



**ELIANA CRISTINA BARRETO MONTEIRO**

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE CLORETOS PARA REABILITAÇÃO DE  
ESTRUTURAS DE CONCRETO COM PROBLEMAS DE  
CORROSÃO DE ARMADURAS**

**Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia.**

São Paulo  
2002

**ELIANA CRISTINA BARRETO MONTEIRO**

**AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE CLORETOS PARA REABILITAÇÃO DE  
ESTRUTURAS DE CONCRETO COM PROBLEMAS DE  
CORROSÃO DE ARMADURAS**

**Tese apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Doutor em  
Engenharia.**

**Área de Concentração:  
Engenharia de Construção Civil**

**Orientador:  
Professor Titular  
Paulo Helene**

**São Paulo  
2002**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Monteiro, Eliana Cristina Barreto

Avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras / Eliana Cristina Barreto Monteiro. -- São Paulo, 2002. 211p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Extração eletroquímica 2.Corrosão 3.Estruturas de Concreto I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

*“Nunca está só quem anda com nobres pensamentos”*

Antonio Felício Dias

*A Papai, Mamãe, Beth e  
Sérgio por todo esforço  
na minha formação e pelo  
amor e carinho a mim  
dispensados.*

## AGRADECIMENTOS

Ao querido Professor Paulo Helene minha eterna gratidão e admiração como professor, orientador e amigo. Nesses anos de grata convivência aprendi muito graças a sua competência, objetividade e pela pessoa humana que é. Agradeço a oportunidade de fazer parte da sua equipe e de participar da Red Rehabilitar, que foi sem dúvida uma experiência inigualável.

À Professora Isolda Costa do IPEN pela viabilização dos ensaios de microscopia e porosimetria e sua indispensável colaboração, e, ao Professor Paulo Monteiro pelas valiosas sugestões apresentadas.

Aos Professores Antonio Nepomuceno, Elton Bauer e Enio Figueiredo por terem me ensinado os primeiros passos no campo da pesquisa em corrosão.

Ao Professor Pedro Castro pelos ricos ensinamentos e incentivos durante o doutorado e, em especial pela sua amizade.

Aos Professores do PCC, em especial à Professora Silvia, pelas valiosas orientações na área de impedância, e, aos Professores Vanderley, Sabatine e Mércia, meus professores nas disciplinas do doutorado.

Aos Doutorandos Paulo Barbosa e Nelson Díaz que prestaram fundamental colaboração para a concretização do programa experimental, que sem essa ajuda seria muito difícil realizar esta tese.

Ao Laboratório de Construção Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em especial ao Reginaldo, Dorval, Sr. João, Mário, Renata e Adílson.

A ABCP, na pessoa de Dr. Arnaldo Battagin.

Ao IPEN, na pessoa de Celso Vieira de Moraes.

Ao IPT, em especial ao Valdecir Quarcioni, Osório Thomaz e Joelice Leal de Andrade Manhoeletti.

Aos funcionários da Poli, em especial a Engrácia, Paulinho, Fátima Regina, Fátima Paiva e Rogério.

Aos meus queridos colegas da Poli; Fernanda, Marta, Maira, Carine, Andréia, Ivie, Artemária, Lúcia, Heloisa, Andréa, Marcelo, Maurício, Manuel, Evandro, Marcos, Tiago, Salomon, Tula, Aluísio, Ângelo e Tonhão pela amizade e companheirismo e, em especial, ao Charles, que com sua capacidade e bondade nunca mediu esforços para ajudar.

A FAPESP, pelo suporte financeiro.

À Escola Politécnica de Pernambuco em especial aos Professores Béda Barkokébas, Armando Carneiro e Sergio Díaz pelo incentivo no início do doutorado.

A Cilene, Eugênia e aos primos António Luiz e Filo por todo apoio e amizade.

A minha querida família, a Sérgio e aos meus irmãos Geny, Ota, Ledinha, Lydia e Guida, pela paciência, compreensão e carinho constantes durante todo o doutorado.

## RESUMO

O presente trabalho avalia o método de extração eletroquímica de íons cloreto na reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras. Essa metodologia pode ser utilizada para evitar as desvantagens da recuperação tradicional do reparo localizado. Como as reações de corrosão são de caráter eletroquímico, a corrosão pode ser evitada ou minimizada utilizando-se um método de reabilitação da mesma natureza.

No procedimento experimental foram realizados ensaios de laboratório em corpos-de-prova de forma prismática com dimensões reduzidas, moldados com diferentes relações água/cimento. Empregaram-se armaduras com diferentes cobrimentos, que foram utilizadas como sensores na realização do monitoramento eletroquímico. A penetração de cloretos nos corpos-de-prova foi realizada de maneiras distintas: câmara de névoa salina e semiciclos de secagem e imersão parcial. Entre outros aspectos, foi avaliada a influência da espessura de cobertura e da relação água/cimento na resposta do método através da determinação do teor inicial e final dos íons cloreto. A metodologia de impedância eletroquímica e potencial de corrosão foi utilizada com o objetivo de monitorar o comportamento eletroquímico da armadura durante a extração quando foi verificada a influência do método na porosidade do concreto.

Nas conclusões observa-se que a eficiência desse método foi até superior à encontrada em outros trabalhos da literatura. Nas séries cuja penetração de cloretos se deu através da câmara de névoa salina em média foram removidos 78% dos íons cloreto inicialmente presentes no concreto, nas séries onde a penetração de cloretos foi por semiciclos de secagem e imersão parcial obteve-se 91% de eficiência de remoção.



## ABSTRACT

This present project evaluates the method of electrochemical extraction of chloride ions for the rehabilitation of concrete structures with reinforcement corrosion problems. This methodology can be used to prevent the disadvantages of traditional repair strategies in the patch repair. As the corrosion reactions have an electrochemical character, the corrosion can be prevented or minimized using a method of rehabilitation with the same nature.

In the experimental procedure, tests performed in laboratory with specimens of prismatic form with reduced dimensions had been carried through, molded with different water/cement ratio. The rebars with different covers had been used to conduct electrochemical measurements. The chloride penetration in the specimens was carried through in distinct ways: salt spray chamber and semi cycles of drying and partial immersion. Among others aspects, the influence of the concrete cover and the water/cement ratio has been evaluated in the efficiency of method by determining the initial and the final chloride content. Electrochemical impedance spectroscopy and the corrosion potential were used to monitor the electrochemical behavior reinforcement during the chloride extraction when the influence of the method in the porosity of the concrete was verified.

In the conclusions it is noticed that not only the test results did verify that this method successfully extracted chloride ions but it was much more efficient than previously reported in the literature. In the series where chloride penetration comes through the salt spray chamber, on average, this method removed 78% of the content of initial chloride ions in the concrete, in the series where the chloride penetration was done by semi cycles of drying and partial immersion, 91% of removal efficiency was obtained.

## SUMARIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>SUMARIO.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Importância do tema.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Importância econômica do tema .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Pesquisadores e centros de pesquisa no Brasil e no exterior .....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Objetivo e originalidade do trabalho.....</b>	<b>7</b>
<b>1.5 Conteúdo do trabalho .....</b>	<b>8</b>
<b>2 CORROSÃO DAS ARMADURAS.....</b>	<b>10</b>
<b>2.1 Fundamentos da corrosão.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2 Vida útil das estruturas de concreto .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Natureza eletroquímica da corrosão de armaduras no concreto .....</b>	<b>14</b>
<b>2.4 Período de iniciação da corrosão.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Corrosão pelos íons cloreto.....</b>	<b>16</b>
2.5.1 Introdução.....	16
2.5.2 Mecanismos de transporte .....	19
2.5.3 Fatores que influenciam a penetração de íons cloreto .....	23
2.5.4 Teor de umidade, resistividade e disponibilidade de oxigênio .....	29
2.5.5 Proporção de íons cloreto .....	31
2.5.6 Temperatura.....	31
2.5.7 Formação da macrocélula de corrosão .....	32
<b>2.6 Medidas de teor de íons cloreto.....</b>	<b>32</b>
<b>2.7 Produtos de corrosão .....</b>	<b>34</b>
<b>2.8 Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão .....</b>	<b>35</b>
2.8.1 Registro do potencial de corrosão.....	35
2.8.2 Resistividade .....	37
2.8.3 Resistência de polarização.....	38
2.8.4 Impedância eletroquímica.....	41

<b>3</b>	<b>REABILITAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO COM PROBLEMAS DE CORROSÃO DE ARMADURAS .....</b>	<b>46</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais e métodos de reabilitação tradicional .....</b>	<b>47</b>
3.1.1	Introdução.....	47
3.1.2	Tipos e materiais de reparo, reforço e proteção.....	48
<b>3.2</b>	<b>Materiais e métodos de reabilitação não tradicional.....</b>	<b>51</b>
3.2.1	Introdução.....	51
3.2.2	Tipos e materiais de reparo, reforço e proteção.....	51
<b>3.3</b>	<b>Mecanismos de proteção oferecidos pelos materiais .....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>54</b>
<b>4.2</b>	<b>Princípio do método .....</b>	<b>54</b>
<b>4.3</b>	<b>Componentes utilizados na extração eletroquímica de cloretos.....</b>	<b>56</b>
4.3.1	Ânodo .....	56
4.3.2	Eletrólito.....	57
4.3.3	Fonte.....	58
<b>4.4</b>	<b>Avaliação do método .....</b>	<b>58</b>
4.4.1	Distribuição de íons cloreto.....	58
4.4.2	Eficiência.....	62
<b>4.5</b>	<b>Durabilidade .....</b>	<b>67</b>
<b>4.6</b>	<b>Efeitos colaterais.....</b>	<b>69</b>
4.6.1	Aumento da porosidade do concreto .....	69
4.6.2	Reação álcali/agregado .....	70
4.6.3	Redução da aderência entre o aço e o concreto .....	72
4.6.4	Evolução do hidrogênio e enfraquecimento do aço.....	73
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1</b>	<b>Planejamento da pesquisa.....</b>	<b>75</b>
5.1.1	Variáveis independentes .....	75
5.1.2	Variáveis dependentes .....	77
5.1.3	Variáveis intervenientes .....	77
<b>5.2</b>	<b>Definição das séries de ensaio.....</b>	<b>78</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização tecnológica dos materiais utilizados .....</b>	<b>79</b>
5.3.1	Agglomerante hidráulico .....	79
5.3.2	Agregado miúdo .....	81
5.3.3	Agregado graúdo .....	83
5.3.4	Armaduras .....	84
5.3.5	Água .....	84
<b>5.4</b>	<b>Reatividade dos agregados frente aos álcalis .....</b>	<b>85</b>
5.4.1	Estudo da reatividade do agregado miúdo .....	86
5.4.2	Estudo da reatividade do agregado graúdo .....	88
<b>5.5</b>	<b>Corpos-de-prova.....</b>	<b>89</b>

5.5.1	Dosagem do concreto .....	91
5.5.2	Caracterização do concreto.....	92
5.5.3	Preparação das barras .....	94
5.5.4	Preparação dos corpos-de-prova.....	101
<b>5.6</b>	<b>Procedimento de indução da penetração de íons cloreto nos corpos-de-prova.....</b>	<b>102</b>
5.6.1	Introdução.....	102
5.6.2	Metodologia.....	104
<b>5.7</b>	<b>Método de extração eletroquímica de cloretos.....</b>	<b>107</b>
5.7.1	Introdução.....	107
5.7.2	Componentes utilizados na extração eletroquímica de cloretos .....	108
5.7.3	Metodologia.....	110
<b>5.8</b>	<b>Avaliação do método .....</b>	<b>112</b>
5.8.1	Medidas eletroquímicas .....	112
5.8.2	Medidas de teor de íons cloreto .....	123
5.8.3	Aspectos da superfície do concreto e da armadura após extração de íons cloreto.....	128
5.8.4	Identificação dos produtos de corrosão após a extração de íons cloreto.....	137
5.8.5	Porosidade do concreto após a extração de íons cloreto.....	138
5.8.6	Análise microscópica da superfície do concreto e da armadura .....	142
5.8.7	Monitoramento eletroquímico após a extração de íons cloreto .....	157
<b>6</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>161</b>
<b>6.1</b>	<b>Procedimento de indução da penetração de íons cloreto .....</b>	<b>161</b>
<b>6.2</b>	<b>Método de extração eletroquímica de cloretos.....</b>	<b>161</b>
<b>6.3</b>	<b>Metodologia utilizada para avaliação .....</b>	<b>163</b>
6.3.1	Teor de íons cloreto .....	164
6.3.2	Leituras eletroquímicas.....	168
6.3.3	Caracterização macroestrutural e microestrutural .....	177
6.3.4	Porosidade do concreto.....	180
<b>6.4</b>	<b>Eficiência do método em relação ao teor de íons cloreto remanescente .....</b>	<b>180</b>
<b>6.5</b>	<b>Análise da influência da relação água/cimento .....</b>	<b>181</b>
<b>6.6</b>	<b>Análise do efeito da espessura de cobrimento.....</b>	<b>184</b>
<b>6.7</b>	<b>Análise de variância .....</b>	<b>188</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>192</b>
<b>7.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>192</b>
<b>7.2</b>	<b>Transferência dos resultados ao meio técnico.....</b>	<b>193</b>
<b>7.3</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>195</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>196</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1- DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. POTENCIAL X PH PARA O SISTEMA $Fe - H_2O$ A $25^\circ$ (POURBAIX, 1961).....	11
FIGURA 2.2- MODELO DE VIDA ÚTIL PROPOSTO POR TUUTTI (1982). ....	12
FIGURA 2.3- CONCEITUAÇÃO DE VIDA ÚTIL DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO TOMANDO-SE POR REFERÊNCIA O FENÔMENO DA CORROSÃO DAS ARMADURAS (HELENE, 1993). ....	14
FIGURA 2.4- ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO DA ARMADURA NO CONCRETO (MOSKVIN ET AL., 1983 APUD NEPOMUCENO, 1992). ....	15
FIGURA 2.5- ESQUEMA DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS RELACIONADOS COM A QUALIDADE DO CONCRETO E UMIDADE AMBIENTAL SOBRE O CONTEÚDO CRÍTICO DE ÍONS CLORETO (CEB, 1992)....	19
FIGURA 2.6- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO ENTRE O CONCRETO E O AMBIENTE AGRESSIVO ÀS ARMADURAS (NEPOMUCENO, 1992).....	20
FIGURA 2.7- EFEITO DO CONTEÚDO DE $C_3A$ DO CIMENTO, NO TEMPO DE INICIAÇÃO DA CORROSÃO DA ARMADURA DO CONCRETO (RASHEEDUZZAFAR ET AL., 1990).....	25
FIGURA 2.8- TEOR DE UMIDADE DOS POROS DO CONCRETO EM FUNÇÃO DA UMIDADE DO AMBIENTE (ANDRADE, 1992).....	30
FIGURA 2.9- DIAGRAMA DE NYQUIST (A) E BODE (B). ....	45
FIGURA 4.1- PRINCÍPIO DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS (NCT, 1996).....	55
FIGURA 4.2- PERFIL DE ÍONS CLORETO ANTES E DEPOIS DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS (ELSENER; MOLINA; BÖHNI, 1993). ....	59
FIGURA 4.3- PERFIL DE ÍONS CLORETO DURANTE O MÉTODO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS (TRITTHART, 1995).....	60
FIGURA 4.4- PERFIL DE ÍONS CLORETO ANTES E DEPOIS DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS (POLDER, 1994).....	61
FIGURA 4.5- MOVIMENTOS IÔNICOS DURANTE A MIGRAÇÃO DE ELÉTRONS E MUDANÇAS NA POROSIDADE (CASTELLOTE; ANDRADE; ALONSO, 1999A). ....	70
FIGURA 5.1- FLUXOGRAMA DOS ENSAIOS DAS SÉRIES ALFA E BETA. ....	78
FIGURA 5.2- COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO MIÚDO. ....	82
FIGURA 5.3- CURVA DE INCHAMENTO DO AGREGADO MIÚDO. ....	82
FIGURA 5.4- COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO AGREGADO GRAÚDO. ....	84
FIGURA 5.5- FOTOGRAFIA DO ENSAIO DE REATIVIDADE DOS AGREGADOS FRENTE AOS ÁLCALIS. ....	85
FIGURA 5.6- FOTOGRAFIA DA LEITURA DO COMPRIMENTO DO CORPO-DE-PROVA NO ENSAIO DE REATIVIDADE DOS AGREGADOS. ....	86
FIGURA 5.7- VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DOS CORPOS-DE-PROVA NO ENSAIO DE REATIVIDADE DO AGREGADO MIÚDO. ....	87
FIGURA 5.8- VARIAÇÃO DA MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA NO ENSAIO DE REATIVIDADE DO AGREGADO MIÚDO.....	87
FIGURA 5.9- VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DOS CORPOS-DE-PROVA NO ENSAIO DE REATIVIDADE DO AGREGADO GRAÚDO. ....	88
FIGURA 5.10- VARIAÇÃO DA MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA NO ENSAIO DE REATIVIDADE DO AGREGADO GRAÚDO.....	89
FIGURA 5.11- DETALHES DOS CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 1 CM. ....	90
FIGURA 5.12- DETALHES DOS CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 2 CM. ....	90
FIGURA 5.13- DETALHES DOS CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 4 CM. ....	91
FIGURA 5.14- DIAGRAMA DE DOSAGEM. ....	92
FIGURA 5.15- ABSORÇÃO CAPILAR EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.....	93
FIGURA 5.16- FOTOGRAFIA DA IMERSÃO DA BARRA NA SOLUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO E HEXAMETILENOTETRAMINA.....	95
FIGURA 5.17- FOTOGRAFIA DA LAVAGEM E ESCOVAÇÃO DA BARRA EM ÁGUA CORRENTE. ....	95
FIGURA 5.18- FOTOGRAFIA DA COMPARAÇÃO ENTRE AS BARRAS ANTES E DEPOIS DA LIMPEZA.....	96
FIGURA 5.19- FOTOGRAFIA DA PINTURA DE PROTEÇÃO DAS ARMADURAS. ....	97
FIGURA 5.20- FOTOGRAFIA DA SECAGEM DAS BARRAS APÓS A PINTURA DE PROTEÇÃO. ....	97
FIGURA 5.21- FOTOGRAFIA DA FORMA DOS CORPOS-DE-PROVA SEM ARMADURAS. ....	99
FIGURA 5.22- FOTOGRAFIA DA FORMA DOS CORPOS-DE-PROVA COM ARMADURAS.....	99
FIGURA 5.23- FOTOGRAFIA DA MOLDAGEM DOS CORPOS-DE-PROVA. ....	100

FIGURA 5.24- FOTOGRAFIA DOS CORPOS-DE-PROVA NA MESA VIBRATÓRIA.....	100
FIGURA 5.25- FOTOGRAFIA DA CURA DOS CORPOS-DE-PROVA NA CÂMARA ÚMIDA. ....	101
FIGURA 5.26- FOTOGRAFIA DA PINTURA DE PROTEÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	101
FIGURA 5.27- FOTOGRAFIA DOS CORPOS-DE-PROVA NA CÂMARA DE NÉVOA SALINA.....	104
FIGURA 5.28- FOTOGRAFIA DA ETAPA DE SECAGEM NO PROCEDIMENTO DE INDUÇÃO DA PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO.....	106
FIGURA 5.29- FOTOGRAFIA DA ETAPA DE UMEDECIMENTO NO PROCEDIMENTO DE INDUÇÃO DA PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO.....	106
FIGURA 5.30- FOTOGRAFIA DA CUBA ELETROLÍTICA PARA O ENSAIO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS. ....	107
FIGURA 5.31- ESQUEMA DO CIRCUITO UTILIZADO COMO FONTE DE CORRENTE.....	109
FIGURA 5.32- FOTOGRAFIA DA FONTE DE CORRENTE UTILIZADA. ....	110
FIGURA 5.33- FOTOGRAFIA DO ENSAIO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS APÓS ALGUNS DIAS. ....	111
FIGURA 5.34- FOTOGRAFIA DO ENSAIO DE EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS APÓS ALGUMAS SEMANAS. ....	111
FIGURA 5.35- FOTOGRAFIA DO POTENCIOSTATO PARA ENSAIOS ELETROQUÍMICOS.....	113
FIGURA 5.36- FOTOGRAFIA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA. ....	116
FIGURA 5.37- CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA DETERMINAR $R_p$ NOS ENSAIOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA. ....	117
FIGURA 5.38- EXEMPLO DE UM DIAGRAMA DE NYQUIST PARA DADOS DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA OBTIDO EM UM CORPO-DE-PROVA DE 4 CM DE COBRIMENTO E RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO = 0,45, DEPOIS DA PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO E ANTES DA EXTRAÇÃO, NO MOMENTO EM QUE A INTENSIDADE DE CORROSÃO ENCONTRADA É 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O ERRO ENCONTRADO NESSE CASO FOI MENOR QUE 9%.....	117
FIGURA 5.39- INTENSIDADE DE CORROSÃO DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES ALFA.....	119
FIGURA 5.40- POTENCIAL DE CORROSÃO DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES ALFA. ....	119
FIGURA 5.41- RESISTÊNCIA ÔHMICA DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES ALFA.....	120
FIGURA 5.42- INTENSIDADE DE CORROSÃO DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES BETA.....	121
FIGURA 5.43- POTENCIAL DE CORROSÃO DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES BETA. ....	122
FIGURA 5.44- RESISTÊNCIA ÔHMICA DOS CORPOS-DE-PROVA DAS SÉRIES BETA.....	122
FIGURA 5.45- RETIRADA DE AMOSTRAS PARA TEOR INICIAL E FINAL DE ÍONS CLORETO. ....	123
FIGURA 5.46- FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS EXTRAÍDAS DOS CORPOS-DE-PROVA PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIO DE TEOR DE ÍONS CLORETO.....	124
FIGURA 5.47- FOTOGRAFIA DO ESTADO DO CORPO-DE-PROVA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES ALFAS. ....	129
FIGURA 5.48- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS A EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS NA LUPA ESTEREOSCÓPICA DAS SÉRIES ALFA. NOTA-SE QUE NÃO FORAM ENCONTRADOS SINAIS DE CORROSÃO NESSA ARMADURA.....	129
FIGURA 5.49- FOTOGRAFIA DO ESTADO DO CORPO-DE-PROVA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE MANCHAS PROVENIENTES DE PRODUTOS DE CORROSÃO. ....	131
FIGURA 5.50- FOTOGRAFIA DO DETALHE A DO CORPO-DE-PROVA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE UM DEPÓSITO DE UMA SUBSTÂNCIA ESBRANQUIÇADA, JUNTAMENTE COM REGIÕES DE COLORAÇÃO ALARANJADA E PRETA. ....	131
FIGURA 5.51- FOTOGRAFIA DO ESTADO DO CORPO-DE-PROVA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. OBSERVA-SE UMA ÁREA COM SUBSTÂNCIA ESBRANQUIÇADA. ....	132
FIGURA 5.52- FOTOGRAFIA DO DETALHE B DO CORPO-DE-PROVA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE UM PRODUTO DE COR PRETA, CUJAS CARACTERÍSTICAS PROVÁVEIS SÃO DA MAGNETITA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). AFLORANDO DESSE SUBSTRATO ESCURO, OBSERVA-SE UM PRODUTO DE CORROSÃO ALARANJADO.....	132
FIGURA 5.53- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE UMA ÁREA COM COLORAÇÃO PRETA, MARRON E AVERMELHADA, COM DESGASTE SUPERFICIAL MAIS PRONUNCIADO EM VÁRIAS PARTES DA ÁREA EXPOSTA DO AÇO, RESULTANDO EM UM ASPECTO NÃO UNIFORME DO ATAQUE, APRESENTANDO EVIDÊNCIAS DE CORROSÃO LOCALIZADA. ....	133

FIGURA 5.54- FOTOGRAFIA DO DETALHE <i>C</i> DA ARMADURA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. OBSERVA-SE UMA SUPERFÍCIE IRREGULAR COM PRODUTOS DE CORROSÃO EM TOM AMARELADO E ALARANJADO QUE PODE SIGNIFICAR A PRESENÇA DE GOETITA E LEPIDOCROCITA.....	133
FIGURA 5.55- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. OBSERVA-SE UMA ÁREA COM COLORAÇÃO PRETA COM TONS ALARANJADOS QUE PODE SIGNIFICAR A PRESENÇA DA MAGNETITA. ....	134
FIGURA 5.56- FOTOGRAFIA DO DETALHE <i>D</i> DA ARMADURA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. SALIENTA-SE O DESTACAMENTO EM CAMADAS DE PARTES DA SUPERFÍCIE DO AÇO.....	134
FIGURA 5.57- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. OBSERVA-SE UMA ÁREA COM UM PRODUTO DE CORROSÃO ESCURO E MANCHAS MARROM AVERMELHADAS. ....	135
FIGURA 5.58- FOTOGRAFIA DO DETALHE <i>E</i> DA ARMADURA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE UMA SUPERFÍCIE IRREGULAR, COM PRODUTOS DE CORROSÃO MAIS ESCUROS, COM COLORAÇÃO PRETA E OS TÍPICOS DE $Fe^{3+}$ MAIS SUPERFICIAIS, EM TOM MARROM AVERMELHADO (TÍPICA COR DE FERRUGEM). ....	135
FIGURA 5.59- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE A DEFINIÇÃO DE UMA ÁREA ANÓDICA, COM UM PRODUTO DE CORROSÃO ESCURO ADERIDO SOBRE A SUPERFÍCIE METÁLICA, BEM COMO DE UMA ÁREA CATÓDICA, COM A SUPERFÍCIE DO AÇO APARENTEMENTE EM BOM ESTADO. ....	136
FIGURA 5.60- FOTOGRAFIA DO ESTADO DA ARMADURA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. OBSERVA-SE, SOBRE A CAMADA DE ARGAMASSA ADERIDA AO AÇO, EM ÁREAS DEFINIDAS, PONTOS ONDE AFLORA UM PRODUTO DE CORROSÃO SOLÚVEL, COM MANCHAS ARREDONDADAS, OUTRO INDÍCIO DE CORROSÃO LOCALIZADA.....	136
FIGURA 5.61- ABSORÇÃO DE ÁGUA APÓS IMERSÃO E FERVURA. ....	139
FIGURA 5.62- ÍNDICE DE VAZIOS APÓS SATURAÇÃO E FERVURA.....	139
FIGURA 5.63- COMPARAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE POROS ANTES E DEPOIS DA EXTRAÇÃO PARA CORPOS-DE-PROVA COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45 E 0,65. ....	142
FIGURA 5.64- COMPARAÇÃO DO VOLUME DE POROS ACUMULADO ANTES E DEPOIS DA EXTRAÇÃO PARA CORPOS-DE-PROVA COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45 E 0,65.....	142
FIGURA 5.65- FOTOGRAFIA DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA ACOPLADO A UM ESPECTRÔMETRO DE DISPERSÃO DE ENERGIA E A UM COMPUTADOR.....	144
FIGURA 5.66- CORPO-DE-PROVA DE CONCRETO, COM INDICAÇÃO DA POSIÇÃO DE RETIRADA DE AMOSTRAS PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. ....	145
FIGURA 5.67- FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS DE CONCRETO PREPARADAS PARA OBSERVAÇÃO NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. ....	146
FIGURA 5.68- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45, SEM ÍONS CLORETO E ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES. ....	147
FIGURA 5.69- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES. ....	147
FIGURA 5.70- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45, SEM ÍONS CLORETO E ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 400 VEZES. ....	147
FIGURA 5.71- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 400 VEZES. ....	147
FIGURA 5.72- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, SEM ÍONS CLORETO E ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES. ....	148
FIGURA 5.73- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES. ....	148
FIGURA 5.74- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, SEM ÍONS CLORETO E ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 400 VEZES. ....	148
FIGURA 5.75- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 400 VEZES. ....	148
FIGURA 5.76- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 500 VEZES. ....	149
FIGURA 5.77- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS. AMPLIAÇÃO DA REGIÃO INDICADA NA FIGURA 5.76. AUMENTO: 1600 VEZES.....	149

FIGURA 5.78- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 50 VEZES.....	150
FIGURA 5.79- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 50 VEZES.....	150
FIGURA 5.80- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 250 VEZES.....	151
FIGURA 5.81- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 250 VEZES.....	151
FIGURA 5.82- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA SEM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 1000 VEZES.....	152
FIGURA 5.83- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 1000 VEZES.....	152
FIGURA 5.84- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 250 VEZES.....	153
FIGURA 5.85- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. DETALHAMENTO DA REGIÃO INDICADA DA FIGURA 5.84. AUMENTO: 500 VEZES.....	153
FIGURA 5.86- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA SEM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 100 VEZES.....	154
FIGURA 5.87- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 1 INDICADA NA FIGURA 5.86.....	154
FIGURA 5.88- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 2 INDICADA NA FIGURA 5.86.....	154
FIGURA 5.89- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, ANTES DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 500 VEZES.....	155
FIGURA 5.90- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 3 INDICADA NA FIGURA 5.89.....	155
FIGURA 5.91- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 4 INDICADA NA FIGURA 5.89.....	155
FIGURA 5.92- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES.....	156
FIGURA 5.93- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 5 INDICADA NA FIGURA 5.92.....	156
FIGURA 5.94- ESPECTRO (EDS) DE ÁREA 6 INDICADA NA FIGURA 5.92.....	156
FIGURA 6.1- PERFIL DE ÍONS CLORETO TOTAIS EM RELAÇÃO À SUPERFÍCIE DO CONCRETO DAS SÉRIES ALFA.....	164
FIGURA 6.2- PERFIL DE ÍONS CLORETO TOTAIS EM RELAÇÃO À SUPERFÍCIE DO CONCRETO DAS SÉRIES BETA.....	166
FIGURA 6.3- PERFIL DE ÍONS CLORETO LIVRES EM RELAÇÃO À SUPERFÍCIE DO CONCRETO DAS SÉRIES BETA.....	167
FIGURA 6.4- INTENSIDADES DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	169
FIGURA 6.5- INTENSIDADES DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	169
FIGURA 6.6- POTENCIAL DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	170
FIGURA 6.7- POTENCIAL DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	171
FIGURA 6.8- RESISTÊNCIA ÔHMICA EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	172
FIGURA 6.9- RESISTÊNCIA ÔHMICA EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES ALFA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	172
FIGURA 6.10- INTENSIDADES DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	173
FIGURA 6.11- INTENSIDADES DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	174
FIGURA 6.12- POTENCIAL DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	175
FIGURA 6.13- POTENCIAL DE CORROSÃO EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	175
FIGURA 6.14- RESISTÊNCIA ÔHMICA EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,45 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	176
FIGURA 6.15- RESISTÊNCIA ÔHMICA EM CORPOS-DE-PROVA COM A/C = 0,65 DAS SÉRIES BETA EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	176



FIGURA 6.16- FOTOGRAFIA DA ARMADURA NA LUPA ESTEREOSCÓPICA APÓS O TRATAMENTO COM O MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO DAS SÉRIES BETA. NOTA-SE UM PRODUTO DE CORROSÃO DE COLORAÇÃO PRETA E MARROM.....	178
FIGURA 6.17- MICROGRAFIA DO CONCRETO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45, COM ÍONS CLORETO E DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 200 VEZES. NOTA-SE O APARECIMENTO DE FISSURAS NA SUPERFÍCIE DO CONCRETO. ....	179
FIGURA 6.18- MICROGRAFIA DA SUPERFÍCIE DA ARMADURA PROVENIENTE DE CORPOS-DE-PROVA COM ÍONS CLORETO, DEPOIS DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA. AUMENTO: 500 VEZES. NOTA-SE A PRESENÇA DE LÂMINAS FINAS OU EFLORESCÊNCIAS LAMINARES TÍPICAS DE LEPIDOCROCITA E AGULHAS TÍPICAS DE GOETITA CRISTALINA. NOTA-SE TAMBÉM NO CANTO SUPERIOR DIREITO, BOLAS DE ALGODÃO TÍPICAS DA GOETITA. ....	179
FIGURA 6.19- INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/C NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES ALFA. ....	182
FIGURA 6.20- INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/C NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS E LIVRES RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA PARA CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 1 CM. ....	183
FIGURA 6.21- INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/C NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS E LIVRES RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA PARA CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 2 CM. ....	183
FIGURA 6.22- INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO A/C NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS E LIVRES RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA PARA CORPOS-DE-PROVA COM COBRIMENTO DE 4 CM. ....	184
FIGURA 6.23- INFLUÊNCIA DO COBRIMENTO NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES ALFA. ....	185
FIGURA 6.24- INFLUÊNCIA DO COBRIMENTO NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS E LIVRES RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA PARA CORPOS-DE-PROVA COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,45. ....	186
FIGURA 6.25- INFLUÊNCIA DO COBRIMENTO NA VARIAÇÃO DOS TEORES DE ÍONS CLORETO TOTAIS E LIVRES RESULTANTES DA EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA PARA CORPOS-DE-PROVA COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,65. ....	186
FIGURA 6.26- LINHAS PADRÃO NUM CAMPO NÃO HOMOGÊNIO ENTRE A BARRA E A SUPERFÍCIE (ELSENER; MOLINA, 1990 <i>APUD</i> MIETZ, 1998). ....	187

## LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1- VARIÁVEIS INDEPENDENTES DA PESQUISA .....	76
TABELA 5.2- VARIÁVEIS DEPENDENTES DA PESQUISA.....	77
TABELA 5.3- DENOMINAÇÃO DAS SÉRIES ALFA.....	79
TABELA 5.4- DENOMINAÇÃO DAS SÉRIES BETA.....	79
TABELA 5.5- ANÁLISE QUÍMICA DO AGLOMERANTE.....	80
TABELA 5.6- PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGLOMERANTE.....	81
TABELA 5.7- PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGREGADO MIÚDO.....	81
TABELA 5.8- PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGREGADO GRAÚDO.....	83
TABELA 5.9- CARACTERÍSTICAS DAS ARMADURAS.....	84
TABELA 5.10- ESTUDO DE DOSAGEM .....	92
TABELA 5.11- PROPRIEDADES FÍSICAS DO CONCRETO .....	93
TABELA 5.12- DETALHE DOS CORPOS-DE-PROVA UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO DE CLORETOS DAS SÉRIES ALFA (CONTAMINADOS POR CLORETOS ATRAVÉS DE CÂMARA DE NÉVOA SALINA).....	98
TABELA 5.13- DETALHE DOS CORPOS-DE-PROVA UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO DE CLORETOS DAS SÉRIES BETA (CONTAMINADOS POR CLORETOS ATRAVÉS ATRAVÉS DE SEMI-CICLOS DE SECAGEM E IMERSÃO PARCIAL) .....	98
TABELA 5.14- ESPECIFICAÇÕES DA CÂMARA DE NÉVOA SALINA.....	104
TABELA 5.15- ETAPAS DO PROCEDIMENTO DE INDUÇÃO DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS.....	105
TABELA 5.16- RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE ÍONS CLORETO TOTAIS E VARIAÇÃO RESULTANTE DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS DAS SÉRIES ALFA.....	126
TABELA 5.17- RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE ÍONS CLORETO TOTAIS E VARIAÇÃO RESULTANTE DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS DAS SÉRIES BETA.....	127
TABELA 5.18- RESULTADOS DA ANÁLISE DO TEOR DE ÍONS CLORETO LIVRES E VARIAÇÃO RESULTANTE DA EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS DAS SÉRIES BETA.....	127
TABELA 5.19- PARÂMETROS ADOTADOS NOS ENSAIOS DE POROSIMETRIA .....	140
TABELA 5.20- RESULTADOS DO MONITORAMENTO DO POTENCIAL APÓS A EXTRAÇÃO DAS SÉRIES ALFA.....	158
TABELA 5.21- RESULTADOS DO MONITORAMENTO DO POTENCIAL APÓS A EXTRAÇÃO DAS SÉRIES BETA.....	160
TABELA 6.1- CARACTERÍSTICAS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DO MÉTODO (TABELA ADAPTADA DE FIGUEIREDO, 1997).....	163
TABELA 6.2- REGRESSÃO LINEAR DAS SÉRIES ALFA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS TOTAIS.....	189
TABELA 6.3- ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA REGRESSÃO MÚLTIPLA DAS SÉRIES ALFA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS TOTAIS.....	189
TABELA 6.4- REGRESSÃO LINEAR DAS SÉRIES BETA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS TOTAIS.....	190
TABELA 6.5- ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA REGRESSÃO MÚLTIPLA DAS SÉRIES BETA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS TOTAIS.....	190
TABELA 6.6- REGRESSÃO LINEAR DAS SÉRIES BETA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS LIVRES.....	191
TABELA 6.7- ANÁLISE DE VARIÂNCIA DA REGRESSÃO MÚLTIPLA DAS SÉRIES BETA PARA REMOÇÃO DE CLORETOS LIVRES.....	191

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Importância do tema

A corrosão das armaduras é uma das principais causas de deterioração de estruturas de concreto armado. As estruturas de concreto armado podem apresentar-se contaminadas por íons cloreto. Esses íons podem ter sido introduzidos no concreto, ou estar na composição de aditivos ou pela contaminação da água ou da areia. Podem ainda penetrar desde o exterior em ambientes marinhos ou industriais. Quando a quantidade de íons cloreto atinge níveis críticos, pode ocorrer a despassivação da armadura e início do processo de corrosão, que afeta significativamente a durabilidade, ocasionando conseqüências negativas para a estabilidade, funcionalidade e estética das estruturas, diminuindo a sua vida útil.

Atualmente várias metodologias são empregadas para proteger e reparar as estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão. Segundo Figueiredo (1997), os métodos eletroquímicos têm sido uma ferramenta importante para o estudo da durabilidade do concreto, para a produção de estruturas mais duráveis e também, para o desenvolvimento de ensaios de desempenho e de métodos de proteção e reabilitação de estruturas atacadas pela corrosão, visando aumentar sua vida útil.

A escolha dos materiais e do método de correção a ser empregado depende, além do diagnóstico do problema, das características da região a ser corrigida e das exigências de funcionamento do elemento que vai ser objeto da reparação (Helene, 1992). Uma série de variáveis nas quais intervêm fatores como a possibilidade de acesso à zona a ser reparada, fatores econômicos e aqueles essencialmente técnicos, são fatores que irão influir na eficiência da reparação (Andrade, 1992).

A reabilitação de estruturas pode ser realizada através de métodos tradicionais ou eletroquímicos. Para reabilitações tradicionais entende-se método destrutivo que

consistem na eliminação do concreto contaminado, substituindo-o por novos materiais especialmente formulados para reabilitação. Já os métodos eletroquímicos englobam a proteção catódica, a realcalinização e a extração de íons cloreto, na maioria das vezes sem necessidade de demolições e reconstituições de parte do elemento estrutural.

A realcalinização e a extração de íons cloreto são métodos eletroquímicos mais recentes que ainda estão sendo desenvolvidos na atualidade. A aplicação desses métodos se baseia em eliminar a causa que está produzindo a corrosão das armaduras, em outras palavras, reduzir os íons cloreto e proporcionar o aumento do pH da solução intersticial dos poros do concreto em torno do aço.

Atualmente não existem normas que regulem o método de extração eletroquímica de cloretos, mas a Federação Européia de Corrosão publicou, em 1998, um completo estado da arte (Mietz, 1998).

O método de extração eletroquímica de íons cloreto, nosso objeto de estudo, consiste na aplicação de um campo elétrico entre as armaduras presentes no interior do concreto e um eletrodo externo constituído por uma malha metálica ou equivalente, imersa em um reservatório de eletrólito. Assim, os íons cloreto tendem a migrar pela ação do campo elétrico formado, da armadura (cátodo) até a malha externa (ânodo). Pode ocorrer também a migração de certos cátions para as regiões próximas à armadura e a produção de íons hidroxila na sua superfície, como consequência das reações catódicas.

Uma vez que os íons cloreto encontrem-se disseminados na massa do concreto, o método de extração eletroquímica dos íons cloreto é mais recomendado que o método de reparo localizado. Ensaios exploratórios conseguiram demonstrar que após o tratamento com esse método é possível a redução do teor de íons cloreto a

níveis abaixo de 0,4% sobre a massa de cimento, que é um limite considerado como de baixo risco (Eggers; Oliveira, 1997).

Apesar de conhecido e divulgado na literatura nos últimos 10 anos, o método de extração eletroquímica de cloretos apresenta algumas incógnitas ainda não elucidadas em relação a que polarização é necessária aplicar, que quantidades de íons cloreto devem ser extraídos para repassivar a estrutura, e sobre a quantidade de íons cloreto remanescente na estrutura (Andrade, C. et al., 1997). Por outro lado, ao longo dos últimos anos, certos programas de pesquisa mostraram que parece não haver efeitos colaterais relevantes que mereçam destaque, apresentando como vantagem o fato de ser um tratamento de curta duração, sem a necessidade de monitoramento permanente comparada, por exemplo, com à técnica de proteção catódica (Broomfield, 2002).

## **1.2 Importância econômica do tema**

Devido ao elevado número de estruturas afetadas, a corrosão das armaduras tem sido um grande problema na construção civil, como pode ser observado em alguns levantamentos realizados por pesquisadores sobre manifestações patológicas em edificações em todo o Brasil.

Um extenso levantamento foi realizado no Brasil por Carmona; Marega (1988) que mostrou dentre as manifestações patológicas observadas uma incidência de 27% para corrosão de armaduras. Andrade, J.J.O. (1997), pesquisando as manifestações patológicas nas estruturas de concreto armado no estado de Pernambuco, concluiu que a corrosão de armaduras é o causador da maior parte dos danos nas estruturas de concreto, sendo responsável por aproximadamente 62% das manifestações patológicas registradas nas edificações. Nince (1996) encontrou, na região Centro-Oeste, incidência de corrosão das armaduras em 30,1 %, das obras com manifestações patológicas na cidade de Brasília. Outro levantamento, realizado

na Região Amazônica por Aranha (1994), mostrou que aproximadamente 45% das obras foram atacadas por corrosão das armaduras. Dal Molin (1988) encontrou a incidência de corrosão das armaduras em edificações, na ordem de 30% do total das patologias encontradas no Rio Grande do Sul.

Os custos econômicos diretos da corrosão são estimados entre 1,25% a 3,5% do PNB dos países desenvolvidos ou em desenvolvimento (Andrade; González, 1988), atingindo até 5% em alguns (Baboian, 1990). Os custos sociais e os custos econômicos indiretos são mais complexos, às vezes impossíveis de serem contabilizados com precisão, e em alguns casos irressarcíveis.

Um exemplo de custos indiretos ou perdas econômicas para a população ocorreu por ocasião da ruptura de cabos em uma viga protendida da Ponte dos Remédios, em São Paulo. A Marginal Tietê, no sentido Centro-Vila dos Remédios, ficou interditada por mais de uma semana. Na semana de interdição registrou-se um congestionamento de 159 km na cidade e 52 km nas rodovias. A Marginal Tietê foi parcialmente liberada durante os serviços de recuperação da ponte que ficou interditada por quase meio ano (Casagrande, 1997). Se considerarmos que cada motorista permaneceu 30 minutos a mais no trânsito devido a esse problema e que pela região há um fluxo de 15.000 veículos por hora, encontra-se como número um desperdício de 60.000 horas/dia que numa semana de segunda a sexta feira temos 300.000 horas/semana de desperdício. Segundo dados do IBGE o PIB do Brasil a preço de mercado atingiu em 2001 o valor de R\$ 1,184 trilhão, e considerando que a população ativa que contribuiu para esse PIB foi de 50% do total de 170 milhões de brasileiros, obtém-se que a hora de trabalho de cada brasileiro corresponde a R\$4,77. No caso da Ponte dos Remédios o custo indireto pode ter alcançado aproximadamente R\$35.000.000,00, sem falar da poluição gerada, do consumo extra de combustível, do desgaste dos veículos, da perda de rendimento aos motoristas por stress, etc.

Os aspectos econômicos relacionados à intervenção de uma estrutura devem ser considerados a fim de se ter o menor custo para garantir uma solução efetiva. Sitter já em 1986, estabeleceu a “Lei dos 5”, para estimar os custos de recuperação de uma estrutura em função do seu estado, quando se deteriora por corrosão, afirma que os custos da intervenção aumentam exponencialmente com o tempo, em função do estado de deterioração em que se encontra uma estrutura.

