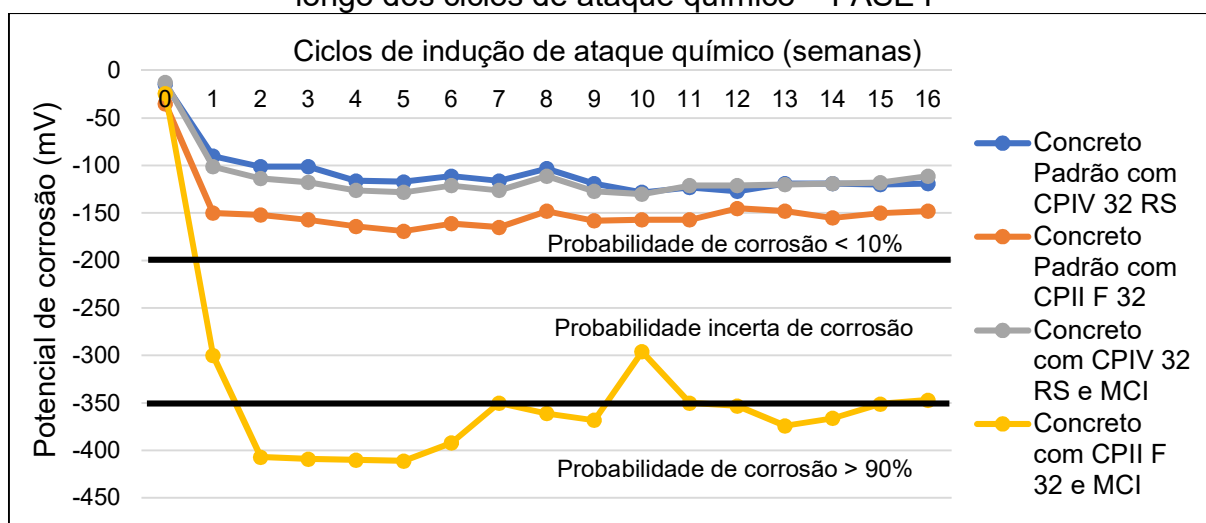
aceleração do processo de endurecimento, aumentando assim, a resistência do concreto. Segundo Silva (2006), os inibidores de corrosão a base de amina reagem quimicamente com os silicatos formando complexos intermediários com a mesma resistência que a etringita. Os inibidores podem também cristalizar nos espaços vazios da zona de transição, mantendo-a com a mesma espessura e mesma porosidade, proporcionando uma resistência à compressão praticamente constante de todo concreto aditivado.

4.1.2 Medições de potencial de corrosão com diferentes cimentos

O potencial de corrosão foi analisado conforme os diferentes tipos de cimento (CP IV 32 RS e CP II F 32), a presença de adição de inibidor migratório de corrosão (MCI) e a espessura do cobrimento de concreto da armadura (2,5 e 4 cm) dos corpos de prova. O gráfico, da figura 34, ilustra as leituras de potencial de corrosão (mV) em função dos ciclos semanais de indução de íons cloreto para as misturas de concreto que estão detalhadas no Apêndice A.

Os corpos de prova de CP IV 32 RS e CP II F 32 (ambos sem MCI) foram ensaiados com o cobrimento de 4 cm, já os corpos de prova CP IV 32 RS e CP II F 32 (ambos com MCI) foram ensaiados com o cobrimento de 2,5 cm.

Figura 34 - Gráfico de medidas de potencial de corrosão (mV) dos concretos ao longo dos ciclos de ataque químico – FASE I



Fonte: A autora

Nas primeiras leituras realizadas, antes de submeter os corpos de prova aos ciclos de molhagem e secagem em solução de NaCl (ciclo 0), foi possível verificar a

formação da película passivadora, também conhecida como filme de óxidos. Isto ocorre devido aos valores de potenciais obtidos serem superiores a -200 mV, comprovando que as armaduras se encontravam protegidas pelo meio alcalino presente no concreto.

Em relação a influência do tipo de cimento, na análise do gráfico da figura 34, foi possível verificar que, o concreto com cimento CP II F 32 apresentou medidas de potencial de corrosão mais negativos nos dois níveis de cobrimento de concreto, isso indica uma maior suscetibilidade para ocorrência da corrosão. Segundo Rizzon e Andrade (2007), a presença de fíler em substituição ao clínquer no CP II, pode ser responsável por um maior teor de íons cloreto no concreto. Em seu estudo, os autores verificaram a penetração de íons cloreto em concretos com cimento contendo fíler e outros com adições minerais, no primeiro encontraram maior coeficiente de difusão desses íons.

Da mesma forma, pode-se observar uma possível influência positiva do cimento CP IV 32 RS na proteção do aço contra a corrosão, em função das suas leituras menos negativas, mantendo-se na faixa de probabilidade $<10\%$ de corrosão. Esse fato, pode estar relacionado à adição de pozolana ou minerais no cimento CP IV, aumentando sua resistência à ambientes agressivos, conforme Battagin (2011) e Neville (2016).

O gráfico (figura 34) permite também verificar a influência da espessura do cobrimento de concreto da armadura nas medidas de potencial de corrosão. Segundo Neville (2016), quanto maior a espessura de cobrimento, maior o intervalo de tempo até que a concentração de cloretos junto ao aço atinja o valor limite para o desenvolvimento da corrosão.

Nesta pesquisa, os corpos de prova foram submetidos à exposição do mesmo teor de agente agressivo e durante o mesmo período de tempo, os resultados obtidos para os concretos com cimento CP II F 32, apresentaram valores extremos nos dois níveis de cobrimento. Mesmo com a adição de MCI, nos corpos de prova com o menor cobrimento, tem-se um acréscimo no grau de corrosão apresentado. Rocha *et al.* (2014) realizaram uma pesquisa e também verificaram essa melhora nas leituras de potencial com o aumento da espessura de cobrimento em concretos contendo cloreto, encontrando uma redução no grau de corrosão.

Nos concretos com cimento CP II F 32 e menor espessura de cobrimento, pode-se observar então, a despassivação da armadura e início do processo corrosivo pois as leituras de potencial ficaram entre -296 mV e -407 mV. Conforme Vaghetti (2005),

essa transição nas medidas de potencial, indicam que a armadura passa de um estado passivo para um ativo de corrosão.

A atuação do inibidor migratório de corrosão foi outro fator considerado na interpretação desses resultados. Os corpos de prova contendo cimento CP II F 32 com MCI obtiveram medidas de potencial inferiores a -350 mV na maioria dos ciclos (figura 35), o que segundo a norma C876 (ASTM, 2015), é considerado probabilidade alta (maior que 90%) para o desenvolvimento da corrosão. Porém, nos últimos ciclos, foi possível perceber uma tendência de aumento desses valores, mudando para a faixa de incerteza da probabilidade de corrosão. Para verificar a atuação efetiva do MCI nessa situação, seria necessário prolongar os ensaios ao longo do tempo, e desta forma, possivelmente o aumento desses valores seriam verificados.

Os concretos de cimento CP IV 32 RS, com e sem adição de MCI, apresentaram uma linearidade nos resultados obtidos nos dois casos, apesar de espessuras de cobrimento diferentes, ambos se mantiveram na faixa de baixa probabilidade de corrosão. Esse fato, pode ser atribuído às propriedades conferidas pelo tipo de cimento especial utilizado ou até uma possível atuação do inibidor.

Os mesmos ensaios, foram realizados por Bavarian e Reiner (2006) e Bavarian *et al.* (2018). De acordo com esses autores, o MCI atua no aço através de uma ligação coordenada entre o nitrogênio da amina e o metal, sendo adsorvido ao aço. Essa adsorção de cátions aumenta o potencial de ionização de metais e retarda o processo de corrosão. A atuação positiva do inibidor migratório de corrosão na proteção do aço, foi também verificada em outros estudos (VEDALAKSHMI, RAJAGOPALAND; PALANISWAMY, 2009; GARTNER; KOSEC; LEGAT, 2016; CAI *et al.*, 2015) em que concretos com adição de MCI, na presença de íons cloreto, apresentaram atraso na iniciação do processo de corrosão, quando comparados aos concretos sem inibidor.

Nesta primeira fase do estudo, verificou-se que, o cimento CP IV pode influenciar nas medidas de potencial de corrosão de forma a propiciar uma proteção ao aço contra a penetração de agentes agressivos. Dessa forma, optou-se pela utilização do cimento CP II, sem adição de pozolana, com o intuito de observar apenas a atuação do inibidor migratório na proteção da armadura contra a corrosão.

4.2 FASE II: ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO

Na segunda etapa da pesquisa, realizou-se o estudo da corrosão do aço em concretos com cimento CP II F 40, verificando a influência da adição de diversos teores de inibidor migratório de corrosão (MCI) e da espessura de cobrimento da armadura no desenvolvimento da corrosão da armadura.

4.2.1 Verificação das propriedades do concreto

A caracterização do concreto no estado fresco, foi realizada por meio do ensaio de abatimento de tronco cone e teve uma pequena variação para as 4 misturas realizadas e suas repetições, correspondendo ao intervalo de 100 mm +/- 20 mm de altura estabelecido inicialmente.

O concreto endurecido foi caracterizado conforme a propriedade mecânica de resistência à compressão e propriedades físicas como: índice de vazios, massa específica e absorção de água (por imersão e capilaridade).

4.2.1.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão característica de projeto aos 28 dias (f_{c28}) adotada nas FASES I e II, foi a mesma: 30MPa. Na tabela 17, encontram-se os valores de resistência à compressão obtidos para cada corpo de prova assim como sua média, desvio padrão e tensão máxima. E na figura 35, tem-se a demonstração gráfica dos valores médios obtidos para cada mistura.

Através da análise da tabela 17 e do gráfico (figura 35), é possível perceber, o decréscimo do valor da resistência média à compressão quando comparados aos concretos confeccionados na FASE I (Tabela 16), isso pode estar relacionado ao aumento da relação água/cimento estabelecida, em função da classe diferente do cimento, que antes era 32 e agora 40. Portanto, com o aumento da água na composição das misturas, ocorreu uma diminuição dos valores de resistência à compressão do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014, MEDEIROS *et al.*, 2014).