Estabelecer o custo de um determinado tratamento envolve grande quantidade de parâmetros, que por sua vez alteram-se de um país para outro. O custo final dependerá ainda da disponibilidade do método na região, adequação a estrutura e outros fatores. Como guia orientativo, salientando-se que esses custos devem apenas ser tomados como uma simples referência, pode-se admitir que o método de extração eletroquímica de cloretos custa 100 euros/m<sup>2</sup>, enquanto que a recuperação convencional ficaria em torno de 50 a 500 euros/m<sup>2</sup> (COST 521, 2002).

Essas considerações acima mencionadas ressaltam a necessidade de pesquisas na área de recuperação e reabilitação das estruturas, pois grande parte das estruturas deterioradas necessitam urgentemente da realização de intervenções, sendo que problemas de corrosão de armaduras, têm sido alvo de grande interesse por pesquisadores em nível mundial.

Sabendo que o tempo de tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos e, conseqüentemente, o custo depende de vários fatores como tipo de contaminação, tipo de sal, concentração e distribuição dos íons cloreto através do concreto, espessura de carbonatação, qualidade do concreto, temperatura, densidade de armadura e espessura do concreto de cobrimento (Eggers; Oliveira, 1997), foi planejado um estudo teórico-experimental de avaliação da metodologia de ensaio, utilizando o método de extração eletroquímica de cloretos para recuperação de estruturas de concreto armado com problemas de corrosão de armaduras, que tem, entre outras, finalidades o objetivo de tentar elucidar algumas dificuldades experimentais e verificar o alcance e duração dos efeitos da recuperação.

### 1.3 Pesquisadores e centros de pesquisa no Brasil e no exterior

O primeiro indício do método de extração eletroquímica de cloretos foi em 1986, quando foi publicada a patente com o título de “Removal of Chlorides from Concrete”, na Europa (European Patent Application, 1986). A variação do método de extração eletroquímica de cloretos e do método de realcalinização é chamada método NORCURE. A patente foi explorada por um longo tempo pela “Norwegian Concrete Technology” (NCT). Depois de longo período sem aplicações práticas relevantes, em 1995 a NCT foi adquirida pela FOSROC International, que agora detém as patentes.

As primeiras experiências com o método de extração eletroquímica de cloretos nos Estados Unidos foram realizadas de 1973 a 1975 por Lankard et al. (1975) e Morrison et al. (1996) *apud* Mietz (1998). Ambos os estudos se concentraram na questão de ser ou não o método apropriado para realizar a remoção de íons cloreto, pois uma rápida extração de íons cloreto era necessária e essencial nas pistas das rodovias, por causa da obstrução do tráfego, que deveria ser a mais rápida possível.

Posteriormente o método foi estudado dentro do “Strategic Highway Research Program” (SHRP) entre 1988 e 1993 (Bennett; Schue, 1990) e (Bennett et al., 1993). Os estudos incluíram um grande número de edições de grande relevância prática, tais como: a eficiência do método, a difusão dos íons cloreto não removidos de volta para a armadura, a aderência entre o aço e o concreto, a formação de fissuras no concreto, a reação álcali/agregado, a formação de hidrogênio nas armaduras, etc.

Em 1990, uma conferência intitulada “Electrochemical Protection Methods for Reinforced Concrete Constructions” aconteceu no Instituto Federal de Tecnologia da Suíça em Zurique, onde o método de extração de íons cloreto foi muito discutido (Manning, 1990) e (Molina, 1990).



O Programa COST 509, chamado “Corrosion and Protection of Metals in Contact with Concrete”, iniciado em 1992 e finalizado em 1996, investigou também o método de extração eletroquímica de cloretos juntamente com instituições de pesquisa da Áustria, do Reino Unido, dos Países Baixos e da Noruega (COST 509, 1996).

Recentemente o grupo de corrosão do Instituto Eduardo Torroja, liderado pela Prof<sup>a</sup>. Carmen Andrade, publicou vários trabalhos que tratam os fundamentos dos mecanismos dos métodos eletroquímicos, mas por enquanto esses estudos estão apenas sendo realizados em laboratório (Andrade et al., 1997); (Castellote; Andrade; Alonso, 1999b) e (Castellote; Andrade; Alonso, 2000).

Ainda se tratando de laboratório, alguns trabalhos serviram como base para desenvolvimento desta tese, pois abordaram algumas ferramentas úteis para avaliação da eficiência do método, como as medidas eletroquímicas (Marcotte; Hansson; Hope, 1999a) e a caracterização microestrutural (Marcotte; Hansson; Hope, 1999b). No Brasil, infelizmente, ainda não há registro de estudos na área.

#### **1.4 Objetivo e originalidade do trabalho**

O objetivo do presente trabalho é a avaliação da eficiência do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras, através de ensaios de laboratório, variando o revestimento do concreto e a relação água/cimento e utilizando dois tipos de contaminação por íons cloreto. Para avaliar o método foram extraídas amostras para medidas de teores de cloreto, monitoramento eletroquímico e caracterização microestrutural do concreto.

Na literatura foram encontrados estudos sobre o método de reabilitação de extração eletroquímica de cloretos que se concentraram nas questões relacionadas

com aplicação da técnica, tendo como variáveis, a corrente utilizada na extração, o tipo de ânodo e eletrólito utilizado, a difusão dos íons cloreto não removidos de volta para a armadura e os efeitos colaterais da aplicação da técnica. Este trabalho que abrange variáveis facilmente controladas por engenheiros civis, tais como: a qualidade do concreto e o cobrimento do concreto têm caráter original já que sob esse aspecto, não foram encontrados registros de estudo no país nem no exterior.

### **1.5 Conteúdo do trabalho**

Nesta introdução encontra-se a importância do tema, a importância econômica do tema, pesquisadores e centros de pesquisa no Brasil e no exterior, objetivo e originalidade do trabalho e conteúdo do trabalho.

O Capítulo 2 compreende a abordagem de temas julgados importantes para um completo entendimento deste trabalho. Nele apresentam-se desde os aspectos conceituais da corrosão até as técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão.

O tema sobre reabilitação das estruturas de concreto armado com problemas de corrosão de armaduras encontra-se no Capítulo 3. Esse capítulo está dividido em materiais e métodos de reabilitação tradicionais, materiais e métodos de reabilitação não tradicionais e mecanismos de proteção oferecidos pelos materiais.

No Capítulo 4 apresenta-se a revisão da literatura sobre o método de reabilitação de extração eletroquímica de cloretos onde são abordados inicialmente temas como o princípio do método e histórico e, em seguida, temas relacionados com a aplicação do método, avaliação do método, durabilidade, e por fim seus efeitos colaterais.

O procedimento experimental e os resultados são abordados no Capítulo 5. Apresenta-se inicialmente o planejamento da pesquisa, a definição das séries de ensaios, a caracterização dos materiais utilizados e seus resultados, os corpos-de-prova, o procedimento de indução da penetração de íons cloreto com seus resultados

e principalmente a metodologia utilizada no método de extração eletroquímica de cloretos e os resultados obtidos.

O Capítulo 6 correspondente à discussão dos resultados encontrados. Inicialmente, a discussão se baseia na metodologia utilizada e, posteriormente, no ensaio com o método de extração eletroquímica de cloretos.

Por fim, encontram-se as conclusões, onde se observa que a técnica de extração eletroquímica de cloretos se mostrou eficiente, apresentando em média uma remoção de cloretos de 78 a 91%. Nesse capítulo também é apresentada a transferência de conhecimento ao meio técnico e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 CORROSÃO DAS ARMADURAS

### 2.1 Fundamentos da corrosão

Os metais encontram-se, em geral, na natureza, formando compostos principalmente óxidos, além de outros elementos. Para usá-los em sua forma elementar, é preciso extrair o metal mediante um processo de redução. Esse processo exige muita energia. O processo inverso pelo qual o metal volta ao seu estado natural vai acompanhado de uma diminuição natural da sua energia, isto é, tem lugar através de uma reação espontânea. Esse processo, que corresponde a uma oxidação, é conhecido por corrosão e pode representar a destruição paulatina do metal (Andrade, 1992).

A corrosão metálica em um meio aquoso é um fenômeno de caráter eletroquímico, isto é, supõe-se uma reação de oxidação, uma de redução, movimentação de elétrons através do metal, e a circulação de íons através do eletrólito, o que pressupõe a formação de um circuito fechado.

Quando em meio aquoso, a corrosão dá origem a íons em dissolução, os quais podem participar em reações de equilíbrio com outros do meio, incluídos os da própria água. Portanto, a corrosão depende de uma série de reações na qual intervêm, direta ou indiretamente, também dos íons da água, e por conseqüência do pH do meio aquoso.

Como o potencial do processo de corrosão depende do equilíbrio das reações de corrosão, e estas dependem do pH, pode-se estabelecer uma relação em função do pH, representado graficamente como diagrama de Pourbaix (Pourbaix, 1961), conforme é mostrado na Figura 2.1, conhecido por diagrama de equilíbrio termodinâmico.

O diagrama está dividido em 3 zonas: imunidade, passivação e corrosão. Na zona de imunidade, o metal não se corrói, permanecendo estável para qualquer valor de pH. A zona definida como passivação representa as condições em que são formados os estados passivantes, que atuam como uma barreira, impedindo a oxidação posterior. E, finalmente, o estado de corrosão, onde pH e potencial eletroquímico estabelecem condições termodinâmicas para que os óxidos da capa passiva não sejam mais estáveis.

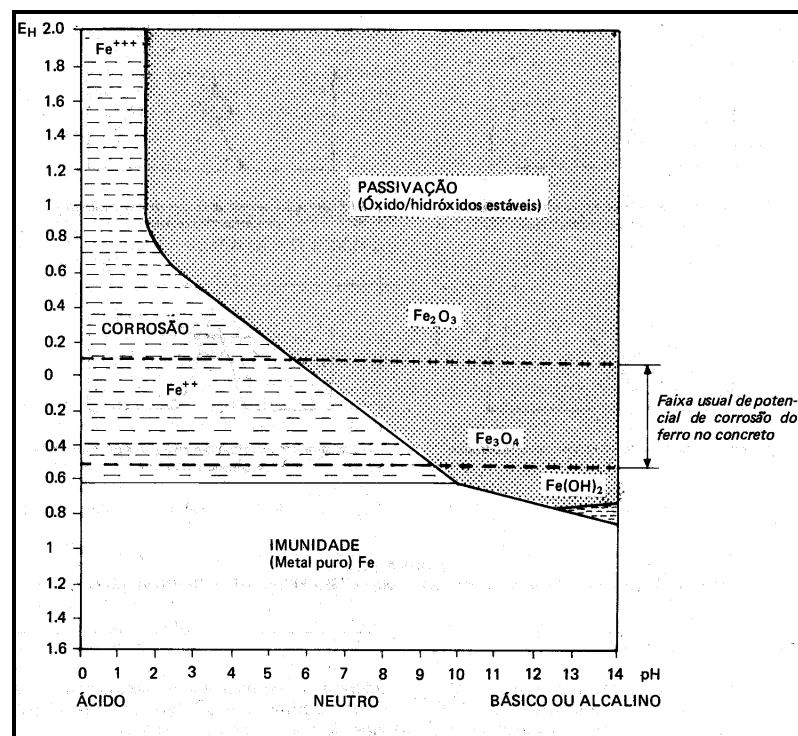


Figura 2.1- Diagrama de equilíbrio termodinâmico. Potencial x pH para o sistema Fe – H<sub>2</sub>O a 25° (Pourbaix, 1961).

Os parâmetros que determinam a velocidade ou taxa de corrosão, ou seja, a cinética da reação, é, dentre outros, a natureza do eletrólito, a resistividade elétrica do meio e a disponibilidade de oxigênio (Andrade, 1992), assim como a temperatura, a umidade relativa e o grau de contaminação do meio ambiente (Helene, 1993).

A elevada alcalinidade da solução aquosa dos poros do concreto favorece a formação e manutenção de um filme de óxido aderente à superfície do aço, que evita a dissolução anódica dos íons ferrosos e, portanto, passiva o aço.

A elevada alcalinidade do meio, com pH entre 12 e 13,5, é obtida às custas da formação de hidróxidos álcalis durante a hidratação do cimento. Quando esse estado de passivação não é formado, ou destruído, pode haver corrosão.

## 2.2 Vida útil das estruturas de concreto

Vida útil pode ser conceituada como o período no qual a estrutura é capaz de desempenhar as funções para as quais foi projetada. A metodologia de vida útil com base na corrosão das armaduras do concreto está exposto no modelo proposto por Tuutti (1982) e está apresentado na Figura 2.2. Pode-se distinguir pelo menos três situações.

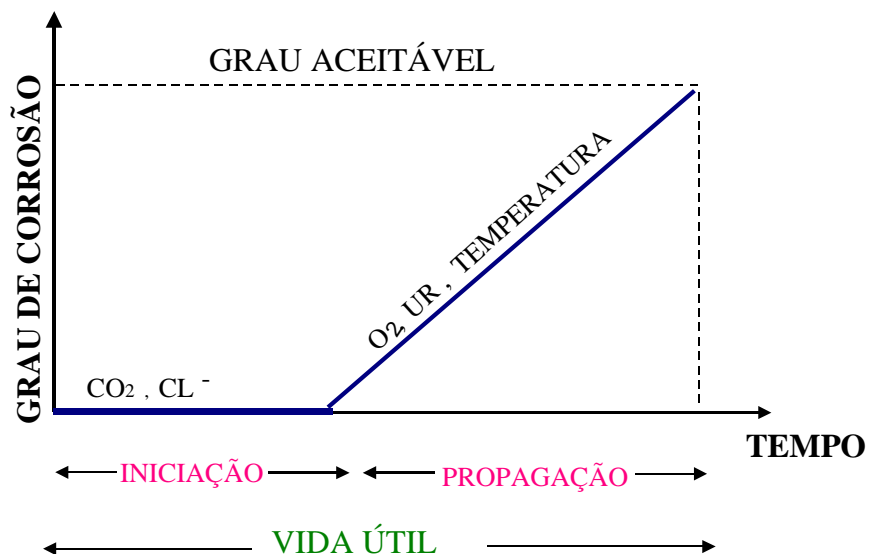


Figura 2.2- Modelo de vida útil proposto por Tuutti (1982).

a) Período chamado de "iniciação", é o período em que os agentes agressivos - que provocam a corrosão das armaduras -, o dióxido de carbono e os íons cloreto

penetram desde o exterior avançando progressivamente até a armadura e, quando alcançam um teor crítico, provocam o rompimento de sua película protetora. A duração da fase de iniciação é controlada principalmente pela permeabilidade, difusibilidade e sucção capilar de gases ou líquido. Helene (1993), considera que a duração da fase de iniciação deve corresponder à estimativa da *vida útil de projeto* da estrutura quanto à corrosão.

b) Período chamado de "propagação" é o período onde acontece a intensificação do processo de corrosão principalmente pela presença de oxigênio, umidade e temperatura. Segundo Helene (1993) nesse período temos duas situações:

- Período que vai até o momento em que aparecem manchas na superfície do concreto, ou ocorrem fissuras no concreto de cobrimento, ou ainda quando há o destacamento do concreto de cobrimento. A esse período de tempo associa-se a chamada *vida útil de serviço ou de utilização*.
- Período de tempo que vai até a ruptura e colapso parcial ou total da estrutura. A esse período de tempo associa-se a chamada *vida útil total*. Corresponde ao período de tempo no qual há uma redução significativa da secção resistente da armadura ou uma perda importante da aderência armadura/concreto.

A Figura 2.3 apresenta graficamente os conceitos de vida útil anteriormente expostos por Helene (1993). Nessa modelagem foi introduzido ainda o conceito de *vida útil residual*, que corresponde ao período de tempo que a estrutura ainda será capaz de desempenhar suas funções, contado neste caso a partir da data de uma vistoria.

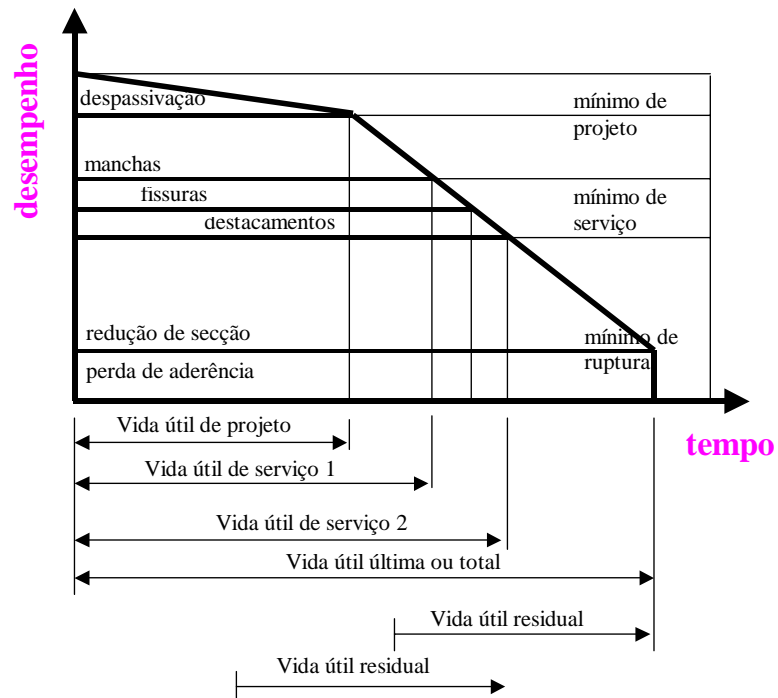


Figura 2.3- Conceituação de vida útil das estruturas de concreto tomando-se por referência o fenômeno da corrosão das armaduras (Helene, 1993).

### 2.3 Natureza eletroquímica da corrosão de armaduras no concreto

A formação de uma célula eletroquímica ou célula de corrosão no concreto depende da existência de quatro componentes. Um ânodo, onde ocorre reação de oxidação ou dissolução; um cátodo, onde ocorre a reação de redução; um condutor metálico, no caso a armadura, que permite um fluxo de elétrons e um eletrólito que é a fase aquosa do concreto, onde ocorre o fluxo de íons. As áreas anódicas e catódicas surgem como resultado de diferenças de potencial elétrico das regiões das armaduras (Helene, 1986). Qualquer superfície de metal, na qual a corrosão ocorre, é um componente de ânodos e cátodos eletricamente conectados através do corpo do metal.

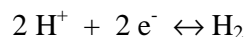
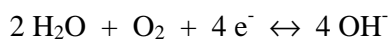
Para ocorrer o processo de corrosão deve existir, como já foi dito, um circuito elétrico completo entre as áreas anódicas e catódicas do aço. No que se refere às



reações envolvidas, a reação anódica mais provável para o caso da corrosão das armaduras é:



Enquanto as possíveis reações catódicas são:



Na região anódica o ferro é oxidado para íons ferrosos. O volume do produto da reação é muitas vezes maior que o volume do ferro. A primeira reação catódica ocorre geralmente em meios aerados de pH neutros e básicos ( $\text{pH} \geq 7$ ). Já a segunda reação é típica de meios ácidos ( $\text{pH} < 7$ ) e desaerados (Andrade; Feliu, 1991).

A Figura 2.4 mostra a ilustração esquemática da corrosão da armadura no concreto (Moskvin et al., 1983 *apud* Nepomuceno, 1992).

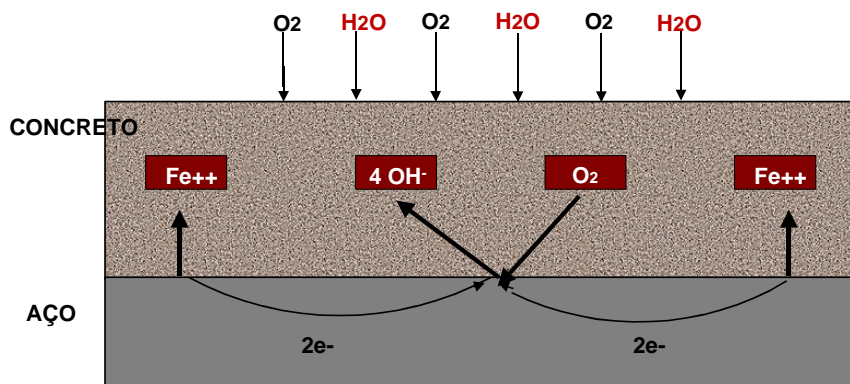


Figura 2.4- Ilustração esquemática da corrosão da armadura no concreto (Moskvin et al., 1983 *apud* Nepomuceno, 1992).

## **2.4 Período de iniciação da corrosão**

As armaduras no concreto permanecem, em condições normais, em um meio alcalino que permite que elas trabalhem na região de passividade do diagrama de Pourbaix. Entretanto, essa passividade pode ser alterada por dois fatores que estabelecem as condições para que a corrosão ocorra:

- a presença de íons cloreto em quantidades suficientes para romper pontualmente a película passiva, conhecida por corrosão por cloretos e;
- o decréscimo do pH do concreto para valores em torno de 9 a 10 (Bonnet; Rubaud, 1976), conhecida por corrosão por carbonatação da pasta do cimento através do ingresso de  $\text{CO}_2$ .

A seguir desenvolvemos mais a corrosão por cloretos mais importante e objeto desta tese.

## **2.5 Corrosão pelos íons cloreto**

### **2.5.1 Introdução**

A corrosão da armadura devido à ação dos íons cloreto é um dos mais sérios problemas das estruturas de concreto armado. Os íons cloreto podem ser introduzidos no concreto de várias maneiras: como aditivo, pela contaminação da água ou da areia, ou podem penetrar desde o exterior em ambientes que os contenham. Os íons cloreto podem estar presentes no concreto de duas formas:

- fixos, quimicamente combinados com as fases alumino-ferríticas para formar os cloroaluminatos, ou adsorvidos às paredes dos poros na estrutura espacial do silicato de cálcio hidratado (C-S-H);
- livres, precipitados ou dissolvidos na fase aquosa do concreto.

Os íons cloreto fixos ou íons cloreto combinados podem ser definidos como a reação entre a matriz de poros do concreto e os íons cloreto que resultam em sua remoção efetiva da fase aquosa. O fator mais importante que afeta a capacidade de fixação de íons cloreto é o conteúdo de  $C_3A$  do cimento. Um aumento no conteúdo de  $C_3A$  resulta no aumento da capacidade de fixação de íons cloreto (Helene, 1986; Helene, 1993; Glass; Buenfeld, 2000).

A agressividade dos íons cloreto está associada ao teor de íons cloreto livres (Tang; Nilson, 1991). Segundo Bishara (1991), a porção de íons cloreto livres na fase aquosa é de 75 a 80% do total de íons cloreto presentes.

Por outro lado Tuutti (1982) amplia o conceito e considera que a relação entre os íons cloreto livres e íons cloreto combinados depende das características dos cimentos, da porosidade e das substâncias agressivas. A formação de íons cloreto combinados depende também do tipo de cátion disponível no extrato aquoso do concreto se  $CaCl_2$  ou  $NaCl$ . No caso do  $CaCl_2$  a quantidade de íons cloreto combinados é significativamente maior do que a quantidade de íons cloreto combinados que formam o  $NaCl$ . A fixação de íons cloreto através da formação de  $NaCl$  mostrou aumentar a concentração de íons  $OH^-$  na solução aquosa do poro. Por outro lado, os íons cloreto do  $CaCl_2$  provocam uma redução na concentração de  $OH^-$  (Suryavanshi; Scantlebury; Lyon, 1996).

Pode existir um valor limite de concentração a partir do qual os íons cloreto podem romper a camada de óxidos passivante e provocar a corrosão da armadura. Esse limite não está associado a um valor fixo, embora algumas normas ou recomendações de alguns países apresentem valores orientativos. Isto é devido à dificuldade de estabelecer um limite seguro, acima do qual existe risco de despassivação do aço, já que esse limite depende de numerosas variáveis, entre elas, tipo de cimento, proporção de cimento, relação água/cimento, conteúdo de umidade, etc. (Helene, 1986; Andrade, 1992).

Já existe um consenso entre os pesquisadores de que o principal fator controlador da despassivação é a relação  $Cl^-/OH^-$ . Trabalhando em soluções alcalinas, simulando o concreto, Hausman (1967) sugeriu o valor de 0,6 para essa relação. Gõni; Andrade (1990), também trabalhando com aço em soluções alcalinas com diversos teores de NaCl e  $CaCl_2$ , obtiveram valores limites para despassivação numa faixa de 0,25 e 0,8. Em estudos recentes Alonso et al. (2000) encontraram valores entre 0,66 e 1,45 para a relação  $Cl^-/OH^-$  através de boas correlações entre soluções e corpos-de-prova de argamassa contaminados com íons cloreto.

Essas divergências mostram a dificuldade de se estabelecer um parâmetro seguro para o limite da quantidade de íons cloreto, principalmente pela dificuldade de se determinar a relação  $Cl^-/OH^-$  nos concretos de estruturas reais.

A norma brasileira NBR 6118 (1978) e atual revisão de 2001, não fazem menção sobre teores críticos de íons cloreto no concreto ou pasta de cimento. Na norma de 1978 há apenas a limitação da quantidade máxima a ser admitida na água de amassamento, igual a 500 mg/l. É um consenso o valor de 0,4 %, referente ao limite máximo de cloreto para concreto armado em relação à massa de cimento, na maioria das normas estrangeiras.

O CEB (1992) expressa, de uma maneira mais adequada, o teor crítico de cloreto, uma vez que leva em conta a qualidade do concreto e a umidade do ambiente, como pode ser observado na Figura 2.5.

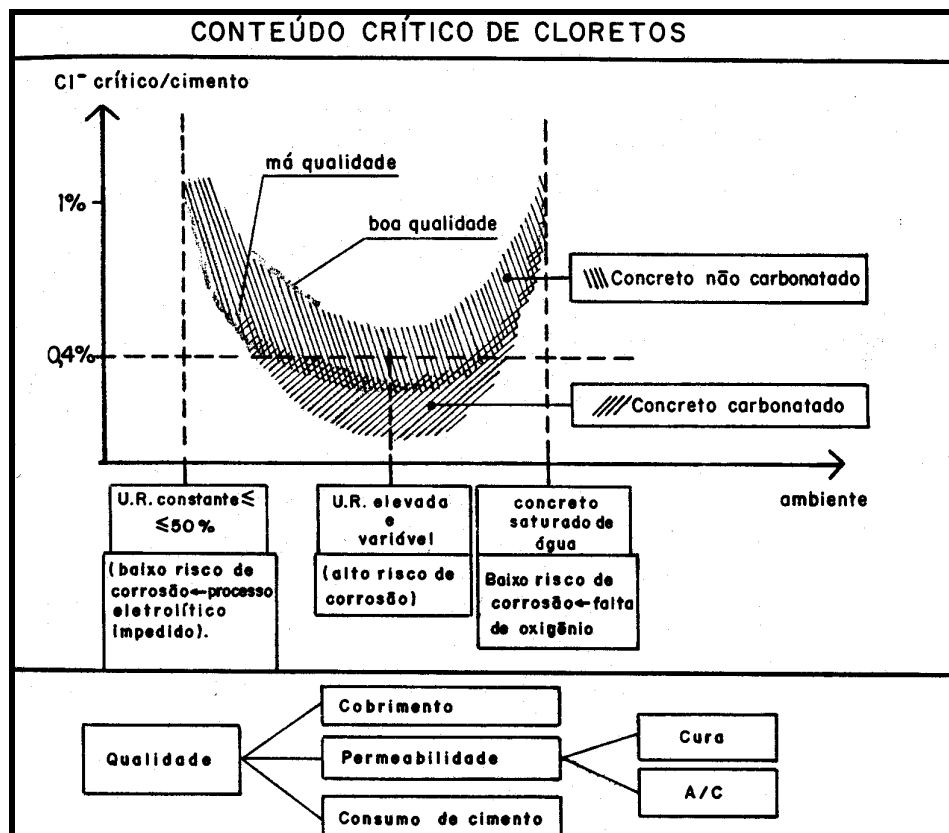


Figura 2.5- Esquema da influência de parâmetros relacionados com a qualidade do concreto e umidade ambiental sobre o conteúdo crítico de íons cloreto (CEB, 1992).

## 2.5.2 Mecanismos de transporte

Como foi comentada anteriormente, a penetração dos agentes agressivos no concreto ocorre basicamente por transporte, através dos poros da matriz do cimento e das microfissuras. Os mecanismos de transporte dessas substâncias no concreto dependem: a) das características químicas e físicas de sua concentração superficial e das condições ambientais, b) da microestrutura (tipo e distribuição de tamanho dos poros e presença de microfissuras), c) do grau de umectação do concreto, e d) da temperatura, do grau de saturação dos poros do concreto (Guimarães, 2000).

Esses fatores determinam o tipo de mecanismo de penetração de agentes agressivos, tais como, a absorção capilar, difusão e a penetração por pressão (permeabilidade).

Na grande maioria dos casos, os mecanismos de transporte dos íons cloreto presentes no concreto são a absorção capilar e a difusão iônica. A absorção dá-se numa camada superficial do concreto, geralmente onde ocorre a molhagem e secagem do cobrimento pela ação das intempéries; mais para o interior do concreto, onde a presença do eletrólito é mais constante, tem-se basicamente a difusão.

A Figura 2.6 representa esquematicamente a interação entre o concreto e o ambiente contaminado com agentes prejudiciais à durabilidade das armaduras.

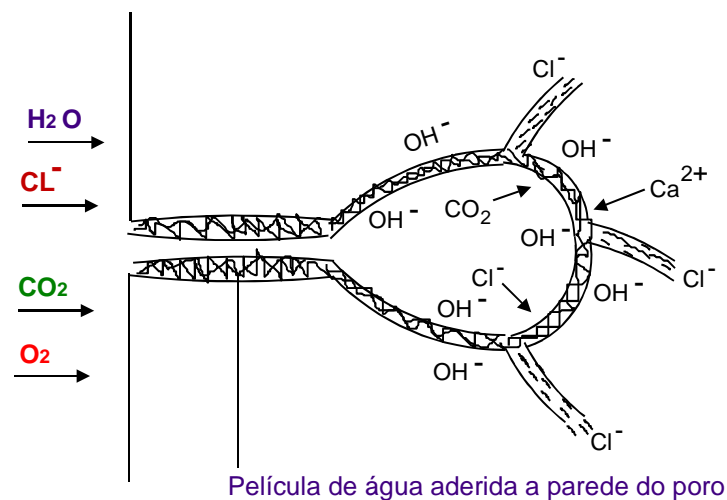


Figura 2.6- Representação esquemática da interação entre o concreto e o ambiente agressivo às armaduras (Nepomuceno, 1992).

### 2.5.2.1 Absorção capilar

O fenômeno da absorção capilar dá-se quando há um aumento da penetração de água pelos poros do concreto devido ao aumento da tensão capilar. As características do líquido que influem na absorção são: a viscosidade, a densidade e a tensão superficial.

A influência da estrutura dos poros é determinante na absorção capilar, quer seja no volume de água absorvido, na velocidade de absorção, como também na

altura de sucção. Teoricamente, quanto menores os diâmetros dos poros, maiores as pressões capilares e maior a altura. Sob enfoque inverso, com poros maiores, temos alturas menores, porém volumes absorvidos maiores. Em observações experimentais, todavia em face de condições peculiares de intercomunicabilidade e tortuosidade dos poros, constata-se comportamento diverso do esperado (Bauer, 1995). Helene (1993) coloca que concretos de reduzida relação água/cimento apresentam capilares de menor diâmetro, ao mesmo tempo em que os mesmos são muito menos intercomunicáveis, resultando disso menores alturas de sucção e menores volumes absorvidos. Sanjuán (2000) observou que os íons cloreto podem ser transportados sem se envolverem em qualquer reação química de fixação de íons cloreto durante o rápido processo de absorção capilar.

A absorção tem um importante papel na durabilidade do concreto, já que ela ocorre, por exemplo, no caso de concretos em contato com a chuva, solos úmidos e ciclos de umectação. Nesses casos, a profundidade que os íons cloreto, presentes na água, podem atingir, dependerá da duração dos períodos de secagem e umectação (Parrott, 1996).

### **2.5.2.2 Difusão**

É um processo espontâneo de transporte de massa num sistema físico-químico, por efeito de gradientes de concentração proporcionados pelos dois diferentes meios em contato íntimo. No caso do concreto esse fenômeno ocorre devido ao contato íntimo da solução presente nos poros com o meio ambiente.

A difusão dos íons cloreto será tanto mais intensa quanto maior a sua concentração na solução externa. Em estruturas parcialmente submersas em água contaminada com íons cloreto, a região acima da linha d'água é a mais contaminada, devido à elevação da concentração, à medida que a água que sobe por capilaridade, levando os íons cloreto, se evapora. Sendo a difusão um fenômeno de transporte de

massa através de um fluido, é de se esperar que seja tanto menor quanto mais compacto o concreto (Helene, 1986).

As expressões matemáticas que expressam o fenômeno são dadas pelas leis da difusão formuladas por Fick. O coeficiente de difusão  $D$ , das substâncias que penetram nos poros do concreto, é calculado através destas expressões.

1ª Lei- Difusão em estado estacionário, considerando um fluxo constante em relação ao tempo em torno da seção por onde penetra a substância.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} = cte \quad (2.1)$$

J- Fluxo de íons.

D- Coeficiente efetivo de difusão.

$\partial C/\partial X$ - Gradiente de concentração.

C- Concentração de íons na solução.

X- Profundidade considerada.

2ª Lei- Difusão em fluxo variável. Considerando um fluxo variável em relação ao tempo e à profundidade de penetração.

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (2.2)$$

T- Tempo considerado.



### **2.5.2.3 Permeabilidade**

Quando o concreto está em contato com um líquido de baixa pressão, este pode penetrar através dos poros capilares. Esse fenômeno obedece à lei de Darcy que, considerando um fluxo laminar constante, expressa o coeficiente de permeabilidade como uma função do volume do líquido que flui, do tempo, da espessura e da área da seção por onde penetra o líquido, da viscosidade do líquido e da diferença de pressão.

Essa situação ocorre em estruturas submersas ou parcialmente submersas e pode acelerar a penetração de agentes agressivos do concreto e das armaduras.

Estudos feitos por Al-Amoudi et al. (1993), indicaram que adições no cimento, tais como, pozolanas, cinzas volantes e escória de alto-forno, reduzem a permeabilidade, porosidade dos concretos e difusibilidade de íons.

### **2.5.3 Fatores que influenciam a penetração de íons cloreto**

No caso dos íons cloreto oriundos do exterior - casos comuns de obras em ambientes marinhos e de estruturas sujeitas a sais de degelo - vários são os fatores que influenciam na sua penetração.

#### **2.5.3.1 Relação água/cimento**

A relação água/cimento influencia na porosidade, na forma, no volume e na distribuição do tamanho dos poros, controlando, assim, a penetração dos íons cloreto. Verificou-se que a velocidade de difusão de íons cloreto aumenta de 4 a 5 vezes com um aumento da relação água/cimento de 0,4 a 0,6 (Page; Short; Tarras, 1981). Halamickova et al. (1995) observaram que o aumento da relação água/cimento

reduziu a resistência de pastas e argamassas para difusão de íons cloreto. Entretanto, Gjorv; Vennesland (1979) *apud* Nepomuceno (1992) verificaram que o coeficiente de difusão era independente da relação água/cimento entre 0,4 e 0,6. Essa discrepância confirma que há outros fatores que intervêm na difusão dos íons cloreto, como a natureza dos tamanhos dos poros, tal como sugeriu Collepari; Marcialis; Turriziani (1972).

Monteiro (1996), pesquisando três tipos de cimentos nacionais, verificou que a redução da relação água/cimento melhorou o desempenho dos cimentos em relação à corrosão de armaduras por íons cloreto, aumentando significativamente a sua fase de iniciação.

### **2.5.3.2 Composição química do cimento**

A composição química do cimento tem grande influência na penetração de íons cloreto, já que o silicato tricálcico ( $C_3A$ ) e o ferro aluminato de cálcio ( $C_4AF$ ) se combinam com os íons cloreto para formar os cloroaluminatos. Essa reação diminui o fluxo de penetração de íons cloreto devido à redução da concentração de íons livres na solução aquosa dos poros do concreto (Page; Short; Holden, 1986). De acordo com Rasheeduzzafar et al. (1990), quanto mais  $C_3A$  contiver o cimento, mais tempo levará a corrosão das armaduras para se iniciar, devido à sua influência na fixação de íons cloreto. Na Figura 2.7, é mostrado o resultado do seu trabalho. De acordo com Mehta (1994), a capacidade de fixação de íons cloreto de um cimento ocorre somente quando o conteúdo de  $C_3A$  é maior que 8%. É importante mencionar que aumentando muito o teor de  $C_3A$ , pode-se ter problemas de ataque por sulfatos.

Al-Gahtani; Rasheeduzzafar; Hussan (1994), estudando os cimentos com elevada alcalinidade, concluíram que eles têm um efeito benéfico e um degradador em relação à penetração de íons cloreto. O efeito benéfico, que em alguns casos ofusca o efeito degradador, é que os cimentos mais alcalinos têm um elevado  $OH^-$ ,

abaixando a relação  $Cl^-/OH^-$  e diminuindo a corrosão. O fator deteriorador, porém, é que esses cimentos possuem uma pequena capacidade de retenção de íons cloreto, pois têm menos  $C_3A$ . Jones; McCarthy; Dhir (1994) observaram que a capacidade de fixação de íons cloreto pelo  $C_3A$  reduz significativamente quando o concreto está carbonatado.

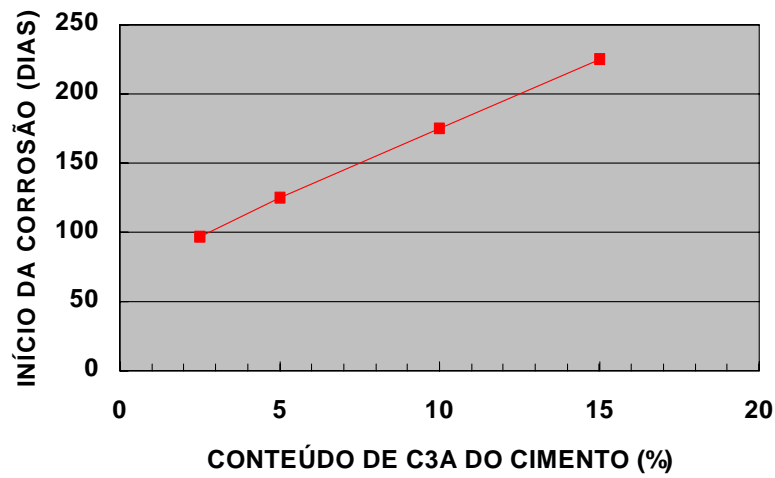


Figura 2.7- Efeito do conteúdo de  $C_3A$  do cimento, no tempo de iniciação da corrosão da armadura do concreto (Rasheeduzzafar et al., 1990).

O uso de cimentos com adições contendo materiais pozolânicos, cinza volante, escória de alto forno ou sílica ativa está aumentando a cada dia. A influência benéfica das pozolanas em relação à penetração de íons cloreto inclui o aumento da resistividade elétrica do concreto e a diminuição do tamanho dos poros (Preece; Gronvold; Frolund, 1983 *apud* Bauer, 1995). Al-Amoudi et al. (1992), comparando diversos cimentos quanto ao desenvolvimento da corrosão por íons cloreto, concluíram que os cimentos com adição de escória e sílica ativa têm desempenho superior, (tendo o cimento com adição de escória apresentado intensidade de corrosão 10 vezes inferior ao cimento sem escória ao final dos ensaios). Bauer (1995) também constatou que a adição de escória ao cimento, no caso de ingresso de íons cloreto, tem um efeito benéfico na capacidade de fixação de íons cloreto para relação água/cimento abaixo de 0,5. O que se mostrou de acordo com Monteiro (1996) onde os cimentos com adições pozolânicas (escória e sílica

ativa) apresentaram um melhor desempenho principalmente para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,4.

A difusão dos íons cloreto dentro da pasta de cimento é mais influenciada pela composição do cimento e menos pela relação água/cimento (Goto; Roy, 1981 *apud* Calleja, 1986). Li; Peng; Ma (1999) observaram que a resistência à difusão de íons cloreto em concretos de autodesempenho aumentou bastante com a incorporação de cinza volante na mistura.

Page; Short; El Tarras (1981), Page; Short; Holden (1986), Uchikawa (1986), Roy (1989) e Bauer (1995) são unânimes ao afirmar que a escória de alto-forno, empregada como adição mineral, reduz significativamente o coeficiente de difusão de íons cloreto, quer seja pelo efeito físico da adição (alterações na porosidade), ou pela maior capacidade de fixação de íons cloreto. Petterson (1994), estudando a adição de sílica ativa ao cimento, relatou que a difusão de íons cloreto no concreto diminui, quando a sílica ativa é adicionada ao cimento por causa do efeito de “rede” que torna a estrutura mais densa.

Suryavanshi; Scantlebury, Nedwell (1994), estudando os cimentos Portland resistentes a sulfatos, e os cimentos Portland comuns, em relação à capacidade de retenção de íons cloreto, observaram que o cimento Portland resistente a sulfatos retém menos íons cloreto por causa das pequenas quantidades de  $C_3A$  que possui. Esses ensaios revelam que, na iniciação da corrosão por íons cloreto, as adições agem de forma a frear a penetração dos íons cloreto.

### **2.5.3.3 Compactação e cura**

Colleparidi; Marcialis; Turriziani (1972) verificaram que os concretos mais bem compactados têm o coeficiente de difusão de íons cloreto inferior àqueles não compactados.

Em relação à cura, Jaegermann (1990) pesquisou a penetração de íons cloreto e a profundidade de penetração nos corpos-de-prova, depois de um ano de exposição no clima do Mar Mediterrâneo. Ele observou claramente a influência do período de cura na penetração de íons cloreto, depois de 1 ano de exposição. Porém, depois de três anos de exposição, o período de cura não apresentou nenhuma influência significativa na profundidade de penetração de íons cloreto. Kayyali; Haque (1988) *apud* Bauer (1995), estudando argamassas com ou sem adição de cinza-volante, observaram que, prolongando o período de cura, melhorou a capacidade de retenção de íons cloreto para a argamassa sem adição de cinza-volante. Cabrera (2000), pesquisando a corrosão em corpos-de-prova de concreto com sílica ativa, expostos a diferentes tipos de cura, observaram que a cura a 20°C e a 100% de umidade é a que apresenta maior resistência ao ingresso de íons cloreto. Entretanto, Zhang et al. (1999), também pesquisando a influência do tipo de membrana de cura utilizada em vários tipos de concreto, observaram que em geral o tipo de componente de cura utilizado não afetou significativamente a resistência do concreto à penetração de íons cloreto.

#### **2.5.3.4 Agentes ambientais**

O meio ambiente, que envolve as estruturas de concreto em climas tropicais marinhos, pode apresentar grandes variações de umidade, temperatura, direção do vento, períodos de chuvas e secas e íons cloreto que podem se depositar na estrutura.

A atmosfera marinha é tradicionalmente agressiva devido à presença de íons cloreto em suspensão. A situação se agrava quando a brisa marinha é intensa e contínua e quando a umidade relativa é elevada. Nessa situação, a penetração de íons cloreto pode ser muitas vezes maior que numa atmosfera rural.

Segundo estudos realizados por Castro; Rincon; Pazini (2001), com corpos-de-prova cilíndricos expostos ao meio ambiente marinho em Yucatán no México, em

Maracaibo na Venezuela e no Recife no Brasil, o mecanismo de penetração de íons cloreto não variou com o microclima. Contudo, a concentração de íons cloreto no cobrimento do concreto, onde estariam as armaduras, decresceu em relação à distância do mar e ao aumento da relação água/cimento.

Elevadas temperaturas podem aumentar substancialmente a corrosão como conseqüência do aumento da velocidade de penetração dos íons cloreto, porque os íons cloreto têm mais mobilidade a temperaturas mais elevadas (Cochet; Jesus, 1991).