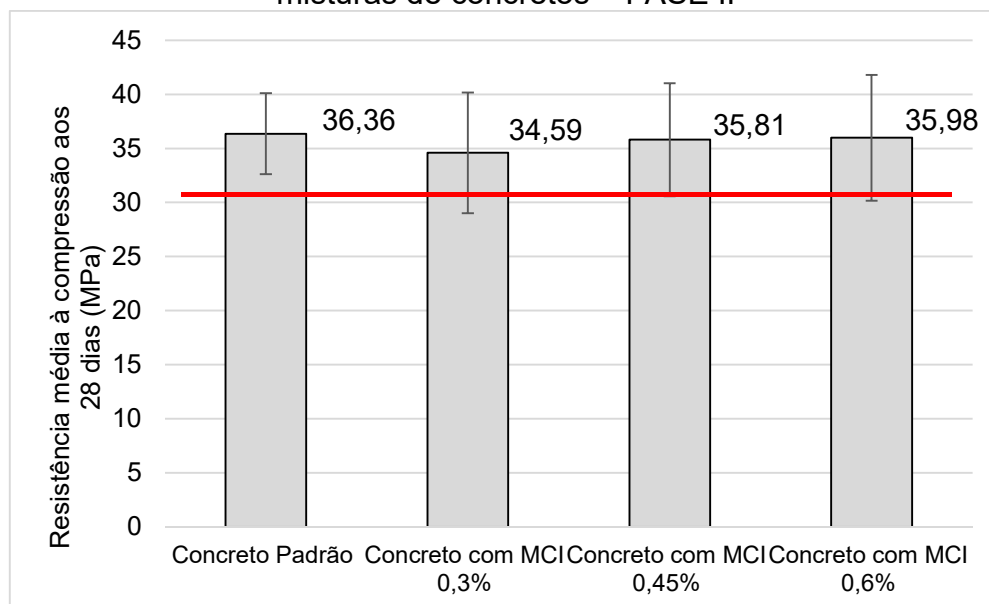
No gráfico (figura 35), pode-se observar que, as misturas com diferentes teores de inibidor apresentam valores médios de resistência à compressão muito próximos quando comparados ao concreto de referência (padrão).

Tabela 17 - Valores de resistência à compressão e tensão máxima (MPa) aos 28 dias dos corpos de prova de concreto – FASE II

	Mistura	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)						Tensão máxima (MPa)	Resistência média (MPa) ± desvio padrão
		Réplica I				Réplica II			
		CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	CP 6		
M1	Concreto Padrão	36,81	38,69	38,6	36,13	34,38	33,56	38,69	36,36 ± 3,74
M2	Concreto com MCI 0,3%	36,78	35,22	33,07	38,15	33,03	31,28	38,15	34,59 ± 5,59
M3	Concreto com MCI 0,45%	32,08	39,05	35,15	36,57	37,72	34,3	39,05	35,81 ± 5,23
M4	Concreto com MCI 0.6%	33,38	35,64	34,57	37,95	40,28	34,08	40,28	35,98 ± 5,81

Fonte: A autora

Figura 35 - Gráfico da resistência média à compressão (MPa) aos 28 dias das misturas de concretos – FASE II



Fonte: A autora

4.2.1.2 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os resultados obtidos para as propriedades físicas do concreto: absorção de água por imersão, índice de vazios e as massas específicas, estão apresentados na tabela 18. Os coeficientes de absorção de água por capilaridade seguem na tabela 19.

Analisando os resultados obtidos para as misturas, verificam-se pequenas variações, de 5,551 a 6,560% (em massa) de absorção de água por imersão (tabela

18). Segundo Neville (2016), a absorção não pode ser usada como uma medida da qualidade do concreto, mas a maioria dos bons concretos apresentam absorção bem abaixo de 10%, em massa.

Observa-se também, uma correlação entre a absorção e o índice de vazios obtidos para as misturas, pois quanto maior a absorção de água por imersão do concreto, maior o seu índice de vazios, e pior a qualidade do concreto. Segundo Neville e Brooks (2010), o concreto possui uma constituição porosa e não é capaz de preencher sozinho a totalidade dos vazios do agregado da pasta de cimento. Com isso, a interconexão entre os vazios (ou poros) no concreto torna-o permeável à água, favorecendo o transporte de agentes agressivos no seu interior. Dessa forma, segundo os autores, um percentual alto de absorção e índice de vazios, pode resultar na diminuição da durabilidade das peças de concreto e queda dos valores de resistência.

Tabela 18 - Valores médios de absorção de água por imersão (%), índices de vazios (%) e massas específicas (g/cm³) das misturas de concretos

	Mistura	Absorção por imersão (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica real (g/cm³)	Massa específica saturada (g/cm³)	Massa específica seca (g/cm³)
M1	Concreto padrão	6,059	13,692	2,618	2,397	2,260
M2	Concreto com MCI 0,3%	6,560	14,609	2,608	2,373	2,227
M3	Concreto com MCI 0,45%	6,167	13,836	2,604	2,382	2,244
M4	Concreto com MCI 0,6%	5,551	12,594	2,600	2,398	2,272

Fonte: A autora

Comparando-se os resultados obtidos para cada tipo de mistura, é possível destacar o concreto com adição de 0,6% de inibidor migratório de corrosão, por apresentar os melhores valores médios de absorção (5,551%) e índice de vazios (12,594%). O inibidor, pode ter exercido certa influência nesse caso, sendo que nessa mistura foi utilizado o teor de concentração indicado pelo fabricante. Segundo Silva (2006), o inibidor de corrosão pode absorver parte da água de amassamento, ou reagir de algum modo com os silicatos presentes na pasta de cimento, reduzindo a absorção e o índice de vazios.

As propriedades físicas dos outros concretos com MCI, em concentrações inferiores, apresentaram resultados piores que o concreto padrão. O concreto com 0,3% de MCI obteve os maiores valores de absorção e índice de vazios, 6,560% e 14,609%, respectivamente, e o menor valor de resistência à compressão média de $34,59 \pm 5,59$ MPa. Portanto, verifica-se a necessidade da dosagem correta do inibidor para manter ou até melhorar as propriedades físicas do concreto.

As massas específicas, apresentaram variações muito pequenas com as adições de diversas concentrações de inibidores. Porém, pode-se afirmar no geral, que a adição de 0,6% de MCI proporcionou um maior adensamento ao concreto em função de maior massa específica seca ($2,272 \text{ g/cm}^3$) e menor massa específica real ($2,600 \text{ g/cm}^3$).

Tabela 19 - Valores médios de absorção de água por capilaridade (g/cm^2) das misturas de concreto ao longo do tempo

	Corpo de prova	Absorção de água por capilaridade (g/cm^2)				
		Tempo (horas)				
		3 h	6 h	24 h	48 h	72 h
M1	Concreto Padrão	0,461	0,588	1,052	1,263	1,398
M2	Concreto com MCI 0,3%	0,484	0,629	1,126	1,364	1,520
M3	Concreto com MCI 0,45%	0,450	0,597	1,053	1,282	1,423
M4	Concreto com MCI 0,6%	0,438	0,569	1,022	1,252	1,389

Fonte: A autora

Conforme a tabela 19, a absorção capilar média foi menor, durante todo o tempo de ensaio, para o concreto com adição de 0,6% de MCI. Segundo Helene (1993), isso ocorre quando os capilares do concreto têm menores diâmetros, e são menos intercomunicáveis. Esse resultado, é confirmado também, através do menor índice de vazios médio obtido para essa mistura. As maiores capilaridades obtidas foram para o concreto com 0,3% de MCI.

4.2.2 Avaliação da corrosão do aço

A avaliação da corrosão do aço na FASE II, foi realizada através da análise dos resultados obtidos para as 4 misturas nos ensaios de: potencial de corrosão, taxa de corrosão gravimétrica e análises visuais dos aspectos das barras de aço.

4.2.2.1 Medidas de potencial de corrosão

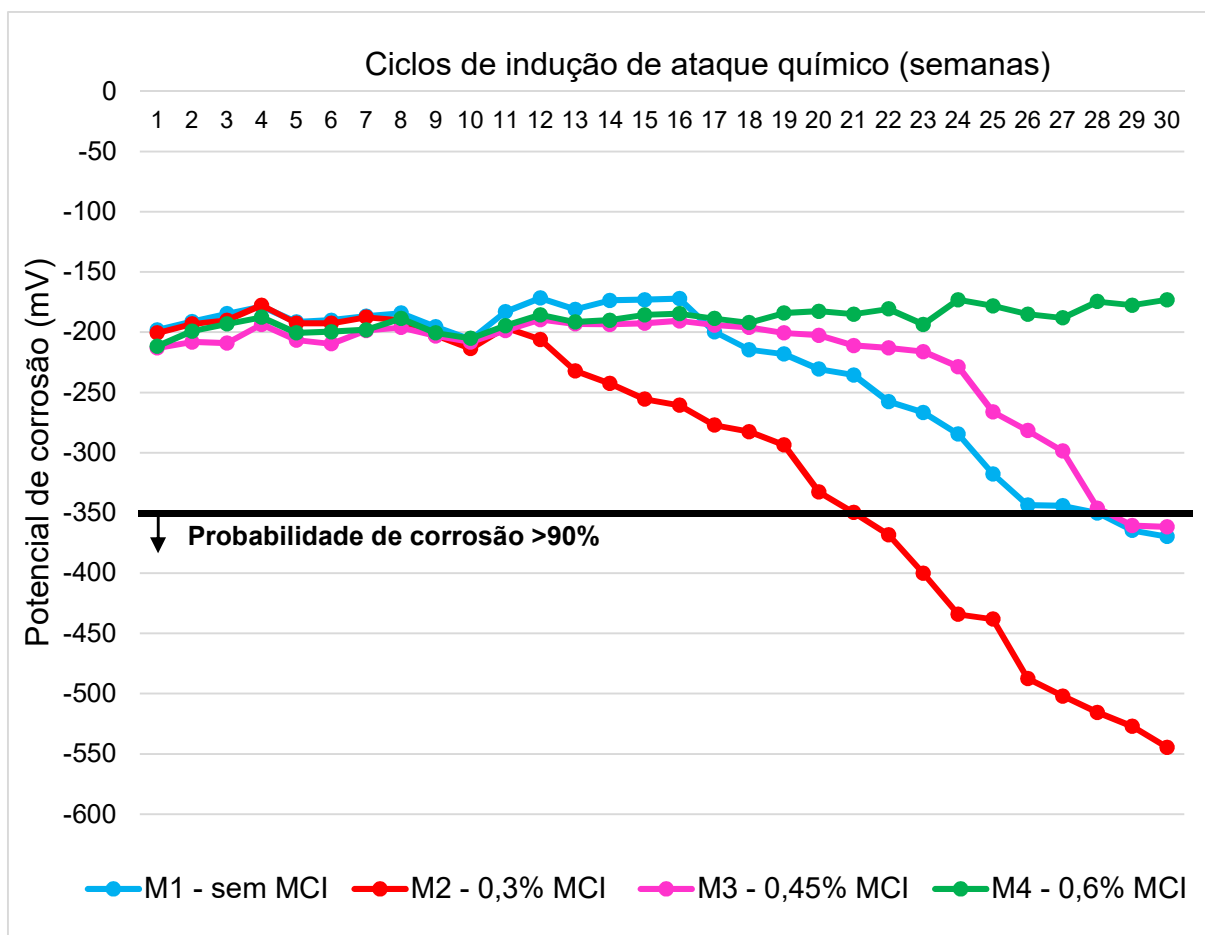
Os resultados das medidas de potencial de corrosão, para os corpos de prova ensaiados (Apêndice B), foram esboçados em gráficos do tipo potencial de corrosão (mV) *versus* ciclos de indução de ataque químico (semanas) para as misturas com os vários teores de inibidor de corrosão e espessuras de cobrimento de concreto da armadura. Logo, os resultados obtidos são apresentados nas figuras 36 e 37, a seguir.

No primeiro gráfico (figura 36), estão apresentados os valores médios de potencial de corrosão de todas as misturas (M1, M2, M3, M4) com 2,5 cm de cobrimento de concreto.

Com base nesse gráfico (figura 36), foi possível verificar que às leituras de potencial dos corpos de prova M1, M2 e M3, alcançaram valores mais negativos que -350 mV, conforme o andamento dos ciclos. De acordo com a C876 (ASTM, 2015), isso indica uma probabilidade maior que 90% de ocorrência da corrosão, ou seja, nessas misturas ocorreu a despassivação da armadura e o início da corrosão. A mistura M4 com 0,6% de adição de MCI, concentração indicada pelo fabricante, não apresenta indícios de corrosão, suas medidas de potencial foram superiores a -200 mV, mantendo-se na faixa de probabilidade < 10% de corrosão durante todo o período de ensaio.

Analisando o caso das 3 misturas que desenvolveram a corrosão, pode-se observar que a mistura M2, foi a primeira a apresentar a despassivação da armadura e início do processo corrosivo, na 21^a semana de ciclo. Dessa forma, verifica-se uma ineficiência de inibição do teor de concentração de 0,3% de MCI adicionado ao concreto com espessura de cobrimento da armadura de 2,5 cm. As misturas M1 e M3, desceram ao patamar de probabilidade de corrosão > 90% um pouco mais tarde, na 28^a semana de ciclo, indicando uma capacidade maior de preservação dos potenciais, porém não efetivas.

Figura 36 – Gráfico de leituras médias de potencial de corrosão (mV) das quatro misturas de concreto com 2,5 cm de cobrimento da armadura



Fonte: A autora

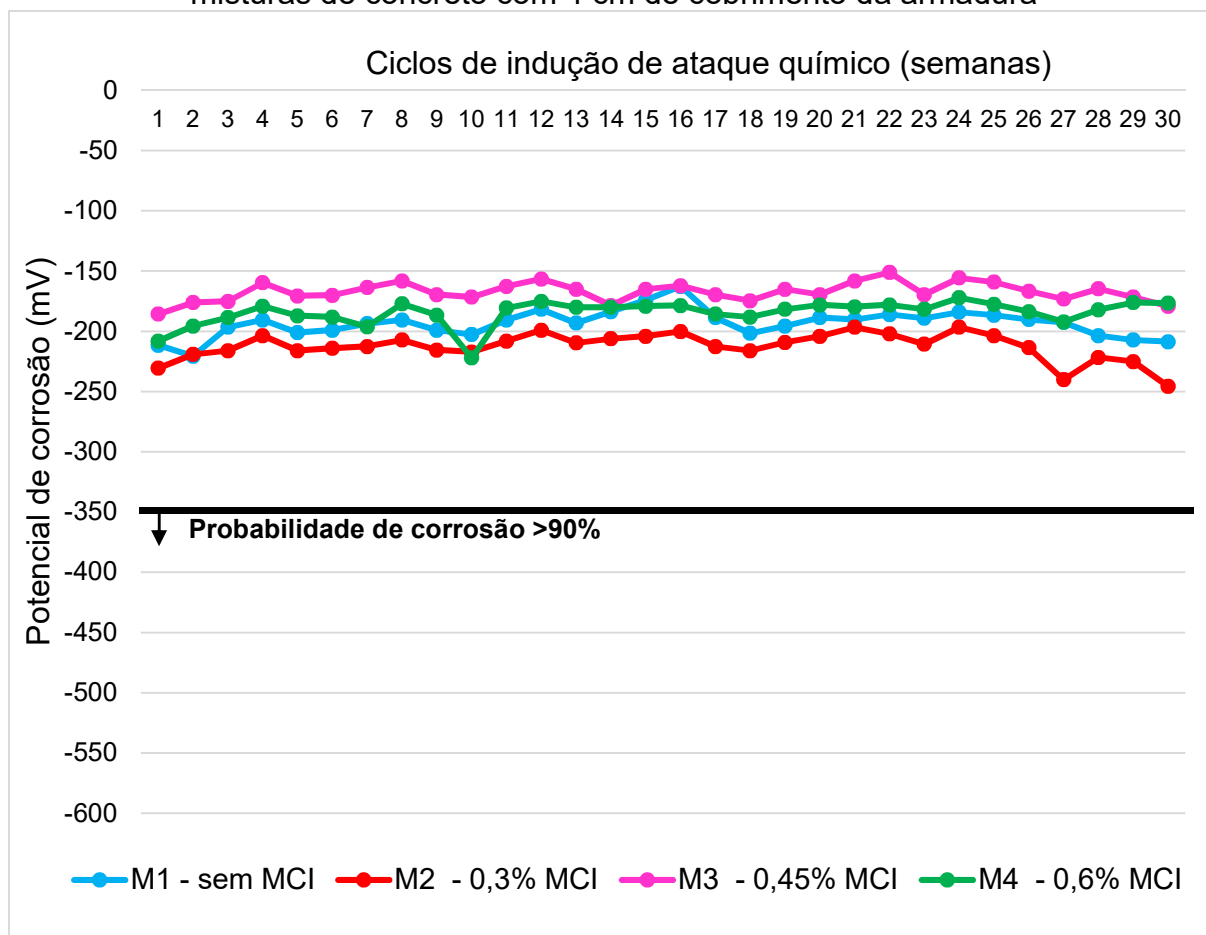
Na figura 37, são desenhadas as curvas de medida de potencial de corrosão para as mesmas misturas, porém, com uma maior espessura de cobrimento de concreto da armadura (4 cm).

Neste gráfico (figura 37), as misturas M3 e M4, apresentaram medidas potenciais correspondentes a um estado de menor probabilidade de corrosão conforme a C876 (ASTM, 2015), equivalentes a valores mais positivos que -200 mV. Verifica-se uma tendência das misturas M1 e M2 de apresentarem resultados mais negativos de acordo com o aumento dos ciclos de indução de ataque químico, nos últimos ciclos, essas misturas obtiveram valores mais negativos que -250 mV, encontrando-se na faixa de incerteza de corrosão. Com o prolongamento dos ciclos e das medições, seria possível visualizar melhor o desenvolvimento da corrosão nos corpos de prova de maior espessura de cobrimento de concreto.

Pode-se perceber, uma grande diferença nos resultados obtidos pelas misturas nos gráficos das figuras 36 e 37, isso ocorre, principalmente, pela diferença de espessura de cobrimento de concreto nos dois casos. Na figura 36, as misturas com

cobrimento 2,5 cm, apresentam valores mais negativos de potencial de corrosão, demonstrando maior suscetibilidade para o desenvolvimento da corrosão. Já na figura 37, esses resultados são menos negativos, em função de uma maior espessura de cobrimento (4 cm). O cobrimento da armadura de concreto fornece uma proteção física ao aço, dificultando a entrada de íons agressivos do meio, como os cloretos (HELENE, 1993, CASCUDO, 1997, NEVILLE, 2016). Portanto, além da proteção fornecida pelo inibidor, no segundo gráfico (figura 37), o cobrimento de concreto também atuou a favor da resistência à corrosão do aço.

Figura 37 – Gráfico de leituras médias de potencial de corrosão (mV) das quatro misturas de concreto com 4 cm de cobrimento da armadura



Fonte: A autora

Bolina (2008) em sua pesquisa, avaliou a eficiência preventiva de alguns inibidores na resistência à corrosão do aço frente à ataque por cloretos e carbonatação. A autora, verificou que, o inibidor a base de amina apresentou capacidade de preservação dos potenciais de corrosão mantendo-se numa faixa menos eletronegativa, o que denota eficiência de inibição. Isto, pode ser identificado

também, ao visualizar a curva M4 nos dois níveis de cobrimento de concreto da armadura.

4.2.2.2 Taxa de corrosão gravimétrica

As perdas de massa e as taxas de corrosão gravimétrica das barras de aço, que estavam embutidas nos concretos das 4 misturas (incluindo a réplica de cada uma), são apresentadas na tabela 20, assim como os valores de potencial de corrosão (mV) obtidos no último ciclo de ataque químico realizado (30ª semana). Com esses resultados, foram elaborados gráficos (figuras 38 e 39) correlacionando taxa de corrosão média (mm/ano) e o teor de concentração de inibidor (%) para cada espessura de cobrimento de concreto.

Tabela 20 - Resultados de perda de massa (W), taxa de corrosão gravimétrica (TC) dos corpos de prova de aço e potencial de corrosão no último ciclo

	Corpo de prova	Cobrimento da armadura (cm)	Barra de Aço				Potencial de corrosão (mV) 30ª semana
			Massa inicial (g)	Massa final (g)	W (g)	TC (mm/ano)	
M1	Concreto Padrão	2,5	225,2	223,0	2,2	0,244	-299,000
			225,1	222,0	3,1	0,343	-440,000
		4,0	225,0	224,0	1,0	0,111	-211,000
			225,0	224,0	1,0	0,111	-206,000
M2	Concreto com MCI 0,3%	2,5	225,3	221,5	3,8	0,421	-551,000
			225,3	222,0	3,3	0,365	-538,000
		4,0	225,2	224,0	1,2	0,133	-256,000
			225,3	224,0	1,3	0,144	-235,000
M3	Concreto com MCI 0,45%	2,5	225,0	222,0	3,0	0,332	-378,000
			225,1	223,0	2,1	0,232	-345,000
		4,0	225,0	224,5	0,5	0,055	-178,000
			225,0	224,4	0,6	0,066	-180,000
M4	Concreto com MCI 0,6%	2,5	225,3	224,9	0,4	0,044	-183,000
			225,2	225,0	0,2	0,022	-163,000
		4,0	225,1	225,0	0,1	0,011	-178,000
			225,1	225,0	0,1	0,011	-175,000

Fonte: A autora

A análise dos resultados obtidos para taxa de corrosão gravimétrica do aço foi baseada na tabela 12 (NACE, 2005), considerando o tipo de corrosão por pite, mais comum em metais formadores de camada protetora, como é o caso do aço em concreto armado (GENTIL, 2007). De acordo com a tabela 12, apenas uma das barras

estudadas apresentou corrosividade severa ($TC > 0,38$ mm/ano), a barra da mistura M2 em cobrimento de concreto 2,5 cm com um TC de 0,421 mm/ano. A segunda maior taxa de corrosão obtida foi a da réplica de M2 em cobrimento 2,5 cm com um valor próximo de 0,365 mm/ano, porém já na faixa de corrosividade alta. Todas as barras das misturas M1 e M3 em cobrimento 2,5 cm apresentaram valores de TC no intervalo de 0,21 a 0,38 mm/ano, considerado corrosividade alta.