#### **2.5.3.5 Fissuras**

Fissuras estruturais podem permitir o acesso de dióxido de carbono, oxigênio e dos íons cloreto, por isso há uma preocupação natural em relação ao aparecimento das fissuras em relação ao problema com corrosão de armaduras. Hart; Lucas (1987) *apud* Nepomuceno (1992), trabalhando com vigas com várias aberturas de fissuras, 0,10 a 0,8 mm, verificaram que os íons cloreto de uma solução com 3% de NaCl, chegaram à armadura em todas elas, e o conteúdo de íons cloreto era proporcional à abertura. Contudo, Tuutti (1982) não chegou a uma conclusão clara sobre a influência de fissuras na corrosão.

Um amplo estudo sobre fissuração de peças de concreto armado e corrosão das armaduras foi desenvolvido por Carmona; Helene (1986). Nesse trabalho, entre outros aspectos foi observado que a abertura de fissura e a proteção através do cobrimento de concreto devem estar relacionadas com o ambiente onde se localiza a estrutura e com maior suscetibilidade da armadura à corrosão.

### **2.5.3.6 Carbonatação**

A instabilidade dos cloroaluminatos é dependente do pH. A solubilidade do sal de Friedel aumenta com o grau de carbonatação dos corpos-de-prova, conseqüentemente quanto mais carbonatados os corpos-de-prova mais íons cloreto livres terão (Suryavanshi; Swamy, 1996).

De acordo com Dhir; Jones; McCarthy (1993) *apud* Bauer (1995), em concretos parcialmente carbonatados, o ingresso de íons cloreto pode ser acelerado até 100%.

Jones; McCarthy; Dhir (1994) estudaram o tempo de início de corrosão através do ingresso de íons cloreto e observaram que esse tempo é reduzido quando os corpos-de-prova já estão parcialmente carbonatados. Observou-se que esse tempo foi reduzido três vezes para cimento Portland comum, e 4 vezes para cimento com adição de cinza volante.

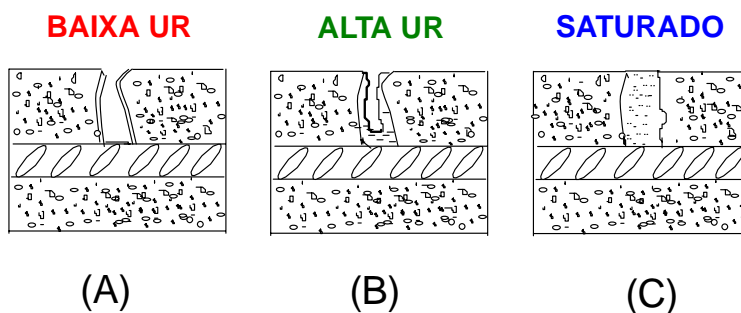
Monteiro; Nepomuceno (1996) observaram, pesquisando alguns cimentos quanto à capacidade de proteção em relação à corrosão, que o ingresso de íons cloreto foi acelerado quando os corpos-de-prova já estavam carbonatados.

### **2.5.4 Teor de umidade, resistividade e disponibilidade de oxigênio.**

O conteúdo de umidade no interior do concreto exerce importante papel sobre a corrosão, quer seja por causa da água necessária para que ocorra a reação catódica de redução do oxigênio, ou por causa da influência na resistividade do concreto e na permeabilidade ao oxigênio. Andrade (1992) consideram o teor de umidade do concreto como o principal fator controlador da taxa da corrosão.

A corrosão aumenta com o aumento da umidade relativa. Atinge um valor máximo quando a umidade relativa está em 95% e reduz a um nível baixo perto da saturação (Tuutti, 1982).

Segundo Andrade (1992), se os poros estão saturados de umidade, como é o caso da Figura 2.8 c, ainda que a resistividade seja a menor possível, o oxigênio terá primeiro que se dissolver na água para poder alcançar a armadura. Nessa situação, o processo de corrosão está controlado pelo acesso de oxigênio e as velocidades de corrosão não serão as mais elevadas, sendo inclusive muito baixas, como a que ocorre em estruturas de concreto armado situadas a certa profundidade do mar.



**Figura 2.8-** Teor de umidade dos poros do concreto em função da umidade do ambiente (Andrade, 1992).

Quando os poros contêm pouquíssima umidade, a resistividade é muito elevada e o processo de corrosão fica muito dificultado. Nesse caso, a velocidade de corrosão será baixa, ainda que o concreto se mostre carbonatado e contaminado de íons cloreto (Figura 2.8 a).

As velocidades de corrosão máximas se dão em concretos com teores de umidade altos, porém sem saturar os poros. O oxigênio chega facilmente à armadura e a resistividade é suficientemente baixa para permitir elevadas velocidades de corrosão (Figura 2.8 b).



### 2.5.5 Proporção de íons cloreto

Os íons cloreto, no período de propagação, participam como catalisadores em reações para formarem produtos de corrosão, além de agirem como aceleradores do processo pelo aumento da condutividade do eletrólito.

A proporção de íons cloreto ou relação  $Cl^-/OH^-$  é algo a que se deve estar atento nas estruturas de concreto armado, já que o aumento das concentrações de  $Cl^-$ , além de diminuir a resistividade, devido à maior condutividade proporcionada por esses íons, pode também provocar o aumento da velocidade de corrosão.

Deve-se considerar que a relação  $Cl^-/OH^-$  pode ser aumentada pela redução dos íons  $OH^-$ , quando ocorre a carbonatação de estruturas contaminadas por íons cloreto. Nesse caso, pode ocorrer também o aumento de íons cloreto livres devido à instabilidade dos cloroaluminatos com a redução do pH (Alonso; Andrade, 1988).

### 2.5.6 Temperatura

A temperatura tem papel duplo nos processos de deterioração. Por um lado, o aumento da temperatura estimula a mobilidade das moléculas, favorecendo seu transporte através da microestrutura do concreto (Goñi; Andrade, 1990 *apud* Figueiredo; Helene, 1993). Já a sua diminuição pode dar lugar a condensações no concreto, ocasionando um aumento da umidade do material (Helene, 1986).

Tuutti (1982) examinou os efeitos da temperatura a  $-20^{\circ}C$  e os resultados sugerem que a velocidade de corrosão é reduzida 10 vezes a cada redução de temperatura de 20 graus abaixo de  $0^{\circ}C$ .

É importante destacar que a umidade, o oxigênio e a temperatura podem ter efeitos opostos. Assim, por exemplo, uma maior umidade facilita a corrosão, mas impede o acesso de oxigênio, ou um incremento de temperatura acelera a corrosão, mas diminui a condensação.

### **2.5.7 Formação da macrocélula de corrosão**

As macrocélulas de corrosão são as pilhas de corrosão formadas entre duas áreas distantes de, no máximo, alguns decímetros e de caráter distinto, onde uma é corroída e atua como ânodo e a outra se mantém passiva e atua como cátodo. Quando essa situação ocorre, o efeito da ação das micropilhas se soma à ação da macropilha, aumentando a velocidade de corrosão.

A disposição geométrica do ânodo e do cátodo, além da relação entre as áreas anódicas e catódicas, também tem influência na velocidade de corrosão devido as macrocélulas (Feliu et al. 1987 *apud* Nepomuceno, 1992).

## **2.6 Medidas de teor de íons cloreto**

Conforme visto anteriormente, o principal fator controlador da despassivação é a relação  $Cl/OH$ . Contudo, devido à dificuldade em medir a concentração de  $OH^-$  no concreto, o conteúdo de íons cloreto totais e livres se torna um parâmetro que tem sido amplamente usado para indicar o risco da corrosão. Os íons cloreto totais significam todos os íons cloreto presentes no concreto e podem ser determinados quando solúveis em ácido. Já os íons cloreto livres podem ser determinados quando solúveis em água, porém essa determinação é muito sensível ao procedimento do teste.

O objetivo da determinação da concentração dos íons cloreto totais e livres, presentes na massa de concreto a diferentes níveis de profundidade, é analisar o

estado atual da estrutura em relação à contaminação por esses íons e também permitir estimar o tempo que demorarão os íons cloreto para alcançar a armadura.

Os valores do conteúdo de íons cloreto numa estrutura nos dão uma idéia do grau de contaminação dessa estrutura e da evolução possível do dano, mas não se pode tomar como um limite absoluto sem se ter a interpretação baseada na experiência do especialista em manifestações patológicas (Rincón et al., 1998).

Vários são os métodos que podem ser utilizados para determinar o teor de íons cloreto, desde os químicos clássicos de Volhard e Mohr até o método do eletrodo de íon seletivo (Andrade, 1992).

O método de Volhard consiste da precipitação dos íons cloreto pela adição de nitrato de prata e posterior titulação do excesso desse reagente com tiocianato de amônio, utilizando sulfato férrico amoniacal como indicador. O método de Mohr consiste da titulação direta com nitrato de prata, sendo utilizado o cromato de prata como indicador. Nesses métodos, a detecção dos pontos de viragem é crítica, o que pode levar a uma avaliação inexata do teor de íons cloreto.

O método do eletrodo de íon seletivo é um método simples e preciso e consiste em sensores potenciométricos simples, que respondem à atividade de um íon na solução e, quando em contato com uma solução contendo os íons que se deseja determinar, desenvolve-se um potencial através do mesmo. Esse potencial, que depende do nível de íons livres na solução, é medido em relação a um potencial referencial, que é constante. Segundo Bauer; Castro (1996), o método do eletrodo de íon seletivo é bastante adequado para determinações de íons cloreto.

## 2.7 Produtos de corrosão

A natureza dos produtos finais da corrosão de armaduras depende principalmente do teor de íons cloreto (Raharinaivo; Génin, 1986). Os principais produtos encontrados são a goetita, a lepidocrocita e a magnetita. Desses apenas a magnetita não implica em um aumento de volume tão grande em sua formação (Wilkins; Sharp, 1990).

Segundo Raharinaivo; Génin (1986), a incidência dos diversos produtos comentados anteriormente, frente ao produto de corrosão como um todo, apresentam dados em função dos teores de cloreto, mais especificamente em função da relação entre as concentrações de cloreto e íon hidroxila, à temperatura de 25°C, nos quais se tem o seguinte:

- $\text{Cl}^-/\text{OH}^- < 1$ , tem-se apenas: goetita e magnetita;
- $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 1$ , tem-se: lepidocrocita, goetita, magnetita e akaganeita; sendo que a ocorrência da magnetita se dá para  $1 < \text{Cl}^-/\text{OH}^- < 2,5$  e a akaganeita ocorre para  $\text{Cl}^-/\text{OH}^- > 4$ .

Os citados pesquisadores também apresentam um modelo para obtenção dos produtos formados em função do teor de íons cloreto, resumido a seguir:

- **teor de íons cloreto baixo** – Tem-se a formação de um hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) a partir da solução presente nos poros do concreto, solução esta contendo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$ , originários das reações anódicas e catódicas com presença de íons cloreto. O  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  não origina lepidocrocita;
- **teor de íons cloreto médio** – Tem-se a formação de um produto intermediário de cor verde ( $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOHCl}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ), o qual se transforma posteriormente em lepidocrocita, enquanto a goetita e a magnetita surgem a partir da solução de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{OH}^-$ ;

- **teor de íons cloreto elevado** – Tem-se inicialmente a formação de um hidróxido de ferro ( $2\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeOHCl}$ ), o qual se transforma em três componentes: no produto intermediário verde anteriormente citado, no  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e no  $\text{FeOH}$ . O produto verde gera a lepidocrocita, o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gera a goetita, os íons  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  geram a goetita e os íons  $\text{FeOH}^+$  geram a magnetita.

## 2.8 Técnicas eletroquímicas para avaliação da corrosão

As técnicas eletroquímicas buscam interpretar as variáveis que intervêm no processo eletroquímico da corrosão, no momento em que acontece o fenômeno e não de forma global, como as técnicas gravimétricas (Nepomuceno, 1992). Contudo, essas técnicas não eram muito usadas para estudar o processo de corrosão das armaduras de concreto armado por dificuldades experimentais, especialmente devido à elevada resistividade do concreto. Elas começaram a ser difundidas a partir da década de 70.

Algumas técnicas eletroquímicas são freqüentemente aplicadas ao estudo da corrosão das armaduras, tais como: resistência de polarização (Andrade, 1973), (Nepomuceno, 1992), (Figueiredo, 1994), (Bauer, 1995) e (Monteiro, 1996); registro do potencial de corrosão (Stratful, 1973) e (Bauer; Souza, 1989); medidas de impedância (John; Searson; Dawson, 1981) e (Alonso; Andrade, 1988); resistividade elétrica (Farias; Tezuka, 1992) e medidas de intensidade galvânica (Nepomuceno, 1992). A seguir estão apresentadas algumas técnicas aplicadas no programa experimental deste trabalho para avaliação da corrosão.

### 2.8.1 Registro do potencial de corrosão

Potencial de corrosão é um método de ensaio normalizado pela ASTM C 876 (1991). A medida de potencial consiste na determinação da diferença de potencial elétrico entre o aço das armaduras e um eletrodo de referência que se coloca em

contato com a superfície do concreto. Uma vantagem da técnica de medida de potencial de corrosão é que ele pode ser aplicado tanto para pequenos corpos-de-prova em laboratório, quanto em estruturas de grandes dimensões.

O registro do potencial de corrosão das armaduras de concreto é uma técnica limitada, pois só dá informações termodinâmicas do processo de corrosão. Junto com o pH do meio tem-se uma idéia qualitativa da corrosão através do diagrama de Pourbaix, indicando riscos graves no estado ativo e garantias de durabilidade suficientes no estado passivo, ou das condições de imunidade.

Stratful (1973) adaptou a técnica do registro do potencial de corrosão para ser usada em armaduras de concreto e construir mapas de potencial em estruturas, identificando, através dos potenciais mais negativos, as zonas com possível corrosão (ânodo) em relação aos mais passivos (cátodo). A técnica permite determinar onde pode haver corrosão no momento da medida, mas não o grau de ataque sofrido pela estrutura.

As principais circunstâncias que podem conduzir a conclusões errôneas nas medidas de potencial são: teor de umidade de concreto, variações de temperatura, teor de oxigênio disponível, diferentes espessuras de revestimento de concreto, presença de fissuras no concreto e a existência de correntes erráticas (Andrade, 1992).

A norma ASTM C 876 (1991) estabelece, como parâmetros orientativos do estado de corrosão, os seguintes valores para a probabilidade de corrosão, com relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

- >90%             $E_{\text{corr}} < -276 \text{ mV};$
- <10%             $E_{\text{corr}} > -126 \text{ mV};$

- aprox. 50%  $-126 \text{ mV} < E_{\text{corr}} < -276 \text{ mV}$ .

A diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo é que mais perto se relaciona com a taxa de corrosão ao invés, simplesmente, da magnitude do potencial do ânodo. Uns exemplos comuns são as estruturas submersas que apresentam potenciais bastante negativos, porém não apresentam taxas de corrosão elevadas devido à falta de oxigênio. Grandes diferenças de potenciais geralmente indicam elevadas taxas de corrosão.(ACI 222, 1991).

### **2.8.2 Resistividade**

Segundo Helene (1993), a resistividade elétrica do concreto é um dos parâmetros mais importantes para o controle da velocidade de corrosão, pois ela regula o fluxo de íons que se deslocam através da solução aquosa presente nos poros do concreto. O autor também esclarece que tal propriedade é fortemente afetada pelo teor de umidade de equilíbrio e pela temperatura do concreto. Cascudo (1997) indica que a resistividade elétrica do concreto e o acesso de oxigênio às armaduras são os principais elementos controladores do fenômeno eletroquímico de corrosão de armaduras.

A resistividade tem um comportamento muito distinto dependendo do tipo de agente agressivo, havendo uma boa correlação entre seu valor e a velocidade de corrosão, principalmente devido a carbonatação.

As características do concreto variam consideravelmente durante o processo de hidratação e, conseqüentemente, fatores tais como tipo de cimento, relação água/cimento e idade do concreto são de extrema importância e influenciam diretamente na resistividade elétrica (Cascudo, 1997). Gowers; Millard (1999) indicam que a resistividade varia inversamente com o aumento da temperatura do concreto.

As medidas de resistividade em estruturas reais se realizam normalmente através da técnica dos quatro eletrodos de Wenner, normalizado pela ASTM G 57 (1992). As medidas de resistividade em laboratório são realizadas utilizando a técnica de resistência de polarização através da determinação da resistência ôhmica e, conseqüentemente, a resistividade de concretos e argamassas por correlações.

### 2.8.3 Resistência de polarização

A resistência de polarização ( $R_p$ ) como uma técnica que permite a estimativa da velocidade instantânea de corrosão de um metal em um meio foi descrita por Stern; Geary (1957). O cálculo da velocidade instantânea de corrosão é feito utilizando corrente contínua e medindo a variação do potencial com a corrente quando se aplica ao sistema em equilíbrio uma polarização (varredura potenciodinâmica) de  $\pm 10$  a 20 mV.

O procedimento se baseia nas curvas de polarização que são praticamente retas em torno do potencial de corrosão, e sua tangente está relacionada com a velocidade de corrosão. A tangente da curva potencial-corrente na região do potencial de corrosão corresponde à grandeza  $R_p$ .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \Delta E \rightarrow 0 \quad (2.3)$$

$R_p$ - Resistência de polarização [ $k\Omega \text{ cm}^2$ ].

E- Potencial [mV].

I- Corrente [ $\mu \text{ A}$ ].

A intensidade de corrosão é então calculada através da equação de Stern; Geary (1957):



$$i_{corr} = \frac{B}{ARp} \quad (2.4)$$

$i_{corr}$ - Intensidade instantânea de corrosão [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ].

B- Constante.

A- Área de exposição da armadura.

Rp- Resistência de polarização [ $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ ].

B é uma constante empírica normalmente determinada em função das tangentes de Tafel,  $b_a$  e  $b_c$  para a zona anódica e catódica que dependem do metal e do meio.

$$B = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (2.5)$$

O valor de B não tem sido precisamente determinado para as armaduras de concreto armado, mas normalmente fica entre 13 e 52 mV, dependendo do sistema.

Os primeiros pesquisadores a empregar essa técnica no concreto armado foram Andrade (1973) e Andrade; Gonzalez (1978). Esses pesquisadores encontraram relações quantitativas aceitáveis entre as estimativas eletroquímicas e gravimétricas, superando a dificuldade prática da determinação da constante B para o caso do concreto. Os valores propostos são 26 mV para armaduras em estado ativo de corrosão e 52 mV para armaduras em estado passivo de corrosão. Gonzalez et al. (1985) destacam que a técnica possui um fator de erro associado igual a dois, quanto à estimativa de  $i_{corr}$ , erro este associado à determinação de B.

A técnica permite estimar a velocidade instantânea de corrosão em cada momento do ensaio, o que nos leva à intensidade de corrosão total ( $i_t$ ) através da

integração da curva de  $i_{\text{corr}}$  x tempo. Utilizando-se a fórmula de Faraday, é possível calcular a perda de massa eletroquímica e compará-la com a perda de massa gravimétrica.

$$i_t = \int i_{\text{corr}} dt \quad (2.6)$$

Para medir a resistência de polarização é necessário um potenciostato que, para experimentos em concreto, tenha uma compensação eletrônica para a queda ôhmica. A compensação da queda ôhmica do concreto deve ser feita sob pena de se obter um valor de resistência de polarização superestimado e, em conseqüência, valores de  $I_{\text{corr}}$  inferiores aos reais (Andrade et al., 1986).

Os detalhes operacionais da técnica serão apresentados no Capítulo 5. Acompanhando o processo de corrosão, medidas periódicas são necessárias e valores de  $i_{\text{corr}}$  são obtidos em função do tempo.

Essa técnica é muito rápida e tem uma importante vantagem de não ser destrutiva devido à pequena polarização aplicada. Um mesmo corpo-de-prova permite inúmeras medidas. Sua principal utilidade está justamente em que, medindo a velocidade de corrosão ao longo do tempo, é possível determinar a vida residual da estrutura, considerando que se pode conhecer a perda de seção ocorrida antes do momento da medida.

Essa técnica, mais difundida para ensaios de laboratório, começa a ser aplicada também em estruturas reais, através do confinamento do sinal de corrente, utilizando o equipamento denominado GECOR (Andrade; Alonso, 1992). Em trabalhos de campo, Castro (1999) observou elevados valores de  $i_{\text{corr}}$  correspondente a corpos-de-prova expostos a pequenos períodos de cura e elevadas relações água/cimento. Segundo Proverbio; Cigna (1996) medidas de intensidade de corrosão em estruturas contaminadas por íons cloreto com corrosão localizada e formação de

pits pode afetar significativamente as medidas e apresentar valores mais elevados que o real.

## **2.8.4 Impedância eletroquímica**

### **2.8.4.1 Introdução**

A impedância eletroquímica é uma técnica não destrutiva de avaliação da corrosão, inclusive em estruturas de concreto. A técnica está baseada na análise da resposta de um sistema frente à aplicação de uma diferença de potencial em corrente alternada, procurando modelar um circuito elétrico que possua um comportamento similar ao processo eletroquímico que se deseja estudar.

A impedância, assim como a resistência, mede a dificuldade da passagem de corrente elétrica em um determinado meio diante de uma diferença de potencial imposta. Da mesma forma que a técnica de resistência de polarização, descrita anteriormente, a técnica de impedância também pode ser utilizada para obter a velocidade de corrosão (Lorenz; Mansfeld, 1981).

Além de resistores, que simulam muito bem o efeito da resistência do eletrólito de uma célula eletroquímica, o circuito equivalente pode contar com capacitores e indutores, sendo a impedância do primeiro diminuída com o aumento da frequência enquanto a do segundo é aumentada.

Graças a esses elementos, o circuito obtido por essa técnica é o que melhor simula a corrosão eletroquímica, conseguindo representar os efeitos da dupla camada e filmes protetores por meio de associações desses elementos ligados em série e paralelo.

A técnica de impedância eletroquímica vem sendo aplicada no estudo da corrosão em armaduras presentes no concreto, desde o início dos anos 80, por John; Searson; Dawson (1981). Monteiro; Morrison; William (1998) consideram a técnica de impedância eletroquímica uma ferramenta útil para a detecção e avaliação da corrosão, fornecendo mais informações sobre a cinética da corrosão do que outros métodos.

A utilização da técnica de impedância eletroquímica em relação às técnicas de corrente contínua foi motivada pela possibilidade de medir taxas de corrosão em meios bastante resistivos sem necessidade de compensar a queda ôhmica, bem como pela utilização de sinais muito pequenos, da ordem de 10 mV, não perturbando, assim, as propriedades do eletrodo.

Essa técnica é mais difundida para ensaios de laboratório, porém Monteiro; Morrison; William (1998) vêm desenvolvendo um novo método não-destrutivo para avaliar a corrosão. Esse método não necessita de contato direto com a armadura e, utilizando quatro eletrodos sobre a superfície do concreto, foram observadas resistências dependentes da frequência, mostrando a existência de uma defasagem entre corrente e tensão, possibilitando a obtenção de informações sobre o processo corrosivo, por meio da técnica de impedância eletroquímica. Tal método foi originalmente desenvolvido para explorar jazidas minerais na superfície terrestre.

#### **2.8.4.2 Considerações teóricas**

Num circuito elétrico alimentado por corrente alternada, a equação da variação do potencial elétrico em relação ao tempo é dada por:

$$E(t) = |E| \sin(\omega t) \quad (2.7)$$

Sendo  $\omega=2\pi f$ ,  $f$  [Hz] é a frequência com que a corrente alternada oscila.

Como resposta a essa excitação, surge uma corrente elétrica cuja expressão segue abaixo:

$$I(t) = |I| \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.8)$$

Sendo  $\phi$  a defasagem da corrente em relação ao potencial, esse ângulo de fase pode variar de zero, quando se tem um elemento puramente resistivo, até  $90^\circ$  quando este é puramente capacitivo, tal ângulo assume valores intermediários diante de uma associação de diferentes elementos no circuito.

#### 2.8.4.3 Circuito equivalente


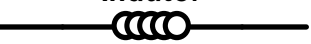
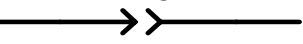

A concepção de um circuito equivalente com comportamento semelhante àquele observado no eletrodo de corrosão proporciona um melhor entendimento dos fenômenos eletroquímicos, pois os elementos utilizados nesse circuito fornecem uma idéia dos processos físicos envolvidos numa determinada célula de corrosão, como transporte de massa por difusão, presença de filmes protetores e adsorção.

Tais circuitos também permitem a extrapolação dos dados experimentais de modo a determinar a taxa de corrosão, conforme será explicado mais adiante.

Os elementos que podem compor os circuitos equivalentes serão mostrados abaixo numa abordagem que visa expor os fenômenos físicos que eles tentam reproduzir quando colocados em um circuito.

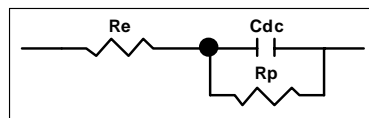


Elemento utilizado com frequência para se modelar a resistência do eletrólito de uma célula eletroquímica.

<p><b>Capacitor</b></p> 	<p>Elemento utilizado para simular os efeitos da dupla camada elétrica e de alguma eventual deposição na barra de aço, agindo como um filme protetor.</p>
<p><b>Indutor</b></p> 	<p>O comportamento indutivo pode ser fruto de um erro na medida de impedância eletroquímica.</p>
<p><b>EFC</b></p> 	<p>O elemento de fase constante (EFC) é usado na substituição de um capacitor visando considerar efeitos da não homogeneidade do sistema.</p>
<p><b>Elemento Warburg</b></p> 	<p>Elemento inserido quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa por difusão de alguma substância envolvida nas reações.</p>

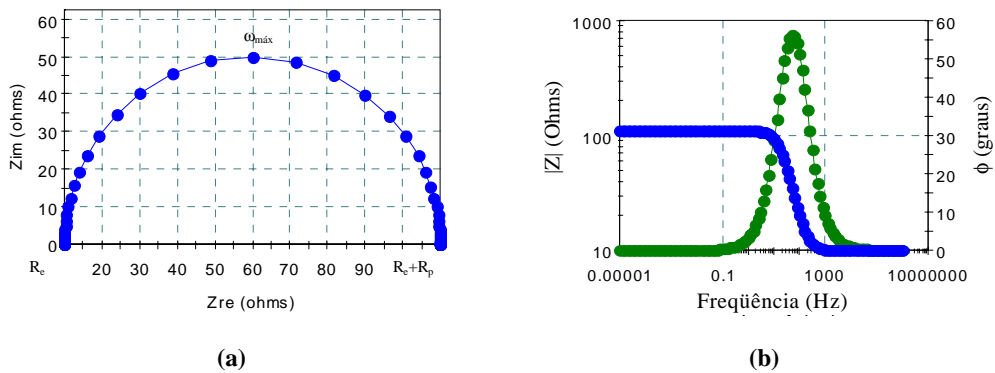
#### 2.8.4.4 Representações gráficas

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica podem ser melhor analisados quando apresentados de forma gráfica. As duas representações mais utilizadas para essa análise são os diagramas de Nyquist e Bode. Um exemplo desses dois diagramas será dado com a análise de um circuito equivalente simples tipo Randles (Hladky; Callow; Dawson, 1980).



O diagrama de Nyquist consiste na representação de uma série de pontos no plano complexo, cada um representando o vetor impedância numa dada frequência, sendo o eixo x referente à parcela real e o eixo y, à parcela imaginária da impedância.

O diagrama de Bode consiste na representação do logaritmo do módulo da impedância ( $|Z|$ ) ou do ângulo de fase ( $\phi$ ) em função do logaritmo da frequência angular.



**Figura 2.9- Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b).**

Quando o sistema é excitado por altas frequências, somente temos informações sobre a resistência do eletrólito ( $R_e$ ), à medida que a frequência diminui consegue-se “enxergar” as reações mais lentas, obtendo informações sobre a transferência de carga das reações de interface.

### **3 REABILITAÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO COM PROBLEMAS DE CORROSÃO DE ARMADURAS**

Os métodos de reabilitação incluem medidas corretivas para restabelecer o desempenho satisfatório de estruturas de concreto armado para o restante de sua vida útil (Bijen, 1989). O programa de reabilitação se inicia com um diagnóstico, avaliação do problema e progride com a seleção de materiais e métodos, preparação da área deficiente e aplicação do reparo (Mailvaganam, 1992).

Os princípios básicos de atuação de uma reabilitação, realizada em uma estrutura com problemas de corrosão de armaduras, podem ser: interrupção ou minimização do processo anódico, interrupção ou minimização do processo catódico e interrupção ou redução do processo eletrolítico.

De acordo com Nepomuceno (1992), uma metodologia completa para recuperação de uma obra com problemas de corrosão implica vários passos:

- determinação das causas do dano, seu grau de extensão, estimativa de seu efeito no comportamento estrutural e a conseqüente vida residual da estrutura;
- escolha do procedimento de intervenção em função do tempo disponível para atuar e dos aspectos econômicos;
- projeto da reparação e escolha dos materiais adequados;
- execução da reparação;
- manutenção, através de um controle contínuo para conhecer a efetividade da mesma, incluindo ensaios não destrutivos e a necessidade de reparações parciais diante de possíveis falhas imprevistas.



A durabilidade da reabilitação através de argamassas, grautes e concretos depende enormemente da sua aderência ao substrato do concreto existente e à proteção contra a corrosão que a reabilitação pode oferecer ao aço. As propriedades físicas e químicas da reabilitação devem combinar com o substrato do concreto e com o desenho e uso da estrutura no qual é aplicado. Para se ter um reparo bem sucedido, deve-se prestar atenção na colocação do material na zona reparada, na área não reparada adjacente à área de reparo e na interface entre essas áreas (Keer; Chadwick; Thompson, 1990 *apud* Nepomuceno, 1992).

A seguir serão mencionados os materiais e métodos de reabilitação tradicional e os materiais e métodos de reabilitação não tradicional.

### **3.1 Materiais e métodos de reabilitação tradicional**

#### **3.1.1 Introdução**

Segundo Figueiredo (1994), os métodos tradicionais de reabilitação podem proteger a armadura por meio de materiais que exerçam qualquer um dos mecanismos de proteção: passivação, inibição, proteção catódica e barreira. A passivação acontece através de uso de material de caráter alcalino, a inibição é através da incorporação de inibidores, a proteção catódica acontece através da incorporação de pigmentos ativos, e a barreira, através do impedimento do acesso da água, oxigênio ou agentes desencadeadores do processo de corrosão.

Esses métodos tradicionais, embora eficientes, são métodos destrutivos. Sabe-se que a eliminação de todo íon cloreto pode ser difícil, e a sua presença após a reabilitação pode ser danosa. Uma solução tradicional de reabilitação, quando a causa da deterioração das armaduras for à contaminação por íons cloreto, os produtos da corrosão, que contêm grande quantidade desses íons, devem ser removidos

completamente evitando-se, com esse procedimento, a formação de novas micro ou macropilhas (RILEM, 1994).

Essa remoção completa não é eficaz e torna-se impossível sem a demolição parcial da estrutura, já que geralmente envolve a remoção de grande quantidade de concreto contaminado, mas também de concreto são. Essa situação é bastante comum em estruturas reais, quando a limpeza do concreto e das armaduras não é efetuada de forma eficiente por inviabilidade prática de se eliminar toda a contaminação. Como consequência, até depois da reabilitação existem áreas nas armaduras onde não existe garantia de suficiente proteção contra corrosão e ainda existe um elevado risco de corrosão. As armaduras das áreas reparadas podem até acelerar a corrosão nas áreas adjacentes não reparadas.

### **3.1.2 Tipos e materiais de reparo, reforço e proteção.**

Este item tem o objetivo de dar uma visão geral dos materiais e sistemas que podem ser usados nos reparos, reforço e proteção de estruturas de concreto. Helene (1997) classificou e organizou os materiais de reparo como listados a seguir:

- Concreto – o concreto de cimento Portland é o material tradicional usado em reparações e reforços. Na grande maioria requer uma dosificação que melhore algumas de suas características naturais, muitas vezes com o emprego de aditivos e adições.
- Aditivos – São produtos especialmente formulados para melhorar algumas propriedades dos concretos e das argamassas, tanto no estado fresco como endurecido. Os aditivos são normalmente classificados segundo sua ação principal sobre os concretos e argamassas.

- Argamassas poliméricas - são argamassas a base de cimento Portland modificadas com polímeros, formuladas geralmente com aditivos e adições que lhe conferem propriedades especiais.
- Injeção de calda de base cimento – a calda de base cimento está constituída por cimento Portland comum, cimento composto com adições ou cimento de alta resistência inicial, agregados de granulometria adequada, aditivos expansores e aditivos superplastificantes.
- Argamassas e pastas orgânicas – são argamassa e pastas formuladas com resinas orgânicas. Normalmente resultam em argamassas e pastas com elevada resistência mecânica e química, apropriadas para ambientes altamente agressivos.
- Revestimentos monolíticos - os revestimentos monolíticos são constituídos de um reforço em forma de manta ou fibras, geralmente de vidro, poliéster ou náilon, disposto em uma ou duas capas, cobertas por resinas. Trata-se de um material de grande potencialidade de uso, por exemplo, no setor das indústrias de papel e celulose.
- Silicatação- por silicatação ou flúor silicatação da superfície do concreto se entende, uma série de procedimentos similares, que tem por objetivo tapar os poros superficiais, e endurecer a superfície do concreto ou argamassa de piso ou contrapiso.
- Hidrofugantes de superfície base silicone – são produtos aplicados a superfície de estruturas de concreto, com o objetivo de proteger e impermeabilizar, sem que seja alterada substancialmente seu aspecto. Normalmente tem sua maior aplicação em superfícies expostas, sem revestimento, e localizadas em superfícies verticais e horizontais internas.
- Pinturas orgânicas – quando são aplicadas em capas finas sobre uma superfície, forma uma película sólida, aderente ao substrato e impermeável. São constituídas basicamente de resina, solventes, pigmento e aditivo. As pinturas orgânicas são também chamadas de revestimento anticorrosivo ou pinturas de proteção superficial, devido à elevada proteção química que confere a estrutura.

Os materiais tradicionais possuem como base o cimento Portland e têm a vantagem de possuírem maior compatibilidade física e química com as estruturas a serem reparadas quando tiverem sido construídas com esse tipo de cimento, o que resulta num fator chave para o êxito de uma reparação (Nepomuceno, 1992). Segundo Coote; Mckenzie; Treadaway (1996), a natureza inibidora dos reparos à base de cimento Portland tem provado ser benéfica por manter um suplemento contínuo de alcalinidade em volta da armadura, tornando-as eletroquimicamente favoráveis para o estabelecimento e sustentação da passivação.

Os materiais mistos são formados por argamassa de cimento Portland e polímeros. O polímero pode ser: látex termoestável ou emulsão de polímero em pó (Figueiredo, 1994). Os revestimentos mistos e os polímeros podem conter pigmentos especiais como o zinco ou o chumbo, ou inibidores de corrosão, como os nitritos. Lima et al. (2000), estudando a eficiência do nitrito de sódio como inibidor de corrosão, em corpos-de-prova de argamassa com diferentes relações água/cimento, observaram que a fase de iniciação da corrosão para corpos-de-prova com o inibidor nitrito de sódio foi maior que para os corpos-de-prova sem nitrito de sódio.

Os materiais poliméricos são formados, geralmente, pela resina epóxi ou por resina acrílica como aglomerante. Esse aglomerante é sempre de natureza orgânica (Figueiredo, 1994).

Medeiros et al. (2001) pesquisaram dois tipos de revestimentos empregados na superfície do aço para minimizar os problemas com corrosão de armaduras. Os corpos-de-prova com o revestimento à base de alcatrão obtiveram melhores resultados comparados com os corpos-de-prova com revestimento à base de zinco, que apresentaram em todos os resultados a menor fase de iniciação da corrosão.

## **3.2 Materiais e métodos de reabilitação não tradicional**

### **3.2.1 Introdução**

Os materiais de reabilitação não tradicionais possuem como base o cimento Portland e são melhorados pela adição de aditivos especiais ou adições minerais especiais, que melhoram determinadas propriedades como o tempo de pega, a retração, as resistências mecânicas a baixas idades e a microestrutura.

Os métodos não tradicionais de reabilitação apresentam caráter eletroquímico e, sendo a corrosão de armaduras um fenômeno eletroquímico, eles têm a mesma natureza. A diferença é que não é necessário eliminar o concreto contaminado sendo, portanto um método menos destrutiva. É importante reconstituir as zonas deterioradas, promovendo a repassivação das armaduras, ampliando, assim, a vida útil das estruturas. Entre os métodos não tradicionais existe o método de realcalinização e o método de extração eletroquímica de cloretos.

### **3.2.2 Tipos e materiais de reparo, reforço e proteção**

Entre os cimentos mais empregados para produzir argamassas e concretos com retração compensada encontra-se o cimento Portland modificado com agentes expansores, como o pó de zinco. Outros agentes como a sílica ativa ou o óxido de ferro também são empregados para melhorar algumas propriedades do concreto através da modificação da sua microestrutura. Embora menos empregados, os cimentos à base de fosfato de magnésio ou sulfoaluminatos também são empregados, respectivamente, para obter materiais de resistências elevadas a baixas idades e de retração compensada (Geho, 1989 *apud* Nepomuceno, 1992). Também são encontrados no mercado materiais não tradicionais como fibras, objetivando aumentar a resistência à tração e minimizar a retração.

O método de realcalinização se baseia em permitir que o concreto carbonatado readquira uma condição suficientemente alcalina para o restabelecimento e a manutenção da camada passivadora. O tratamento é efetuado pela aplicação de um campo elétrico entre a armadura de aço no interior do concreto e uma malha de aço inserida em uma solução alcalina, montada externamente à superfície do concreto. Segundo Eggers; Oliveira (1997), muitos eletrólitos foram pesquisados e soluções de carbonato de sódio foram testadas com êxito, permitindo o aumento do pH do concreto carbonatado inicialmente para valores superiores a 11,5, mantendo um pH final estabilizado, superior a 10,4, é suficiente para repassivação das armaduras e manutenção das propriedades de passivação adquiridas pelas barras de aço. Segundo Andrade, C esse método é questionado em relação ao seu alcance e duração dos efeitos, já que o pH que se alcança próximo a 10 não restaura a reserva alcalina nem o pH habitual do concreto. Entretanto, ao longo dos anos, vários programas de pesquisa mostraram não haver efeitos colaterais relevantes que mereçam destaque, apresentando, como vantagem ser essa um método de curta duração sem a necessidade de monitoração permanente (Eggers; Oliveira, 1997).

O método de extração eletroquímico de cloretos, nosso objeto de estudo, está descrito no Capítulo 4.

### **3.3 Mecanismos de proteção oferecidos pelos materiais**

Os revestimentos podem proteger a armadura através de um ou mais mecanismos de proteção. A função principal dos revestimentos é a de promover uma barreira física ao acesso dos agentes agressivos. Aumentando-se a espessura desse revestimento, pode-se melhorar a barreira (Figueiredo, 1994).

Quando o zinco está presente na constituição do revestimento, trata-se do mecanismo de proteção catódica tipo galvânico. Nesse caso as partículas de zinco são anodicamente sacrificadas com finalidade de proteger a armadura. Para que isso

ocorra, deve haver conexão entre as partículas de zinco e entre estas partículas e a armadura (Feliú et al., 1989).

Outro mecanismo de proteção é o de inibição que pode ocorrer antes ou após o início da corrosão. Quando o processo se dá antes do início da corrosão, ocorre uma inibição dos íons agressivos; e quando se dá após o início da corrosão, ocorre uma reação com os produtos da corrosão formando subprodutos inibidores (Figueiredo, 1994).

Os revestimentos podem proteger a armadura, também através do mecanismo de passivação, promovendo a realcalinização da superfície da armadura através da formação de uma camada de óxidos passivante (Figueiredo, 1994).

## **4 EXTRAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CLORETOS**

### **4.1 Introdução**

Em geral, um reparo tradicional de uma estrutura de concreto armado com problemas de corrosão por íons cloreto é realizado removendo uma certa área de concreto e, conseqüentemente, os íons cloreto que estão nessa área, em volta e atrás da armadura, finalizando com a substituição do concreto velho por novo.

Esse procedimento apresenta várias desvantagens com os possíveis problemas resultantes da substituição parcial do concreto, tais como, mudanças na estrutura ou deterioração da armadura quando o concreto velho é removido. Também, considera-se o impacto em trabalhadores e no meio ambiente (poeira, barulho etc.). O reparo remove apenas áreas deterioradas, mas não todo o concreto contaminado por íons cloreto, portanto essa medida tem somente efeito temporário.

O método de extração eletroquímica de cloretos oferece uma alternativa atrativa que é a remoção de grande parte dos íons cloreto que estão contaminando a estrutura sem a necessidade de remoção do concreto. Em estruturas de pilares, fundação e membros estruturais muito contaminados, nos quais um comportamento monolítico é essencial, os métodos eletroquímicos são mais indicados, pois a remoção de áreas contaminadas poderia comprometer a segurança da edificação.

### **4.2 Princípio do método**

O método consiste na aplicação de um campo elétrico entre a armadura no interior do concreto e um eletrodo constituído por uma malha metálica fixada externamente à superfície do concreto e colocada no interior de um reservatório de eletrólito.



Com a aplicação da corrente, íons de carga negativa, como os íons cloreto, são atraídos para o ânodo colocado externamente à superfície do concreto. Ocorre também a migração de cátions ( $\text{Na}^+$ ) para as armaduras e produção de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) na superfície das armaduras, como consequência das reações catódicas. Na Figura 4.1 está representado o princípio da extração eletroquímica de cloretos.

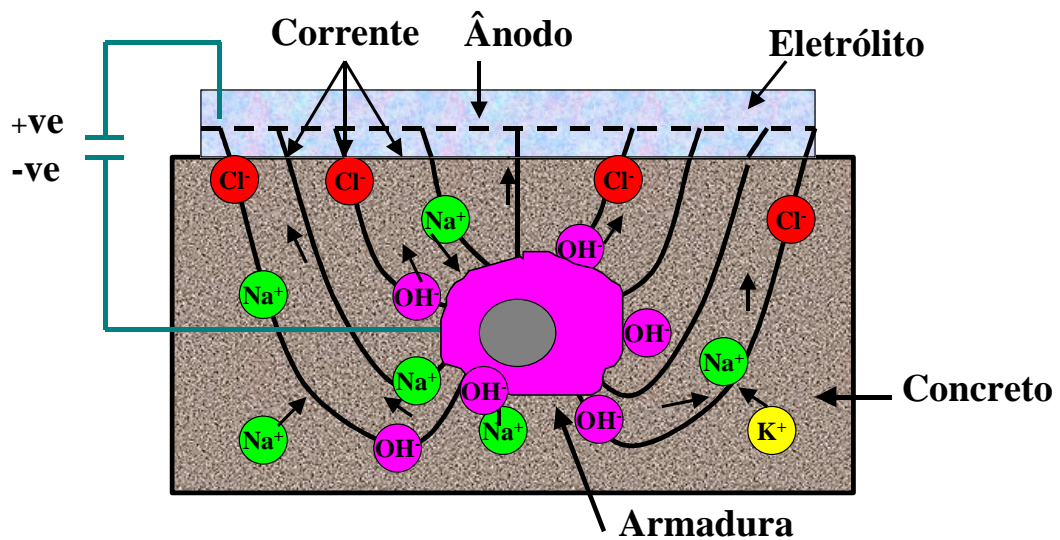
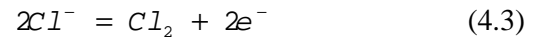
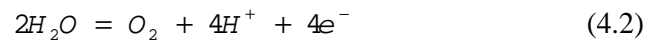
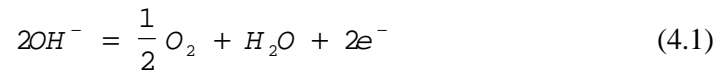


Figura 4.1- Princípio da extração eletroquímica de cloretos (NCT, 1996).