Segundo a tabela 12 (NACE. 2005), uma taxa de corrosão em um intervalo de 0,13 a 0,20 mm/ano pode ser considerada como corrosividade moderada, o que foi o caso das duas barras de M2 em cobrimento 4 cm de concreto. O restante do aço analisado apresentou corrosividade baixa.

Quando comparado os resultados de taxa de corrosão gravimétrica das barras de aço das 4 misturas, pode-se verificar um melhor desempenho de M4 (adição de 0,6% de MCI) na proteção da armadura, com valores de TC inferiores aos obtidos pelas outras misturas, em todas as situações de espessura de cobrimento.

Muitos autores estudaram a atuação dos inibidores migratórios a base de amina na taxa de corrosão do aço, tanto sob ação de cloretos como carbonatação. Kaur *et al.* (2016), obteve medidas de potencial menos negativas e redução na taxa de corrosão com uma adição adequadamente especificada de MCI. Zhiyoung *et al.* (2016), verificaram a reabilitação de barras de aço na presença de corrosão através do deslocamento de cloretos da superfície do aço pelas moléculas inibidoras, reduzindo a taxa de corrosão. A adsorção do inibidor migratório de corrosão ao aço, também foi tema da pesquisa de YU *et al.* (2016), que identificaram a formação de uma camada densa na superfície do metal promovida pelo inibidor, realizando novamente a passivação da armadura na presença de cloretos.

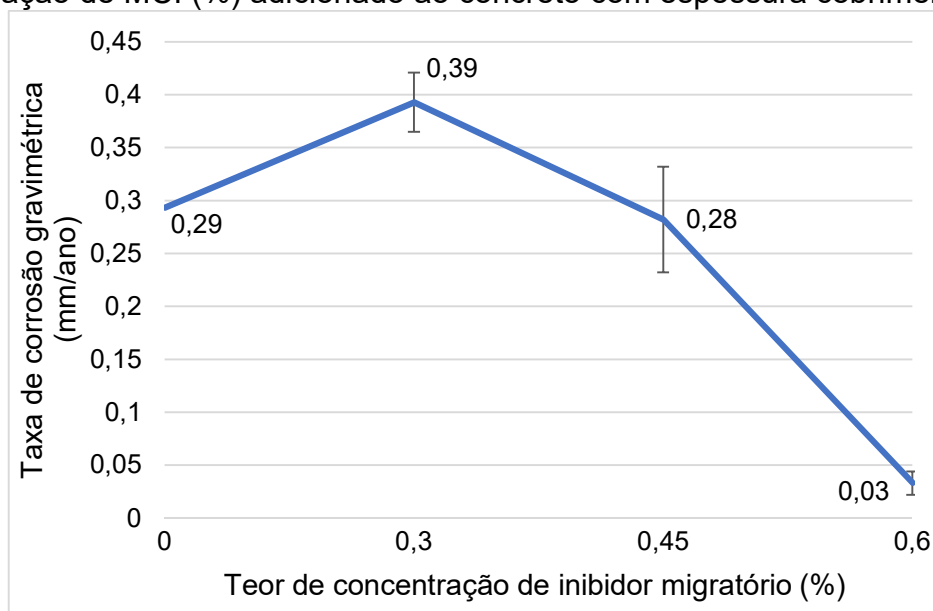
Em seu estudo, Bavarian *et al.* (2018), obtiveram uma redução da taxa média de corrosão nas amostras protegidas por inibidor em comparação com amostras não tratadas. Esta redução na taxa de corrosão, segundo os autores, pode levar a um aumento da expectativa de vida da estrutura em mais de 50 anos.

Através da tabela 20, pode-se ainda verificar, a compatibilidade entre os resultados obtidos no ensaio eletroquímico de potencial de corrosão e no ensaio não eletroquímico de determinação da taxa de corrosão gravimétrica das barras de aço. De acordo com a tabela, as medições de potencial são mais negativas conforme aumenta a taxa de corrosão (TC), confirmando a coerência entre os dois ensaios na determinação do desenvolvimento da corrosão. Os valores de potencial de corrosão

alcançaram -551 mV (probabilidade >90% de corrosão) quando a taxa de corrosão medida foi de 0,421 mm/ano (corrosividade severa), e -163 mV (probabilidade <10%) para uma taxa de 0,022 mm/ano (corrosividade baixa).

Os gráficos, das figuras 38 e 39, possibilitam uma visualização mais clara da relação entre a taxa de corrosão e o teor de concentração de inibidor adicionado às misturas. Em ambos os gráficos, as curvas apresentam o maior pico de corrosão para a mistura com adição 0,3% de MCI e o menor para a mistura com 0,6% de MCI. O concreto com adição de 0,45% de MCI apresenta resultados muito próximos, porém melhores que o concreto padrão.

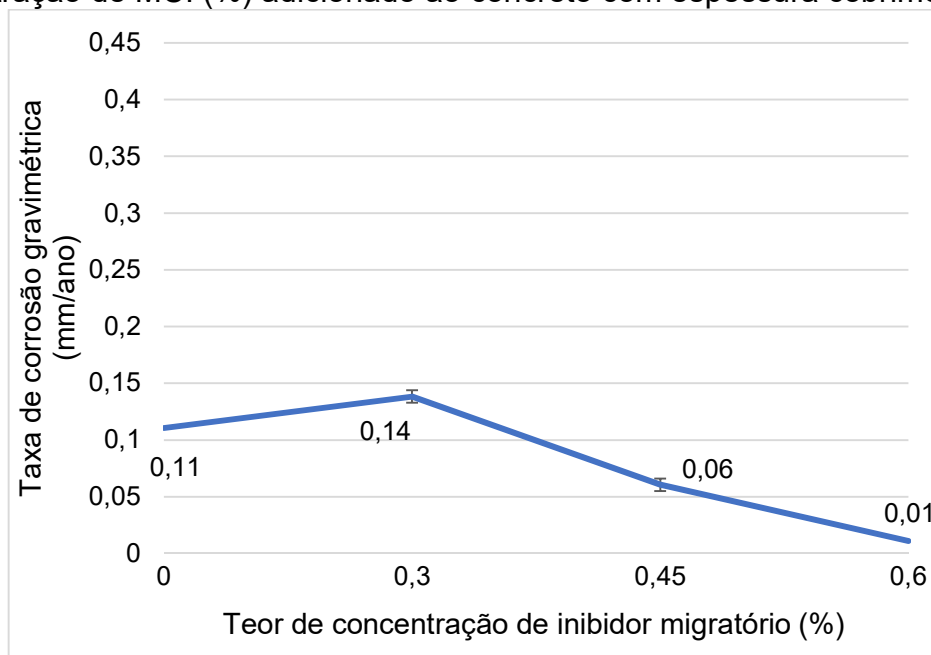
Figura 38 - Gráfico da taxa de corrosão média 30ª semana (mm/ano) pelo teor de concentração de MCI (%) adicionado ao concreto com espessura de cobertura 2,5 cm



Fonte: A autora

A espessura do revestimento de concreto da armadura, representa o principal fator para a distinção dos gráficos. No primeiro, (figura 38) os valores de taxa de corrosão foram superiores para todas as misturas, quando comparados aos resultados apresentados no segundo gráfico (figura 39). Conforme já comentado, essa diferença é consequência da maior proteção que uma camada de revestimento mais espessa proporciona à armadura, dificultando a entrada de íons agressivos que promovem a corrosão (HELENE, 1993, CASCUDO, 1997, NEVILLE, 2016).

Figura 39 - Gráfico da taxa de corrosão média 30ª semana (mm/ano) pelo teor de concentração de MCI (%) adicionado ao concreto com espessura de cobertura 4 cm



Fonte: A autora

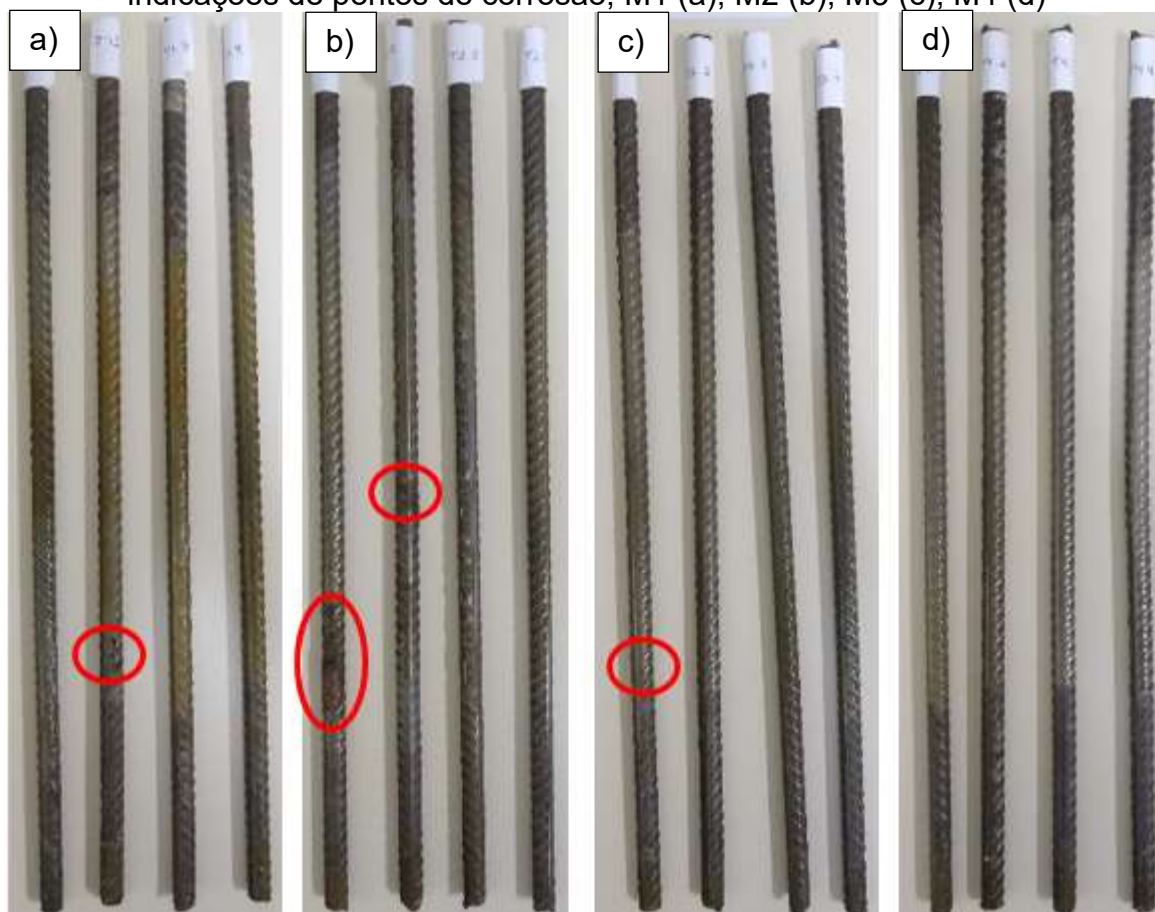
Outros autores também verificaram a eficiência de proteção do aço em concreto armado através da utilização de inibidores migratórios a base de amina. Os resultados mostraram que os MCIs são capazes de retardar o tempo de corrosão em amostras submetidas à penetração de cloretos, influenciando tanto no potencial quanto na taxa de corrosão (CAI *et al.*, 2015, GARTNER, KOSEC E LEGAT, 2016).

4.2.2.3 Visualização dos aspectos das barras de aço

A terceira etapa do estudo da corrosão da armadura (FASE II), foi a inspeção visual das barras de aço através de fotografias e microscópio *óptico*, para a identificação dos aspectos característicos do processo eletroquímico da corrosão. Foram examinadas todas as barras superiores dos corpos de prova, nas quais também foram realizadas as medidas de potencial de corrosão e a taxa de corrosão gravimétrica, conforme ilustra a figura 40.

De acordo com Cascudo (2000), uma diversidade de produtos de corrosão pode ser encontrada no aço CA-50. Quando o ataque se dá por cloretos, tem-se: Lepidocrocita (γ -Fe(OH)), Akaganeita (β -FeO(OH)), Goetita (α -FeO(OH)), Maghemita (γ -Fe₂O₃) e Erithrossiderita (K₂FeCl₅.H₂O).

Figura 40 - Barras de aço superiores retiradas dos corpos de prova de concreto com indicações de pontos de corrosão, M1 (a), M2 (b), M3 (c), M4 (d)



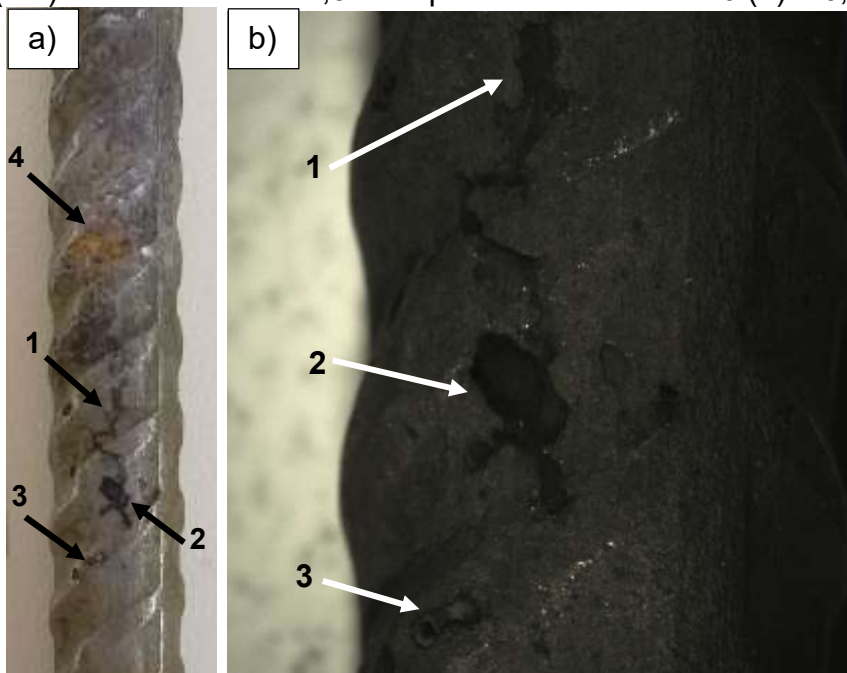
Fonte: A autora

Nesta visualização inicial, foram identificados aspectos característicos de corrosão apenas nas barras de aço que apresentaram as maiores taxas de corrosão, ou seja, uma corrosividade severa ou alta. Nas próximas imagens (figuras 41 a 44), utilizou-se um microscópio *óptico* para aproximar e observar com mais detalhes os produtos de corrosão dessas barras.

A primeira barra a ser caracterizada mais detalhadamente, foi a réplica 2 de M1 em cobrimento 2,5 cm, sua taxa de corrosão e última medida de potencial de corrosão foram, respectivamente, 0,343 mm/ano e -440 mV. Na figura 41a, foi possível identificar variados sinais de corrosão, confirmando os resultados obtidos anteriormente. Nos pontos 1, 2 e 3, que tiveram aumento na figura 41b, podem-se observar os pites de corrosão que, segundo Silveira *et al.* (2014), são cavidades geralmente de pequeno diâmetro e maior profundidade, com pouco ou nenhuma perda uniforme, por isso, muito destrutiva e perigosa. De acordo com os autores, a causa geral da corrosão por pites é a existência de pequenas áreas no material,

altamente anódicas em relação às áreas catódicas adjacentes, formando as chamadas “pilhas” de corrosão. No ponto 4, foi indicada uma mancha amarelada, típica de ferrugem, ou seja, da formação dos produtos básicos de corrosão: $\text{FeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{FeCl}_3$ (GENTIL, 2007).

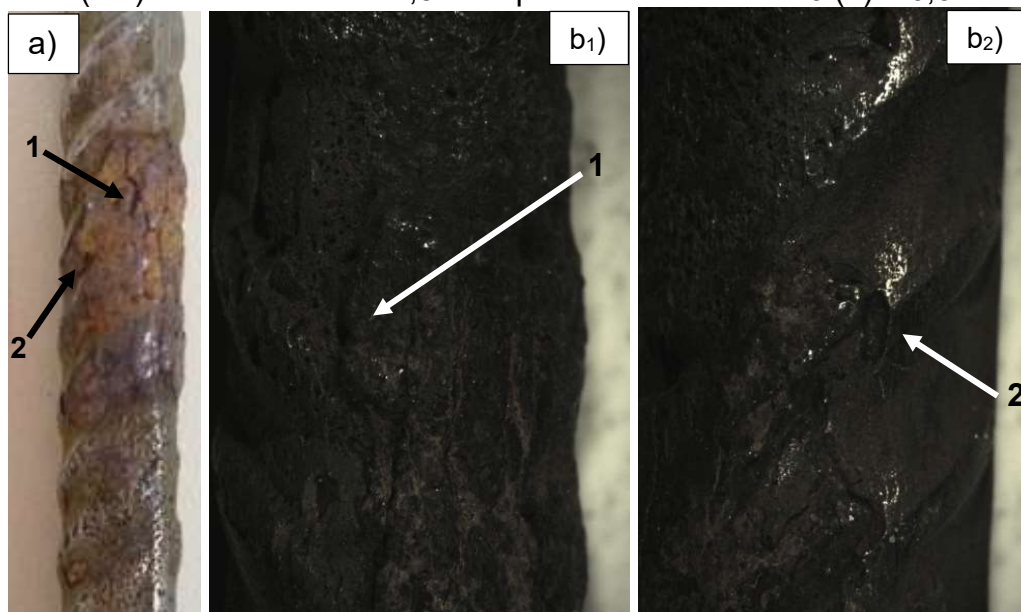
Figura 41 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto sem adição de inibidor de corrosão (M1) com cobrimento 2,5cm réplica 2. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)



Fonte: A autora

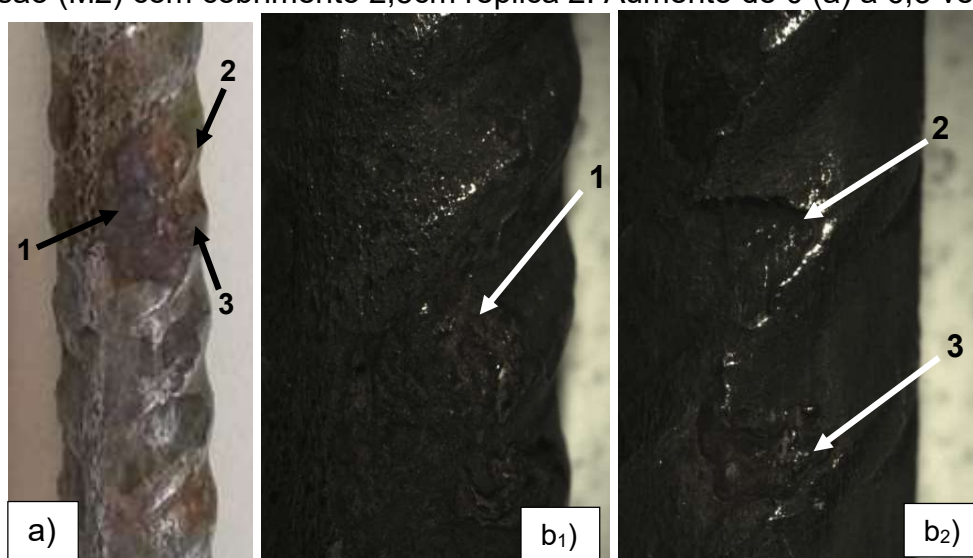
Nas figuras 42a e 43a, foram detalhadas as barras que estavam embutidas nas misturas M2 de cobrimento 2,5 cm (réplicas 1 e 2, na sequência). Foram identificados produtos de corrosão de coloração preta nessas barras, os quais segundo Bolina (2008), podem ser indícios da formação de magnetita (Fe_3O_4). Do substrato escuro, afloram outros produtos de corrosão avermelhados e de cor ferruginosa. Observa-se ainda nas figuras, uma superfície irregular com crostas de produtos de corrosão. Os valores das taxas de corrosão dessas barras de aço indicam essa deterioração, com valores da ordem de 0,421 mm/ano e potencial de corrosão (-551 mV) para a primeira; e a segunda com uma taxa um pouco inferior (0,365 mm/ano) e potencial (-538 mV).