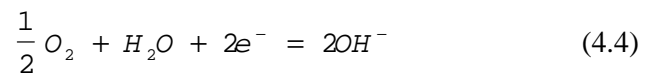
O movimento de íons cloreto é principalmente causado por migração, e o transporte causado por difusão é tão baixo para densidades de corrente relativamente altas aplicadas nesse método que ele pode ser desconsiderado.

A taxa de extração de íons cloreto é diretamente proporcional ao fluxo de corrente aplicada no concreto. Para uma dada voltagem ela é tanto maior quanto menor a resistência elétrica do concreto. A parte da corrente transportada por íons cloreto é proporcional à concentração de íons cloreto (Elsener; Molina, 1990 *apud* Mietz, 1998).

Na extração eletroquímica de cloretos, a diferença de potencial elétrico entre o ânodo e o cátodo causa as seguintes reações:



Ao mesmo tempo, em volta da armadura são produzidos íons hidroxila por eletrólise.



O aumento da produção de hidroxilas na superfície da barra e a redução simultânea do conteúdo de íons cloreto permitem a repassivação da armadura, se o conteúdo de íons cloreto for reduzido abaixo do valor limiar crítico.

### 4.3 Componentes utilizados na extração eletroquímica de cloretos

#### 4.3.1 Ânodo

O ânodo deve receber a corrente requerida e garantir uma correta distribuição da mesma para as armaduras que vão ser tratadas. Em geral, o ânodo deve aderir-se à superfície do concreto e pode ser aplicado a distintos tipos de superfícies: horizontal, vertical, curva, etc. (COST 521, 2002).

Um ânodo muito utilizado no método de extração eletroquímica de cloretos é a malha de titânio, mas pode-se usar até o aço carbono, que vai se consumir por corrosão durante o tratamento. Nesse caso o concreto pode ficar manchado por óxido e terá que ser limpo posteriormente.

#### 4.3.2 Eletrólito

Várias soluções são utilizadas como eletrólito externo. As mais usadas são:

- hidróxido de cálcio saturado;
- hidróxido de sódio;
- água tratada.

Quando uma solução alcalina é usada, os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) presentes no ânodo se transformam em oxigênio e água de acordo com a Equação 4.1. Como consequência, o valor de pH do eletrólito diminui.

Quando a água tratada é usada, ela é decomposta no ânodo formando oxigênio e íons hidrogênio, de acordo com a Equação 4.2, e como é tratada, é bastante utilizada como eletrólito externo, pois, como não contém sais, os íons cloreto podem mover-se no concreto e serem descarregados mais facilmente. O valor do pH se torna ácido devido aos íons de hidrogênio formados, que migram até o pólo negativo e encontram ( $\text{OH}^-$ ) e ( $\text{Cl}^-$ ), movendo-se em direções opostas (Polder, 1994). Os íons ( $\text{OH}^-$ ) são neutralizados, e ácido clorídrico é formado com os íons cloreto. De acordo com a Equação 4.3, os íons cloreto que chegam até o ânodo são descarregados e formam gás cloro.

Utilizando uma solução alcalina tal como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturado, pode-se evitar que o eletrólito se torne ácido e possa atacar o concreto, além de provocar a

formação de gás clorídrico que é muito tóxico e prejudicial à saúde. Para valores de pH acima de 7, praticamente não é formado gás cloro, porque a reação, de acordo com a Equação 4.1, acontece mais facilmente.

### **4.3.3 Fonte**

Esse tipo de método utiliza corrente elétrica que, recebida mediante transformadores, permite, a partir da corrente alternada da rede, obter corrente contínua a baixa voltagem. É importante ter um sistema de controle que permita manter constante a corrente recebida durante longos períodos de tempo.

## **4.4 Avaliação do método**

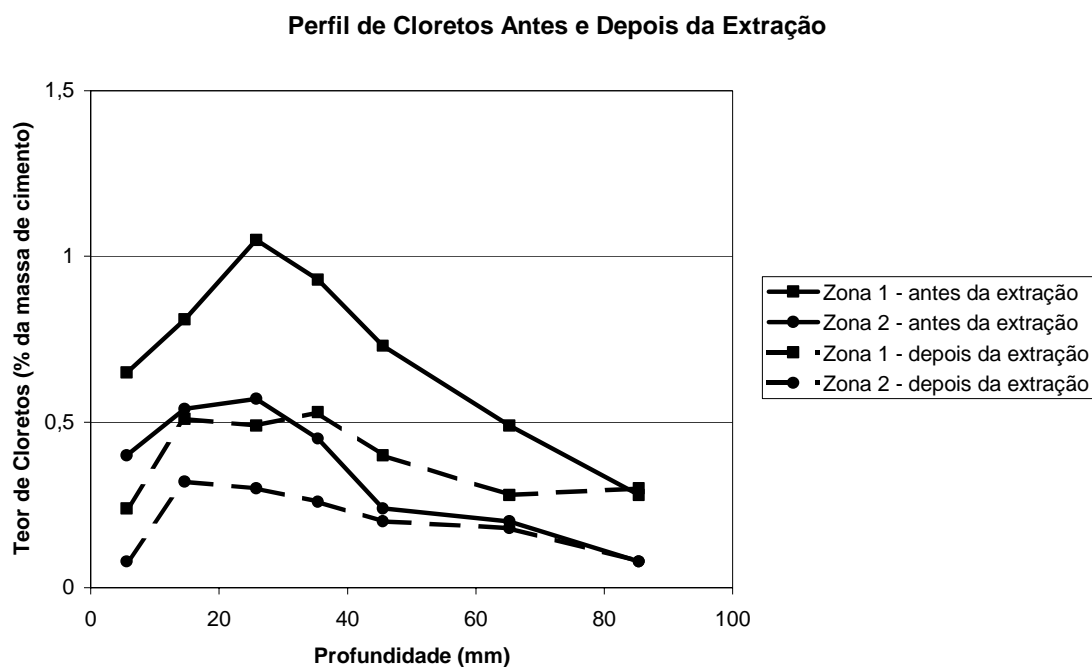
### **4.4.1 Distribuição de íons cloreto**

O indicador mais importante para se avaliar o método de extração eletroquímica de cloretos é o conteúdo de íons cloreto no concreto. São utilizados testes para determinar o perfil de íons cloreto antes e depois da aplicação do método, com o objetivo de verificar se o conteúdo de íons cloreto está diminuindo, se ainda existem, ou onde estão os íons cloreto retidos no concreto em concentrações altas, havendo, assim por exemplo, um risco de nova corrosão por difusão de íons cloreto de volta para a armadura.

Na aplicação do método, a redução de íons cloreto difere consideravelmente para cada caso. Em seguida serão mostrados alguns exemplos de aplicação do método tanto em estruturas reais quanto em laboratório.

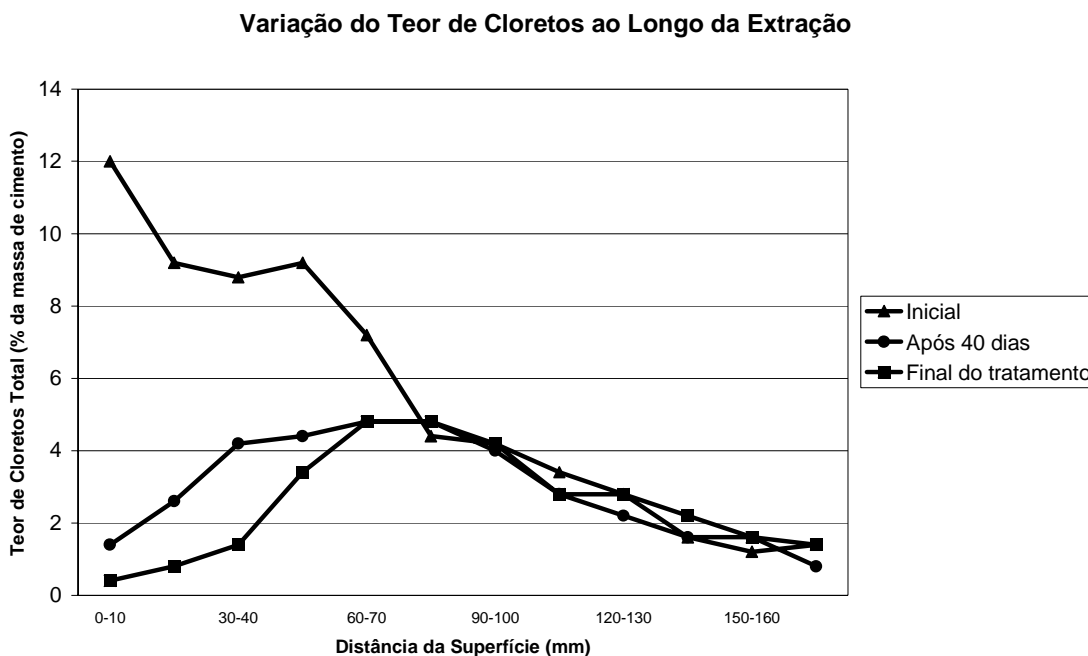
Na Figura 4.2 Elsener; Molina; Böhni (1993) mostram perfis de íons cloreto antes e depois da aplicação do método numa parede de metrô em duas áreas

diferentes com as seguintes características: a carga aplicada foi aproximadamente  $1400 \text{ Ah/m}^2$ , a densidade de corrente variou de  $0,75$  a  $0,3 \text{ A/m}^2$  e o cobrimento do concreto de  $25$  a  $35 \text{ mm}$ . Observa-se que as mudanças na distribuição de íons cloreto foram qualitativamente as mesmas em várias profundidades, mas o decréscimo relativo do conteúdo de íons cloreto foi maior nas áreas próximas à superfície, tornando-se menor quanto maior era a profundidade.



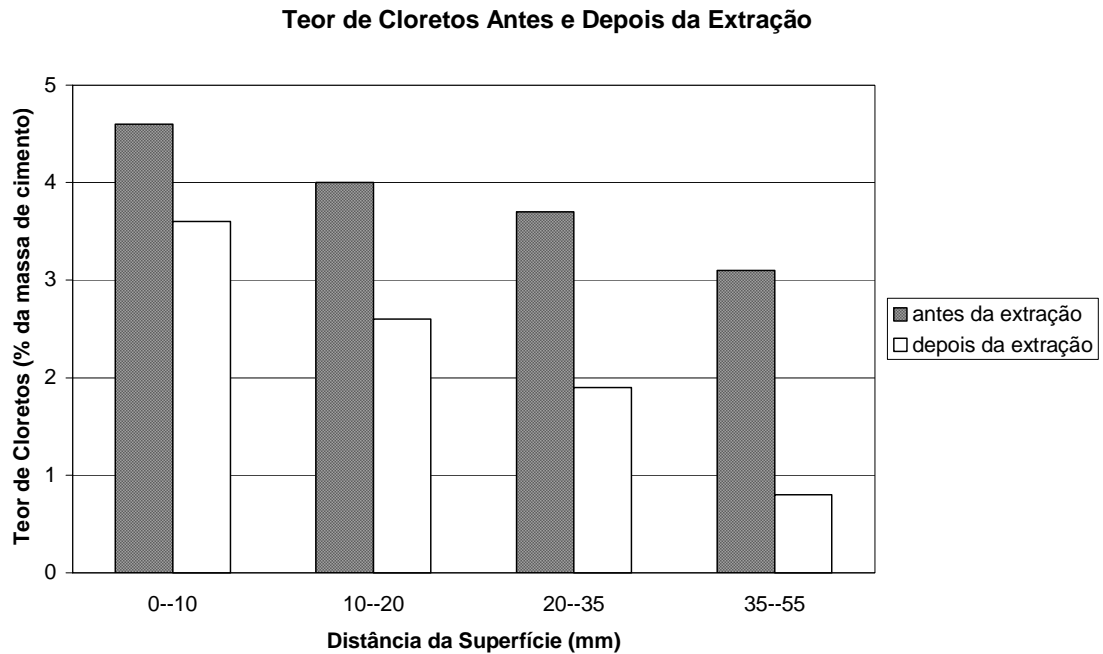
**Figura 4.2-** Perfil de íons cloreto antes e depois do método de extração eletroquímica de cloretos (Elsener; Molina; Böhni, 1993).

A Figura 4.3 mostra os resultados de Tritthart (1995) referentes ao conteúdo de íons cloreto antes, durante e depois da aplicação do método de extração eletroquímica de cloretos (densidade de corrente de  $1 \text{ A/m}^2$ , e cobrimento do concreto de  $40$  a  $60 \text{ mm}$ ) numa parede de concreto armado seriamente contaminada por íons cloreto. Observa-se que o conteúdo de íons cloreto diminui significativamente até a profundidade de  $75 \text{ mm}$ . No geral, nas profundidades entre  $0 - 10 \text{ mm}$ ,  $97\%$  do conteúdo de íons cloreto inicial foi removido, entre  $30$  e  $40 \text{ mm}$ ,  $84\%$  do conteúdo de íons cloreto inicial foi removido, e entre  $60 - 70 \text{ mm}$ ,  $35\%$  foi removido.



**Figura 4.3-** Perfil de íons cloreto durante o método de extração eletroquímica de cloretos (Tritthart, 1995).

A Figura 4.4 mostra resultados de Polder (1994) medidos durante a aplicação do método de extração eletroquímica de cloretos em corpos-de-prova de concreto armado de 500 x 100 x 100 mm, expostos por 16 anos perto do mar. Os corpos-de-prova tinham 3 barras de 8 mm de diâmetro, paralelas ao eixo longitudinal, com diferentes profundidades (15, 30 e 46 mm cobrimento). A corrente total aplicada foi de 936 Ah/m<sup>2</sup>. Como pode ser visto, a distribuição de íons cloreto inicial, com valores diminuindo desde o exterior para o interior, foi qualitativamente similar ao exemplo anterior mostrado na Figura 4.3. No entanto, a extração de íons cloreto foi menos eficiente nas zonas perto da superfície e mais eficiente com o aumento da profundidade, o que mostra o contrário dos resultados encontrados na Figura 4.2.



**Figura 4.4-** Perfil de íons cloreto antes e depois do método de extração eletroquímica de cloretos (Polder, 1994).

Anteriormente foi dito que a eficiência da extração de íons cloreto poderia diminuir dentro do cobrimento de dentro para fora. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.4. Nesse caso, devido - as condições de ensaio serem diferentes das condições utilizadas nas estruturas reais, onde a extração de íons cloreto dos corpos-de-prova foi realizada num recipiente com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturado como eletrólito e com uma malha anódica que envolvia todo o corpo-de-prova - os íons cloreto poderiam sair da armadura em várias direções e não em apenas uma direção, como é o caso numa estrutura real. A densidade de corrente e a eficiência da extração de íons cloreto decresceram mais significativamente com o aumento da distância para a armadura do que na prática, onde os íons cloreto afastam-se da armadura em apenas uma direção.

Nos exemplos em estruturas reais da Figura 4.2 e da Figura 4.3, observa-se que a eficiência da extração de íons cloreto diminui quanto maior é a profundidade. Isso contradiz os resultados encontrados anteriormente, mas pode ser explicado devido à posição da armadura pois, na Figura 4.2, a armadura se encontra a

aproximadamente 25 a 35 mm, o que significa que profundidades maiores correspondem a zonas localizadas por trás da armadura, onde os íons cloreto podem ser extraídos muito lentamente. Na Figura 4.3 pode-se também notar que a extração de íons cloreto em áreas localizadas atrás da armadura é possível somente em áreas vizinhas às armaduras, mas não muito distantes.

Essas considerações levantadas mostram que as mudanças no conteúdo de íons cloreto, ocorridas durante a extração de íons cloreto, não seguem um comportamento uniforme e precisa-se ter cuidado na hora de transportar resultados de laboratório para a prática. Todos os casos devem ser observados individualmente. É necessário levar em consideração todos os parâmetros envolvidos como distribuição de íons cloreto antes e depois da aplicação do método, espessura do revestimento, composição do eletrólito, carga quantitativa que passa através do concreto, etc.

#### 4.4.2 Eficiência

Segundo Polder; Walker (1993), a eficiência do método de extração eletroquímica de íons cloreto é a quantidade de íons cloreto que pode ser extraída por uma certa quantidade de carga que passa através do concreto.

$$C_{Cl^-} = I * t_{Cl^-} * CRE * \frac{G}{F} \quad (4.6)$$

Onde:

- $C_{Cl^-}$  = quantidade extraída de íons cloreto por m<sup>2</sup> de superfície de concreto;
- I = densidade de corrente;



- $t$  = tempo do fluxo da corrente;
- CRE = fator de eficiência de remoção de íons cloreto (= número de transferência de íons cloreto  $t_{cl}$ );
- G = fator geométrico (aço/superfície de concreto);
- F = constante de Faraday.

A Equação 4.6 mostra que a quantidade de íons cloreto removidos por uma certa carga ( $I \times t$ ) é diretamente proporcional ao número de transferência de íons cloreto e ao fator geométrico.

O fator geométrico é a razão entre a superfície de área do concreto (área onde os íons cloreto são extraídos) e a área da superfície da barra, por exemplo: a área da superfície do eletrodo que passa corrente para o concreto.

O número de transferência de íons cloreto está relacionado com os parâmetros químicos fundamentais da mobilidade do íon na água do poro e sua concentração, e definem a quantidade de corrente levada pelos íons cloreto em relação à corrente total. O número de transferência e a eficiência são maiores quanto maior o conteúdo de íons cloreto na solução, e menor, quanto menor a concentração de outros íons carregados negativamente. O número de transferência de íons cloreto e a quantidade de íons cloreto que podem ser removidas por uma certa quantidade de carga serão maiores quanto menor for a quantidade de OH<sup>-</sup> e maior a quantidade de Cl<sup>-</sup> presentes na água do poro. O conceito de número de transferência de íons cloreto foi aplicado para calcular a eficiência por Bennett (1990) *apud* Mietz (1998). Para estimar o número de transferência de íons cloreto Bennett et al. (1993) utilizaram a equação abaixo:

$$t_{cl} = \frac{NF}{It} \quad (4.7)$$

Onde:

- $F$  = constante de Faraday;
- $N$  = número de moles de íons cloreto;
- $I$  = densidade de corrente;
- $t$  = tempo do fluxo da corrente.

A eficiência pode ser calculada do decréscimo do conteúdo de íons cloreto ou simplesmente pelo aumento de íons cloreto no eletrodo externo. Porém, não é possível dar uma certa variação de eficiência na remoção de íons cloreto aplicada a todos os casos, pois isso difere de caso para caso e depende do conteúdo de íons cloreto inicial. No caso de concretos carbonatados, a remoção de íons cloreto é menos eficiente (Ihekwaba; Hope; Hansson, 1996a). Através do cálculo da eficiência não se pode obter informações sobre decréscimo do conteúdo de íons cloreto em áreas específicas do concreto, pois isso depende mais das condições iniciais (distribuição de íons cloreto, situação da armadura, etc.).

Em relação à densidade de corrente, Ihekwaba; Hope (1996) encontraram uma diferença insignificante entre os conteúdos de íons cloreto extraídos dos corpos-de-prova tratados com uma densidade de corrente de  $1 \text{ A/m}^2$  comparada com os corpos-de-prova tratados com densidade de  $3 \text{ A/m}^2$ . Porém, segundo estes pesquisadores, a extração de íons cloreto é menos destrutiva para concretos eletroquimicamente tratados com densidade de corrente aplicada em torno de  $1 \text{ A/m}^2$  pois para eles, elevadas densidades de corrente (em torno de  $3 \text{ A/m}^2$ ) não são consideradas benéficas para a durabilidade do concreto devido à redução das propriedades mecânicas.

O número de transferência de íons cloreto e mais a eficiência da remoção de íons cloreto variam entre a superfície do concreto e a armadura em consequência das

mudanças na composição da água do poro, causadas por reações do eletrodo. Quantificar essas mudanças não é um procedimento usual, pois só pode ser determinado por análise da composição da água do poro, mas esse tipo de análise não é uma rotina. Castellote; Andrade; Alonso (2000) realizaram uma modelagem matemática sobre o processo que ocorre durante a extração eletroquímica de cloretos, baseado no fato da eficiência do método e o número de transferência de íons cloreto decrescerem com a continuação do tratamento.

Não existe um consenso entre os pesquisadores sobre o número de transferência de íons cloreto. Alguns pesquisadores encontraram valores teóricos, conhecendo a condutividade e concentração de vários íons presentes na água do poro do concreto. Banfill (1994) sugeriu que este número fosse em torno de 0,2, enquanto que Polder; Hondel (1992) sugeriram que, para argamassas com 1% íons cloreto (% relação a massa de cimento), o número de transferência de íons cloreto seria 0,22 e, para concentrações de íons cloreto menores que 1%, seria de 0,12. Andrade (1973) sugeriu um valor maior de 0,338.

Por essa razão, na maioria dos casos é difícil diferenciar entre íons cloreto combinados e íons cloreto livres, embora apenas os íons cloreto livres são capazes de transportar corrente. Os íons cloreto combinados, no entanto, são um parâmetro importante na extração eletroquímica de cloretos. Para um determinado conteúdo total de íons cloreto, a extração de íons cloreto depende, além da corrente, de vários outros fatores como: tipo de cimento, relação água/cimento etc. (Tritthard, 1989a e Tritthard, 1989b).

A eficiência da extração de íons cloreto depende bastante da razão na qual os íons cloreto combinados são dissolvidos. Elsener; Molina; Böhni (1993) verificaram que quando a remoção de íons cloreto se tornou menos eficiente com o tempo, foi possível continuar a extração aumentando a eficiência depois da interrupção do fluxo de corrente por um período maior. Os autores acreditam que a razão para isso é que os íons cloreto dissolvidos já foram removidos, enquanto os íons cloreto combinados

dissolvem muito vagarosamente, e que um período de repouso, durante o qual mais íons cloreto podem dissolver, resulta num aumento de eficiência.

O eletrólito usado também influencia a eficiência da extração de íons cloreto. Polder; Walker; Page (1995) *apud* Mietz (1998) observaram que, utilizando carbonato de sódio como eletrólito, a eficiência da extração de íons cloreto foi menor, provavelmente devido à redução no número de íons cloreto transportados resultante do aumento das concentrações de sódio e hidróxido. Porém, água tratada e hidróxido de cálcio saturado mostraram ter uma boa eficiência (Polder, 1996).

No final da extração de íons cloreto, a eficiência pode ser analisada diretamente através de medidas de potencial ou, indiretamente, através do teor de íons cloreto (Elsener et al., 1998). Porém, segundo Elsener; Molina; Böhni (1993), é necessário aguardar semanas ou até meses para se obter potenciais representativos, devido à elevada polarização que as armaduras sofrem durante o tratamento.

O teor de íons cloreto no concreto pode ser determinado através da extração de amostras depois da aplicação do método. Em estruturas contaminadas não homogeneamente é difícil obter informações corretas sobre a quantidade de íons cloreto removidos. Uma comparação estatística das amostras de teor de íons cloreto informa em geral sobre o teor de íons cloreto, mas não indica onde as áreas perigosas (com elevados teores de íons cloreto) se encontram na estrutura (Elsener; Molina; Böhni, 1992).

Medidas diretas de potencial são mais precisas na eficiência da extração de íons cloreto antes e depois do tratamento. Esse método indica se a armadura passou ou se ainda existem áreas corroendo (Elsener; Molina; Böhni, 1992).

#### 4.5 Durabilidade

A durabilidade de um tratamento de extração eletroquímica de cloretos depende da porcentagem de cloretos que ficaram na estrutura depois do tratamento. Sabe-se que não é possível garantir que todos os íons cloreto foram extraídos completamente. Depois do tratamento ainda existe o risco que ocorra a difusão dos íons cloreto remanescentes para as armaduras e isso possa iniciar uma futura corrosão. Alguns parâmetros interferem na difusão de íons cloreto, tais como: volume e diâmetro dos poros capilares do concreto, capacidade de fixação de íons cloreto do cimento, etc.

Bennett et al. (1993) expuseram lajes de concreto à intempérie por 40 meses e observaram praticamente que não houve mudanças na distribuição de íons cloreto após a aplicação do método de extração eletroquímica de cloretos. Aparentemente, a distribuição de íons cloreto após o tratamento permaneceu quase estacionária se compararmos àquela obtida após os 40 meses. Por outro lado, observou-se em lajes de referência, onde não foi utilizado o método de extração de íons cloreto, que houve uma troca distinta de íons cloreto da zona externa, inicialmente o conteúdo de íons cloreto foi maior para a zona interna, lugar em que o conteúdo de íons cloreto foi menor.

Esse exemplo mostra que o método garante durabilidade em casos onde excessiva concentração de íons cloreto é presente principalmente no cobrimento do concreto, mesmo que não tenha sido possível reduzir o conteúdo de íons cloreto para valores abaixo do limite crítico em todos os lugares. Se, contudo, a zona por trás das armaduras, onde a remoção de íons cloreto é ineficiente, está muito contaminada, é esperado um aumento no teor de íons cloreto nas proximidades da armadura. Esse problema é agravado devido ao fato das zonas mais profundas não secarem tão facilmente, proporcionando um transporte por difusão mais rápido que nas zonas externas do concreto, que secam com mais facilidade.

Polder (1994), Stoop; Polder (1996) determinaram a distribuição de íons cloreto por um ano depois do tratamento com o método de extração de cloretos em um conjunto de prismas expostos a intempéries. Uma ligeira, mas significativa redistribuição de íons cloreto, foi encontrada através de cálculos com elementos finitos. Observou-se que a taxa de redistribuição de íons cloreto se comporta bem com o transporte por difusão. Os coeficientes de difusão para essa redistribuição foram similares àquela observada para a penetração de íons cloreto durante 16 anos de imersão no mar com o mesmo material (Polder, 1993; Polder, 1994).

A redistribuição de qualquer cloreto remanescente pode causar o início da corrosão. O tempo necessário para isso acontecer depende do coeficiente de difusão e da geometria (profundidade de cobrimento, tamanho da malha de aço, conteúdo remanescente de íons cloreto). Em concretos convencionais, pode ocorrer dentro de 10 anos (Stoop; Polder, 1996). Em concretos que secam significativamente, a situação é diferente. Polder; Walker (1993) observaram, através das medidas de resistividade e assumindo a relação inversa entre resistividade e difusão, que o coeficiente de transporte para concretos semi-secos pode ser estimado. Em geral, a resistividade de vários concretos é mais ou menos duas ou três vezes maior com umidade relativa de 80% (média de umidade externa em local abrigado, clima do oeste europeu) do que em condições saturadas (Polder; Ketelaars, 1991). Portanto, a redistribuição de íons cloreto depois do método de extração eletroquímica de cloretos pode ser duas ou três vezes menor em concretos semi-secos do que em concretos molhados (saturados por água). Broomfield (2002) considera que o meio ambiente é que influencia a durabilidade do tratamento, que pode resistir mais de 10 anos.

Em relação à durabilidade, deve ser mencionado que, devido ao aumento do conteúdo de  $\text{OH}^-$  em volta das armaduras, a situação se torna muito mais favorável do que se apenas fossem removidos os íons cloreto. Elsener; Böhni (1994), realizando ensaios de campo, mostraram que em áreas tratadas com o método de extração eletroquímica, depois da aplicação de um revestimento à base de cimento

para evitar futuramente o ingresso de íons cloreto, essas áreas permaneceram no estado passivo (monitoradas por medidas de potencial) por mais de seis anos.

#### **4.6 Efeitos colaterais**

O método de extração eletroquímica de cloretos pode causar alguns efeitos colaterais prejudiciais à estrutura de concreto recuperada. O risco desses efeitos colaterais está associado à elevada densidade de corrente utilizada. Elevadas densidades de corrente são mais comuns de ocorrer em estruturas com grandes variações no cobrimento do concreto, grandes variações na densidade da armadura e na presença de fissuras, onde a resistividade do concreto pode variar muito. A seguir estão descritos alguns efeitos colaterais.

##### **4.6.1 Aumento da porosidade do concreto**

Alguns pesquisadores observaram que após o tratamento com o método de extração de íons cloreto houve um aumento da porosidade do concreto. Manning (1990) observou através da porosimetria de mercúrio que houve um aumento na porosidade, principalmente na quantidade de poros pequenos em torno de  $1\mu\text{m}$ . Enquanto que Marcotte; Hansson; Hope (1999b), pesquisando a influência da extração eletroquímica de cloretos na caracterização microestrutural, observaram que a distribuição dos tamanhos dos poros, medida também através da porosimetria de mercúrio, indicou um decréscimo na densidade, e que a porosidade das seções internas da argamassa foi aumentada de uma a duas ordens de magnitude.

Castellote; Andrade; Alonso (1999a) observaram que a aplicação de um campo elétrico induziu o aumento da porosidade total (próximo ao ânodo e ao cátodo), como também mudanças na distribuição do tamanho dos poros, devido ao aumento da quantidade de pequenos poros capilares ( $d < 0,05\ \mu\text{m}$ ), que é atribuída à

dissolução e remoção da portlandita e etringita. Na Figura 4.5 tem-se um resumo dos movimentos iônicos durante a migração e a tendência de mudanças na porosidade.

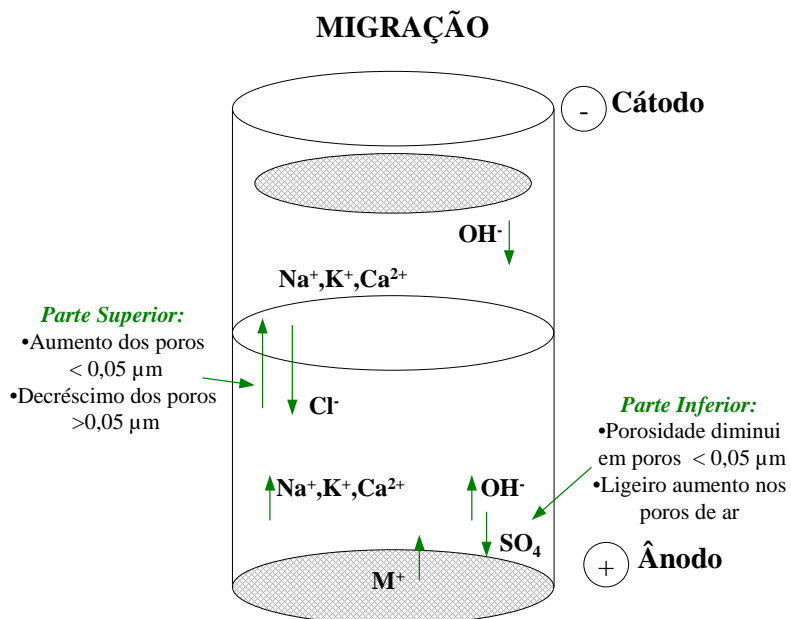


Figura 4.5- Movimentos iônicos durante a migração de elétrons e mudanças na porosidade (Castellote; Andrade; Alonso, 1999a).

#### 4.6.2 Reação álcali/agregado

Quando executada a extração eletroquímica de cloretos, o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  na solução aquosa dos poros, em volta da armadura e, conseqüentemente, o aumento do pH, pode iniciar ou acelerar a reação álcali/agregado no caso do agregado ter partículas de silício reativo.

Segundo Miller (1997) *apud* Mietz (1998), a extração eletroquímica de cloretos não influencia a reação álcali/agregado, no máximo pode ocorrer um efeito temporário. Alguns aspectos são relatados: a reação álcali/agregado não resulta em expansão quando o concreto está saturado, como é o caso do concreto durante a extração de íons cloreto. Isso também ocorre dentro da massa do concreto e não na zona de cobertura, onde ocorre a extração. Considera-se evidente que o



decréscimo da quantidade de íons cloreto presente no concreto reduza os problemas com a reação álcali/agregado em vez de aumentá-los (Miller, 1997 *apud* Mietz 1998).

Bennett et al. (1993), pesquisando a reação álcali/agregado como efeito da extração de íons cloreto, realizaram testes com concretos preparados com o mesmo cimento e um mesmo conteúdo de íons cloreto e diferentes agregados (um inerte e dois reativos). A corrente utilizada foi extremamente elevada ( $6 \text{ A/m}^2$ ) e aplicada por um longo período com carga de aproximadamente  $300 \text{ Ah/m}^2$ , foi utilizando-se solução bastante concentrada de hidróxido de sódio ( $0,3 \text{ M}$ ). Sobre essas severas condições de ensaio, ambos os agregados reativos desenvolveram a reação álcali/agregado, e um deles desenvolveu fissuras e produção do gel formado pela reação em grandes quantidades. Page; Yu (1995) *apud* Mietz (1998) observaram que, utilizando uma solução de hidróxido de sódio de ( $0,1 \text{ M}$ ), pode-se prevenir a reação álcali/agregado pela formação do silicato de lítio insolúvel, que tem uma propensão muito pequena de expandir.

Page; Yu; Bertolini (1994) *apud* Mietz (1998) também estudando as mudanças na composição da solução aquosa dos poros no cátodo, causadas pelo fluxo de corrente, e usando corpos-de-prova de pasta com 1% de (NaCl), encontraram um aumento da concentração de  $\text{OH}^-$  no cátodo de 0,5 até mais de 2 mole/L, o que está de acordo com resultados encontrados por outros pesquisadores (Tritthart, 1995). Como tais concentrações elevadas nunca ocorrem em concretos normais, e como as pesquisas mostram que agregados considerados inofensivos podem se tornar reativos sob tais condições extremas, para evitar o perigo da reação álcali/agregado e outros problemas, foi proposto recentemente não utilizar a armadura como cátodo, mas colocar eletrodos dentro de buracos perfurados. Isso não apenas facilitaria a extração de íons cloreto do concreto como também a extração de álcalis e ainda preveniria a formação de hidrogênio na armadura (Chatterji, 1994). Contudo, por causa do risco de corrosão devido à corrente de fuga, esse método não parece aconselhado.

### 4.6.3 Redução da aderência entre o aço e o concreto

A diminuição na resistência de aderência entre o aço e o concreto é causada por mudanças na composição da matriz de cimento endurecida que ocorre devido ao significativo acúmulo de íons hidroxilas em volta do cátodo.

Bennett et al. (1993) conduziram testes de arrancamento em prismas de concreto que continham uma armadura longitudinal no centro do corpo-de-prova que ultrapassava todo corpo-de-prova em ambos os lados. Foram medidas forças de tração necessárias para mover o aço por 0,25 mm no lado que estava carregado e, 0,025 mm no lado livre. Também foi medida a força máxima necessária para desintegrar completamente a aderência entre o aço e o concreto (tensão última de aderência). Corpos-de-prova foram preparados com cloreto adicionado no concreto ( $4,5 \text{ kg/m}^3$ ) e expostos a densidades de correntes de 0,02, 1 e  $5 \text{ A/m}^2$  e à variação total de carga de 200, 500 e  $2000 \text{ Ah/m}^2$ . Os estudos mostraram que a tensão última de aderência foi reduzida através do fluxo de corrente em redor de 11%, sem nenhum efeito significativo na densidade de corrente, ou quantidade de carga. A força necessária para mover o aço no lado carregado e no lado livre foi em torno de 40% e 60%, respectivamente, menor se a densidade de corrente ou a carga total fosse elevada ou se ambas fossem elevadas. O estudo não mostrou claramente qual o fator mais importante na redução da resistência da aderência, se a densidade de corrente ou se a carga total.

Entretanto, Ihekwaba; Hope (1996) mostraram que a aplicação do método de extração eletroquímica de cloretos altera a resistência de arrancamento e a aderência entre o aço e o concreto. Os corpos-de-prova continham uma concentração de íons cloreto de 1,7 a 3% em relação à massa de cimento e foram tratados com densidades de corrente de 1 e  $3 \text{ A/m}^2$ . Observou-se que o método de extração eletroquímica de cloretos provocou uma significativa redução na resistência de arrancamento e a diminuição da aderência mostrou ser dependente da densidade de corrente aplicada e da quantidade inicial de íons cloreto.

Uma revisão dos resultados obtidos por diversos pesquisadores sobre esse assunto mostra que a densidade de corrente utilizada na maioria dos experimentos foi de  $1 \text{ A/m}^2$  na superfície do concreto, a razão aço/concreto dos corpos-de-prova foi geralmente bem menor do que em estruturas reais, resultando em densidades de corrente anormais na superfície da barra, a qual é irrelevante numa extração de íons cloreto em condições reais. Broomfield (2002) considera que a densidade de corrente não deve exceder  $2 \text{ A/m}^2$ , concordando com Elsener et al. (1998) que observaram que para evitar alguns efeitos colaterais a densidade de corrente durante o tratamento deveria ser limitada em  $2 \text{ A/m}^2$ . Entretanto, Manning, (1990) e Polder; Holdel, (1992) relatam que densidades de  $2\text{-}5 \text{ A/m}^2$  são consideradas como valores limites na extração de íons cloreto.

Menciona-se também que o conteúdo de íons cloreto e a extensão da barra corroída são importantes, pois o aumento da resistência de aderência pode ser devida à corrosão da armadura. A explicação para isso é que a formação dos produtos de corrosão dos corpos-de-prova, contendo íons cloreto, tenciona o concreto e aumenta a resistência de arrancamento.

#### **4.6.4 Evolução do hidrogênio e enfraquecimento do aço**

Durante a extração eletroquímica de cloretos, há produção de hidrogênio na superfície da barra de aço no interior do concreto. A formação desse gás pode trazer efeitos adversos devido à pressão exercida pelo gás no concreto e o perigo do enfraquecimento do aço. Somente com densidades de corrente e cargas totais acima das aplicadas normalmente na extração eletroquímica de cloretos tal pressão se torna preocupante.

Para aços comuns, Bennett et al. (1993), pesquisando se a evolução do hidrogênio é realmente prejudicial à armadura comum durante a extração, confeccionaram corpos-de-prova com aço chanfrado, imerso dentro de uma solução

saturada de hidróxido de cálcio e polarizado catodicamente para ser submetido à prova de ruptura de tração com velocidade constante. Observou-se que nem a densidade de corrente normalmente aplicada na extração de íons cloreto nem a concentração de íons cloreto da solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  teriam nenhum efeito adverso na fratura do aço.

Para aços pretensados, Ashida et al., (2001) observaram, em estruturas pretensadas, que durante a extração, aplicando a corrente continuamente por 8 semanas, o risco de enfraquecimento do aço foi baixo. Porém, quando realizada a extração também por 8 semanas, mas com períodos de descanso, concluíram que não houve risco nenhum da ocorrência do enfraquecimento do aço.

## **5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS**

### **5.1 Planejamento da pesquisa**

O planejamento da pesquisa foi baseado na bibliografia pesquisada, em informações trocadas com o orientador, em idéias trocadas com pesquisadores da área e pesquisas anteriormente realizadas. A seguir são descritas as variáveis independentes, dependentes e intervenientes do procedimento experimental em laboratório.

#### **5.1.1 Variáveis independentes**

As variáveis independentes são as variáveis fixadas pelo pesquisador com o intuito de observar o reflexo de suas variações sobre as variáveis dependentes. No presente trabalho optou-se por considerar como independentes as variáveis relacionadas com o concreto, mantendo constante as características relativas à armadura, ao aglomerante hidráulico, ao agregado miúdo não reativo, ao agregado graúdo não reativo, ao traço, ao eletrólito, a malha metálica, bem como à execução do método.

Considerando que a tese de doutorado deve tratar de um assunto inédito, algumas das variáveis independentes da pesquisa (Tabela 5.1) foram adotadas por não terem sido pesquisadas por outros estudiosos. A maioria das pesquisas encontradas foi dirigida por especialistas em eletroquímica, química e física que estudaram com maior ênfase as possíveis variações eletroquímicas do método.

Tabela 5.1- Variáveis independentes da pesquisa

<b>VARIÁVEIS INDEPENDENTES</b>	
<b>COBRIMENTO</b>	1 cm
	2 cm
	4 cm
<b>RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO</b>	0,45
	0,65
<b>PROCEDIMENTO DE INDUÇÃO DA PENETRAÇÃO DE ÍONS CLORETO</b>	Câmara de névoa salina
	Semiciclos de secagem e imersão parcial
<b>TEMPO DE EXTRAÇÃO</b>	6 semanas
	8 semanas

A espessura do cobrimento nas estruturas de concreto é muito influenciada pela qualidade de execução da obra. É comum a falta de cuidado na garantia do espaçamento definido no projeto para os estribos, o que pode facilitar o ingresso de agentes agressivos. Contudo essas constatações não podem ser consideradas como absolutas, outros fatores atuam como a relação água/cimento e a cura. Cabe salientar que o parâmetro de mistura que influencia diretamente na porosidade é a relação água/cimento (Mehta, 1994), sendo que ao se fazer uma significativa variação na relação água/cimento estaremos variando, por conseguinte, as características de porosidade do sistema.

Ambos os procedimentos de indução da penetração de íons cloreto foram procedimentos de contaminação pelo exterior, pois Polder; Hondel (1992) consideram que por razões geométricas é mais difícil remover íons cloreto

adicionados na mistura durante a moldagem, do que íons cloreto que vieram do exterior por contaminação externa.

### 5.1.2 Variáveis dependentes

São as variáveis influenciadas pela variação das variáveis independentes e, em determinadas situações, por outras variáveis dependentes. A seleção dessas variáveis seguiu a mesma linha das independentes, enfatizando as propriedades do concreto. Na Tabela 5.2 estão apresentadas as variáveis dependentes.

Tabela 5.2- Variáveis dependentes da pesquisa

VARIÁVEIS DEPENDENTES	
Avaliação da cinética do processo de extração eletroquímica de cloretos	Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ )
	Resistência ôhmica ( $R_{ohm}$ )
	Intensidade de corrosão ( $i_{cor}$ )
Avaliação do método de reabilitação	Aspecto da superfície do concreto
	Teor de íons cloreto
Avaliação da estrutura interna	Composição química do produto da extração eletroquímica de cloretos
	Porosidade

### 5.1.3 Variáveis intervenientes

São variáveis que também exercem efeito sobre as dependentes, porém não se tem interesse de controlar suas variações, sendo somente medidas para controle. Neste trabalho foram consideradas como intervenientes as variáveis:

- absorção capilar;
- teor de ar no concreto fresco;

- consumo de cimento por m<sup>3</sup>;
- massa específica;
- tipo de cimento.

## 5.2 Definição das séries de ensaio

As séries dos corpos-de-prova foram definidas a partir das variáveis independentes e subdivididas em Séries Alfa e Séries Beta, sendo confeccionados dois corpos-de-prova de cada série. A seqüência de ensaio das respectivas séries está apresentada na Figura 5.1.

A diferença entre as Séries Alfa e Séries Beta está no tipo de procedimento de indução de penetração de íons cloreto. Nestas séries descritas na Tabela 5.3, o tipo de procedimento de indução de penetração de íons cloreto foi através da câmara de névoa salina.

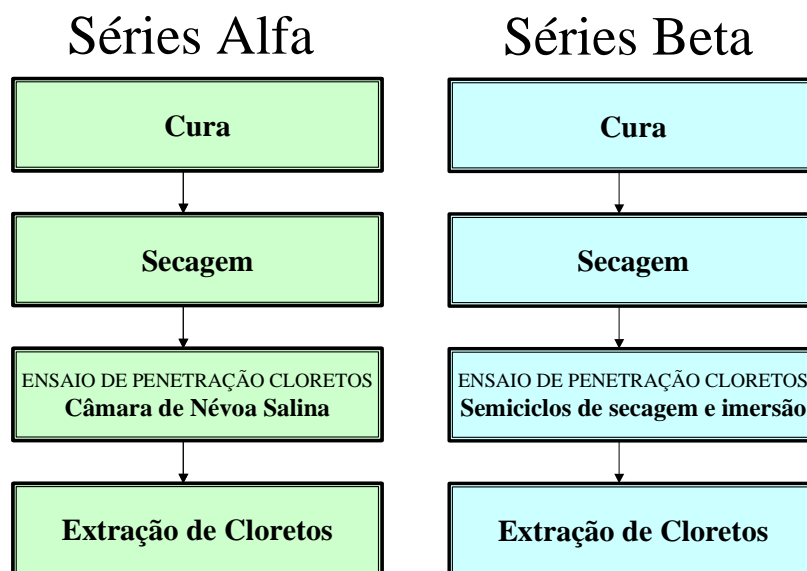


Figura 5.1- Fluxograma dos ensaios das Séries Alfa e Beta.



Tabela 5.3- Denominação das Séries Alfa.