Figura 42 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,3% de inibidor de corrosão (M2) com cobrimento 2,5cm réplica 1. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)



Fonte: A autora

Figura 43 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,3% de inibidor de corrosão (M2) com cobrimento 2,5cm réplica 2. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)



Fonte: A autora

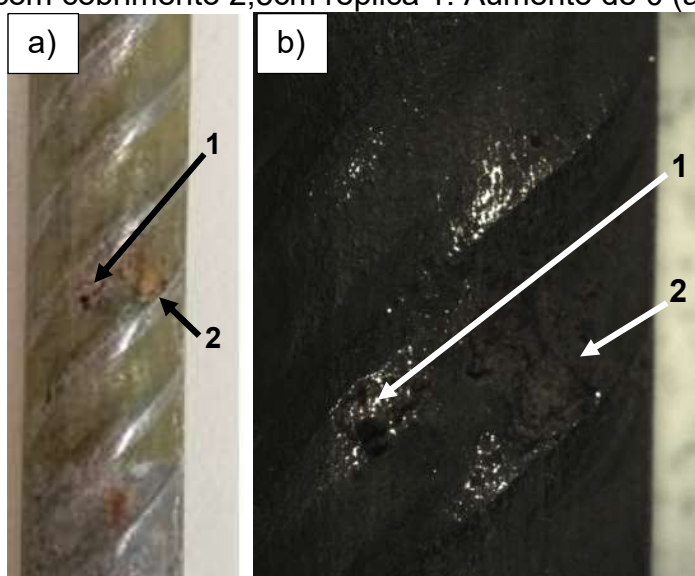
Os pontos 1 e 2 destacados na figura 42a, e aumentados na figura 42b, foram casos de pites de corrosão e fissuras, já nas figuras 43a e b são as irregularidades e perdas de seção transversal.

Ao que se refere ao sistema com 0,45% de MCI, a corrosão do aço apresentou aspectos mais suaves e em apenas uma das barras (réplica 1) com cobrimento 2,5 cm (figura 44a). O ponto 1 indica um pite de corrosão e no ponto 2 podem ser

visualizados produtos de corrosão amarelados e irregularidades sobre a superfície do aço (figura 44b). O aspecto visual se mostrou bem pronunciado e está em conformidade com o desempenho desse inibidor medido pelas técnicas eletroquímicas, onde os resultados obtidos de potencial de corrosão e de taxas de corrosão eletroquímica foram de -378 mV e 0,332 mm/ano.

Com o auxílio do método de espectroscopia de elétrons, Bavarian e Reiner (2006), realizaram uma análise química de armaduras em concretos na presença de inibidor migratório a base de carboxilatos de amina. Os autores, verificaram picos de nitrogênio da superfície das barras de aço tratadas com MCI, o que não ocorreu nas barras não tratadas. Esses compostos ricos em aminas encontrados na superfície da armadura foram associados ao inibidor. A quantificação química também revelou compostos orgânicos com química de carboxilato nessas barras. Os resultados obtidos, demonstram que tanto o MCI quanto os agentes agressivos (cloretos) haviam migrado através dos poros de concreto e alcançado a armadura, e o MCI teria formado uma película protetora na superfície do aço. Tanto nesse estudo como no de Bavarian *et al.* (2018), as conclusões foram promissoras pois o MCI apresentou uma grande eficiência na proteção do aço em ambientes agressivos.

Figura 44 - Aspecto da barra de aço inserida em concreto com 0,45% de inibidor de corrosão (M3) com cobrimento 2,5cm réplica 1. Aumento de 0 (a) a 6,3 vezes (b)



Fonte: A autora

4.2.3 Eficiência de inibição

A Tabela 21, mostra os valores de eficiência na proteção da armadura contra a corrosão, para os teores de concentração do inibidor migratório, utilizados nas amostras atacadas por cloretos, considerando-se os resultados obtidos através da técnica de taxa de corrosão. Pode-se observar nessa tabela, que a concentração com maior eficiência de inibição foi a de 0,6% de MCI, apresentando valores de 88,68% e 90% para os cobrimentos de 2,5 e 4 cm, respectivamente. Confirmando novamente os melhores resultados de inibição do MCI para a concentração indicada pelo fabricante.

O teor de 0,45% de MCI obteve baixo desempenho na proteção do aço contra corrosão, com uma eficiência média de 45% apenas para o revestimento mais espesso, para o menos espesso o resultado foi quase nulo. Já a adição de 0,3% não obteve eficiência alguma de inibição, como já observado nos outros ensaios.

Tabela 21 - Eficiência de inibição (%) dos diversos teores de concentração de MCI adicionados ao concreto

Teor de concentração de MCI (%)	Espessura de revestimento (cm)	Eficiência de inibição (%)
0,30	2,5	0,00
	4,0	0,00
0,45	2,5	3,77
	4,0	45,00
0,60	2,5	88,68
	4,0	90,00

Fonte: A autora

Nóbrega (2004) e Silva (2006) explicam que os inibidores de corrosão para concreto apresentam um ponto ótimo de adição, de forma que acima ou abaixo dessa concentração pode-se ter até um comportamento inverso: aceleração do processo corrosivo em vez de mitigação. Os resultados obtidos nesse estudo da corrosão, mostram a importância da análise criteriosa na especificação desse tipo de aditivo.

5 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa foram verificadas as influências dos fatores: adição de inibidor migratório, espessura de cobrimento da armadura e tipo de cimento no desenvolvimento da corrosão do aço em concreto frente à ação de íons cloreto.

A composição dos cimentos utilizados na confecção dos concretos na Fase I apresentaram influencia na resistência à corrosão da armadura. Cimentos com adições minerais pozolânicas, como o CP IV 32 RS, podem interferir prolongando a iniciação do processo corrosivo em concretos submetidos à simulação de ambientes agressivos. As medidas de potencial de corrosão obtidas por esses concretos foram superiores a -200 mV, permanecendo na faixa de probabilidade de corrosão <10% durante todo o ensaio. O cimento CP II F 32, sem pozolana, não oferecendo proteção ao aço. Os corpos de prova apresentaram valores mais negativos de medidas de potencial nos dois níveis de cobrimento, inclusive no caso do cobrimento menos espesso, obteve valores que indicaram início do processo corrosivo (< -350 mV). Portanto, o cimento CPM demonstra maior suscetibilidade à corrosão sob ação de íons cloretos, dessa forma foi selecionado para utilização no estudo da corrosão.

Através de ensaios foram avaliadas algumas propriedades físicas e mecânicas dos concretos confeccionados na Fase II. Os resultados indicaram que o concreto com adição de 0,6% de MCI apresentou menores valores de absorção por imersão e índice de vazios, 5,551% e 12,594%, respectivamente, e ainda menor absorção por capilaridade. A maior resistência à compressão média encontrada foi do concreto padrão de referência (36,36 MPa $\pm$ 3,74) seguida do concreto com 0,6% de MCI com 35,98 $\pm$ 5,81 MPa. Nesta etapa então, verificou-se que todas as misturas realizadas atenderam às propriedades requisitadas.

O ensaio de potencial de corrosão, possibilitou a identificação das misturas e das espessuras de cobrimento com melhor desempenho na resistência à corrosão do aço. A mistura com adição de 0,6% de MCI apresentou os valores menos negativos de potencial mantendo-se na faixa de probabilidade < 10% de corrosão durante todo o período de ensaio. A mistura com adição de 0,3% de MCI teve o pior desempenho dentre todas elas, apresentando a despassivação da armadura e início do processo corrosivo, na 21ª semana de ciclo. As outras misturas (concreto padrão e com 0,45% de MCI) também desceram ao patamar de probabilidade de corrosão > 90%, porém um pouco mais tarde (28ª semana). O cobrimento de concreto da armadura,

influenciou na resistência à corrosão do aço fornecendo uma proteção física, dificultando a entrada dos íons cloreto. As misturas com cobrimento 2,5 cm apresentam valores mais negativos de potenciais, do que os resultados verificados para a espessura de cobrimento de 4 cm.

Os valores das taxas de corrosão gravimétrica (TC) das barras de aço, foram coerentes aos resultados de potencial de corrosão obtidos, sendo que as barras do concreto com adição de 0,6% de MCI apresentaram as menores taxas (corrosividade baixa). Esse ensaio confirmou a maior suscetibilidade do aço da mistura com adição de 0,3% de MCI e cobrimento 2,5 cm para a corrosão, apresentando corrosividade severa (0,421 mm/ano). As misturas de concreto padrão e com adição de 0,45% de MCI também apresentaram alta corrosividade alcançando valores de 0,343 mm/ano e 0,332 mm/ano, na sequência. A inspeção visual, permitiu a caracterização de alguns aspectos comuns do processo corrosivo nas barras que apresentaram maiores taxas de corrosão, como: manchas de coloração amarelada e escuras, pites e fissuras.

Por fim, determinou-se a eficiência de inibição dos teores de concentração de MCI, que foi na ordem crescente de: 0,3%, 0,45% e 0,6%.

Neste estudo, pode-se então verificar, a influência da adição de inibidor migratório (MCI tipo X) como método eficiente de auxílio para a resistência à corrosão do aço em concreto armado. Certificou-se que, nem todas as concentrações geraram sistemas com propriedades de proteção do metal, apenas a concentração de 0,6% de MCI apresentou eficiência de inibição e vantagens para as propriedades do concreto.

Conforme os resultados obtidos, conclui-se que, a utilização adequada dos inibidores de corrosão é uma ferramenta importante quanto à prevenção e/ou controle do processo corrosivo. Contudo, esses inibidores não possuem a função de evitar a ocorrência da corrosão em sua totalidade, pois são complementares a uma boa técnica de construção, logo, quando bem utilizados, podem retardar a necessidade de manutenções em construções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULRAHMAN, A. S.; ISMAIL, M.; HUSSAIN, M. S. Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. **Scientific Research and Essays**. [S.l.], v. 6, n. 20, p. 4152-4162, ago.-set. 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52**: Agregado Miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Jul. 2009a.

_____**NBR NM 53**: Agregado Graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Set. 2009b.

_____**NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Fev. 1998.

_____**NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Jul. 2003.

_____**NBR NM ISO 3310-1**: Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação – Parte 1. Out. 2010.

_____**NBR 5738**: Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Dez. 2015a.

_____**NBR 5739**: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Jul. 2018.

_____**NBR 6118**: Concreto – informação e documentação. Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. Jun. 2014.

_____**NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Abr. 2009c.

_____**NBR 7480**: Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado. Fev. 2007.

_____**NBR 8953**: Concreto para fins estruturais – classificação por grupos de resistência. Jan. 2015b.

_____**NBR 9775**: Agregados – Determinação da umidade superficial em agregados miúdos por meio do frasco de Chapman. Mar. 2011.