SÉRIE	COBRIMENTO	RELAÇÃO a/c
A2	2 cm	0,45
A4	4 cm	
B2	2 cm	0,65
B4	4 cm	

Nas Séries Beta o tipo de procedimento de indução da penetração de íons cloreto foi através de semiciclos de secagem e imersão parcial. Estas séries estão descritas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- Denominação das Séries Beta.

SÉRIE	COBRIMENTO	RELAÇÃO a/c
C1	1 cm	0,45
C2	2 cm	
C4	4 cm	
D1	1 cm	0,65
D2	2 cm	
D4	4 cm	

### 5.3 Caracterização tecnológica dos materiais utilizados

#### 5.3.1 Aglomerante hidráulico

O aglomerante hidráulico selecionado para esta pesquisa foi o CPII-E 32, um cimento Portland composto com escória, escolhido por ser o cimento mais utilizado na região. O CPII-E apresentou, segundo o fabricante, um teor de 22,5% de escória, o que corresponde a sua classificação pela norma Brasileira NBR 11578 (1991). A

análise química, assim como as propriedades físicas deste aglomerante, são apresentadas a seguir.

### 5.3.1.1 Análise química

Os resultados da análise química do cimento (CPII-E) estão listados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5- Análise química do aglomerante.**

ANALISE QUÍMICA DO AGLOMERANTE (%)	
<b>Perda ao fogo</b>	4,82
<b>Resíduo insolúvel</b>	1,27
<b>Trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>)</b>	1,95
<b>Óxido de magnésio (MgO)</b>	4,40
<b>Óxido de silício (SiO<sub>2</sub>)</b>	20,88
<b>Óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	2,19
<b>Óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	6,06
<b>Óxido de cálcio (CaO)</b>	55,97
<b>Óxido de potássio (K<sub>2</sub>O)</b>	0,80

\*Dados fornecidos pelo fabricante

### 5.3.1.2 Propriedades físicas do aglomerante

Na Tabela 5.6 estão descritas as principais propriedades físicas do aglomerante (CPII-E).

Tabela 5.6- Propriedades físicas do aglomerante.

PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGLOMERANTE			
<b>Finura</b>	NBR 7215 (1996)	P # 200	3,4%
		P # 325	12,8%
		P # 400	20,9%
	NBR NM67 (1998)	*Blaine	341 m <sup>2</sup> /kg
<b>Tempo de pega</b>	NBR 11581 (1991)	Inicial	273 min.
		Final	378 min.
<b>Resistência à Compressão</b>	NBR 7215 (1996)	3 dias	22 MPa
		7 dias	29 MPa
		28 dias	38,2 MPa

\*Dados fornecidos pelo fabricante

### 5.3.2 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado foi uma areia fina, oriunda de rio, cujas propriedades físicas e análise granulométrica se encontram a seguir.

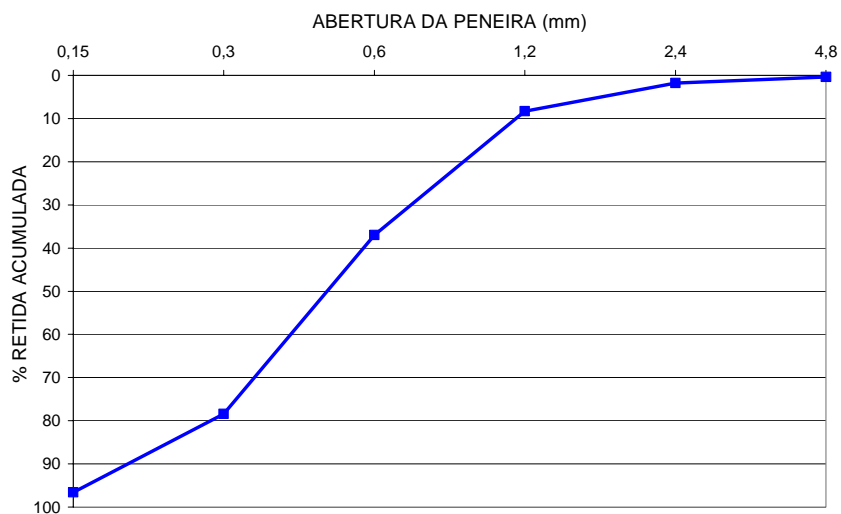
#### 5.3.2.1 Propriedades físicas do agregado miúdo

Na Tabela 5.7 estão descritas as principais propriedades físicas do agregado miúdo.

Tabela 5.7- Propriedades físicas do agregado miúdo.

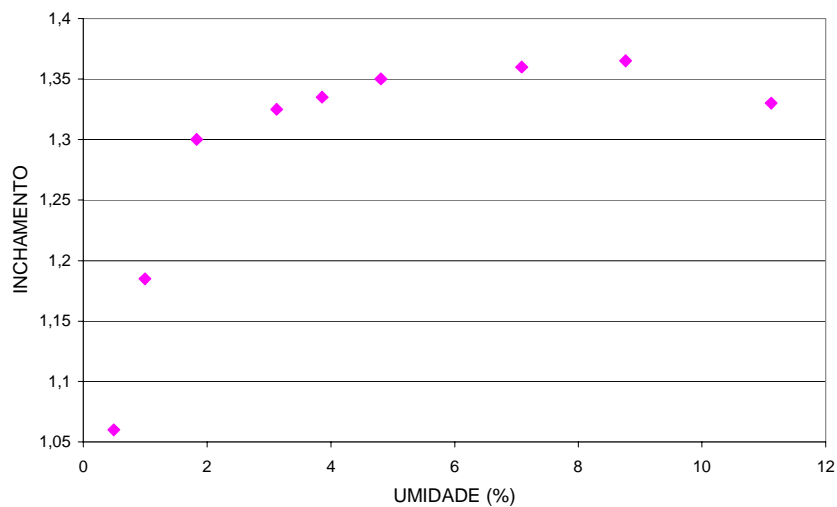
PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGREGADO MIÚDO		
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 9776 (1987)	2,62
<b>Massa unitária em estado solto (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 7251 (1982)	1,40
<b>Massa unitária em estado compactado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 7810 (1983)	1,57
<b>Absorção de água (%)</b>	NBR 9777 (1987)	0,29
<b>Teor de argila em torrões (%)</b>	NBR 7218 (1987)	0,58
<b>Teor de material pulverulento (%)</b>	NBR 7219 (1987)	0,8
<b>Coefficiente de inchamento (%)</b>	NBR 6467 (1987)	1,36
<b>Índice de matéria orgânica</b>	NBR 7220 (1987)	Menos escura que a solução padrão
<b>Dimensão máxima do agregado (mm)</b>	NBR 7217 (1987)	2,4
<b>Módulo de finura</b>	NBR 7217 (1987)	2,22

A Figura 5.2 apresenta a composição granulométrica do agregado miúdo utilizado no presente trabalho (NBR 7217, 1987). Essa composição enquadra-se na zona 2, considerada uma areia fina, segundo a norma brasileira NBR 7211 (1983).



**Figura 5.2- Composição granulométrica do agregado miúdo**

Na Figura 5.3 encontra-se a curva de inchamento do agregado miúdo, NBR 6467 (1987).



**Figura 5.3- Curva de inchamento do agregado miúdo.**

### 5.3.3 Agregado graúdo

A agregado graúdo utilizado foi uma brita 0, granítica, cujas propriedades físicas e análise granulométrica se encontram a seguir.

#### 5.3.3.1 Propriedades físicas da agregado graúdo

Na Tabela 5.8 estão descritas as principais propriedades físicas do agregado graúdo.

**Tabela 5.8- Propriedades físicas do agregado graúdo.**

<b>PROPRIEDADES FÍSICAS DO AGREGADO GRAÚDO</b>		
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 9776 (1987)	2,64
<b>Massa unitária em estado solto (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 7251 (1982)	1,40
<b>Massa unitária em estado compactado (g/cm<sup>3</sup>)</b>	NBR 7810 (1983)	1,51
<b>Absorção de água (%)</b>	NBR NM64 (1996)	1,08
<b>Teor de argila em torrões (%)</b>	NBR 7218 (1987)	1,88
<b>Teor de material pulverulento (%)</b>	NBR 7219 (1987)	1,01
<b>Dimensão máxima do agregado (mm)</b>	NBR 7217 (1987)	6,3
<b>Módulo de finura</b>	NBR 7217 (1987)	3,22

A Figura 5.4 representa a composição granulométrica do agregado graúdo utilizado no presente trabalho (NBR 7217, 1987). Essa brita é classificada como brita 0, segundo a norma brasileira NBR 7211 (1983).

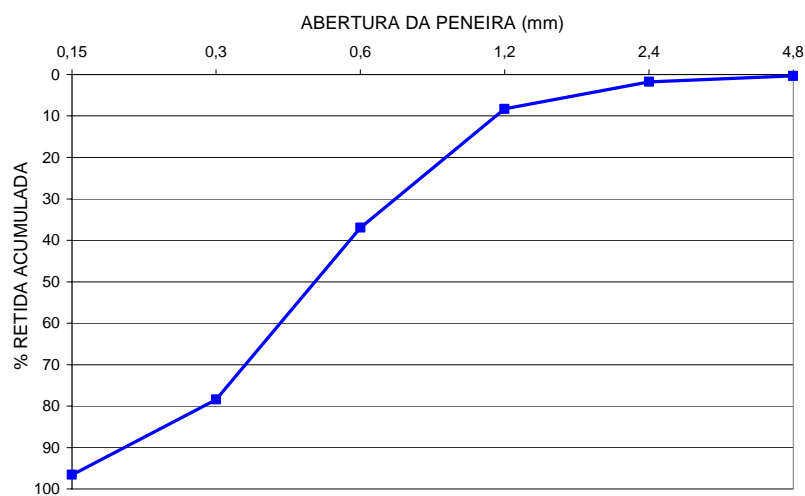


Figura 5.4- Composição granulométrica do agregado graúdo.

### 5.3.4 Armaduras

As armaduras utilizadas nos ensaios são barras de aço carbono nervuradas cujas características estão descritas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9- Características das armaduras.

CARACTERÍSTICAS DAS ARMADURAS*	
<b>Diâmetro nominal (mm)</b>	6,3
<b>Resistência característica de escoamento (MPa)</b>	500
<b>Limite de resistência (MPa)</b>	550
<b>Classe NBR 7480 (1985)</b>	CA 50

\*Dados fornecidos pelo fabricante

### 5.3.5 Água

No procedimento experimental utilizou-se água potável, fornecida pela SABESP.

#### 5.4 Reatividade dos agregados frente aos álcalis

O objetivo desse ensaio foi determinar se os agregados usados na pesquisa seriam considerados reativos frente aos álcalis do aglomerante hidráulico. Segundo Bennett et al. (1993), a extração eletroquímica de cloretos pode provocar a reatividade dos agregados devido à elevada concentração de álcalis que aparece nas regiões vizinhas às barras. A Figura 5.5 mostra o armazenamento dos corpos-de-prova em água quente a 80° C e a Figura 5.6 apresenta o momento em que se executa uma leitura do comprimento nos corpos-de-prova.

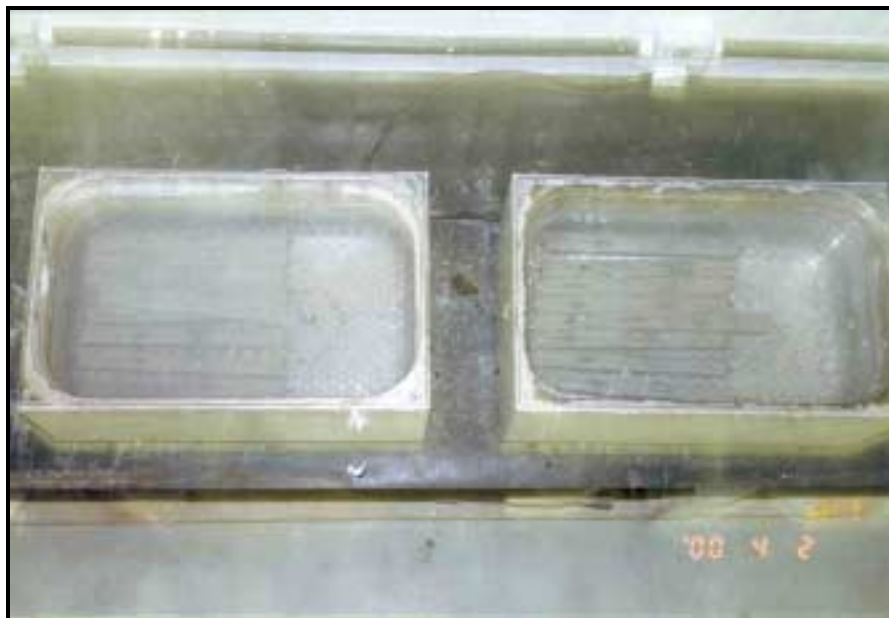


Figura 5.5- Fotografia do ensaio de reatividade dos agregados frente aos álcalis.



**Figura 5.6-** Fotografia da leitura do comprimento do corpo-de-prova no ensaio de reatividade dos agregados.

#### **5.4.1 Estudo da reatividade do agregado miúdo**

No estudo da reatividade do agregado miúdo, segundo a norma ASTM C 1260 (1994), observa-se na Figura 5.7, referente à variação do comprimento dos corpos-de-prova em função do tempo no ensaio de reatividade do agregado miúdo, que não existe diferença entre os valores da curva dos corpos-de-prova que estão em solução de NaOH a 80° C e os que estão em água quente, também a 80° C. Isso quer dizer que a expansão resultante é devida à temperatura e portanto o agregado miúdo não apresenta reatividade frente aos álcalis.



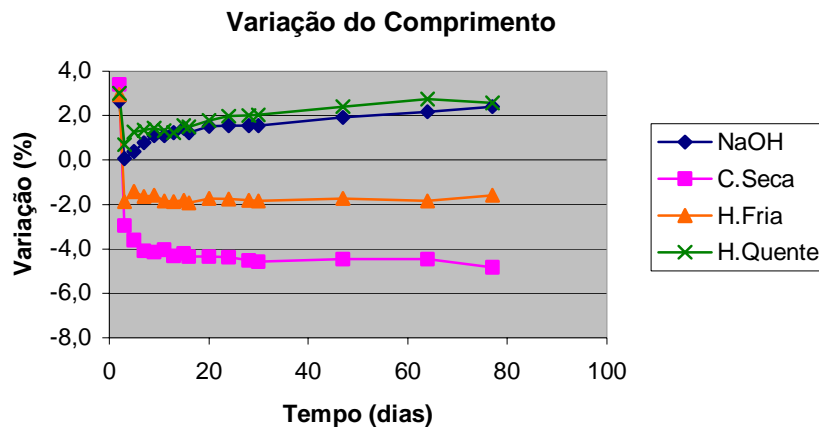


Figura 5.7- Varição do comprimento dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado miúdo.

Na Figura 5.8 referente à variação da massa em função do tempo no ensaio de reatividade do agregado miúdo, observa-se que não existe diferença significativa entre os corpos-de-prova curados em NaOH, a 80° C, em água quente, a 80° C ou em água à temperatura ambiente. Ratifica-se, assim, que não existe reatividade do agregado miúdo frente aos álcalis.

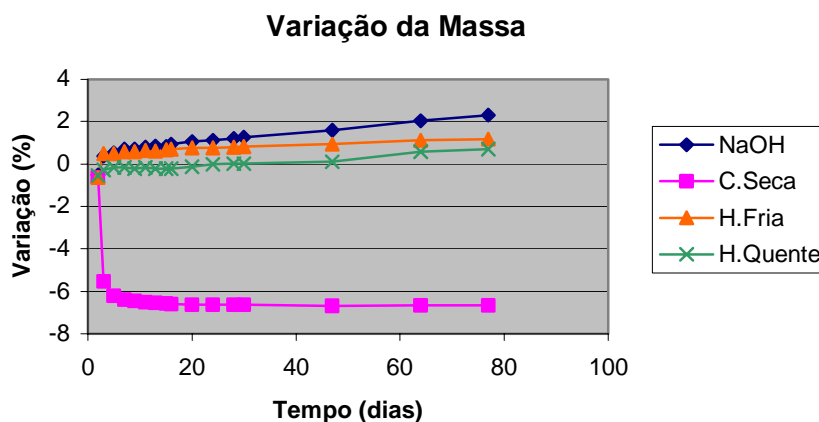
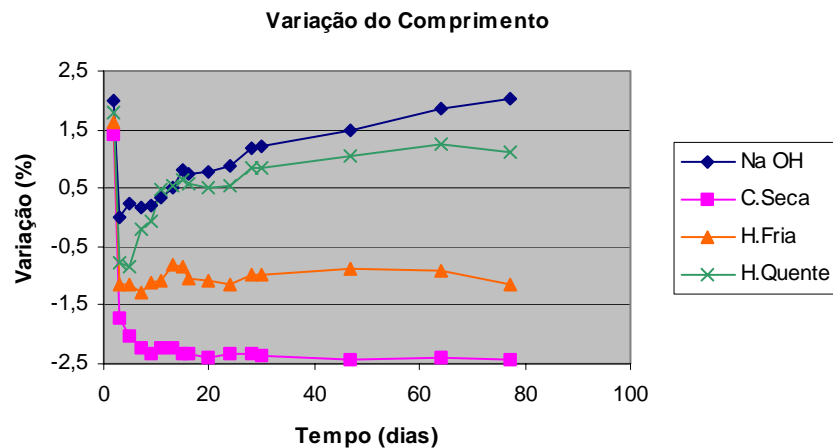


Figura 5.8- Varição da massa dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado miúdo.

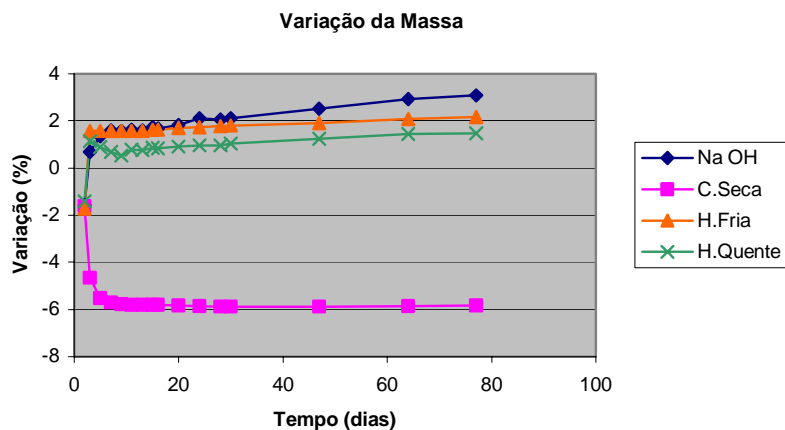
### 5.4.2 Estudo da reatividade do agregado graúdo

A Figura 5.9 apresenta a variação do comprimento dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado graúdo. Nesse caso o comportamento da expansão dos corpos-de-prova em solução de NaOH, a 80°C e em água quente, a 80°C são bastante parecidos. Apenas a partir dos 50 dias é que aparecem diferenças significativas, no entanto vale lembrar que esse ensaio, devido à alta agressividade da cura, é recomendado até 16 dias.



**Figura 5.9-** Variação do comprimento dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado graúdo.

Observa-se que na variação da massa dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado graúdo (Figura 5.10), também existem semelhanças com o comportamento do agregado miúdo (Figura 5.8), pois todos os corpos-de-prova com cura saturada possuem variações de massa parecidas, apresentando um sintoma de que não está acontecendo qualquer reação deletéria nos agregados.



**Figura 5.10-** Variação da massa dos corpos-de-prova no ensaio de reatividade do agregado graúdo.

## 5.5 Corpos-de-prova

A concepção dos corpos-de-prova para os ensaios com o método de extração eletroquímica de cloretos segue em linhas gerais a disposição empregada por diferentes pesquisadores em outros trabalhos (Andrade et al., 1986); (Nepomuceno, 1992); (Figueiredo, 1994) e (Bauer, 1995). A concepção consiste em utilizar forma prismática com dimensões reduzidas, empregando-se armaduras dispostas com cobrimentos definidos, variando-se os parâmetros que se deseja estudar.

Os corpos-de-prova do presente trabalho são corpos-de-prova de seção retangular e dimensões variáveis devido aos diferentes cobrimentos, conforme mostrado na Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13. Para cada relação água/cimento (0,45 e 0,65) foram feitos corpos-de-prova com cobrimentos laterais de 1, 2 e 4 cm. Também foram moldados corpos-de-prova sem armaduras para os ensaios de caracterização do concreto.

Na extração eletroquímica de cloretos foram utilizados dois corpos-de-prova de cada cobrimento e relação água/cimento, conforme estão listados no Anexo A.

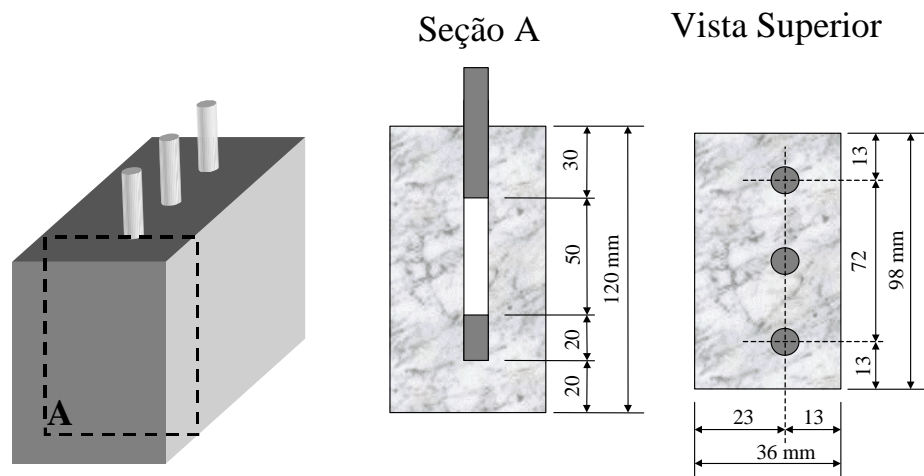


Figura 5.11- Detalhes dos corpos-de-prova com cobrimento de 1 cm.

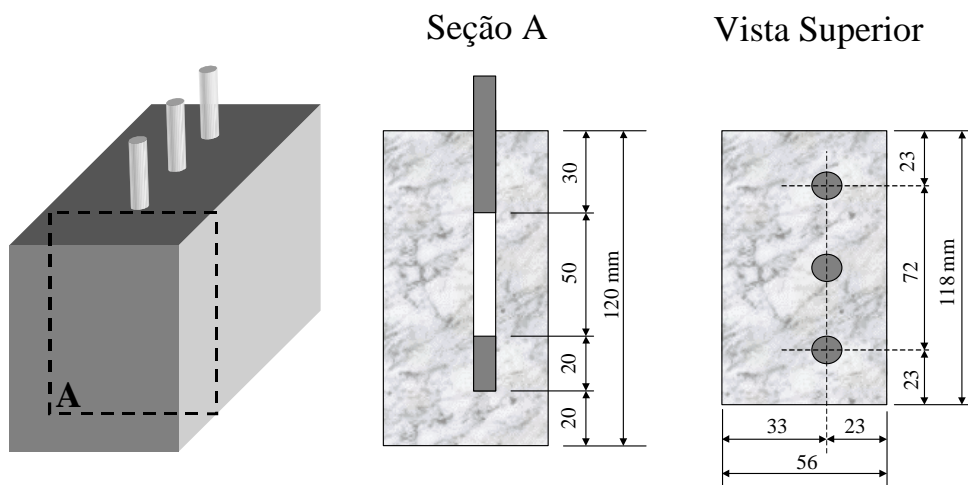


Figura 5.12- Detalhes dos corpos-de-prova com cobrimento de 2 cm.

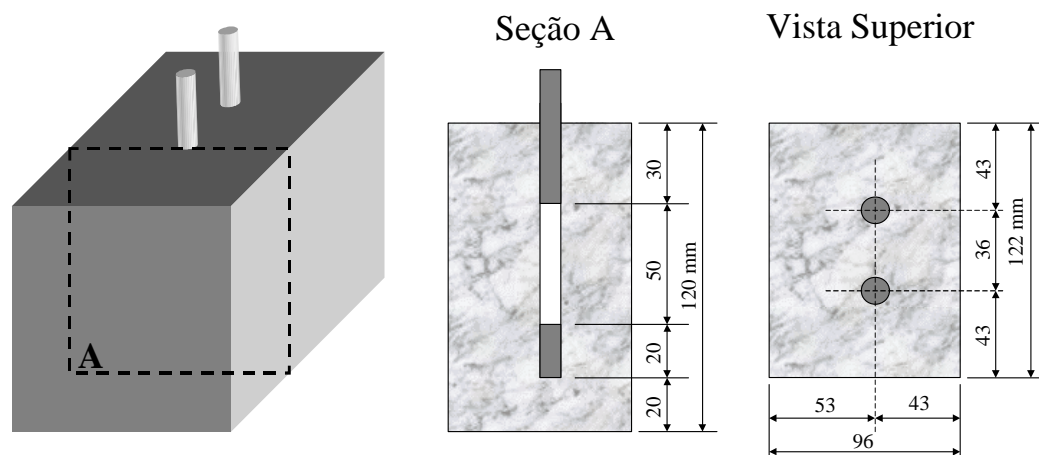


Figura 5.13- Detalhes dos corpos-de-prova com cobrimento de 4 cm.

### 5.5.1 Dosagem do concreto

A determinação dos traços empregados foi orientada no sentido de se ter um maior preenchimento dos vazios e uma maior homogeneidade. Foram empregadas duas relações água/cimento, uma relativamente baixa (0,45), e outra relativamente alta (0,65). O objetivo com isso foi ver a influência da porosidade do concreto no processo de extração de íons cloreto, verificar a eficiência do método e detectar possíveis variações nos mecanismos de transporte. Todos os corpos-de-prova tinham as mesmas condições no estado fresco, isto é, foram confeccionados dentro de uma mesma faixa de trabalhabilidade:  $(8 \pm 1)$  cm, através do ensaio de abatimento do tronco de cone NBR NM67 (1998).

Um estudo de dosagem experimental, conforme proposta de Helene; Terzian, (1992) foi realizado com o objetivo de montar o diagrama de dosagem (Figura 5.14). Os traços utilizados para a obtenção dos três pontos necessários para a construção do diagrama são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10- Estudo de dosagem

ESTUDO DE DOSAGEM	TRAÇO RICO	TRAÇO BASE	TRAÇO POBRE
<b>Cimento (kg)</b>	13,6	9,8	7,7
<b>Areia (kg)</b>	9,2	13,0	15,2
<b>Brita (kg)</b>	30,0	30,0	30,0
<b>Água (kg)</b>	5,9	5,9	6,54
<b>a/c</b>	0,434	0,600	0,85
<b>m</b>	2,89	4,39	5,89
<b>Consumo de Cimento (kg/m<sup>3</sup>)</b>	536,5	384,0	292,0
<b>Traço</b>	1:0,68:2,20	1:1,33:3,06	1:1,97:3,90

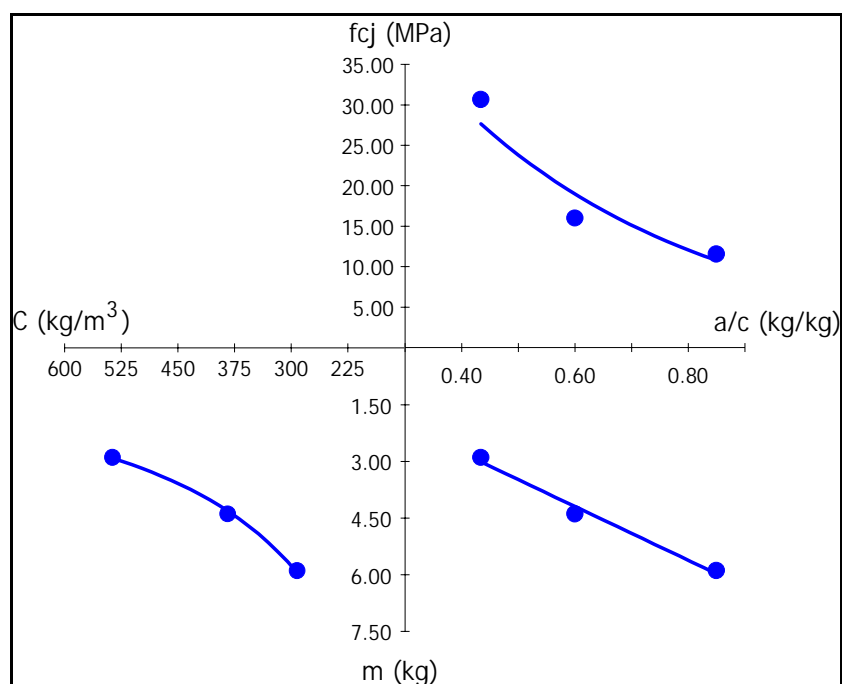


Figura 5.14- Diagrama de dosagem.

### 5.5.2 Caracterização do concreto

Foram realizados vários ensaios visando caracterizar o concreto dos corpos-de-prova. Foram moldados corpos-de-prova similares aos corpos-de-prova

destinados aos ensaios com o método de extração eletroquímica de cloretos, porém sem armaduras. Os ensaios realizados estão listados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11- Propriedades físicas do concreto

PROPRIEDADES FÍSICAS DO CONCRETO							
CARACTERÍSTICAS		a/c = 0,45			a/c = 0,65		
		Cobrimento 1 cm	Cobrimento 2 cm	Cobrimento 4 cm	Cobrimento 1 cm	Cobrimento 2 cm	Cobrimento 4 cm
Massa específica seca (g/l)	NBR 9778	2,18	2,20	2,17	2,14	2,15	2,14
Massa específica saturada (g/l)	NBR 9778	2,35	2,36	2,35	2,34	2,33	2,32
Índice de vazios (%)	NBR 9778	17,32	17,20	17,73	18,63	18,50	19,04
Absorção de água por imersão (%)	NBR 9779	7,95	7,50	8,15	8,80	8,60	8,95
Absorção de água sob fervura (%)	NBR 9779	6,60	6,70	6,80	7,50	7,60	7,70
Resistência à compressão	3 dias MPa NBR 5739	21,1			9,6		
Resistência à compressão	7 dias MPa NBR 5739	27			14,7		
Resistência à compressão	28 dias MPa NBR 5739	42			21,8		

A absorção capilar em função da raiz quadrada do tempo está descrita na Figura 5.15.

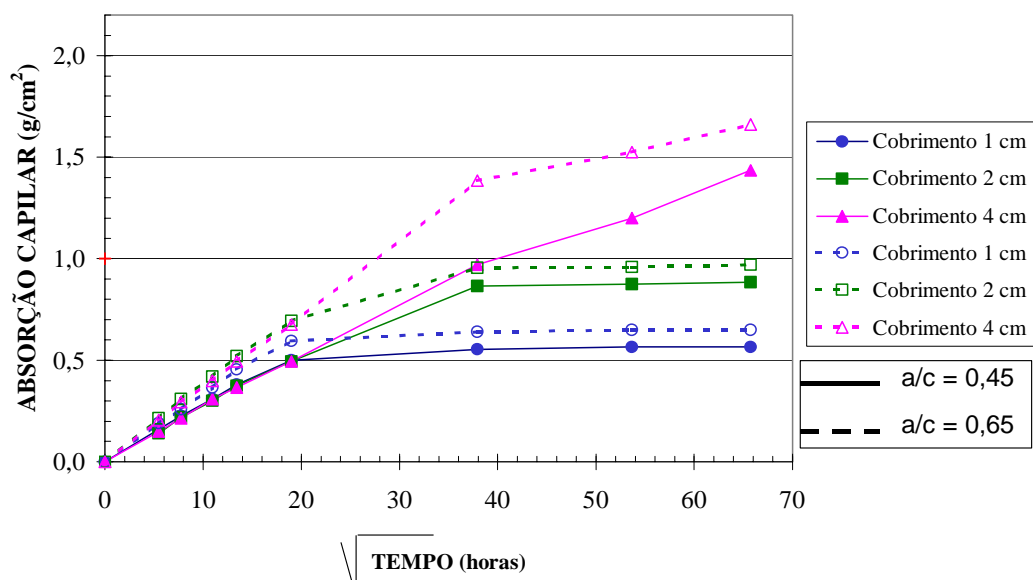


Figura 5.15- Absorção capilar em função da raiz quadrada do tempo.

Como era de esperar, o concreto feito com relação  $a/c = 0.45$  apresenta um comportamento melhor em todas as propriedades físicas, quando comparado ao concreto feito com relação  $a/c = 0.65$ . Espera-se que o mesmo aconteça nos resultados finais da extração eletroquímica de cloretos, o que permitiria poder cumprir o objetivo de fazer o modelo de previsão do comportamento de concretos de diferentes características.

### **5.5.3 Preparação das barras**

As armaduras utilizadas nos corpos-de-prova sofreram um procedimento de limpeza específico, de modo a conferir a todas as barras as mesmas condições de superfície, já que são utilizadas como sensores de corrosão nos ensaios.

O procedimento de limpeza empregado se baseia na norma ASTM G1 88 (1990), onde se emprega uma solução de ácido clorídrico 1:1 com 3,5 g/l de hexametenotetramina. Essa solução remove os óxidos presentes não ocorrendo ataque ao metal. O procedimento de limpeza inicia pela imersão da barra na solução de ácido clorídrico e hexametenotetramina por 15 minutos (Figura 5.16) e depois lavagem em água corrente e escovação (escova de cerdas plásticas) para remoção final dos óxidos (Figura 5.17). Na Figura 5.18 observa-se a comparação entre barras, antes e depois do procedimento de limpeza.





Figura 5.16- Fotografia da imersão da barra na solução de ácido clorídrico e hexametilenotetramina.



Figura 5.17- Fotografia da lavagem e escovação da barra em água corrente.



**Figura 5.18-** Fotografia da comparação entre as barras antes e depois da limpeza.

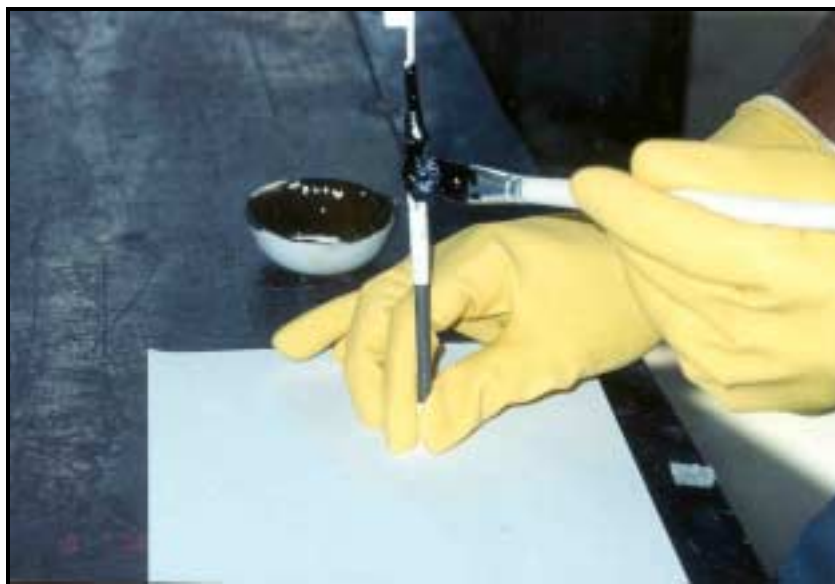
Uma vez executada a limpeza, a barra foi pesada em balança analítica. A área das barras exposta ao ataque foi limitada através da colocação de fitas isolantes colocadas nas regiões onde não se deseja o desenvolvimento da corrosão, estabelecendo-se uma área em torno de 10 cm<sup>2</sup>. O diâmetro equivalente da barra foi calculado através da massa específica, segundo a fórmula.

$$D = 1,28\sqrt{\frac{m}{l}} \quad (5.1)$$

m - massa da barra em kg;

l - comprimento da armadura em metro.

Foram conectados fios flexíveis à extremidade livre das armaduras para as medidas eletroquímicas. Essa conexão foi protegida com fita isolante e sobre a fita isolante foi aplicada uma tinta anticorrosiva SHER TAR 200, como pode ser visto na Figura 5.19 e Figura 5.20. O objetivo da tinta anticorrosiva foi dificultar a penetração de agentes agressivos na parte exterior da armadura.



**Figura 5.19-** Fotografia da pintura de proteção das armaduras.



**Figura 5.20-** Fotografia da secagem das barras após a pintura de proteção.

### **Moldagem e cura**

A moldagem dos corpos-de-prova foi planejada para se ter o maior grau possível de homogeneidade e principalmente precisão de forma, dimensões e posicionamento da barra. A forma foi feita de PVC, para os corpos-de-prova sem armaduras, destinados aos ensaios de caracterização do concreto, e adaptada a

laterais de madeira para os corpos-de-prova com armaduras, destinados aos ensaios com o método de extração eletroquímica de cloretos (Figura 5.21 e Figura 5.22). Foi utilizada uma betoneira no procedimento de mistura do concreto. O concreto foi lançado por uma das faces paralelas às barras de aço em duas camadas, sendo cada camada adensada em mesa vibratória durante 10 segundos (Figura 5.23 e Figura 5.24). Logo após o procedimento de moldagem, os corpos-de-prova foram colocados em câmara úmida à temperatura de  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$  e desmoldados após 24 horas, mantendo-os em cura até 28 dias (Figura 5.25).

Na Tabela 5.12 e na Tabela 5.13 se encontram os detalhes dos corpos de prova utilizados na extração de cloretos das Séries Alfa e Séries Beta, respectivamente.

**Tabela 5.12- Detalhe dos corpos-de-prova utilizados na extração de cloretos das Séries Alfa (contaminados por cloretos através de câmara de névoa salina)**

NOMENCLATURA	TRAÇO	SÉRIE	COBRIMENTO	RELAÇÃO A/C	
A2 - 05	1:1,38:3,11	A2	2 cm	0,45	
A2 - 10	1:1,38:3,11				
A4 - 04	1:1,38:3,11	A4	4 cm		
A4 - 06	1:1,38:3,11				
B2 - 01	1:0,79:2,36	B2	2 cm		0,65
B2 - 08	1:0,79:2,36				
B4 - 03	1:0,79:2,36	B4	4 cm		
B4 - 11	1:0,79:2,36				

**Tabela 5.13- Detalhe dos corpos-de-prova utilizados na extração de cloretos das Séries Beta (contaminados por cloretos através através de semi-ciclos de secagem e imersão parcial)**

NOMENCLATURA	TRAÇO	SÉRIE	COBRIMENTO	RELAÇÃO A/C
C1 - 13	1:1,38:3,11	C1	1 cm	0,45
C1 - 17	1:1,38:3,11			
C2 - 11	1:1,38:3,11	C2	2 cm	
C2 - 16	1:1,38:3,11			
C4 - 13	1:1,38:3,11	C4	4 cm	
C4 - 17	1:1,38:3,11			
D1 - 11	1:0,79:2,36	D1	1 cm	0,65
D1 - 13	1:0,79:2,36			
D2 - 16	1:0,79:2,36	D2	2 cm	
D2 - 19	1:0,79:2,36			
D4 - 14	1:0,79:2,36	D4	4 cm	
D4 - 18	1:0,79:2,36			



Figura 5.21- Fotografia da forma dos corpos-de-prova sem armaduras.



Figura 5.22- Fotografia da forma dos corpos-de-prova com armaduras.



Figura 5.23- Fotografia da moldagem dos corpos-de-prova.



Figura 5.24- Fotografia dos corpos-de-prova na mesa vibratória.





Figura 5.25- Fotografia da cura dos corpos-de-prova na câmara úmida.

#### 5.5.4 Preparação dos corpos-de-prova

Após a cura, as faces perpendiculares às barras de aço dos corpos-de-prova foram protegidas por uma tinta anticorrosiva visando garantir que a penetração dos íons cloreto se dê apenas pelas faces paralelas às barras (ver Figura 5.26).

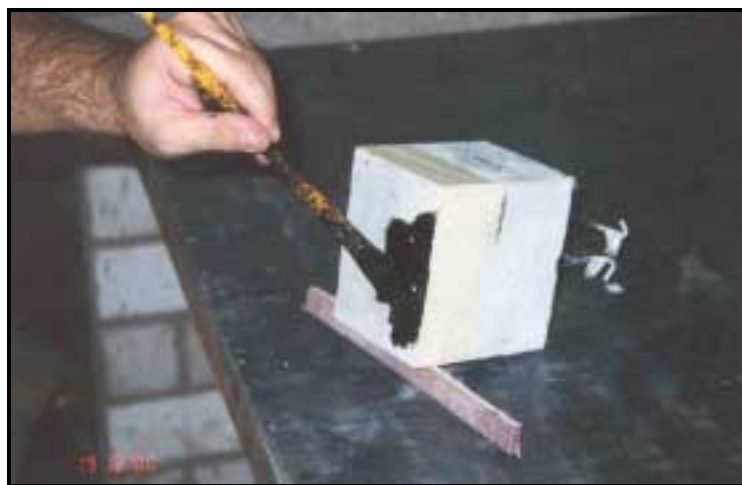


Figura 5.26- Fotografia da pintura de proteção dos corpos-de-prova.

Transcorridos os 28 dias de cura, os corpos-de-prova iniciaram um procedimento de secagem em ambiente de laboratório por 15 dias.

## **5.6 Procedimento de indução da penetração de íons cloreto nos corpos-de-prova**

### **5.6.1 Introdução**

O procedimento de indução da penetração de íons cloreto foi escolhido porque, se optássemos por uma contaminação interna, moldando os corpos-de-prova com íons cloreto que, os íons cloreto misturados no concreto são mais propícios a se combinarem quimicamente com os produtos de hidratação da pasta de cimento ou ficarem presos em poros fechados, teríamos provavelmente menos íons cloreto livres. Os íons cloreto livres são os primeiros a serem extraídos quando utilizada o método de extração eletroquímica de cloretos. Ter menos íons cloreto livres poderia dificultar uma avaliação da eficiência do método de reabilitação em estudo.

Polder; Hondel (1992) consideram que por razões geométricas é mais difícil remover íons cloreto adicionados na mistura durante a moldagem, do que íons cloreto que vieram do exterior por contaminação externa. Marcotte; Hansson; Hope (1999a) observaram que o método de extração eletroquímica de cloretos é mais eficiente removendo íons cloreto que penetraram pelo exterior do que aqueles misturados no concreto. Isso pode ser explicado já que os íons cloreto adicionados na mistura terão a tendência de se tornarem fixos com os produtos de hidratação da pasta de cimento ou aprisionados em poros fechados.

No procedimento experimental foram feitos dois tipos procedimento de indução da penetração de íons cloreto. Nas Séries Alfa o ingresso de íons cloreto foi realizado através da câmara de névoa salina *Salt Spray* e, nas séries Beta, a indução de íons cloreto foi realizada por semiciclos de secagem e imersão parcial.



A câmara de névoa salina *Salt Spray*, para indução da penetração de íons cloreto, foi utilizada por ser uma técnica que simula uma atmosfera marítima úmida, situação muito comum nas estruturas localizadas nas cidades litorâneas. Apesar de não reproduzir exatamente um ambiente natural, pode-se controlar fatores importantes como: temperatura, umidade e névoa salina. Levi (2001), utilizou a câmara de névoa salina para indução da penetração de íons cloreto em corpos-de-prova de concreto com dimensões 100 x 100 x 100 mm, obtendo bons resultados.

A condição de imersão parcial em NaCl com semiciclos de secagem e imersão parcial tem a vantagem de, além do transporte dos agressivos por absorção capilar, o ingresso de íons cloreto por difusão. As metodologias que envolvem os ciclos de secagem e umedecimento, ou contato com solução de NaCl, correspondem ao regime mais severo de penetração de íons cloreto (Moreira; Panossian, 1999). Os ciclos de molhagem e secagem atuam justamente no sentido de aumentar a velocidade de transporte do gás  $O_2$  até as proximidades das áreas catódicas das armaduras. Com o decorrer dos ciclos, ocorre um acréscimo considerável na concentração de íons cloreto nos poros do concreto.

Cascudo (2000) utilizou um procedimento de indução de penetração de íons cloreto através de ciclos de secagem e imersão muito parecido com o procedimento utilizado neste trabalho. Nesse procedimento, a etapa de imersão parcial com 5% NaCl tinha duração de 3 dias e a etapa de secagem, duração de 4 dias em estufa ventilada. Bauer (1995) também utilizou ensaios cíclicos caracterizados por um semiciclo de secagem em estufa a 50° C durante 14 dias, e um semiciclo de imersão parcial em NaCl a 3% por 7 dias, para corpos-de-prova nas dimensões de 115 x 64 x 110 mm.

## 5.6.2 Metodologia

### 5.6.2.1 Câmara de névoa salina

Os corpos-de-prova, após o período de secagem em ambiente de laboratório, foram expostos na câmara de névoa salina e foi iniciado o procedimento de acordo com a norma ASTM B 117 (1995). Na Tabela 5.14 encontram-se as especificações utilizadas na câmara de névoa salina. O ciclo de ensaio escolhido foi o de *Salt Spray* por 3 meses. O tempo de pulverização contínua foi de 16 horas. Na Figura 5.27 observam-se os corpos-de-prova na câmara de névoa salina.

Tabela 5.14- Especificações da câmara de névoa salina

CÂMARA DE NÉVOA SALINA		
Solução de NaCl		5%
pH da solução a 25°		6,5 a 7,5
Câmara de ensaio	Umidade	95% a 98%
	Temperatura	35° ± 2° C
Saturador	Pressão	1,0 kgf/cm <sup>2</sup>
	Temperatura	46° a 48° C
Névoa		1 a 2 ml/h



Figura 5.27- Fotografia dos corpos-de-prova na câmara de névoa salina.

### 5.6.2.2 Semiciclos de secagem e imersão parcial

Os corpos-de-prova, depois de secados em ambiente de laboratório por 15 dias, foram submetidos diretamente ao procedimento de indução da penetração de íons cloreto com semiciclos de secagem e imersão parcial em solução de 5% de NaCl. Os semiciclos caracterizam-se conforme a Tabela 5.15.

**Tabela 5.15- Etapas do procedimento de indução da penetração de cloretos.**

<b>SEMICICLO</b>	<b>CONDIÇÃO</b>	<b>DURAÇÃO</b>
Secagem	Estufa	5 dias
Umedecimento	Parcialmente submerso	2 dias

A condição de secagem consiste em dispor os corpos-de-prova em estufa ventilada, mantendo-se a temperatura em 50°C. A secagem do concreto representa um desafio muito maior do que o seu umedecimento. Isso porque o concreto retém e perde umidade para o ambiente em velocidade significativamente inferior àquela que ele absorve. Daí o porquê de se intensificar mais o trabalho de secagem, através do emprego de uma estufa ventilada de controle de temperatura. Na Figura 5.28 observa-se a etapa de secagem do procedimento de indução da penetração de íons cloreto.

Na condição de umedecimento, foi utilizada uma solução contendo cloreto de sódio diluído a 5%. Esse teor é próximo ao valor relatado pela literatura técnica para a concentração de NaCl encontrada na água do mar, em torno de 3,5% (Cascardo, 2000). O nível da solução do recipiente foi mantido em uma posição que corresponde à metade da altura da área de exposição da barra. Desse modo, tem-se absorção por capilaridade e, uma vez que ocorra a saturação, tem-se o processo de difusão. Na Figura 5.29 observa-se a etapa de umedecimento.



**Figura 5.28-** Fotografia da etapa de secagem no procedimento de indução da penetração de íons cloreto.



**Figura 5.29-** Fotografia da etapa de umedecimento no procedimento de indução da penetração de íons cloreto.

Os corpos-de-prova com 1 e 2 cm de cobrimento, depois de 8 ciclos, já haviam permitido a despassivação das armaduras. As séries com 4 cm foram submetidas a 16 ciclos, uma vez que, ao final de 8 ciclos, nem todas as barras tinham se despassivado.

## 5.7 Método de extração eletroquímica de cloretos

### 5.7.1 Introdução

O método de extração eletroquímica de cloretos, nosso objeto de estudo, se baseia na aplicação de uma polarização elevada, com a finalidade de forçar os íons cloreto a saírem para o exterior por migração, restabelecendo a propriedade do concreto de oferecer proteção contra corrosão. Para isso, houve necessidade de uma fonte de corrente externa que visou polarizar catódicamente as barras de aço presentes no concreto.

Os corpos-de-prova foram colocados dentro de um recipiente com água tratada, contendo uma malha metálica que funcionou com ânodo, conforme pode ser visto na Figura 5.30.

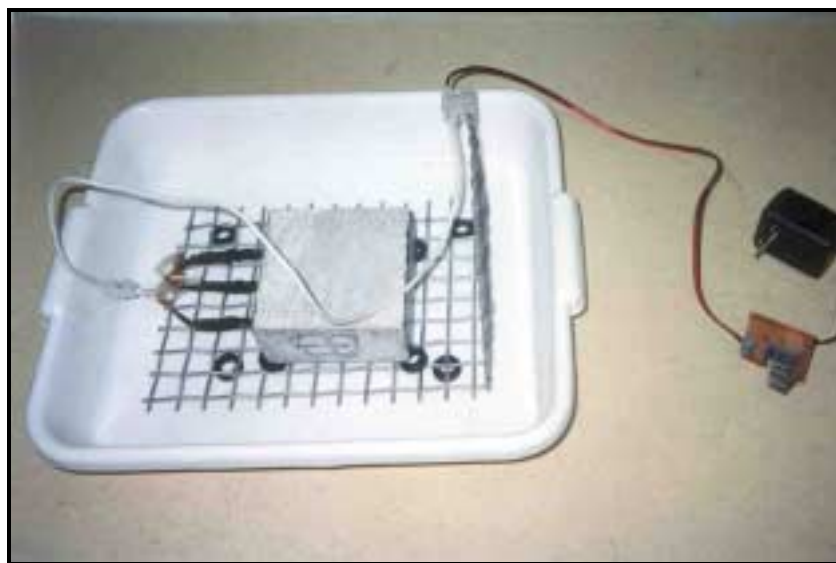


Figura 5.30- Fotografia da cuba eletrolítica para o ensaio de extração eletroquímica de cloretos.

## **5.7.2 Componentes utilizados na extração eletroquímica de cloretos**

### **5.7.2.1 Ânodo**

Utilizou-se, como ânodo externo, uma malha de aço inoxidável com malha de 20 mm, formada por fios de 3 mm. A malha teve uma linha e uma coluna soldada com prata para garantir conectividade elétrica entre todos os fios que a compõe, já que o desenvolvimento de um processo corrosivo poderia impedir a passagem de corrente elétrica caso seus fios estivessem unidos apenas por contato.

Optou-se pelo aço inoxidável por ser um material com alta resistência à corrosão e um custo não muito elevado. Ihekweba; Hope (1996) trabalharam com o método de extração eletroquímica, utilizando o aço inoxidável como malha metálica e obtiveram bons resultados. A literatura recomenda o uso de malha de titânio, porém, devido ao seu elevado custo, essa idéia foi descartada.

### **5.7.2.2 Eletrólito**

Foi utilizada água potável fornecida pela SABESP como eletrólito, devido à facilidade de troca da solução, efetuada a cada dois dias, e por ser um eletrólito usado por outros pesquisadores (Vennesland; Humstad, 1996); (Tritthart, 1996) e (Elsener et al., 1998). A troca da solução tem o intuito de minimizar a formação do gás cloro no ânodo.

Tritthart (1996) também utilizou a água potável como eletrólito e observou que a remoção de íons cloreto se torna mais eficiente na área de contaminação mais severa, perto das armaduras, e se torna menos eficiente em profundidades maiores.

### 5.7.2.3 Fonte

Foi desenvolvida uma fonte de corrente visando manter a corrente constante e igual ao longo do ensaio, sem a necessidade de aumentar a tensão à medida que os íons cloreto fossem sendo removidos devido ao aumento da resistência do circuito. Para isso, foi utilizada uma fonte de tensão com entrada de 110 V e saída de 18 V em corrente contínua. Para obter uma fonte de corrente, incorporou-se à fonte de tensão um regulador em paralelo com um resistor. O circuito utilizado como fonte de corrente aparece esquematizado na Figura 5.31 e a Figura 5.32 mostra a fonte utilizada.

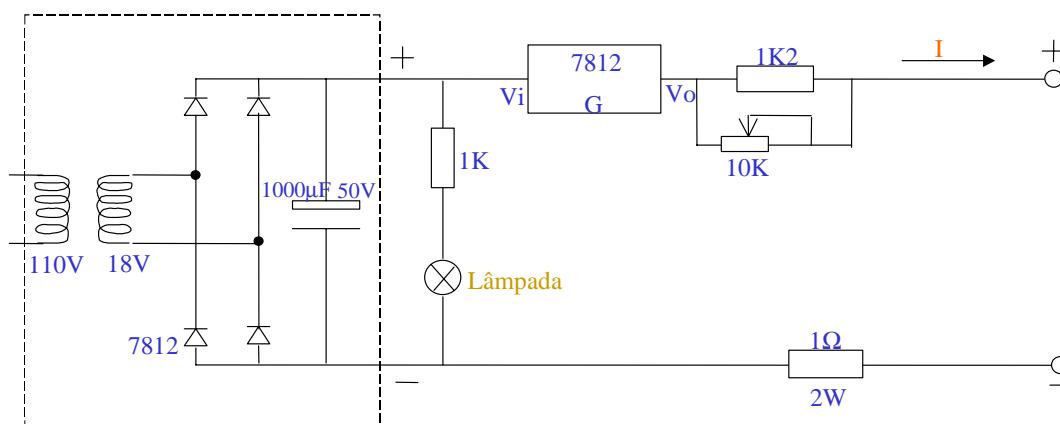


Figura 5.31- Esquema do circuito utilizado como fonte de corrente.

O regulador utilizado teve a função de liberar 12 V da tensão de saída da fonte para o circuito, dissipando o restante em forma de calor. Quando colocado em paralelo com um resistor R, a corrente que circulará pelo circuito será dada por:

$$i = \frac{12}{R} \quad (5.2)$$

$i$  = corrente desejada;

$R$  = resistor em paralelo com regulador.

Essa corrente foi mantida constante desde que a voltagem necessária para que ela circule sobre o circuito seja menor que 12 V. Como um corpo-de-prova exige, aproximadamente, 8 V para essa corrente circular, foi feita uma fonte de corrente para cada cuba eletrolítica.



Figura 5.32- Fotografia da fonte de corrente utilizada.

### 5.7.3 Metodologia

Para realização do método de extração eletroquímica de cloretos, os corpos-de-prova foram colocados dentro de um recipiente com água tratada e com uma malha metálica, que funcionou como ânodo, conforme pode ser visto na Figura 5.30. Logo se aplicou uma corrente de  $1 \text{ A/m}^2$  na superfície do concreto por 2 semanas, seguido por um período de descanso de 1 semana, depois iniciou-se novamente o método para se obter uma extração adicional de íons cloreto. O valor de  $1 \text{ A/m}^2$  na corrente aplicada vem sendo um consenso entre os pesquisadores (Ihekwaba; Hope, 1996); Stoop; Polder, 1996) e (Marcotte; Hansson; Hope, 1999b) etc. O método teve duração de 6 semanas quando os corpos-de-prova foram submetidos a 2 semanas de tratamento e 1 semana de interrupção até que o tratamento fosse concluído. A Figura 5.33 e a Figura 5.34 apresentam a extração em andamento após dias e semanas, respectivamente.





Figura 5.33- Fotografia do ensaio de extração eletroquímica de cloretos após alguns dias.



Figura 5.34- Fotografia do ensaio de extração eletroquímica de cloretos após algumas semanas.

## 5.8 Avaliação do método

O método de extração eletroquímico de cloretos foi analisado diretamente, através de medidas eletroquímicas, antes do início da extração, durante a extração (na semana de interrupção) e no final da extração, e indiretamente, através de determinações do teor de íons cloreto no interior do concreto, antes e depois da extração.

Ainda para avaliar o método foram observados os aspectos da superfície do concreto após a extração de íons cloreto, a análise química dos produtos da extração de íons cloreto, a porosidade do concreto e a microscopia do concreto e da armadura.

### 5.8.1 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram obtidas através do emprego das técnicas de potencial de corrosão e impedância eletroquímica, através de um potenciostato EG&G PARC (*Princeton Applied Research*) modelo 283, usado para a obtenção de um controle preciso do potencial do eletrodo, bem como um *lock-in* modelo 5210, também da EG&G PARC, utilizado para gerar o sinal de excitação e analisar a resposta do sistema.

A utilização do *lock-in* traz uma limitação da faixa de frequência de excitação da célula eletroquímica, viabilizando a utilização de frequências entre 100 kHz e 10 mHz. Tal limitação implica na necessidade de uma extrapolação dos dados obtidos experimentalmente para a obtenção de grandezas como  $R_e$  e  $R_p$ . A Figura 5.35 mostra o potenciostato que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Barbosa (2001) verificou a validade da técnica de impedância eletroquímica em concreto, comparando os resultados dessa técnica com os resultados obtidos através da técnica de polarização linear sem compensação de queda ôhmica. Nesse

estudo foram utilizados corpos-de-prova idênticos com cobertura de 1 cm, saturado e contaminado por íons cloreto, com o intuito de minimizar os efeitos da queda ôhmica na polarização linear.

No presente estudo, o uso da impedância foi motivado pela dificuldade da utilização da compensação da queda-ôhmica nos ensaios de polarização linear. (Asara; Gaynor; Hettiarachchi, 1990), estudando o método de extração eletroquímica numa estrutura real, também utilizou a técnica de impedância eletroquímica para obter valores de  $R_p$ .



**Figura 5.35-** Fotografia do potenciostato para ensaios eletroquímicos.

A velocidade instantânea de corrosão,  $i_{corr}$ , foi determinada utilizando a expressão proposta por Stern; Geary (1957).

$$i_{corr} = \frac{B}{AR_p} \quad (5.3)$$

Sendo  $B$  uma constante que depende das tangentes anódicas e catódicas de Tafel, e que varia com o tipo de aço, e com o ambiente que está submetido,  $A$  é a área de exposição da armadura. Andrade; Gonzalez (1978) encontraram para as armaduras envolvidas pelo concreto valores de  $B$  entre 26 mV e 52 mV. Nesse trabalho foi adotado o valor de 26 mV, valor adotado por Andrade (1988) para o caso de corrosão ativa.  $R_p$  é obtida da pendente da curva formada pela variação da corrente em função da variação do potencial.

As grandezas medidas ao longo do ensaio foram:

- intensidade de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ );
- potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ );
- resistência ôhmica (Rohm).

A intensidade de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) é o principal indicador de deterioração e avalia a cinética da reação de corrosão. O valor limite, a partir do qual se considera o processo de corrosão ativo, corresponde à faixa de 0,1 a 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Gonzalez et al., 1985). A fase de iniciação da corrosão é caracterizada quando os valores de  $i_{\text{corr}}$  ultrapassam a faixa de 0,1 a 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , chamada de zona de passivação.

O potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) juntamente com  $i_{\text{corr}}$ , pode ser considerado um indicador de deterioração e avalia os aspectos termodinâmicos associados à corrosão. A norma ASTM C 876 (1991) associa uma probabilidade superior a 90% de corrosão para valores de potenciais inferiores a -275 mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS).

A resistência ôhmica permite avaliar como as alterações das condições de exposição, principalmente relativas à umidade, interferem na intensidade de corrosão.

Marcotte; Hansson; Hope (1999a) propuseram estudar o método de extração eletroquímica de cloretos visando analisar a eficiência do método em corpos-de-prova de argamassa cilíndricos, com uma armadura no centro do corpo-de-prova, com dois tipos de contaminação de íons cloreto (íons cloreto adicionados à água de amassamento e ingresso de íons cloreto através de uma solução externa).

Esses pesquisadores encontraram bons resultados sobre o comportamento do sistema e as variações que ocorrem na velocidade de corrosão antes e depois do tratamento, através da técnica de resistência de polarização linear. Porém, no cálculo da  $i_{\text{corr}}$ , foram realizadas correções na área de exposição da armadura antes da utilização do método de extração eletroquímica de cloretos. Essas correções foram consideradas como sendo 5% da área da superfície utilizada, devido a sua experiência observando que a corrosão produzida por íons cloreto é localizada e menor que 10% do total da área. Nesse caso, os pites formados cobriam apenas 5% da área para os corpos-de-prova expostos ao ingresso de íons cloreto.

Sabendo-se da grande influência da temperatura, umidade e condições de saturação dos corpos-de-prova nos resultados dos ensaios eletroquímicos, elaborou-se um procedimento de acondicionamento dos corpos-de-prova, realizado antes do monitoramento eletroquímico.

Esse procedimento, descrito a seguir, tinha o objetivo de minimizar os efeitos dessas variáveis, garantindo uma maior homogeneidade nas condições de exposição dos corpos-de-prova.

- **etapa 1** - Colocação dos corpos-de-prova em câmara de cura úmida com temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa maior de 95% por 5 dias, seguida da imersão dos corpos-de-prova por 1 dia na sala onde foi realizado o ensaio eletroquímico, visando à saturação desses corpos-de-prova;

- **etapa 2** - Realização dos ensaios eletroquímicos com o corpo-de-prova em solução, visando à manutenção da temperatura e condições de saturação durante o ensaio;
- **etapa 3** - Monitoramento do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) ao longo do tempo por 1 hora, tempo médio necessário para que o mesmo se estabilize e se possa realizar o ensaio de impedância em condições próximas do estado estacionário.

A utilização de corpos-de-prova saturados diminui a resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o de referência, atenuando os efeitos da queda ôhmica, melhorando os resultados obtidos pela técnica da polarização linear.

A célula foi montada com três eletrodos, sendo o contra-eletrodo uma chapa de aço inoxidável, um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e as barras de aço no interior do concreto como o eletrodo de trabalho. Na Figura 5.36 está mostrada a célula eletroquímica utilizada nesse estudo.

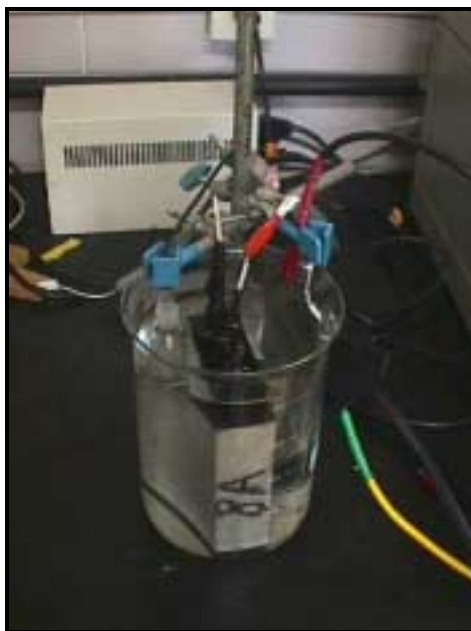
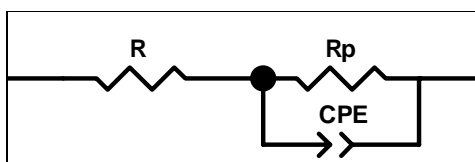
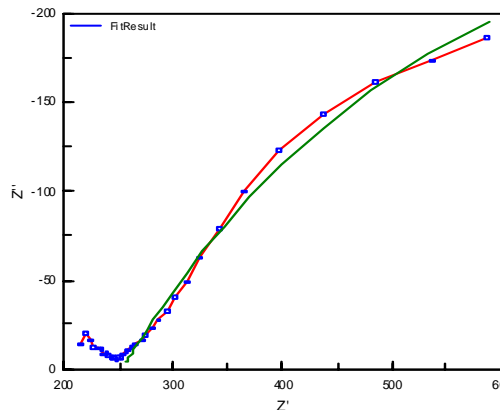


Figura 5.36- Fotografia da célula eletroquímica.

O ensaio de impedância eletroquímica foi realizado com perturbação de potencial de 10 mV, sendo a faixa de frequência utilizada de 100kHz a 10mHz, com 7 medidas por década de frequência. Os resultados de impedância foram encontrados pelo circuito equivalente apresentado na Figura 5.37. Para estimar a resistência de polarização ( $R_p$ ) e obter a intensidade de corrosão do concreto foi feita a extrapolação do último arco capacitivo (valores de baixa frequência), mostrado na Figura 5.38. Para encontrar a resistência ôhmica do concreto, o mesmo circuito foi usado para extrapolar o primeiro arco capacitivo (valores de alta frequência).



**Figura 5.37-** Circuito equivalente utilizado para determinar  $R_p$  nos ensaios de impedância eletroquímica.



**Figura 5.38-** Exemplo de um diagrama de Nyquist para dados de impedância eletroquímica obtido em um corpo-de-prova de 4 cm de cobrimento e relação água/cimento = 0,45, depois da penetração de íons cloreto e antes da extração, no momento em que a intensidade de corrosão encontrada é  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . O erro encontrado nesse caso foi menor que 9%.

Um circuito equivalente simples foi usado para extrapolar ambos os arcos separadamente, porque os dois arcos obtidos no espectro de frequência utilizado nesse trabalho estão incompletos, dificultando o emprego de um circuito equivalente que englobe os dois arcos com um erro menor que 10% (valor normalmente utilizado em extrapolações eletroquímicas).

O objetivo inicial dos ensaios eletroquímicos era o de verificar a eficiência da extração eletroquímica de cloretos ao longo do tratamento. Esperava-se que com o avanço do tratamento, após a semana de interrupção, fossem observados valores de intensidade de corrosão menores e valores de potenciais de corrosão mais positivos, pois haveria menos íons cloreto para participar do processo corrosivo. Entretanto, não foi isso que ocorreu, como pode ser observado nos resultados mostrados a seguir.

#### **5.8.1.1 Séries Alfa**

São apresentados neste item os resultados das Séries Alfa, cuja penetração de íons cloreto foi realizada através da câmara de névoa salina. Inicialmente são apresentadas as medidas de intensidade de corrosão, potencial de corrosão e resistência ôhmica para cada corpo-de-prova em função do tempo (leitura antes da extração), após 3 semanas (primeira semana de interrupção da extração) e após 6 semanas (segunda semana de interrupção e também término da extração).

A Figura 5.39 mostra a intensidade de corrosão para cada corpo-de-prova. Observa-se que os valores de intensidade de corrosão de cada corpo-de-prova aumentaram ao longo do tempo.



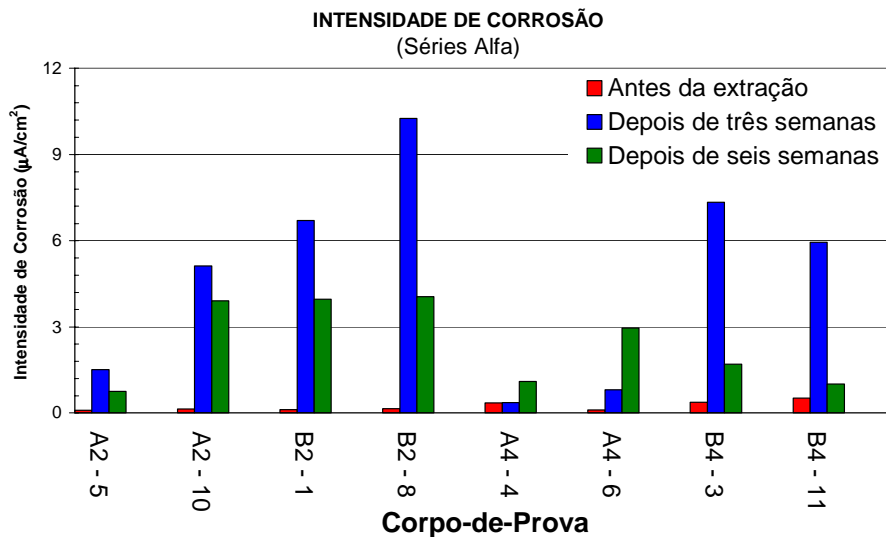


Figura 5.39- Intensidade de corrosão dos corpos-de-prova das Séries Alfa.

A Figura 5.40 mostra o potencial de corrosão para cada corpo-de-prova. Observa-se que os valores de potencial de corrosão se tornaram mais negativos ao longo do tempo, confirmando a tendência mostrada nos valores encontrados de intensidade de corrosão.

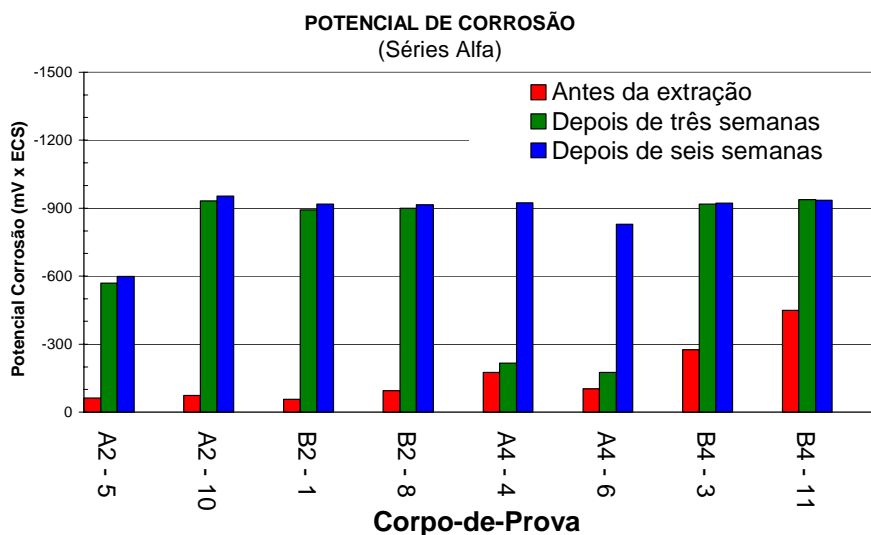


Figura 5.40- Potencial de corrosão dos corpos-de-prova das Séries Alfa.

A Figura 5.41 mostra a resistência ôhmica para cada corpo-de-prova. É interessante observar que os valores de resistência ôhmica diminuíram ao longo do ensaio.

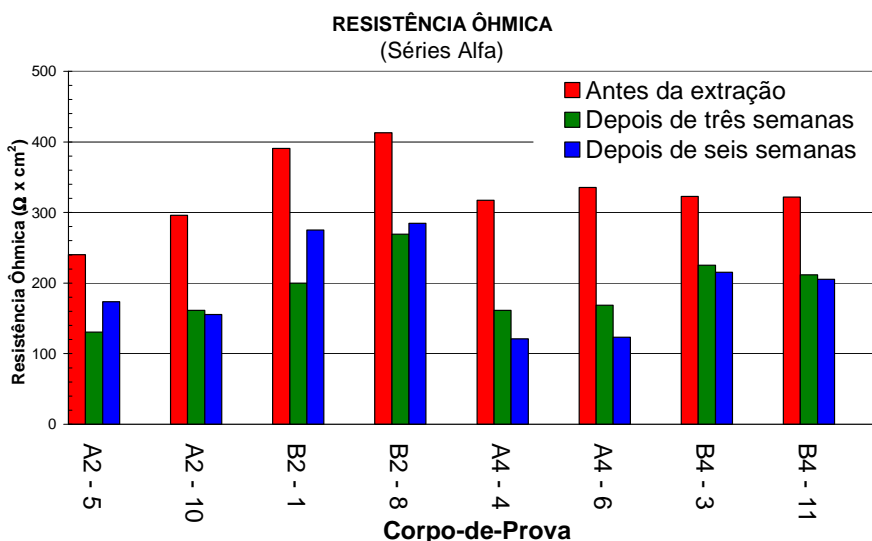


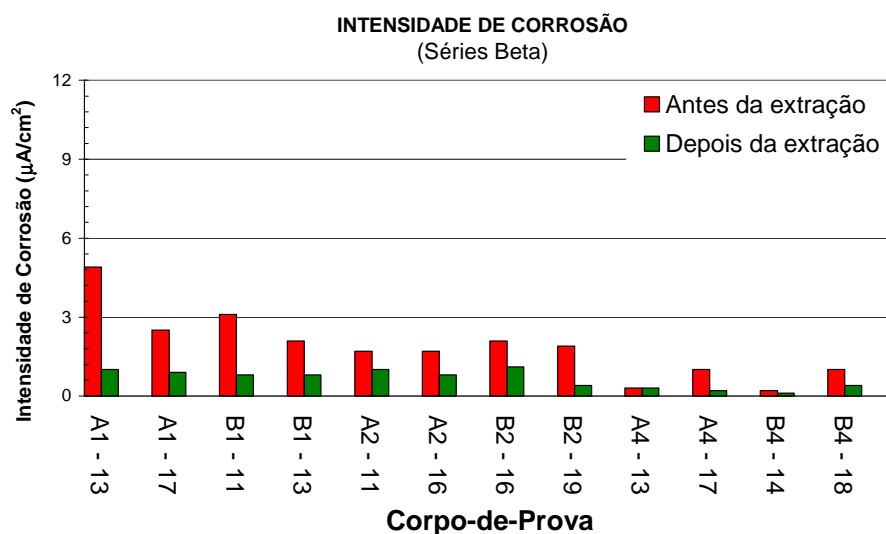
Figura 5.41- Resistência ôhmica dos corpos-de-prova das Séries Alfa.

### 5.8.1.2 Séries Beta

As Séries Beta, cujo procedimento de indução da penetração de íons cloreto ocorreu por semiciclos de secagem e imersão parcial, têm seus resultados de medidas eletroquímicas apresentados neste item.

As medidas eletroquímicas apresentadas adiante são medidas de intensidade de corrosão, potencial de corrosão e resistência ôhmica para cada corpo-de-prova antes e depois da extração de íons cloreto. A leitura, após a extração, foi realizada um mês após o final do ensaio, com o intuito de minimizar os efeitos da polarização aplicada durante o tratamento, sendo esse período um período de descanso para que o valor do potencial pudesse retornar ao seu estado inicial.

A Figura 5.42 mostra a intensidade de corrosão para cada corpo-de-prova. Observa-se que os valores de intensidade de corrosão diminuíram após a extração. É interessante observar que nesse ensaio, onde a penetração de íons cloreto ocorreu por semiciclos de secagem e imersão parcial, os valores iniciais de intensidade de corrosão são maiores, quando comparados aos valores iniciais de intensidade de corrosão das Séries Alfa. Isto nos leva a crer que o procedimento de indução da penetração de íons cloreto com semiciclos de secagem e imersão parcial é muito mais severo.



**Figura 5.42- Intensidade de corrosão dos corpos-de-prova das Séries Beta.**

A Figura 5.43 mostra o potencial de corrosão para cada corpo-de-prova das Séries Beta. Observa-se que os valores de potencial de corrosão se tornaram mais positivos depois da extração, confirmando a tendência mostrada nos valores encontrados de intensidade de corrosão, o que nos leva a crer que o método de extração de íons cloreto foi eficiente.

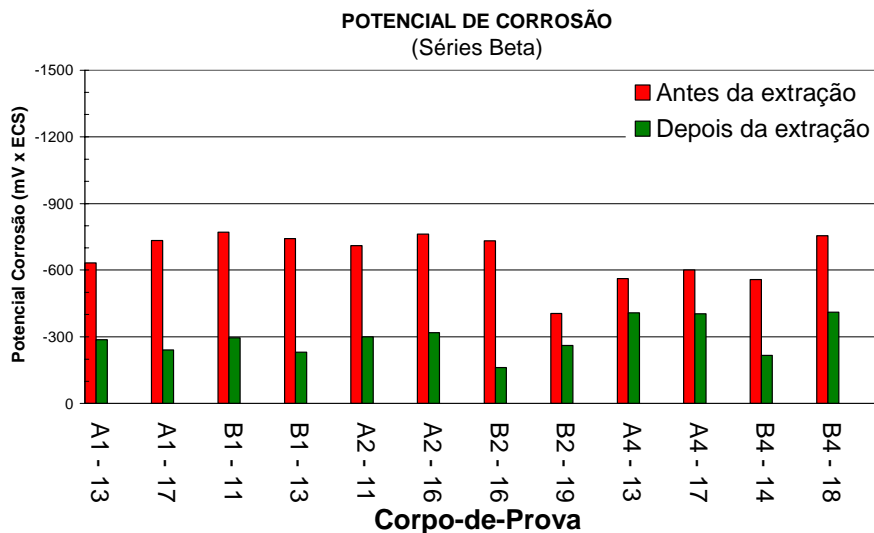


Figura 5.43- Potencial de corrosão dos corpos-de-prova das Séries Beta.

A Figura 5.44 mostra a resistência ôhmica para cada corpo-de-prova antes e depois da extração eletroquímica de cloretos. Observa-se que em apenas alguns corpos-de-prova a resistência ôhmica diminuiu após a extração. Houve, no entanto, uma tendência de que após a extração de cloretos nos corpos-de-prova, estes sofreram um ligeiro aumento da resistência ôhmica.

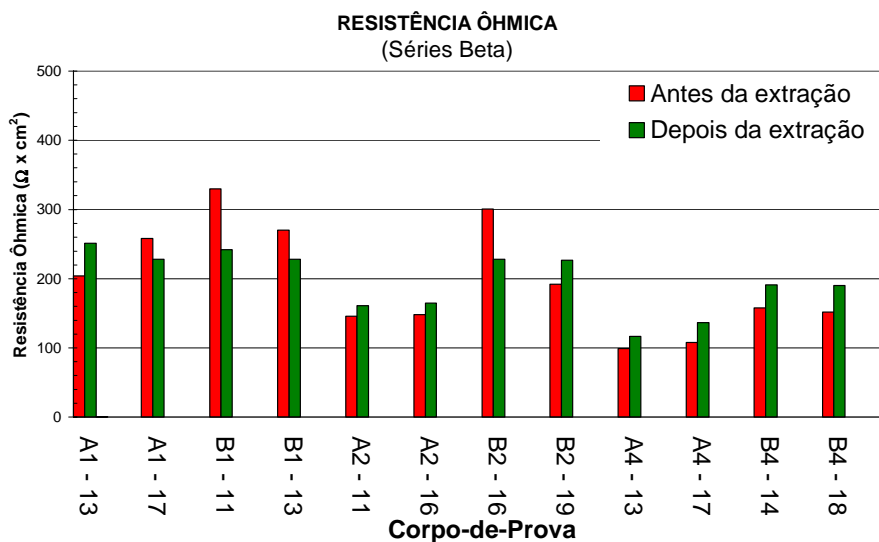


Figura 5.44- Resistência ôhmica dos corpos-de-prova das Séries Beta.

### 5.8.2 Medidas de teor de íons cloreto

O ensaio de teor de íons cloreto totais foi efetuado com o método da ASTM C 1152 (1992) e o ensaio de teor de íons cloreto livres foi efetuado pelo método da ASTM C 1411 (1992). O conteúdo de íons cloreto obtido pelo ensaio foi expresso em relação a massa do cimento no concreto. Em geral, é preferível adotar a determinação de íons cloreto solúveis em ácido em lugar de solúveis em água, conforme opção disponível no método da ASTM C 1152 (1992), principalmente quando a intenção é comparar com valores estabelecidos em normas, que, via de regra, referem-se a limites para íons cloreto totais (Helene, 1993).

Em todos os corpos-de-prova foram retiradas amostras para determinação do teor inicial e final de íons cloreto, conforme mostrado na Figura 5.45. Stoop; Polder (1996), trabalhando com o método de extração de íons cloreto em corpos-de-prova prismáticos, também retiraram fatias transversais num mesmo corpo-de-prova para as medidas de teor de íons cloreto inicial e final. Na Figura 5.46 observam-se as amostras cortadas para realização do ensaio de teor de íons cloreto.

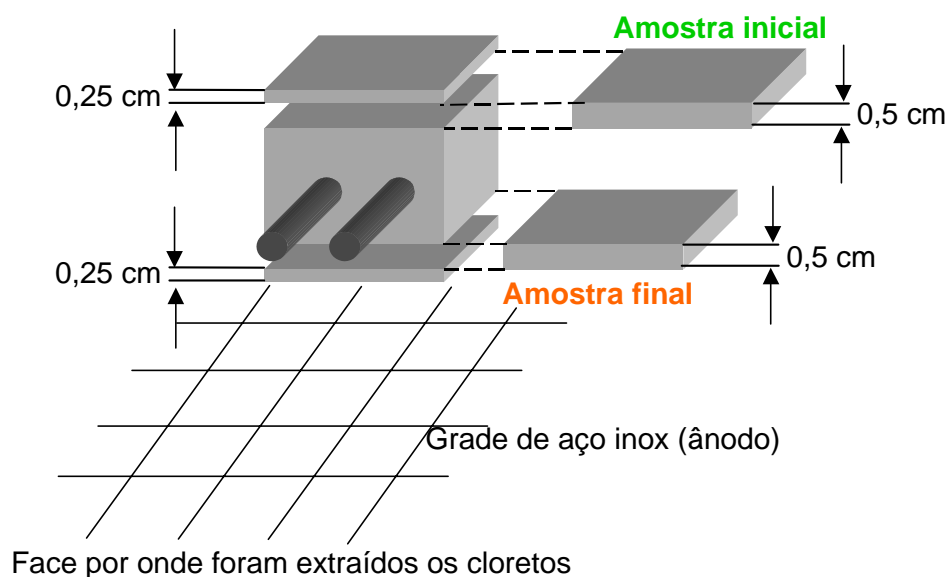


Figura 5.45- Retirada de amostras para teor inicial e final de íons cloreto.



**Figura 5.46-** Fotografia das amostras extraídas dos corpos-de-prova para realização de ensaio de teor de íons cloreto

A retirada das amostras seguiu a seguinte metodologia. Inicialmente foi retirada uma fatia de 0,25 cm, descartada porque continha um elevado conteúdo de íons cloreto na superfície do concreto. Em seguida, uma fatia de 0,5 cm de concreto foi removida para determinação do teor inicial de íons cloreto. Sabendo que existe uma perda de concreto de 0,25 cm durante o corte das fatias, a face onde a amostra inicial foi extraída tinha 1 cm de cobrimento maior do que a outra face. O objetivo foi de manter o mesmo cobrimento do concreto ao longo da extração de íons cloreto em ambas as faces, depois de remover a amostra inicial para determinação do teor de íons cloreto.

O procedimento de retirar fatias dos corpos-de-prova, ao invés de extrair amostra por meio de furos, surgiu em função da densidade de corrente utilizada na extração eletroquímica não ser uniforme ao longo da superfície de concreto. Sendo assim, furos em posições diferentes na superfície por onde se dá a extração poderiam levar a resultados bastante divergentes, impossibilitando a análise de dados.

Também foram extraídas amostras em diferentes profundidades (0,5 cm, 1,5 cm e 3,5 cm) para construir o perfil de íons cloreto em alguns corpos-de-prova. O

perfil de íons cloreto visou determinar a profundidade onde o método é mais eficiente. Para isso foram utilizados corpos-de-prova de sacrifício a fim de obter as fatias utilizadas para determinar o teor inicial de íons cloreto, já que essas fatias foram extraídas até que a armadura ficasse exposta, impedindo a utilização do mesmo corpo-de-prova no método de extração eletroquímica de cloretos.

Optou-se por determinar o teor de íons cloreto totais, não apenas os livres, na medida que um cloreto fixo pode se tornar livre quando o tratamento reiniciar, após a semana de interrupção. Segundo Enevoldsen; Hansson (1994), a redução dos íons cloreto livres durante a extração eletroquímica de cloretos pode causar uma quebra dos íons cloreto combinados, aumentando o nível de íons cloreto livres. Um modelo recente, segundo (Hassanein; Glass; Buenfeld, 1998), foi publicado tomando como base que a extração eletroquímica é dominado pela liberação de íons cloreto fixos.

Os resultados dos teores de íons cloreto são apresentados a seguir.

#### **5.8.2.1 Séries Alfa**

Os ensaios referentes ao teor de íons cloreto das Séries Alfa (penetração de íons cloreto através da câmara de névoa salina) foram realizados no Laboratório de Química dos Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

A Tabela 5.16 apresenta os teores de íons cloreto inicial e final, e a variação resultante da extração eletroquímica de cloretos em corpos-de-prova com revestimento de 2 e 4 cm. O teor de íons cloreto mostrado na tabela, corresponde ao teor de íons cloreto totais em relação à massa de cimento. O critério utilizado para avaliar o teor de íons cloreto em cada série foi a média dos valores obtidos nos corpos-de-prova de cada série.

**Tabela 5.16- Resultados da análise do teor de íons cloreto totais e variação resultante da extração eletroquímica de cloretos das Séries Alfa.**

SÉRIE	COBRIMENTO	a/c	TEOR DE ÍONS CLORETO TOTAIS*		% EXTRAÍDA
			% INICIAL	% FINAL	
A2	2 cm	0,45	1,84	0,41	78
A4	4 cm	0,45	2,06	0,59	72
B2	2 cm	0,65	2,71	0,47	83
B4	4 cm	0,65	2,74	0,61	78

\*teor de íons cloreto em relação à massa de cimento

### 5.8.2.2 Séries Beta

Os ensaios referentes ao teor de íons cloreto das Séries Beta (penetração de íons cloreto através de semiciclos de secagem e imersão parcial) foram realizados no Laboratório de Suporte Tecnológico da Associação Brasileira de Cimento Portland.

Na Tabela 5.17 e Tabela 5.18 estão mostrados os teores de íons cloreto inicial e final, e a variação resultante da extração eletroquímica de cloretos em corpos-de-prova com cobrimento de 1, 2 e 4 cm. Nesse ensaio, foram medidos os teores de íons cloreto totais (Tabela 5.17) e livres (Tabela 5.18) em relação à massa de cimento. O critério utilizado para avaliar o teor de íons cloreto em cada série foi a média dos valores obtidos nos corpos-de-prova de cada série.



**Tabela 5.17- Resultados da análise do teor de íons cloreto totais e variação resultante da extração eletroquímica de cloretos das Séries Beta.**

SÉRIE	COBRIMENTO	a/c	TEOR DE ÍONS CLORETO TOTAIS*		% EXTRAÍDA
			% INICIAL	% FINAL	
A1	1 cm	0,65	9,29	0,43	95
A2	2 cm	0,65	9,99	0,58	94
A4	4 cm	0,65	9,04	0,80	91
B1	1 cm	0,45	5,75	0,69	88
B2	2 cm	0,45	7,77	0,69	91
B4	4 cm	0,45	8,05	0,87	89

\*teor de íons cloreto em relação à massa de cimento

**Tabela 5.18- Resultados da análise do teor de íons cloreto livres e variação resultante da extração eletroquímica de cloretos das Séries Beta.**

SÉRIE	COBRIMENTO	a/c	TEOR DE ÍONS CLORETO LIVRES*		% EXTRAÍDA
			% INICIAL	% FINAL	
A1	1 cm	0,65	8,18	0,21	98
A2	2 cm	0,65	9,22	0,43	95
A4	4 cm	0,65	8,00	0,80	90
B1	1 cm	0,45	5,15	0,43	92
B2	2 cm	0,45	6,51	0,51	92
B4	4 cm	0,45	6,90	0,64	91

\*teor de íons cloreto em relação à massa de cimento

É interessante observar nas Séries Beta, cuja penetração de íons cloreto foi realizada através de semiciclos de secagem e imersão parcial, que o teor de íons cloreto inicial foi muito mais elevado que nas séries onde a penetração de íons cloreto foi induzida através de câmara de névoa salina (Séries Alfa). E apesar da percentagem de íons cloreto removidos ter sido maior, conforme pode ser observado na Tabela 5.17, o teor de íons cloreto final ainda foi superior ao teor de íons cloreto final das Séries Alfa.