_____**NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por imersão. Mar. 2005.

_____**NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água por capilaridade. Mar. 2012.

_____**NBR 15900-1**: Água para amassamento do concreto parte1: Requisitos. Dez. 2009.

AGUIAR, J. E. de. **Avaliação dos ensaios de durabilidade do concreto armado a partir de estruturas duráveis**. 2006. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia da construção civil) - Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

ALBUQUERQUE, A. S. de. Materiais de construção, In: BAUER, L. A. F. **Agregados**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 63-120.

ALMEIDA, F. do C. R.; SALES, A. Efeitos da ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto, In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier. 2014. p. 51-73.

ANDRADE, J. J. de O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos**. 2001. 256 f. Tese (Doutorado em Engenharia civil) - Universidade federal do Rio Grande do sul, Porto Alegre, 2001.

ANDRADE, C., D'ANDRÉA, R. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad", **Revista ALCONPAT**, v.1, n. 2, p. 93-101. 2011.

ARAÚJO, F.W.C. **Contribuição à viabilização da técnica de realcalinização do concreto carbonatado através da absorção/difusão de soluções alcalinas**. 2004. 204 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C876**: Standard test method for hal-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. 2015.

_____. **G1-03**: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. 2011.

_____. **G109**: Standard Test Method for Determining Effects of Chemical Admixtures on Corrosion of Embedded Steel Reinforcement in Concrete Exposed to Chloride Environments. 2013.

BAKKER, R. F. M. Initiation period, In: SCHIESSL, P. **Corrosion of steel in concrete**. Nova Iorque: RILEM/ Chapman and Hall. 1988. p. 22-55.

BATTAGIN, A. F. Cimento *Portland*, In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 185-232.

BAVARIAN, B.; REINER, L. Corrosion protection of steel rebar in concrete by migrating corrosion inhibitors. In: Corrosion, 2006, Califórnia. **Anais...** Califórnia, 2006.

BAVARIAN, B.; ALABA, A. O.; REINER, L.; MEYER, J. Migrating Corrosion Inhibitors to Protect Steel Reinforced Concrete Structures. **Materials performance**. St. Paul, Minnesota, p. 20-23, jun. 2018.

BERTOLINI, L. **Materiais de construção**: patologia, reabilitação e prevenção. São Paulo: Oficina de Textos, 2010. 414 p.

BJEGOVIC, D.; SIPOS, L.; UKRAINCZYK, V.; MIKSIC, B. Diffusion of the MCI 2020 and 2000 corrosion inhibitors into concrete, **Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete**, Sheffield Academic Press, Sheffield, 1994.

BJEGOVIC, D.; MIKSIC, B. Migrating Corrosion Inhibitor Protection of Concrete, **Materials Performance**. [S.L.], v. 38, n. 11, nov. 1999.

BJEGOVIC, D.; MIKSIC, B. A.; STEHLY, R.D. Test protocols for migrating corrosion inhibitors (MCI) in reinforced concrete. **Materials and Corrosion**, Weinheim, v. 51, p. 444-452, 2000.

BOLINA, C. de C. **Inibidores de corrosão: Avaliação do desempenho frente a corrosão do aço induzida por carbonatação e cloretos**. 2008. 157 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

BORBA JÚNIOR, J. C. **Agressividade ambiental em zona de atmosfera marinha: estudo da deposição de cloretos e sua concentração em concretos na região sudeste**. 2011. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2011.

CABRAL, A. E. B. **Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação da corrosão do aço induzida por cloretos**. 2000. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

CAFANGE, D. M. P. J. **Estudo de métodos e medidas auxiliares para o controle da resistência à carbonatação de concretos estruturais de cimento Portland**. 2011. 375 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

CAI, J.S.; CHEN, C. C.; LIU, J. Z.; SHI, L. **The Protection of Reinforcing Steel in Concrete by Migrating Corrosion Inhibitor**, Key Engineering Materials, [S.I.], v. 629-630, p. 136-143, 2015.

CAMPITELI, V. C. Concreto de cimento portland. **Revista Engenharia Civil**, n. 20, p. 5-16, mai. 2004.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. Advanced organic chemistry, Part A: Structure and mechanisms. 2 ed. Nova Yorque: Plenum Press, 1984.

CASCUDO, O. **Contribuição ao estudo e emprego de técnicas eletroquímicas no controle da corrosão de armaduras em concreto armado**. 1991. 230 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão**. 2000. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

CASCUDO, O. **Controle da corrosão de armaduras em concreto**: Inspeção e Técnicas Eletroquímicas. São Paulo: PINI, 1997. 233 p.

CASCUDO, O. Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto com problemas de corrosão da armadura. *In*: ISAIA, G. C. **Concreto**: ensino, pesquisas e realizações. São Paulo: Ibracon, 2005, v. 2, p. 1071-1108.

CLELAND, D. J.; YEOH, K. M.; LONG, A. E. Corrosion of reinforcement in concrete repair. **Construction and Building Materials**. Belfast, v. 11, n. 4, p. 233-238, ago. 1997.

CHAUSSADENT, C; NOBEL-PUJOL,V; FARCAS, F, MABILLE, I, FIAUD, C, Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements. **Cement and Concrete Research**. [S.l.], v. 36, n. 3, p. 556-561, mar. 2006.

COCHET, G.; JÉSUS, B. Diffusion of chloride ions in Portland cement-filler mortars. *IN*: Conf. on blended cements in construction, Sheffield-UK, p. 365-376. 1991.

COUTO, J. A. S.; CARMINATTI, R. L.; NUNES, R. R. A.; MOURA; R. C. A. O concreto como material de construção. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas**. Sergipe, v. 1, n. 17, p. 49-58, out. 2013.

ELSENER, B.; BUCHLER, M.; BOHNI, H. Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 2. Inhibitor as repair strategy, **Corrosion**, [S.l.], v. 56, p. 727–732, 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN ISO 8044**: Corrosion of metals and alloys. Basic terms and definitions, 2015.

FAUSTINO, P.; BRÁS, A.; RIPPER, T. The effect of corrosion inhibitors on the modelling of design lifetime of RC structures. **Materials and Structures**, [S.l.], v. 48, p. 1303–1319, 2015.

FIGUEIREDO, E. P. Corrosão e degradação dos materiais, *In*: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. p. 377-402.

FIGUEIREDO, E. P.; MEIRA, G. R. Corrosão das armaduras das estruturas de concreto, *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 903-931.

FORNAZARI, M.G.; GONÇALVES, R.S.; SPINELLI, A. **Corrosão do cobre na presença de cafeína**. Sociedade Brasileira de Química Florianópolis, 2006.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto**. 2005. 192 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade federal do Paraná, Curitiba, 2005.

GARTNER, N.; KOSEC, T.; LEGAT, A. The efficiency of a corrosion inhibitor on steel in a simulated concrete environment. **Materials Chemistry and Physics**. [S.l.], v. 184, p. 31-40.2016.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 183 p.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 345 p.

GRAEFF, A. G. **Avaliação experimental e modelagem dos efeitos estruturais da propagação da corrosão em elementos de concreto armado**. 2007. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

HELENE, P. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 271 f. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HELENE, P. Introdução da durabilidade no projeto das estruturas de concreto. **Ambiente Construído**. São Paulo, v. 1, n. 2, p. 45-57, jul.-dez. 1997.

ISAIA, G. C. A água no concreto, *In*: _____. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 311-346.

JAMIL, H. E.; SHIRI, A.; BOULIF, R.; BASTOS, C.; MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical behavior of amino alcohol-based inhibitors used to control corrosion of reinforcing steel. **Electrochimica Acta**, [S.l.], v. 49, p. 2753-2760. 2004.

KAUR, K., GOYAL, S., BHATTACHARJEE, B., KUMAR, M. **Efficiency of migratory-type organic corrosion inhibitors in carbonated environment**. **Journal of advanced concrete technology**. [S.l.], v. 14, p.548-558. Jun.-Set. 2016.

KUJUR, J.; BHATTACHARJEE, B. Potentiodynamic linear sweep test for evaluation of performance of steel. **International Journal of Earth Sciences and Engineering**, v. 4, n. 6, p. 592-595. Out. 2011.

LIMA, M. G. de. Ações do meio ambiente sobre as estruturas de concreto, *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 733-772.

LIMA, R. C.; HELENE, P. R. L.; LIMA, M. G. Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em Reparo de Estruturas de Concreto Armado. **Boletim Técnico – Série BT/PCC**. São Paulo: EPUSP, 2001.

LOURENÇO, M. Z.; SOUZA, C. A. C. de. Métodos de proteção e aumento de durabilidade do concreto armado, *In*: RIBEIRO, D. V. **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. p. 119-170.

MATHER, B. Concrete durability. **Cement e Concrete Composites**. [S.l.], v. 26, n. 1, p. 3-4, jan. 2004.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**. 2008. 218 f. Tese (Doutorado em Engenharia de construção civil) Escola Politécnica Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto, *In*: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 773-808.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 1476-1484, 2009.

MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. Migração de íons cloreto no concreto - Influência da consistência, relação água/cimento e consumo de cimento. **Revista IBRACON**, São Paulo, n. 32, p. 53-65, Fev.-Mar. 2003.

MEDEIROS, M. H. F.; MONTEIRO, E. B.; CARNEIRO, F. P.; JR BARKOKÉBAS, B. Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estruturas de concreto armado sujeitas a ação dos íons cloretos. **Revista Engenharia Civil**, Pernambuco, v. 1, n. 15, p.19-28, 2002.

MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; MEDEIROS, M. H. F.; REAL, L. V. Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento. **Revista Alconpat**, [S.l.], v. 4, n. 2, p. 113-128, maio-ago. 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014. 751 p.

MORANVILLE-REGOURD, M. Microstruture of hight performance concrete. *In*: MALIER, Y. **Hight performance concrete-from materialto structure**. London: E&FN Spon, p. 3-13,1992.

MORRIS, W. VÁZQUEZ, M. A migrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 259 – 267, 2002.

NACE Standard RP0775, **Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, April, 2005.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2 ed. London: Longman, 2010. 442 p.

NMAI, C. K. Multi-funcional organic corrosion inhibitor. **Cement e Concrete Composites**, Cleveland, n. 26, p.199-207. 2004.

NÓBREGA, A. C. V., **Estudo de inibidores de corrosão recomendados para concreto**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2004.

OLIVEIRA, H. M. de. Materiais de construção, In: BAUER, L. A. F. **Cimento Portland**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 35-62.

OLIVEIRA, A. M. de. **Avaliação do desempenho de concretos com adições minerais quanto à corrosão das armaduras induzidas por cloretos**. 2007. 255 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

PAGE, C. L.; SHORT, N. R.; EL TARRAS, A. Diffusion of chlorides ions in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**. Birmingham, v. 11, n. 3, p. 395-406. 1981.