### **5.8.3 Aspectos da superfície do concreto e da armadura após extração de íons cloreto**

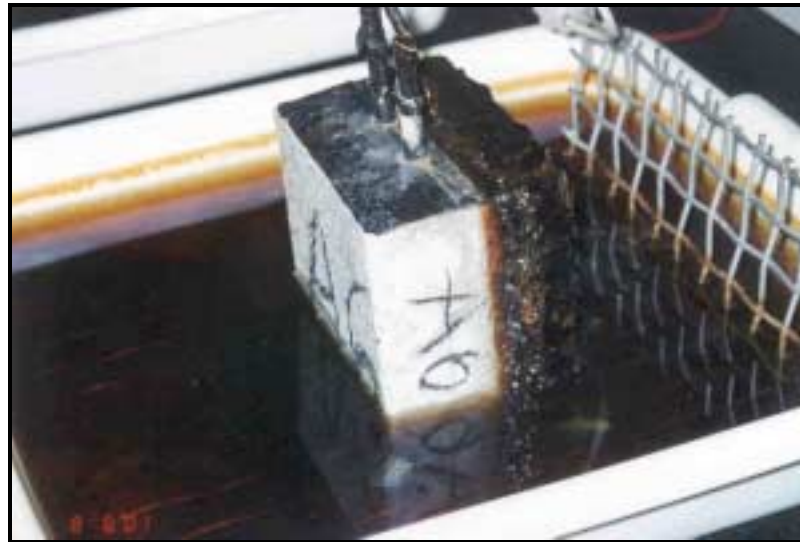
Logo após o término da extração eletroquímica de cloretos, os corpos-de-prova foram observados visualmente, tendo-se registrado as principais características macroscópicas da superfície do concreto, da armadura e do concreto em volta da armadura.

De maneira mais detalhada, algumas barras foram analisadas na lupa estereoscópica. Foram estabelecidos aumentos que variaram de 20 a 120 vezes. O objetivo principal foi a observação de características gerais dos produtos de corrosão, tais como: cor, textura e predominância de diferentes tipos. Algumas imagens ampliadas foram registradas também por intermédio de Fotografias.

#### **5.8.3.1 Séries Alfa**

A seguir estão mostrados os aspectos da superfície do concreto e da armadura das Séries Alfa nas quais a penetração de íons cloreto ocorreu através da câmara de névoa salina.

Na Figura 5.47 apresenta-se o estado do corpo-de-prova após o tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos.



**Figura 5.47-** Fotografia do estado do corpo-de-prova após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Alfas.

Para se ter uma melhor observação, foi utilizada uma lupa estereoscópica e foram estabelecidos aumentos que variaram de 20 a 120 vezes.

Na Figura 5.48 encontra-se o estado da armadura após a extração eletroquímica de cloretos através da lupa estereoscópica das Séries Alfa.



**Figura 5.48-** Fotografia do estado da armadura após a extração eletroquímica de cloretos na lupa estereoscópica das Séries Alfa. Nota-se que não foram encontrados sinais de corrosão nessa armadura.

### 5.8.3.2 Séries Beta

A seguir são apresentadas algumas fotografias que ilustram os principais aspectos visuais observados na superfície do concreto e da armadura, ao final do experimento, das Séries Beta nas quais a penetração de íons cloreto ocorreu através de semiciclos de secagem e imersão parcial.

Da avaliação realizada, pode-se observar que foi realmente marcante o maior grau de deterioração constatado para as barras que sofreram ataque por íons cloreto através do ensaio com semiciclos de secagem e imersão parcial (Séries Beta), em comparação com aquelas que sofreram ataque por íons cloreto através da câmara de névoa salina (Séries Alfa).

A visualização da interface entre as armaduras e o concreto, observada na Figura 5.49, Figura 5.50, Figura 5.51 e Figura 5.52, mostrou que houve um depósito de uma substância esbranquiçada, possivelmente constituída de hidróxido de cálcio, juntamente com regiões de coloração alaranjada e preta. Marcotte; Hansson; Hope (1999a) também encontraram um produto fino, branco, ao lado de regiões de coloração alaranjada e preta que cobriam a superfície de todas as armaduras após a extração. O hidróxido de cálcio também foi encontrado por Glass; Buenfeld (2000) que estudaram o método de extração de íons cloreto como medida preventiva para diminuir o risco da iniciação da corrosão em concretos pobremente compactados. Eles sugeriram que a presença do hidróxido de cálcio na interface entre as armaduras e o concreto é um fator de inibição da corrosão e aumenta o valor limite de íons cloreto para iniciação da corrosão.

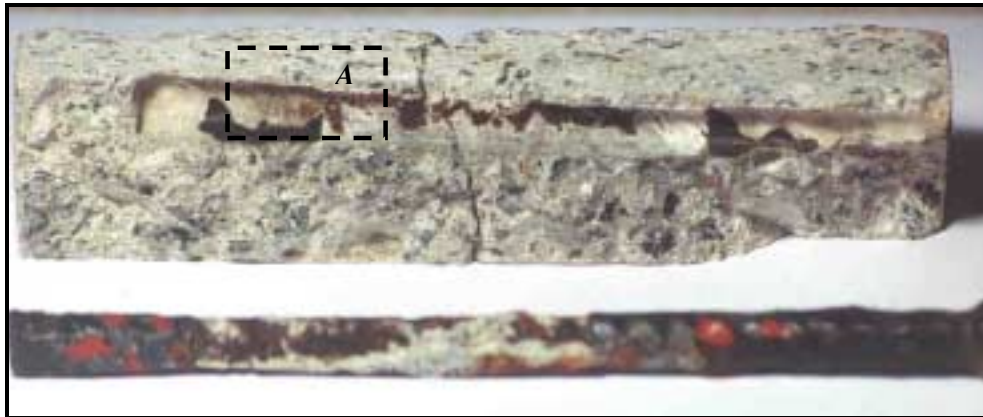


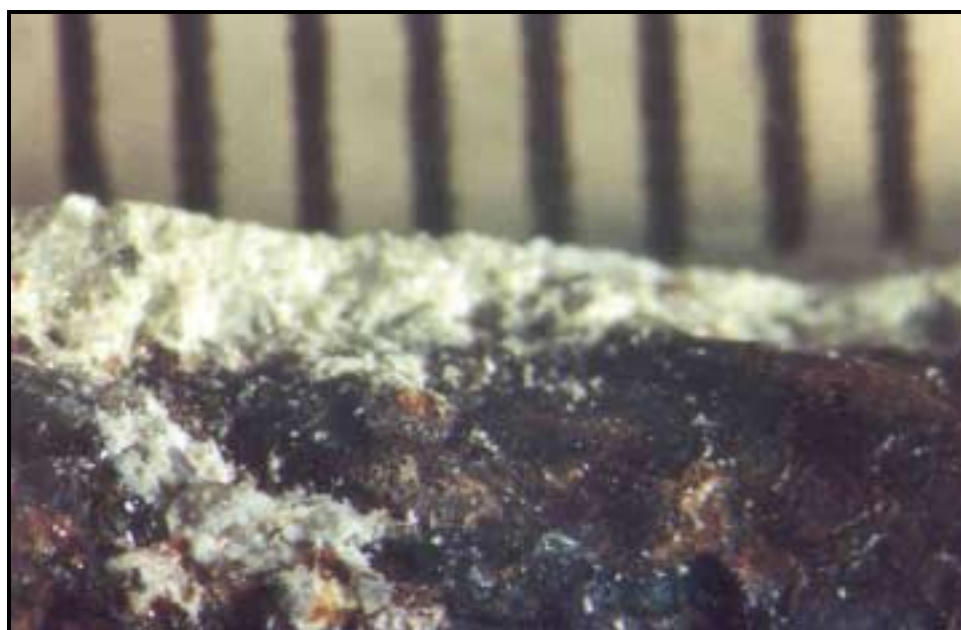
Figura 5.49- Fotografia do estado do corpo-de-prova após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se manchas provenientes de produtos de corrosão.



Figura 5.50- Fotografia do Detalhe A do corpo-de-prova na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se um depósito de uma substância esbranquiçada, juntamente com regiões de coloração alaranjada e preta.

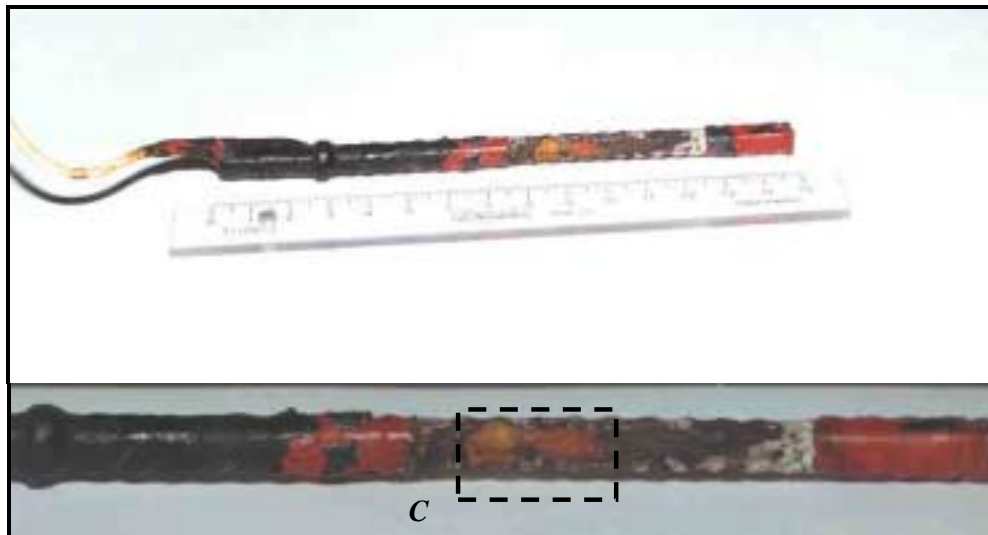


**Figura 5.51-** Fotografia do estado do corpo-de-prova após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Observa-se uma área com substância esbranquiçada.



**Figura 5.52-** Fotografia do Detalhe *B* do corpo-de-prova na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se um produto de cor preta, cujas características prováveis são da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Aflorando desse substrato escuro, observa-se um produto de corrosão alaranjado.

Na Figura 5.53 e na Figura 5.54, observa-se a superfície metálica das Séries Beta, após 8 semanas de tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos.



**Figura 5.53-** Fotografia do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se uma área com coloração preta, marrom e avermelhada, com desgaste superficial mais pronunciado em várias partes da área exposta do aço, resultando em um aspecto não uniforme do ataque, apresentando evidências de corrosão localizada.



**Figura 5.54-** Fotografia do Detalhe C da armadura na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Observa-se uma superfície irregular com produtos de corrosão em tom amarelado e alaranjado que pode significar a presença de goetita e lepidocrocita.

Após a extração eletroquímica de cloretos, foi observada nas armaduras grandes áreas com coloração preta e marrom, conforme mostra a Figura 5.55, Figura 5.56, Figura 5.57 e Figura 5.58.



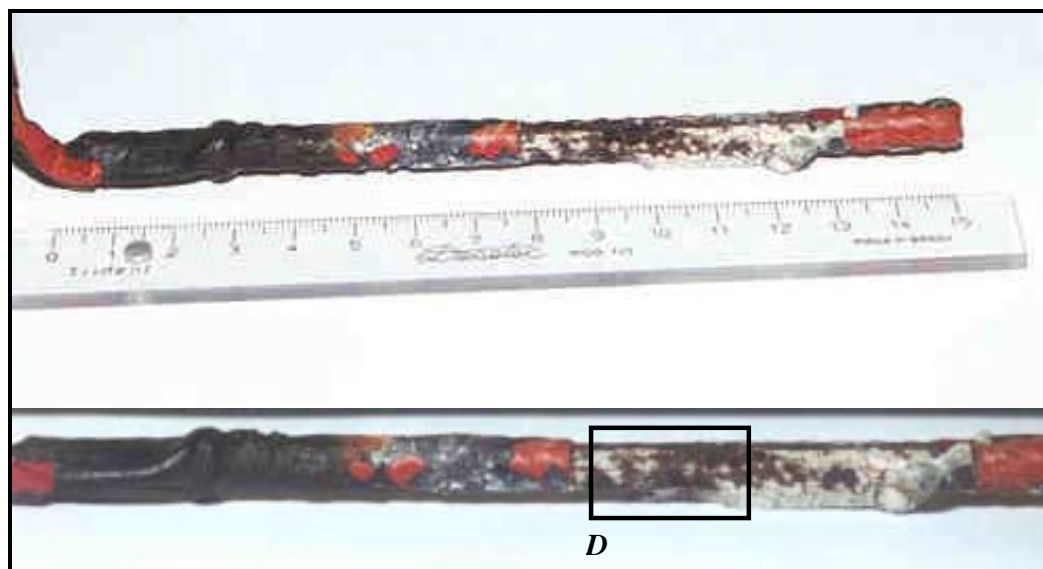


Figura 5.55- Fotografia do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Observa-se uma área com coloração preta com tons alaranjados que pode significar a presença da magnetita.

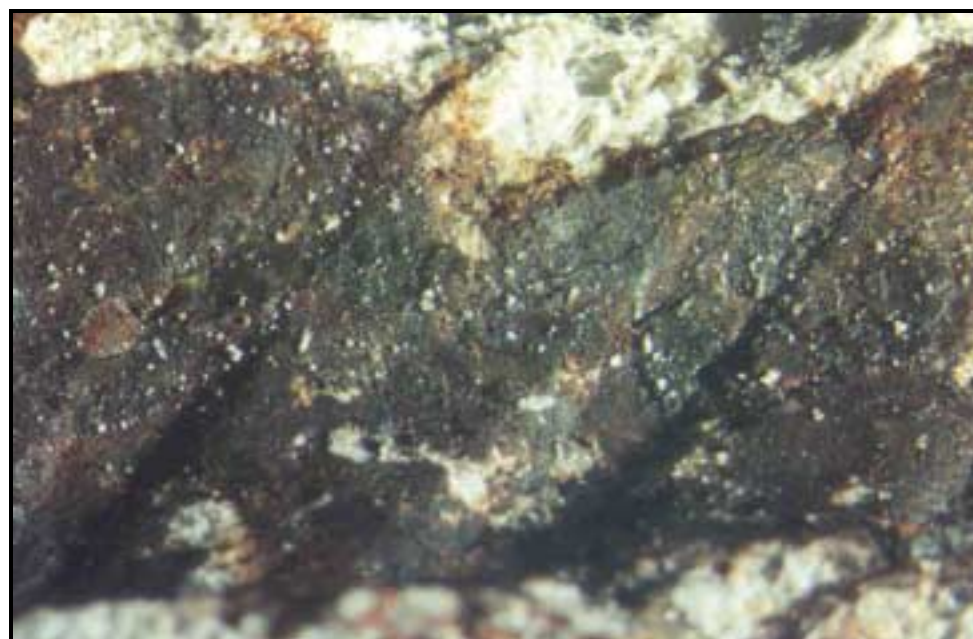


Figura 5.56- Fotografia do Detalhe *D* da armadura na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Salienta-se o destacamento em camadas de partes da superfície do aço.



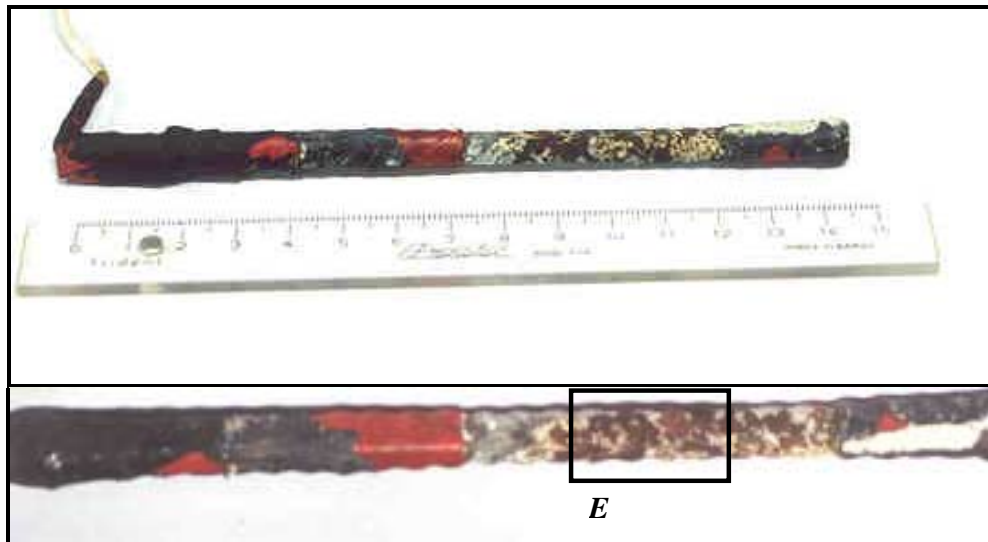


Figura 5.57- Fotografia do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Observa-se uma área com um produto de corrosão escuro e manchas marrom avermelhadas.

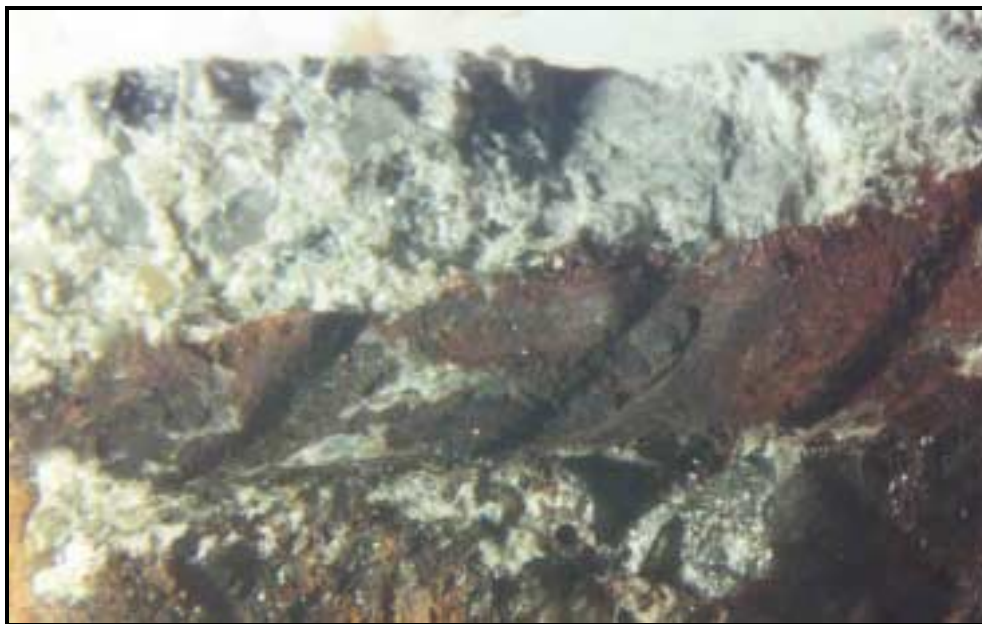


Figura 5.58- Fotografia do Detalhe *E* da armadura na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se uma superfície irregular, com produtos de corrosão mais escuros, com coloração preta e os típicos de  $\text{Fe}^{3+}$  mais superficiais, em tom marrom avermelhado (típica cor de ferrugem).

A Figura 5.59 e a Figura 5.60 mostram fotografias do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta e apresentam indícios de corrosão localizada.



Figura 5.59- Fotografia do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se a definição de uma área anódica, com um produto de corrosão escuro aderido sobre a superfície metálica, bem como de uma área catódica, com a superfície do aço aparentemente em bom estado.



Figura 5.60- Fotografia do estado da armadura após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Observa-se, sobre a camada de argamassa aderida ao aço, em áreas definidas, pontos onde aflora um produto de corrosão solúvel, com manchas arredondadas, outro indício de corrosão localizada.

#### 5.8.4 Identificação dos produtos de corrosão após a extração de íons cloreto

Ao final do ensaio com o método de extração eletroquímica de cloretos, os corpos-de-prova com revestimento de 1 cm foram abertos e, imediatamente, procedeu-se a uma raspagem da superfície metálica, com vistas a remover os produtos de corrosão aderidos às barras.

A identificação dos produtos de corrosão, após a extração de íons cloreto, foi realizada apenas nas Séries Beta, com penetração de íons cloreto através de semiciclos de secagem e imersão parcial.

Optou-se por analisar os produtos de corrosão, após a extração de íons cloreto, somente nas séries de concretos com revestimento de 1 cm por tratar-se de concretos, onde o fenômeno corrosivo aconteceria teoricamente em sua maior plenitude.

A identificação dos produtos de corrosão foi realizada por análise qualitativa - difratometria de Raios X - na qual se utilizou um difratômetro RIGAKU RINT-2000 e uma radiação K-alfa do cobre, com intensidade de corrente de 20 mA e tensão 40 kV. Através dessa técnica detectam-se os compostos de estrutura cristalina presentes na amostra e (identifica-se) a maioria dos produtos de corrosão formados.

Foram identificados também alguns produtos obtidos por raspagem da superfície das barras quando do término do ensaio com o método de extração eletroquímica de cloretos. Os principais produtos estão listados a seguir:

- goetita;
- magnetita;

- carbonato de cálcio;
- hidróxido de cálcio.

Morales (2000) observou, através da difratometria de raio X, produtos de corrosão formados em aço carbono submetidos a uma ação combinada de íons cloreto e íons sulfatos. Quando a intensidade de corrosão estava elevada, foi encontrado um grande conteúdo de magnetita e quando a intensidade de corrosão estava baixa, foram encontradas a lepidocrocita e a goetita. Esse resultado está de acordo com Cascudo (2000) que observou a formação da lepidocrocita e da goetita também em corpos-de-prova com menores teores de cloreto.

### **5.8.5 Porosidade do concreto após a extração de íons cloreto**

#### **5.8.5.1 Absorção de água do concreto após extração de íons cloreto**

Para obter informações sobre a porosidade do concreto após a extração eletroquímica de cloretos, foram realizados ensaios de absorção de água e índice de vazios nas Séries Alfa (penetração de íons cloreto através da câmara de névoa salina).

Na Figura 5.61 e a Figura 5.62 estão apresentadas a absorção de água após a imersão e fervura e o índice de vazios após saturação e fervura, respectivamente. Observa-se que a porosidade dos concretos estudados não foi afetada pelo método de extração eletroquímica de cloretos segundo a norma NBR 9778 (1987).

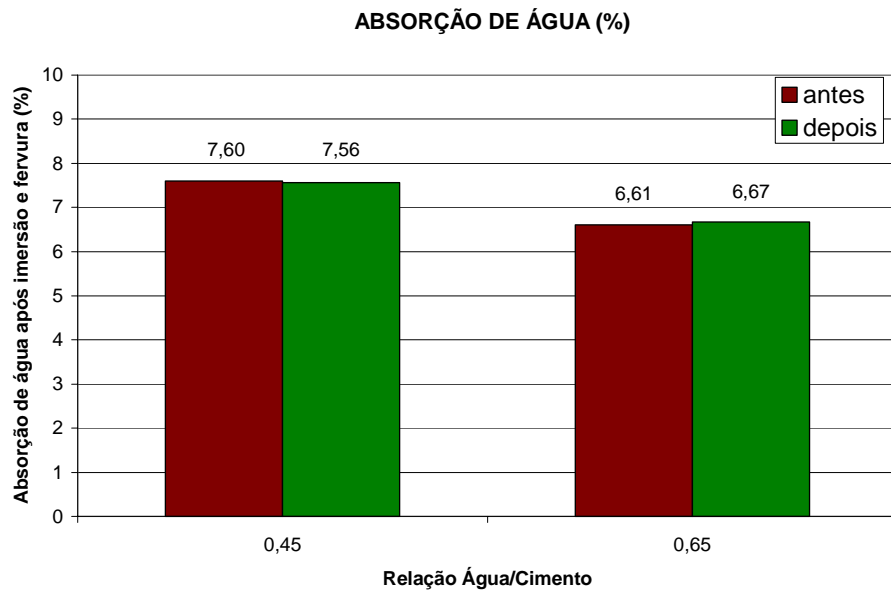


Figura 5.61- Absorção de água após imersão e fervura.

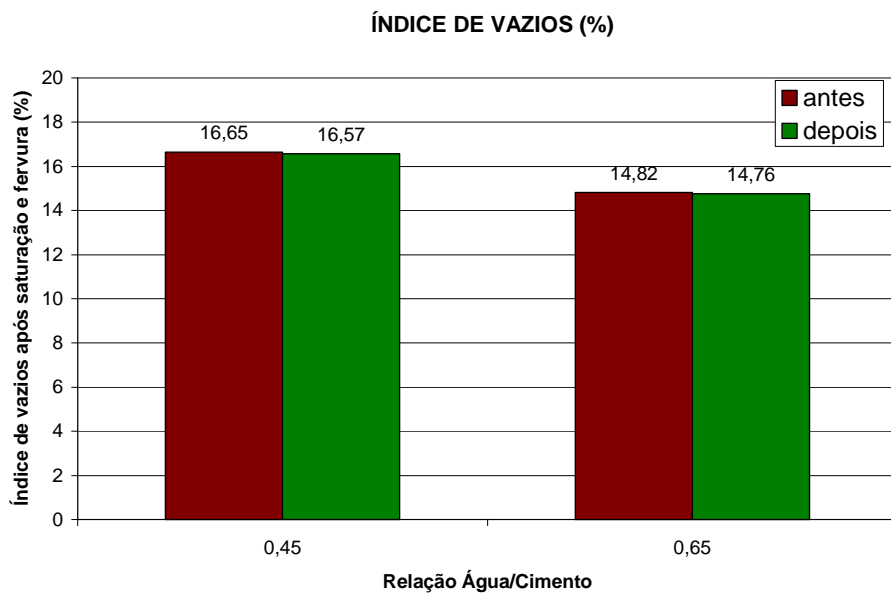


Figura 5.62- Índice de vazios após saturação e fervura.

### 5.8.5.2 Porosimetria de mercúrio

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados nas Séries Beta com o intuito de observar a porosidade dos concretos, isto é, a

distribuição e dimensão dos poros quanto ao efeito provocado pelo método de extração eletroquímica de cloretos.

A técnica de intrusão de mercúrio, embora limitada em determinados aspectos, com a impossibilidade de se atingir os poros fechados do material, é válida para efeito de comparação entre resultados obtidos em amostras da mesma natureza. Na Tabela 5.19 encontram-se os parâmetros adotados no ensaio de porosimetria.

**Tabela 5.19- Parâmetros adotados nos ensaios de porosimetria**

<b>POROSÍMETRO AUTOPORE II 9220 (VERSÃO 3.03), DA MICROMETRICS</b>		
Baixa pressão	Pressão de vácuo	50 $\mu$ mHg
	Tempo de vácuo	5 min
	Pressão de mercúrio	25 psia
	Tempo de equilíbrio	60 s
Alta pressão	Tempo de equilíbrio	60 s
Pressão máxima	60 000 psi (= 414 Mpa)	
Ângulo de contato	130 °	
Tensão superficial do mercúrio	485 dyn/cm	
Densidade do mercúrio	13,5335 g/ml	

As amostras utilizadas nesse ensaio foram: I (sem íons cloreto e antes do método de extração de íons cloreto) e II (com íons cloreto através de semiciclos de secagem e imersão parcial e depois do método de extração de íons cloreto). Essas amostras foram retiradas dos corpos-de-prova com cobrimento de 2 cm, pois esses corpos-de-prova apresentam um cobrimento de tamanho intermediário e foram retiradas da mesma maneira que as amostras para a realização da microscopia eletrônica. Para cada série foram ensaiadas duas amostras de cada relação água/cimento antes e depois da extração de íons cloreto.

Na preparação das amostras, elas foram submetidas a secagem em estufa a 100° e depois à vácuo para retirada da umidade com o objetivo de garantir que os poros estivessem vazios.

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado no Laboratório de Microscopia dos Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os resultados desse ensaio são apresentados de duas formas:

- volume de mercúrio x diâmetro de poros que indica pelo volume de mercúrio intrudido, a quantidade de poros de um determinado diâmetro;
- volume de mercúrio acumulado x diâmetro de poros que indica a quantidade total de mercúrio intrudido, por unidade de massa da amostra, a um determinado nível de pressão atingido durante o ensaio, representando a porosidade do material até o diâmetro de poros correspondente. Ao final do ensaio, o gráfico mostra a porosidade total da amostra, por unidade de massa.

A seguir é analisada a influência da porosidade nos corpos-de-prova, antes e depois do tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos. As curvas representam a média de dois ensaios (duas amostras) de cada relação água/cimento antes e depois da extração de íons cloreto.

A Figura 5.63 e a Figura 5.64 mostram os resultados das comparações feitas sobre o volume de mercúrio intrudido e o volume de mercúrio acumulado, respectivamente, em relação ao diâmetro dos poros antes e depois da extração, para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,45 e 0,65.

A Figura 5.63 mostra alguma diferença na distribuição de tamanhos de poros nas amostras com ambas as relações água/cimento. Observa-se que depois da extração houve um aumento da quantidade de poros entre 0,01 e 1  $\mu\text{m}$ .

Depois do tratamento com o método de extração, houve um aumento da porosidade total para ambas as relações água/cimento, como mostra a curva de volume total de poros da Figura 5.64.

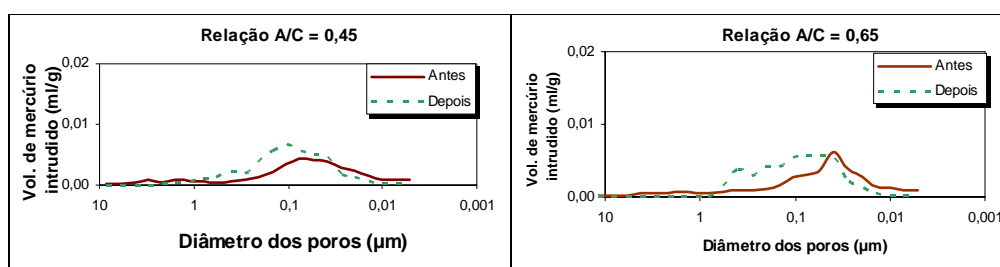


Figura 5.63- Comparação da distribuição dos tamanhos de poros antes e depois da extração para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,45 e 0,65.

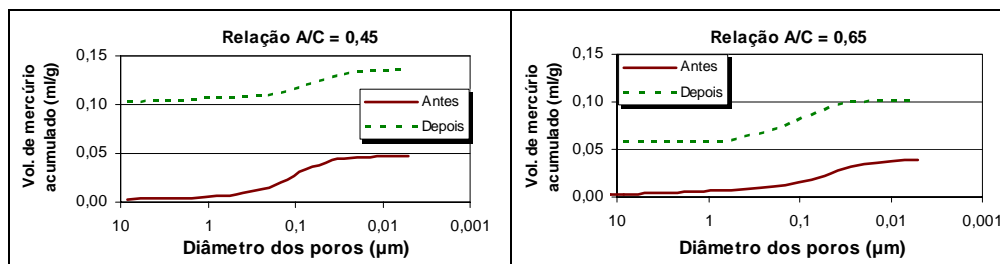


Figura 5.64- Comparação do volume de poros acumulado antes e depois da extração para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,45 e 0,65.

### 5.8.6 Análise microscópica da superfície do concreto e da armadura

Na microscopia eletrônica de varredura incide-se um feixe de elétrons sobre uma amostra. Estes elétrons interagem com o material e as interações podem ser divididas em duas classes: espalhamento elástico e espalhamento não elástico. O primeiro afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem, no entanto, afetar sua energia cinética. O segundo compreende diferentes interações em que há perda de energia dos elétrons para os átomos da amostra (Kahn, 2000).



O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados (BSE), já o espalhamento inelástico gera elétrons secundários (SE), elétrons auger, raios X e catodoluminescência.

O microscópio está munido de vários tipos de detectores, em especial, o de elétrons secundários (SE), o de elétrons retroespalhados (BSE). Alguns microscópios estão acoplados a um detector de raios X característicos, chamado de E.D.S (espectrômetro de dispersão de energia).

Os elétrons secundários (SE) apresentam baixa energia (50 eV) e emergem de uma profundidade de 1000 a 2000 nm. Sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresentam boa profundidade de foco (Padilha; Ambrósio, 1985).

Já os elétrons retroespalhados (BSE) apresentam energias que variam de 50 eV até valores correspondentes à energia do feixe incidente, apresentando estreita dependência com o número atômico. Permitem assim a individualização de fases através do contraste de tons de cinza, ou seja, quanto mais clara a imagem, maior o número atômico dos elementos que compõem aquela região.

O espectrômetro de dispersão de energia (EDS) permite a definição qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume, equivalente a uma esfera de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

O microscópio eletrônico de varredura permite obter imagens da topografia da região, imagens que permitem a individualização de fases através do contraste, em função do número atômico e, por meio do EDS, determinar a composição química das fases.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi o modelo XL-30, Philips (Figura 5.65).

Na preparação das amostras trabalhou-se com secções recobertas com filme fino de ouro, de forma a melhorar a condutividade elétrica do material em análise, garantindo assim qualidade de imagem.



**Figura 5.65-** Fotografia do microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia e a um computador.

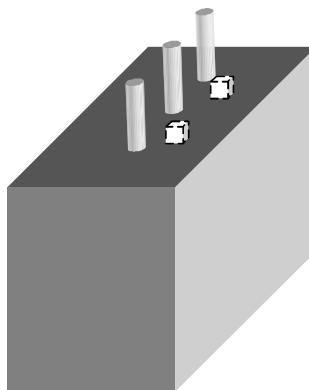
Nesse item são mostradas algumas micrografias visando ilustrar o aspecto microestrutural da superfície do concreto e da superfície da armadura, antes e após a extração eletroquímica de cloretos das Séries Beta, destacando aspectos da superfície do concreto e da armadura, bem como alterações químicas e morfológicas devido ao tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos.

Em algumas regiões das armaduras foram realizadas microanálises apenas qualitativas (pois foram obtidas em amostras de fratura) a fim de se ter uma noção da composição dos produtos.

A observação da superfície por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) no Laboratório de Caracterização Microestrutural.

#### 5.8.6.1 Microscopia eletrônica de varredura do concreto

As amostras utilizadas nesse ensaio foram retiradas dos corpos-de-prova com comprimento de 2 cm, pois esses corpos-de-prova apresentam um comprimento de tamanho intermediário. Os pequenos pedaços de concreto provieram de uma região próxima à armaduras e foram cortados com ajuda de uma serra elétrica até obtenção de uma amostra em torno de  $1 \text{ cm}^3$  (Figura 5.66). Nessa região adjacente à armadura, as linhas de fluxo são mais fortes e, portanto, ela é mais susceptível a mudanças devido ao tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos. A Figura 5.67 mostra as amostras preparadas dentro do microscópio de varredura. Foi analisada uma amostra de cada série, antes e depois da extração de íons cloreto.



**Figura 5.66- Corpo-de-prova de concreto, com indicação da posição de retirada de amostras para observação por microscopia eletrônica de varredura.**

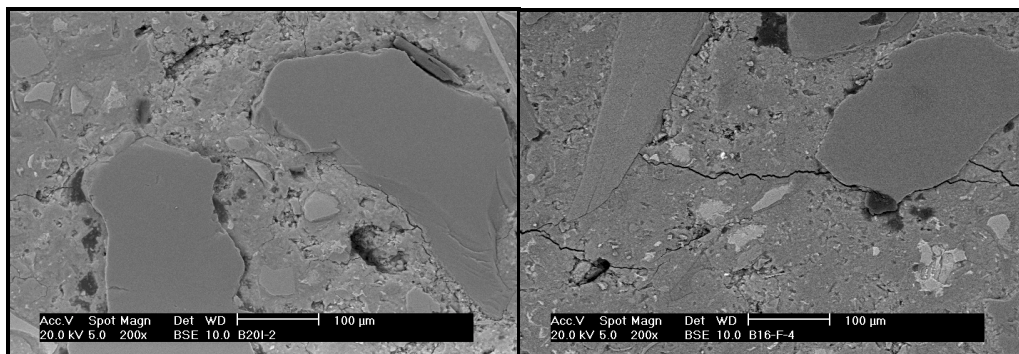


**Figura 5.67- Fotografia das amostras de concreto preparadas para observação no microscópio eletrônico de varredura.**

As amostras utilizadas nesse ensaio foram: I (sem íons cloreto e antes do método de extração de íons cloreto) e II (com íons cloreto através de semiciclos de secagem e imersão parcial e depois do método de extração de íons cloreto).

A Figura 5.68 e a Figura 5.69 apresentam a superfície do concreto confeccionado com relação água/cimento 0,45, antes e depois da extração eletroquímica de cloretos, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (200 vezes).

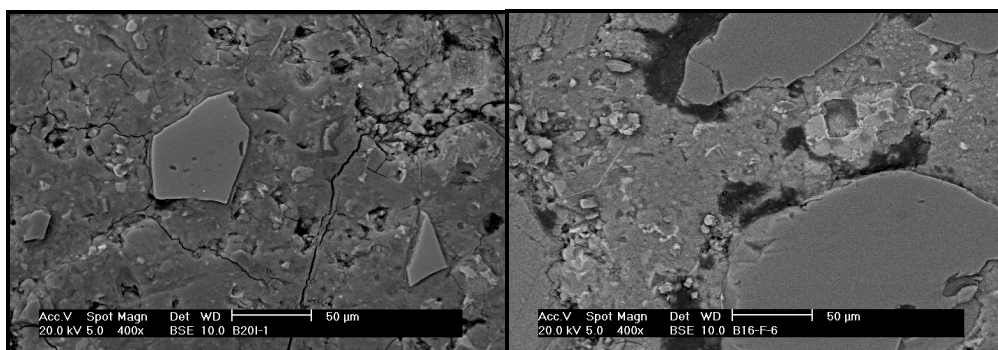
Na Figura 5.69 observa-se o aparecimento de microfissuras que podem ter sido causadas pelo processo de extração eletroquímica de cloretos, o que está de acordo com Marcotte, Hansson, Hope (1999) que mencionam o aparecimento de microfissuras devido ao processo de extração.



**Figura 5.68-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,45, sem íons cloreto e antes da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes.

**Figura 5.69-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,45, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes.

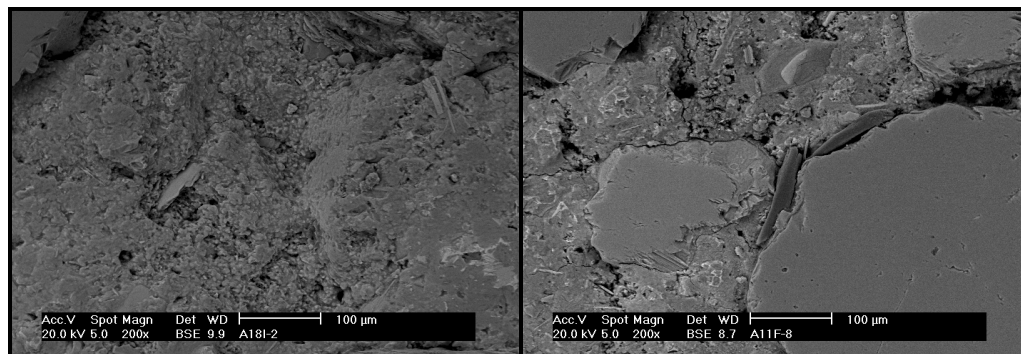
A Figura 5.70 e a Figura 5.71 também ilustram observações realizadas na superfície do concreto confeccionado com relação água/cimento 0,45, antes e depois da extração eletroquímica de cloretos, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (400 vezes).



**Figura 5.70-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,45, sem íons cloreto e antes da extração eletroquímica. Aumento: 400 vezes.

**Figura 5.71-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,45, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 400 vezes.

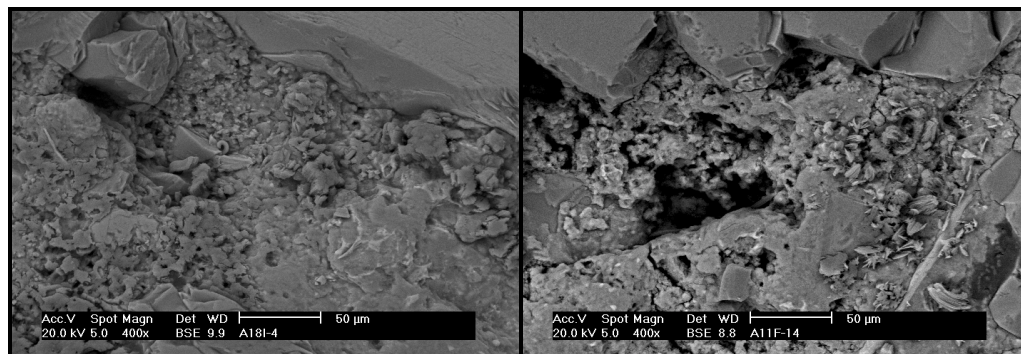
A Figura 5.72 e a Figura 5.73 apresentam a superfície do concreto confeccionado com relação água/cimento 0,65, antes e depois da extração eletroquímica de cloretos, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (200 vezes).



**Figura 5.72-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, sem íons cloreto e antes da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes.

**Figura 5.73-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes.

A Figura 5.74 e a Figura 5.75 apresentam a superfície do concreto confeccionado com relação água/cimento 0,65, antes e depois da extração eletroquímica de cloretos, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (400 vezes). É possível observar o grau de transformação que sofreu a superfície do concreto após a extração eletroquímica de cloretos, que deixou de ser densa e compacta, passando a uma superfície irregular com vazios. Na Figura 5.75 é interessante observar superfícies com morfologia hexagonal, o que nos leva a crer que podem ser cloroaluminatos que apresentam este tipo de morfologia.

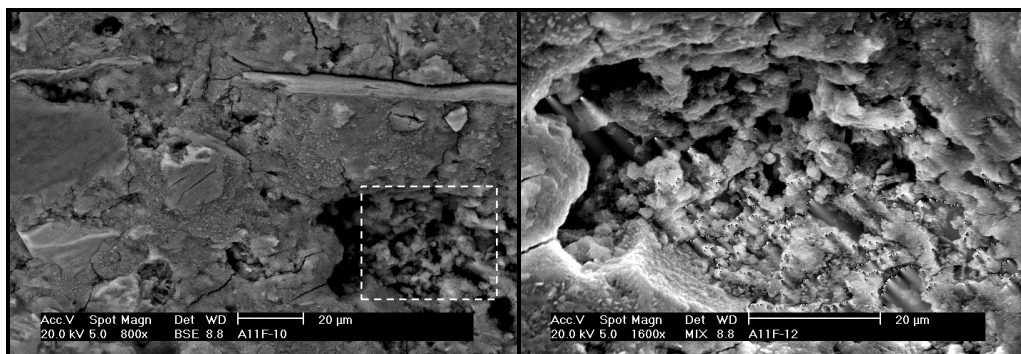


**Figura 5.74-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, sem íons cloreto e antes da extração eletroquímica. Aumento: 400 vezes.

**Figura 5.75-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 400 vezes.



Na Figura 5.76 mostra a superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, depois da extração eletroquímica de cloretos, através de imagem obtida com ampliação de 400 vezes, observando-se uma região mais porosa. Essa região ampliada pode ser observada na Figura 5.77.



**Figura 5.76-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 500 vezes.

**Figura 5.77-** Micrografia da superfície do concreto com relação água/cimento 0,65, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica de cloretos. Ampliação da região indicada na Figura 5.76. Aumento: 1600 vezes.

Em geral, observa-se que os corpos-de-prova confeccionados com relação água/cimento 0,65 apresentam diferenças mais significativas na morfologia da superfície do concreto antes e após a extração de íons cloreto do que os corpos-de-prova com relação água/cimento 0,45.

### 5.8.6.2 Microscopia eletrônica de varredura da armadura

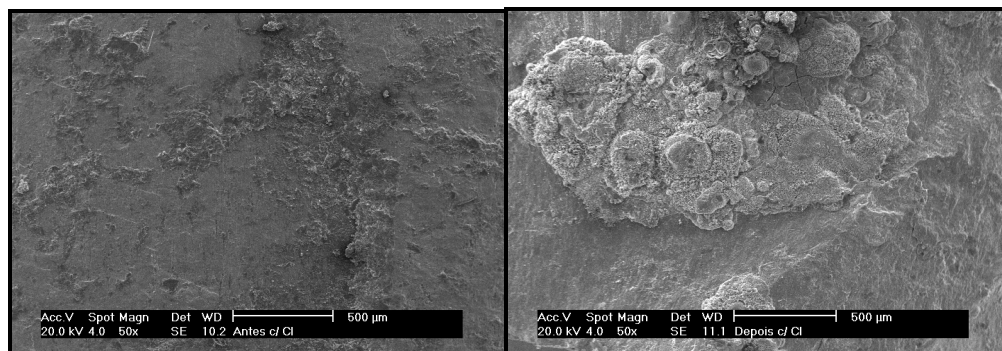
As amostras para esse ensaio foram cortadas a partir das armaduras retiradas dos corpos-de-prova e tinham cerca de  $1 \text{ cm}^3$ . Essas amostras foram provenientes de corpos-de-prova das Séries Beta, cuja contaminação de íons cloreto foi através de semiciclos de secagem e imersão parcial, nas seguintes condições:

- sem contaminação de íons cloreto e antes do método de extração de íons cloreto;

- com contaminação de íons cloreto e antes do método de extração de íons cloreto;
- com íons cloreto e depois do método de extração de íons cloreto.