PAGE, C. L.; SHORT, N. R.; HOLDEN, W. R. The influence of different cements on chloride-induced corrosion os reinforcing stell. **Cement and Concrete Research**. Birmingham, v. 16, p. 79-86. 1986.

PAGE, C. L.; NGALA, V. T.; PAGE, M. M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems, **Mag. Corros. Res.** [S.l.], v. 52, p. 25–37, 1999.

PAULON, V.; KIRCHHEIM, A. P. Nanoestrutura e microestrutura do concreto endurecido, In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011. p. 585-614.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 12. ed. São Paulo: Globo, 1998. 435 p.

PHANASGAONKAR, A.; CHERRY, B. W.; FORSYTH, M. Protection of reinforcement in concrete by combining surface applied migratory corrosion inhibitors with electric field, In: Conference of the Australasian Corrosion Association, 40, 2000, Auckland. **Proceedings...** Auckland, p. 96-104, 2000.

POURBAIX, M. **Lecciones de corrosión electroquímica**. 3. ed. Bruselas: CEBELCOR, 1987. 387 p.

RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures handbook, properties, Science, and technology**. 2 ed. Park Ridge NJ: Noyes Publications, 1995.

REPETTE, W. L. **Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade**. 1997. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. 2010. 260 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2010.

RIBEIRO, D. V. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto, *In: _____*. **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014a. p. 37-50.

RIBEIRO, D. V. Estrutura dos poros e mecanismos de transporte no concreto, *In: _____*. **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014b. p. 75-85.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Deterioração das estruturas de concreto armado, *In: RIBEIRO, D. V.* **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014a. p. 37-50.

RIBEIRO, D. V.; CUNHA, M. P. T. Técnicas de avaliação e monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado, *In: RIBEIRO, D. V.* **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014b. p. 171- 221.

RIZZON, A. C.; ANDRADE, J. J. O. Vida útil de concretos brancos quando inseridos em ambiente com cloretos: a influência do cimento e do coeficiente de difusão. **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 7, n. 3, p. 21-34, out.-dez. 2007.

ROCHA, F.C.; CAMPOS, H. F.; SOARES-ANDRADE, T.; ROQUITSKI, A.; MEDEIROS, M. H. **Influência da espessura de cobrimento e da contaminação por cloretos nas leituras de potencial de corrosão de armaduras**. Revista eletrônica de engenharia civil, [S.l.], v. 8, n. 2, p. 43-53, fev.-maio. 2014.

SCHIESSL, P.; BAKKER, R. Measures of protection, *In: SCHIESSL, P.* **Corrosion of steel in concrete**. Nova Iorque: RILEM/ Chapman and Hall. 1988. p. 70-78.

SILVA, D. R da. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. 2006. 194 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SILVEIRA, G. B.; PEREIRA, E. C.; PEREIRA, A. G.; ROCHA, R. P.; FIGUEIRA, M.; FINAMORE, D.; SALVADOR, A. D. **Microscopia óptica e microscopia confocal como técnicas comparativas para caracterização de pites em cupons de corrosão**. *In: INTERCORR*. Fortaleza/CE, 2014.

SOBRAL, E. S. de. Materiais de construção, *In: BAUER, L. A. F.* **Propriedades do concreto fresco**. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. p. 267-283.

SONG, H. W.; SARASWATHY, V. Corrosion moitoring of reinforced concrete structures – A review. **International Journal of Electrichemical Science**. [S.l.], v. 2, p.1-28, jan. 2007.

SOUSA, C. A. C. de. Princípios da corrosão eletroquímica, *In: RIBEIRO, D. V.* **Corrosão em estruturas de concreto armado**. 7. ed. Rio de Janeiro: Elsevier. 2014. p. 13-35.

SÖYLEV, T. A.; RICHARDSON M. G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. **Construction and building materials**. Istambul, v. 22, n. 4, p. 609-622. Dez. 2008.

TORRES, A. da S. **Corrosão por cloretos em estruturas de concreto armado: uma meta-análise**. 2011. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

TULA, L. S. **Contribuição ao Estudo da Resistência à Corrosão de Armaduras de Aço Inoxidável**. 2000. 259 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Stockolm: Swedish cement and concrete Research Institute, 1982. 469 p.

VAGHETTI, M. A. O., **Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais**. 2005. 264 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Escola de Engenharias – Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VEDALAKSHMI, R.; RAJAGOPALAND, K.; PALANISWAMY, N. Determination of migration efficiency of amino alcohol based migrating corrosion inhibitor through concrete. **Corrosion Engineering, Science and Technology**. [S.l.], v. 44, n. 1, p. 20-31, fev.-set. 2009.

VIEIRA, D. V.; PELISSER, F.; PAULA, M. M. S.; MOHAMAD, G.; NÓBREGA, A. C. V. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 3, p. 431-444, 2010.

ZHIYOUNG, L.; ZIXIAO, W.; SONG, N.; XIONG, Y. Quantitative study on MCI rehabilitating steel bars in chloride-contaminated concrete based on inhibition and transport behaviors. **Journal of materials in civil engineering**. [S.l.], v. 28, n. 12, p. 1-6. Mar. 2016.

YU, L.; ZHIYONG, L.; WEIBIN, Y.; ZIXIAO, W. Adsorption and characterization of an organic corrosion inhibitor for inhibiting carbon steel corrosion in chloride solution. **Journal Current Analytical Chemistry**. [S.l.], v. 12, p. 141-146. 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Tabela com os valores das medidas de potencial de corrosão (mV)
dos corpos de prova ensaiados na FASE I

CICLO	Medida de Potencial de Corrosão (mV) - FASE I			
	Concreto padrão (CPIV 32RS)	Concreto padrão (CPII F32)	Concreto c/ MCI (CPIV 32RS)	Concreto c/ MCI (CPII F32)
	Cobrimento 4 cm		Cobrimento 2,5 cm	
1	-14	-150	-12	-24
2	-101	-152	-114	-407
3	-101	-157	-117	-409
4	-116	-164	-126	-410
5	-117	-169	-128	-411
6	-111	-161	-121	-392
7	-116	-165	-126	-350
8	-103	-148	-111	-361
9	-119	-158	-127	-368
10	-128	-157	-130	-296
11	-123	-157	-121	-350
12	-127	-145	-121	-353
13	-119	-148	-120	-374
14	-119	-155	-119	-366
15	-120	-150	-118	-351
16	-119	-148	-111	-347

APÊNDICE B – Tabela com os valores das medidas de potencial de corrosão (mV) de todos os corpos de prova ensaiados na FASE II

CICLO SEMANAS	Medida de Potencial de Corrosão (mV) - FASE II															
	Concreto padrão				Concreto com adição de 0,3% de MCI				Concreto com adição de 0,45% de MCI				Concreto com adição de 0,6% de MCI			
	Cobrimento				Cobrimento				Cobrimento				Cobrimento			
	2,5 cm		4 cm		2,5 cm		4 cm		2,5 cm		4 cm		2,5 cm		4 cm	
	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2	R 1	R 2
1	-197	-199	-224	-199	-198	-203	-236	-225	-213	-213	-185	-186	-226	-197	-217	-199
2	-189	-193	-210	-231	-193	-193	-224	-214	-209	-207	-179	-173	-214	-184	-205	-186
3	-182	-187	-209	-184	-189	-191	-222	-210	-211	-207	-179	-171	-208	-178	-198	-179
4	-176	-181	-202	-179	-176	-179	-209	-198	-197	-190	-163	-156	-201	-174	-187	-171
5	-189	-194	-214	-188	-194	-191	-223	-209	-210	-203	-175	-166	-215	-186	-195	-179
6	-187	-193	-212	-186	-194	-191	-221	-207	-215	-204	-175	-165	-210	-189	-194	-182
7	-184	-189	-206	-181	-189	-186	-216	-209	-202	-195	-169	-158	-213	-183	-193	-199
8	-179	-189	-202	-179	-198	-182	-214	-200	-202	-190	-162	-154	-202	-175	-185	-169
9	-193	-198	-211	-187	-213	-192	-223	-208	-206	-200	-175	-164	-213	-188	-195	-178
10	-223	-189	-214	-191	-233	-194	-225	-209	-212	-204	-177	-166	-218	-192	-262	-182
11	-180	-186	-202	-179	-209	-183	-215	-201	-202	-195	-168	-157	-208	-181	-190	-171
12	-166	-177	-192	-171	-209	-203	-206	-192	-193	-186	-161	-152	-198	-173	-183	-167
13	-180	-182	-204	-182	-239	-225	-217	-202	-201	-185	-170	-160	-205	-178	-188	-172
14	-167	-180	-187	-180	-254	-231	-210	-202	-200	-187	-169	-188	-202	-178	-187	-173
15	-160	-186	-173	-175	-267	-244	-208	-200	-195	-190	-165	-165	-197	-174	-186	-172
16	-152	-192	-157	-168	-280	-241	-205	-195	-192	-189	-167	-157	-196	-173	-186	-171
17	-203	-196	-187	-190	-289	-265	-216	-209	-190	-198	-170	-169	-199	-178	-191	-180
18	-229	-200	-212	-191	-295	-270	-222	-210	-189	-203	-178	-171	-205	-179	-196	-180
19	-230	-206	-202	-189	-297	-290	-215	-203	-199	-202	-170	-160	-197	-171	-187	-176
20	-228	-233	-197	-180	-339	-326	-209	-199	-201	-204	-177	-162	-197	-168	-186	-170
21	-230	-241	-195	-185	-356	-343	-202	-191	-218	-204	-162	-154	-189	-181	-184	-175
22	-269	-246	-194	-178	-397	-339	-207	-197	-213	-213	-165	-137	-193	-168	-186	-170
23	-275	-258	-197	-181	-445	-355	-220	-201	-222	-210	-169	-170	-197	-190	-189	-174
24	-276	-293	-192	-176	-474	-394	-201	-192	-239	-218	-159	-152	-185	-161	-179	-165
25	-279	-356	-194	-179	-476	-400	-208	-199	-282	-250	-163	-155	-190	-166	-185	-170
26	-290	-397	-195	-185	-491	-484	-211	-216	-292	-271	-171	-162	-197	-173	-191	-176
27	-299	-389	-194	-191	-502	-502	-230	-250	-300	-297	-179	-167	-191	-185	-195	-189
28	-298	-402	-207	-200	-498	-533	-234	-209	-359	-333	-168	-161	-184	-165	-189	-175
29	-295	-434	-209	-205	-518	-536	-240	-210	-372	-349	-172	-171	-188	-167	-173	-179
30	-299	-440	-211	-206	-551	-538	-256	-235	-378	-345	-178	-180	-183	-163	-178	-175