A Figura 5.78 e a Figura 5.79 apresentam superfícies da armadura proveniente de corpos-de-prova antes e depois da extração, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (50 vezes).

Observa-se na Figura 5.78 uma superfície densa e escura, provavelmente a superfície do aço corroído, e na Figura 5.79, uma superfície clara e porosa, provavelmente referente a um produto de corrosão que aparece na superfície metálica. Essa observação ratifica a afirmação de Suda; Misra; Motohashi (1993) de que o produto de corrosão se arranja ordenadamente na forma de camadas sobrepostas.



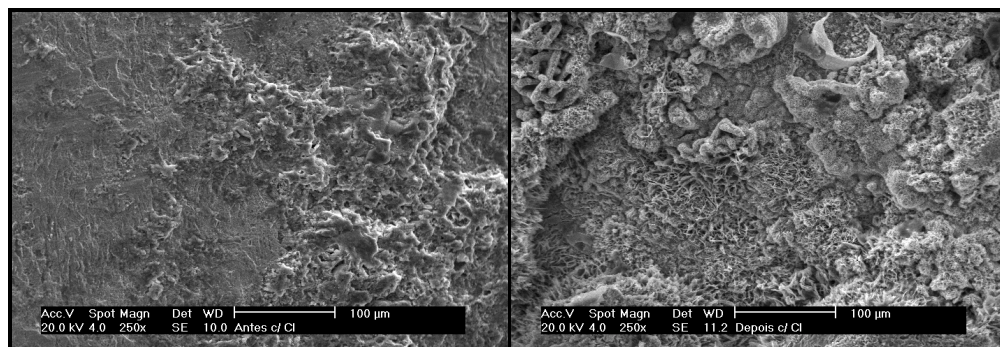
**Figura 5.78-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 50 vezes.

**Figura 5.79-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Aumento: 50 vezes.

A Figura 5.80 e a Figura 5.81 apresentam a superfície da armadura, antes e depois da extração eletroquímica de cloretos, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (250 vezes). É possível observar o grau de transformação que sofre a superfície da armadura após a extração eletroquímica de cloretos. Antes da extração a armadura apresenta um caráter mais homogêneo, uma



superfície mais densa, passando a uma superfície mais irregular, desuniforme e de textura rugosa após a extração, devido provavelmente à perturbação que o método de extração causa ao sistema.

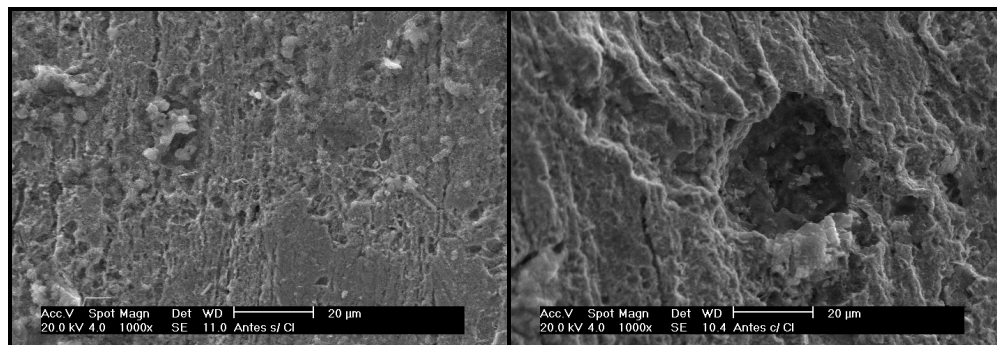


**Figura 5.80-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 250 vezes.

**Figura 5.81-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Aumento: 250 vezes.

A Figura 5.82 e a Figura 5.83 apresentam a superfície da armadura provenientes de corpos-de-prova antes da extração, sem íons cloreto e com íons cloreto, respectivamente, através de imagens obtidas com a mesma ampliação (1000 vezes). Nessas imagens observa-se claramente a influência da contaminação dos íons cloreto na superfície da armadura.

A Figura 5.82 exibe a superfície da armadura na condição inicial íntegra. Já na Figura 5.83 é interessante visualizar a formação provável de um pite de corrosão.



**Figura 5.82-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova sem íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 1000 vezes.

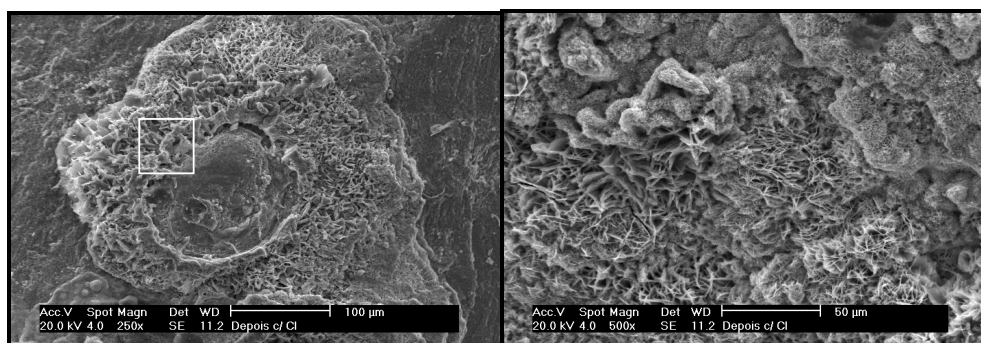
**Figura 5.83-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 1000 vezes.

A Figura 5.84, referente à superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica, mostra uma região com produtos de corrosão. Essa região ampliada pode ser observada na Figura 5.85 e nota-se a presença de lâminas finas ou eflorescências laminares típicas de lepidocrocita e agulhas típicas de goetita cristalina. Nota-se também no canto superior direito, bolas de algodão típicas da goetita (Antunes, 2002). Suda; Misra; Motohashi (1993) relacionaram este tipo de morfologia como de aspecto fibroso e típico de “favo de mel”, segundo eles, típica morfologia de um produto composto em sua maioria por goetita e lepidocrocita.

Os principais produtos de corrosão formados sobre aço carbono comum são a lepidocrocita ( $\gamma - \text{FeOOH}$ ), a goetita ( $\gamma - \text{FeOOH}$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A lepidocrocita é, normalmente, o produto de corrosão inicial, conforme o tempo de corrosão aumenta, ocorre sua transformação em goetita. A transformação de lepidocrocita para magnetita prevalece em ambientes marinhos.

A morfologia da camada de óxidos formada sobre superfícies de aço carbono e aço patinável foi observada por diversos autores (Raman et al, 1886; Razvan, Raman, 1986; Raman et al, 1987; Raman; Nasrazadani; Sharma, 1989;). As fases de óxidos mais freqüentes (lepidocrocita, goetita e magnetita) apresentam estruturas

típicas. A lepidocrocita aparece como pequenos glóbulos cristalinos (formações arenosas) ou como placas finas e tortas (“eflorescências laminares”). A goetita aparece como estruturas globulares, chamadas “bolas de algodão” (goetita semicristalina), interconectadas por formações do tipo ninho ou como estruturas aciculares (goetita cristalina). A magnetita aparece como regiões achatadas, escuras, com discos circulares.



**Figura 5.84-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Aumento: 250 vezes.

**Figura 5.85-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Detalhamento da região indicada da Figura 5.84. Aumento: 500 vezes.

### 5.8.6.3 Microanálises da armadura

A Figura 5.86 mostra a superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova sem íons cloreto, antes da extração eletroquímica, através de imagens obtidas com a ampliação de 100 vezes. Figura 5.87 e Figura 5.88 mostram o espectro obtido por EDS nas regiões indicadas na micrografia.

Na Área 1 da Figura 5.86, o principal elemento identificado é o Ca, proveniente da pasta de cimento aderida à superfície do aço. Na Área 2 o elemento principal é o Fe, porque é a superfície da armadura.

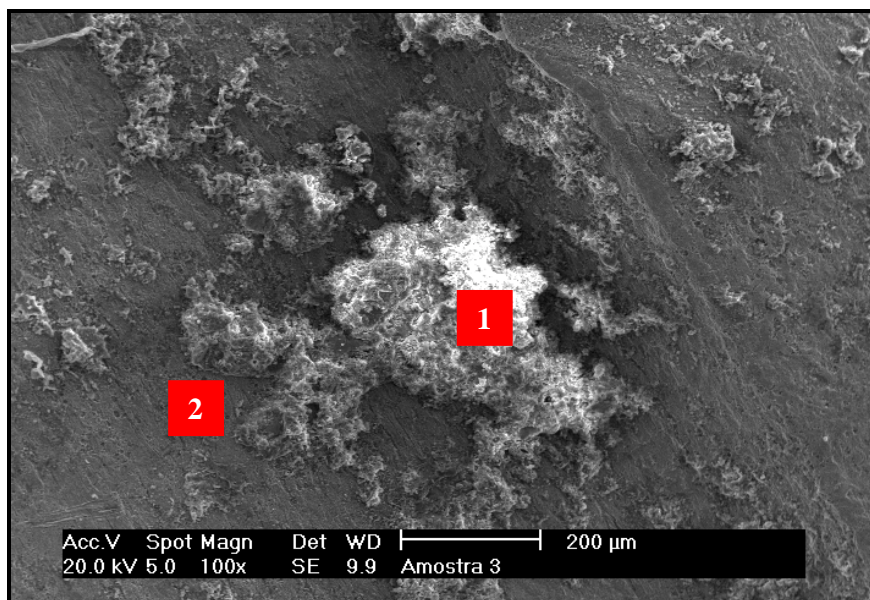


Figura 5.86- Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova sem íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 100 vezes.

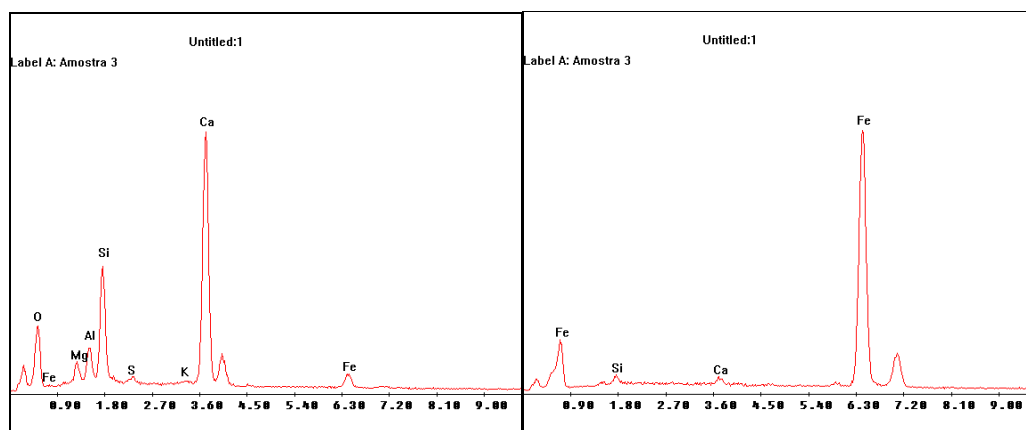


Figura 5.87- Espectro (EDS) de Área 1 Figura 5.88- Espectro (EDS) de Área 2 indicada na Figura 5.86.

A Figura 5.89 mostra a superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, antes da extração eletroquímica, através de imagens obtidas com a ampliação de 500 vezes. A Figura 5.90 e na Figura 5.91 mostram os espectros obtidos nas Áreas 3 e 4 marcadas na Figura 5.89.

O espectro EDS mostrado na Figura 5.89 (Área 3), indica tratar-se de região com produtos de corrosão, enquanto na Área 4, o aço predomina sobre os produtos de corrosão. Na Área 3 nota-se de fato bolas de algodão (achatadas) interconectadas,

características da fase goetita ( $\gamma$  – FeOOH). Na Área 4 por outro lado, observa-se uma superfície mais regular e lisa.

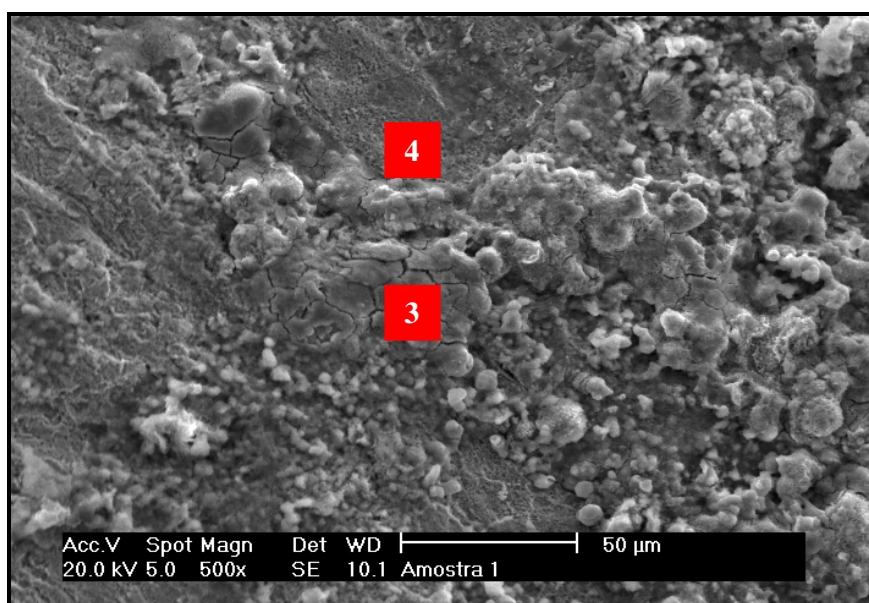


Figura 5.89- Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, antes da extração eletroquímica. Aumento: 500 vezes.

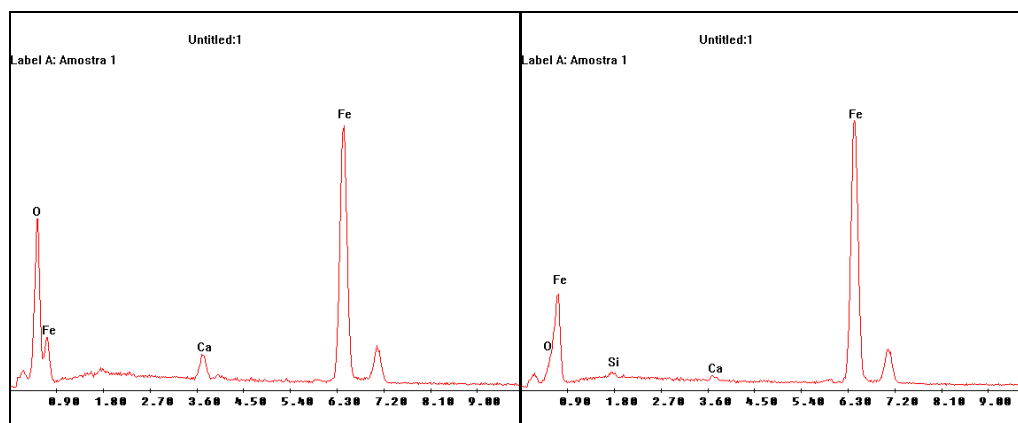


Figura 5.90- Espectro (EDS) de Área 3 indicada na Figura 5.89. Figura 5.91- Espectro (EDS) de Área 4 indicada na Figura 5.89.

A Figura 5.92 mostra a superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica, através de imagens obtidas com a ampliação de 200 vezes. Os espectros EDS nas áreas marcadas na Figura 5.92 são apresentados na Figura 5.90 e na Figura 5.91.



Na Área 5 nota-se morfologia típica de lepidocrocita cristalina (eflorescências laminares) e a Área 6, “bolas de algodão” características de goetita semicristalina. Marcotte; Hansson; Hope (1999b) observaram que os íons cloreto não foram detectados na superfície da armadura depois da extração eletroquímica de cloretos. Porém na Área 6 nota-se a presença de cloreto associado ao produto de corrosão.

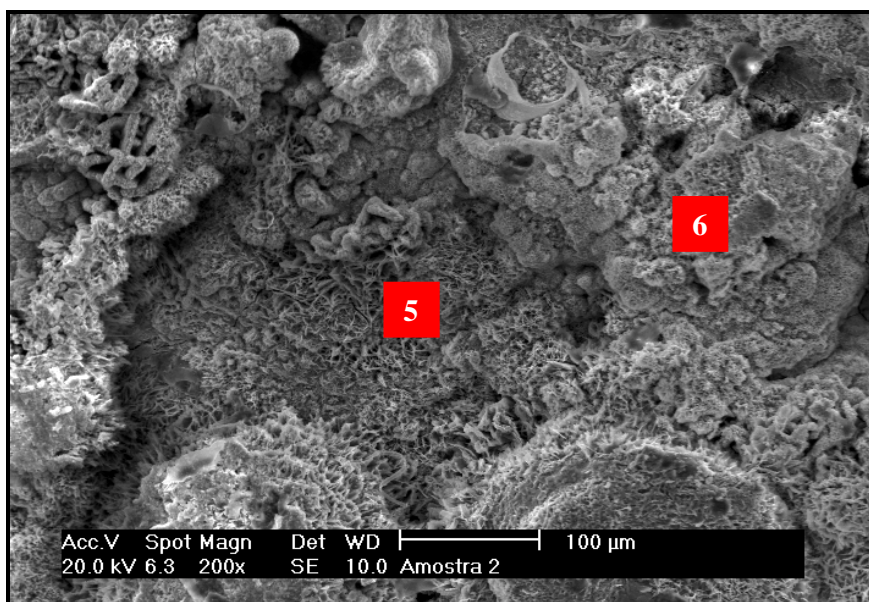


Figura 5.92- Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes.

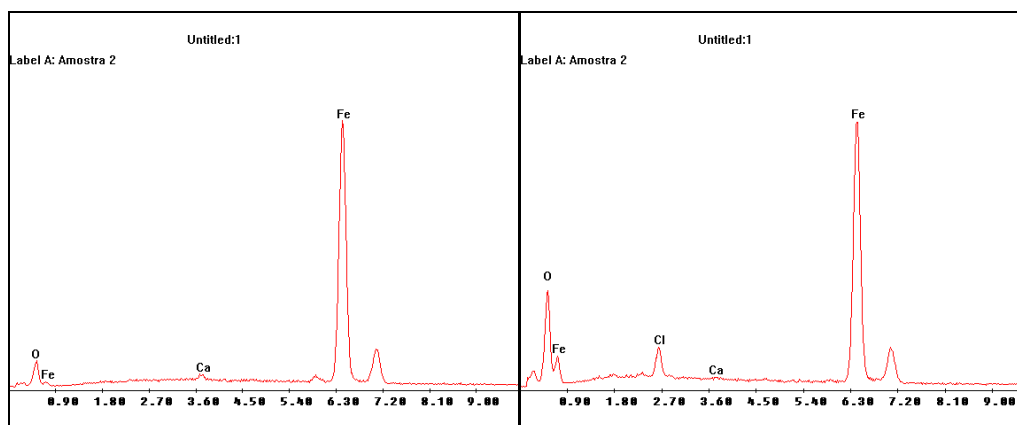


Figura 5.93- Espectro (EDS) de Área 5 indicada na Figura 5.92. Figura 5.94- Espectro (EDS) de Área 6 indicada na Figura 5.92.

### **5.8.7 Monitoramento eletroquímico após a extração de íons cloreto**

A dificuldade do aço para retornar a valores usuais de potencial encontrados em estruturas de concreto (elevada inércia) motivou o monitoramento desse potencial por um tempo maior, tentando estimar o tempo necessário para que a despolarização ocorresse.

#### **5.8.7.1 Séries Alfa**

O monitoramento eletroquímico do potencial de corrosão, após a extração eletroquímica de cloretos das Séries Alfa, cuja penetração de íons cloreto foi através da câmara de névoa salina, foi realizado em dois corpos-de-prova. Esses corpos-de-prova continham barras que apresentavam um potencial médio da ordem de 1V durante e logo após a extração.

Para realização desse monitoramento, os corpos-de-prova foram armazenados durante um mês, sendo um deles mantido no ambiente de laboratório ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , U.R. = 65%) e o outro saturado, imerso em água. Após esse período, esses corpos-de-prova foram monitorados diariamente durante uma semana. Outras leituras foram realizadas seis meses e um ano após a extração, sendo que os corpos-de-prova dessa vez foram acondicionados em câmara úmida, como se pode observar na Tabela 5.20.

Tabela 5.20- Resultados do monitoramento do potencial após a extração das Séries Alfa.

Tempo	Potencial médio das barras dos corpos-de-prova mantidos na atmosfera do laboratório após extração (mV vs. ECS*)	Potencial médio das barras dos corpos-de-prova mantidos saturado após extração (mV vs. ECS*)
31 dias	-157	-913
32 dias	-164	-925
33 dias	-353	-846
34 dias	-386	-914
35 dias	-70	-917
36 dias	-65	-905
37 dias	-67	-910
6 meses	-370	-400
1 ano	-357	-468
<b>imerso</b>		
<b>câmara úmida</b>		
<b>laboratório</b>		

\*Eletrodo de calomelano saturado

Após um mês depois da extração, praticamente não houve alteração no potencial das barras do corpo-de-prova mantido saturado. Isso pode acarretar sérios problemas à armadura, principalmente se ainda houver teores significativos de íons cloreto ao seu redor por causa do oxigênio que não consegue entrar para repassar a armadura. Observou-se então a necessidade de monitorar esse corpo-de-prova por um período maior de tempo para estudar o desempenho das armaduras, visando observar o comportamento de uma estrutura mantida num ambiente úmido após o tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos.

O corpo-de-prova mantido no ambiente do laboratório apresentava potenciais próximos aos de passivação no final de um mês. Para verificar se voltaria a corroer quando exposto a atmosferas mais úmidas, ele foi imerso em água após o segundo dia de monitoramento. Verificou-se então que os potenciais tenderam a valores mais



negativos nos primeiros dias de imersão, talvez pela corrosão inicial devido à formação da película de passivação, retornando depois a valores de potenciais do estado passivo (valores mais positivos que  $-126$  mV, em relação ao eletrodo de calomelano saturado, como prescrito na ASTM 876, 1991).

Depois de seis meses, o potencial dos corpos-de-prova apresentava valores ainda muito negativos. Isso pode ser atribuído ao fato de os corpos-de-prova estarem em ambiente úmido e, portanto, pouco oxigênio - que poderia permitir a repassivação - chegaria à armadura. Se os corpos-de-prova estivessem expostos à atmosfera, provavelmente a intensidade de corrosão seria menor. O que está de acordo com Marcotte; Hansson; Hope (1999a) que encontraram um ano após o tratamento, valores de potenciais mais negativos que  $-375$  mV.

#### **5.8.7.2 Séries Beta**

O monitoramento eletroquímico do potencial de corrosão após a extração eletroquímica de cloretos das Séries Beta, cuja penetração de íons cloreto foi através de semiciclos de secagem e imersão parcial, foi realizado em quatro corpos-de-prova. Esses corpos-de-prova continham barras que apresentavam um potencial médio da ordem de  $-240$  mV um mês após a extração.

A metodologia para realização do monitoramento eletroquímico após a extração dessas séries diferenciou um pouco em relação às Séries Alfa. Os corpos-de-prova foram armazenados durante todo o tempo em câmara úmida, pois se estivessem imersos restringiríamos o acesso ao oxigênio. Realizaram-se leituras de potencial de corrosão de mês em mês até completar seis meses após a extração, como pode ser observado na Tabela 5.21.

**Tabela 5.21- Resultados do monitoramento do potencial após a extração das Séries Beta.**

Tempo	Potencial médio das barras dos corpos-de-prova mantidos na câmara úmida após extração (mV vs. ECS*)
1 mês	-240
2 meses	-285
3 meses	-327
4 meses	-210
5 meses	-200
6 meses	-219
câmara úmida	

\*Eletrodo de calomelano saturado

Após seis meses depois da extração o potencial não variou muito em relação ao potencial medido um mês após o tratamento, permanecendo em torno de -200 mV, o que nos leva a crer que as armaduras não voltaram a corroer.

## **6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **6.1 Procedimento de indução da penetração de íons cloreto**

O procedimento de indução da penetração de íons cloreto utilizando a câmara de névoa salina simula as condições encontradas na beira mar, porém, sendo um ensaio contínuo, apresenta um comportamento diferente do observado na exposição real ao intemperismo natural. A correlação entre exposição natural e acelerada na câmara de névoa salina se torna difícil devido às diversas variáveis envolvidas.

O procedimento de indução da penetração de íons cloreto, utilizando a condição de imersão parcial em NaCl com semiciclos de secagem e imersão parcial são mais condizentes com a realidade, porém não é aconselhável determinar um “fator de aceleração” (tantas horas de exposição em laboratório correspondem a tantos anos de exposição natural) (Moreira; Panossian, 1999). Os mesmos autores consideram que os ensaios cíclicos de corrosão devem ser usados para uma análise comparativa do desempenho de diferentes materiais ensaiados ao mesmo tempo nas mesmas condições.

A duração dos semiciclos de secagem e imersão parcial foi igual para todos os corpos-de-prova, porém o número de ciclos variou já que os corpos de prova tinham dimensões diferentes, devido à variação do revestimento. O que se pretendeu foi assegurar a penetração de íons cloreto a uma mesma profundidade e numa mesma concentração em todos os casos.

### **6.2 Método de extração eletroquímica de cloretos**

Os corpos-de-prova confeccionados para o ensaio com o método de extração eletroquímica de cloretos continham duas ou três barras, dependendo do revestimento.

A decisão de utilizar mais de uma barra nos corpos-de-prova foi devido a ter maior área catódica e, portanto, maior campo elétrico e corrente, e conseqüentemente, uma maior extração. Da mesma forma Arya; Sa'id-Shawqi; Vassie (1996) observaram que maior quantidade de íons cloreto foi removida de corpos-de-prova contendo três barras em comparação com corpos-de-prova contendo apenas uma barra.

A malha metálica utilizada como ânodo foi colocada apenas numa das faces do corpo-de-prova, não envolvendo todo o corpo-de-prova, a fim de idealizar-se uma situação mais próxima da real quando a extração é realizada numa estrutura apenas por uma das faces. Isso está de acordo com Ihekwaba; Hope; Hansson (1996b) que observaram ser possível reduzir o conteúdo de íons cloreto utilizando apenas uma das faces dos pilares moldados em laboratório.

O método de extração eletroquímica de cloretos foi programada para ter a duração de 8 semanas sendo 2 semanas de extração seguida por um período de descanso de 1 semana, depois iniciando-se novamente para obter uma extração adicional de íons cloreto. Ihekwaba; Hope; Hansson (1996b), utilizando o método de extração eletroquímica em pilares com diferentes geometria, obtiveram bons resultados realizando a extração num período de 8 semanas com um período de descanso de 2 semanas e posteriormente mais 2 semanas de tratamento.

Segundo Andrade et al. (1994), o período de descanso é justificado já que a alcalinização produzida durante a extração induz a uma diminuição na migração de íons cloreto. Entretanto, observou-se nesse trabalho que a semana de descanso do tratamento não foi suficiente para despolarizar a armadura, pois a inércia do sistema se mostrou muito maior, dificultando a utilização das técnicas eletroquímicas para monitorar a extração dos íons cloreto, conforme apresentado e discutido a seguir.

### 6.3 Metodologia utilizada para avaliação

Foram utilizadas várias técnicas para avaliar o método de extração eletroquímica de cloretos. Na Tabela 6.1, adaptada de Figueiredo (1997) sobre técnicas para avaliação da durabilidade do concreto armado, podemos observar um resumo das técnicas utilizadas e suas características.

**Tabela 6.1- Características das técnicas utilizadas para avaliação do método (tabela adaptada de Figueiredo, 1997).**

TÉCNICAS	VELOCIDADE DE OBTENÇÃO DE RESULTADOS	DANO AOS CORPOS-DE-PROVA	LOCAL DE REALIZAÇÃO DO ENSAIO	APLICAÇÃO
Teor de íons cloreto	Moderada	Elevado	Laboratórios IPT/ABCP	Risco de corrosão
Potencial de corrosão	Rápida	Pequeno	Laboratório PCC	Termodinâmica da corrosão
Resistividade	Rápida	Nenhum	Laboratório PCC	
Impedância	Lenta	Pequeno	Laboratório PCC	Cinética de corrosão
Caracterização Macroestrutural	Rápida	Elevado	Laboratório PCC	Deterioração do concreto
Caracterização Microestrutural	Moderada	Elevado	Laboratório IPT/IPEN	
Absorção	Lenta	Pequeno	Laboratório PCC	

### 6.3.1 Teor de íons cloreto

#### 6.3.1.1 Séries Alfa

A Figura 6.1 mostra o perfil de íons cloreto totais antes e depois da utilização do método de extração eletroquímica de cloretos para corpos-de-prova com cobrimento de 4 cm, confeccionados com relação água/cimento 0,45 e 0,65.

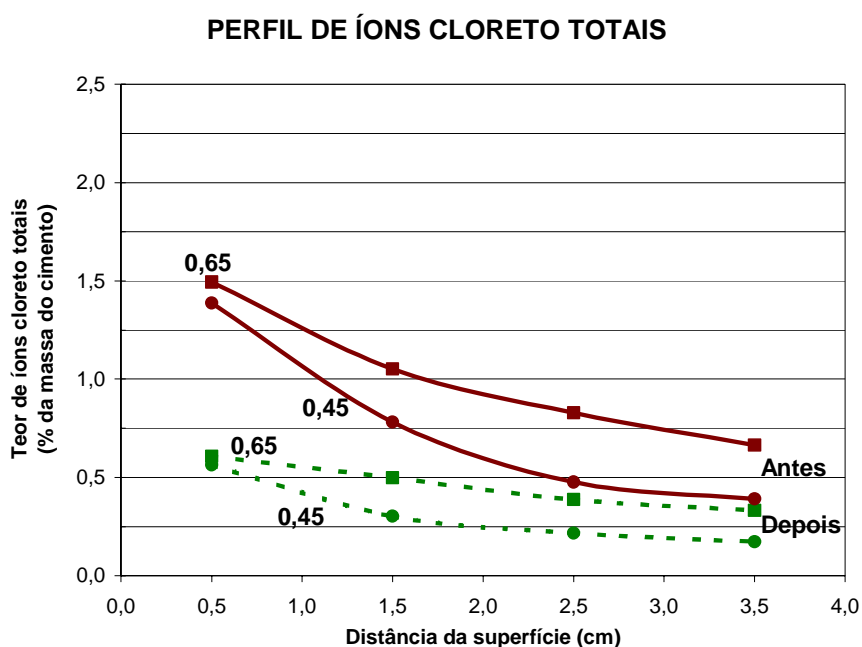


Figura 6.1- Perfil de íons cloreto totais em relação à superfície do concreto das Séries Alfa.

Os teores de íons cloreto finais são menores nas proximidades da armadura, o que está de acordo com os resultados encontrados por Elsener; Molina; Böhni, (1993) e Polder (1994). Tais resultados se devem à densidade das linhas de fluxo e, portanto, à maior intensidade do campo elétrico nas regiões próximas às barras ser maior, resultando em uma velocidade de extração crescente da superfície para as armaduras. Também porque os teores de íons cloreto medidos nas regiões próximas à superfície podem estar incluindo íons que migraram de regiões mais profundas e ainda não deixaram os poros do concreto.

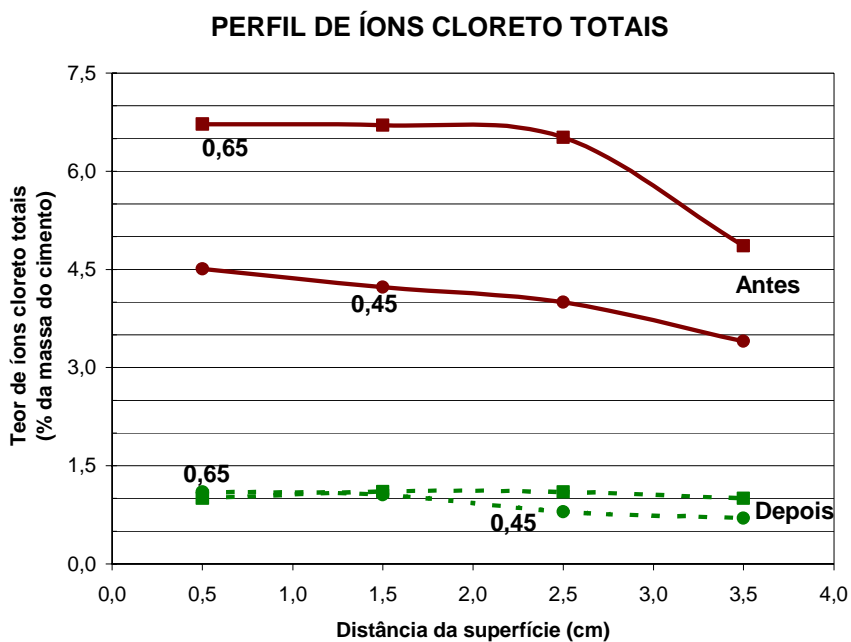
Ressalta-se que os teores de íons cloreto finais encontrados são maiores do que 0,4%, limite considerado de baixo risco pelo CEB (1992), pois quando se estudou a influência do cobrimento e da relação a/c foram retiradas amostras a 0,5 cm da superfície. Próximo às armaduras o teor de íons cloreto é inferior a esse limite, como pode ser observado nos teores de íons cloreto retirados a 3,5 cm da superfície. Há, portanto, condições de repassivação do aço das armaduras.

Acredita-se que o perfil de íons cloreto sofreu bastante influência da concentração dos íons  $\text{OH}^-$  na extração eletroquímica de cloretos e esclarece porque a concentração de íons cloreto decresce muito mais rapidamente na área negativamente carregada perto das armaduras do que nas áreas mais distantes perto da superfície.

#### **6.3.1.2 Séries Beta**

A Figura 6.2 mostra o perfil de íons cloreto totais antes e depois da utilização do método de extração eletroquímica de cloretos para corpos-de-prova confeccionados com relação água/cimento 0,45 e 0,65 e cobrimento de 4 cm.

Os teores de íons cloreto totais obtidos depois da extração são menores nas proximidades da armadura, o que mostra a mesma tendência dos resultados encontrados nas Séries Alfa. Isso indica mais uma vez a influência das linhas de fluxo e, portanto, a maior intensidade do campo elétrico nas regiões próximas às barras, resultando em uma velocidade de extração maior nessa região.

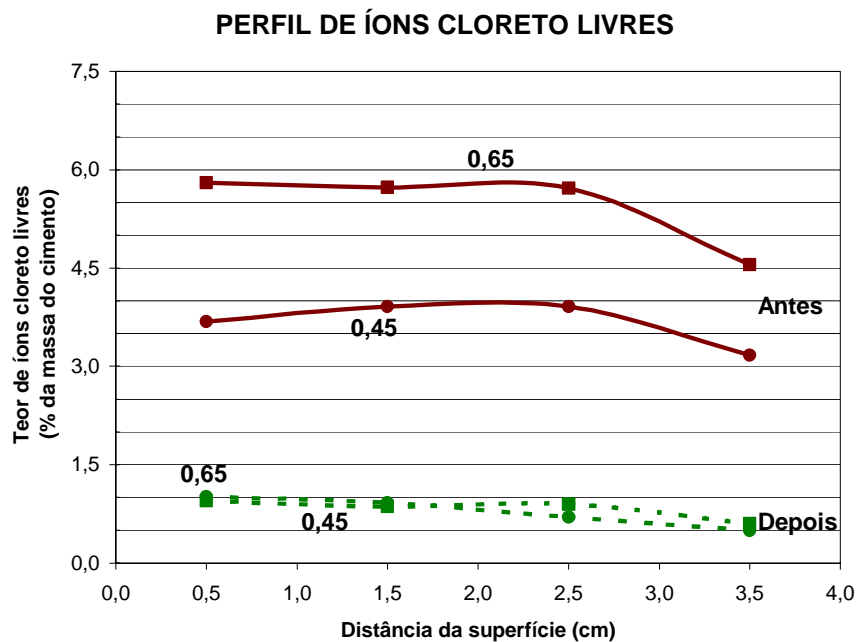


**Figura 6.2-** Perfil de íons cloreto totais em relação à superfície do concreto das Séries Beta.

A Figura 6.3 mostra o perfil de íons cloreto livres antes e depois da utilização do método de extração eletroquímica de cloretos para corpos-de-prova confeccionados com relação água/cimento 0,45 e 0,65 e cobrimento de 4 cm.

Comparando o teor de íons cloreto totais e o teor de íons cloreto livres das Séries Beta, observa-se que existem poucos íons cloreto fixos, e, como a agressividade dos íons cloreto está associada aos íons cloreto livres, as armaduras ainda correm risco, pois os teores de íons cloreto finais encontrados foram maiores do que 0,4%, limite considerado de baixo risco pelo CEB (1992).





**Figura 6.3-** Perfil de íons cloreto livres em relação à superfície do concreto das Séries Beta.

A quantidade de íons cloreto finais das diversas séries com cobrimentos e relações água/cimento distintas não variou significativamente, independente do conteúdo de íons cloreto inicial, o que nos leva a crer que os íons cloreto livres é que são removidos durante a extração. Com isso está de acordo Arya; Sa'id-Shawqi; Vassie (1996) que observaram que a quantidade de íons cloreto finais de corpos-de-prova moldados com 2%, 3% e 4% de íons cloreto foi em torno de 1,3% de íons cloreto (em relação à massa de cimento), o que mostra que somente íons cloreto livres devem ter sido removidos durante a extração. Chatterji (1994) observou que os íons cloreto fixos não participam do processo de extração diretamente e que só podem ser removidos depois que forem liberados apropriadamente pela troca com os íons hidroxila presentes numa elevada concentração de íons hidroxila, embora Tritthart (1989a) acredite que, em volta da armadura, ambos os íons cloreto livres e uma proporção de íons cloreto fixos são removidos.

### 6.3.2 Leituras eletroquímicas

A utilização das leituras eletroquímicas na avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos se deu por ser um método não destrutivo e fornecer informações importantes para avaliação do método em estudo.

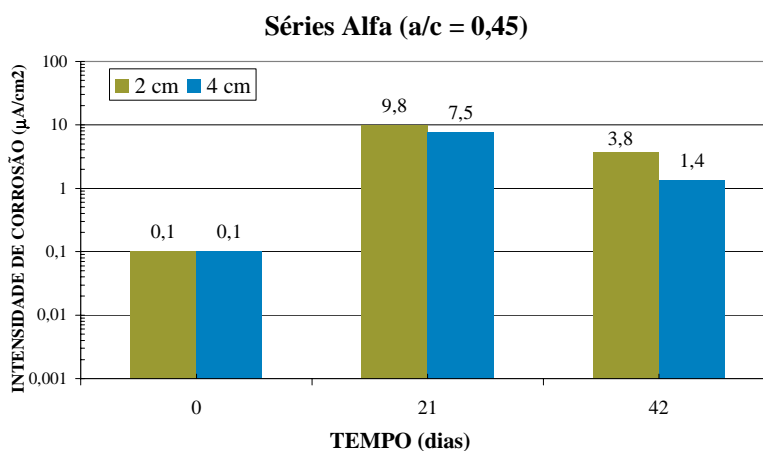
#### 6.3.2.1 Séries Alfa

Em seguida são mostrados os gráficos das grandezas ( $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e  $R_{\text{ohm}}$ ) em função do tempo. Para cada grandeza estudada, é descrito o comportamento de argamassas com relação água/cimento 0,45 e 0,65, para uma mesma faixa de trabalhabilidade. O critério utilizado para avaliar a evolução das grandezas citadas anteriormente, para cada tipo de revestimento, foi a média dos valores das variáveis eletroquímicas das barras dos corpos-de-prova de cada série.

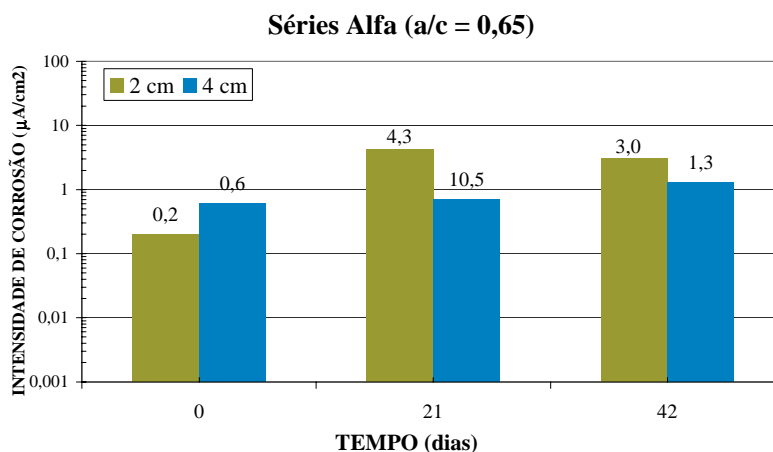
A Figura 6.4 e Figura 6.5 apresentam os valores de  $i_{\text{corr}}$  em função do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. A primeira leitura foi realizada antes de se iniciar o tratamento, a segunda leitura foi durante o tratamento após a primeira semana de interrupção aos 21 dias e a terceira leitura foi assim que terminou o tratamento aos 42 dias. É interessante observar que para ambas as relações água/cimento os valores de intensidade de corrosão aumentaram durante o tratamento, com o método de extração eletroquímica, e não diminuíram, como era esperado.

Isso está de acordo com Marcotte; Hansson; Hope (1999a) que, pesquisando o efeito da extração eletroquímica de cloretos de armaduras em corpos-de-prova de argamassa, observaram que em geral houve um aumento da corrosão através das leituras eletroquímicas devido à redução da camada passiva e a mudanças significativas na fase aquosa. Essa afirmação pode ser comprovada nas figuras mostradas a seguir onde as maiores taxas de corrosão são encontradas na segunda

leitura aos 21 dias, quando já houve tempo para a despassivação total da armadura e provavelmente existem mais íons cloreto próximos à armadura do que na leitura final, onde se observa uma tendência de diminuição da intensidade de corrosão.



**Figura 6.4-** Intensidades de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,45 das Séries Alfa em função do tempo.

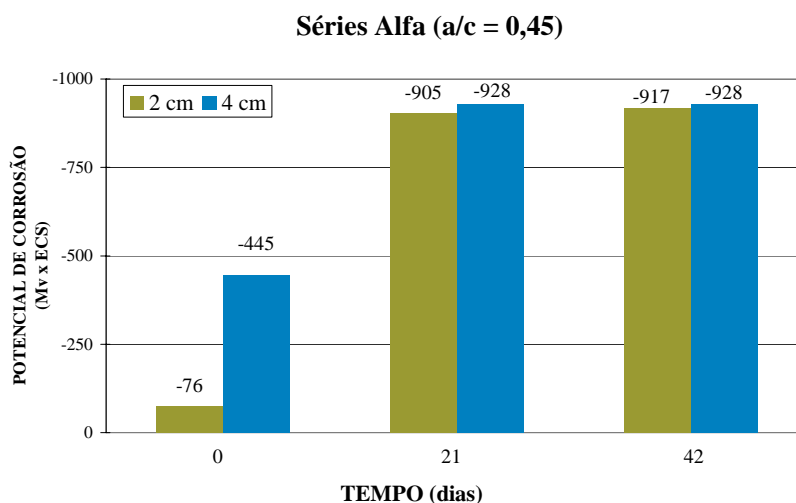


**Figura 6.5-** Intensidades de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,65 das Séries Alfa em função do tempo.

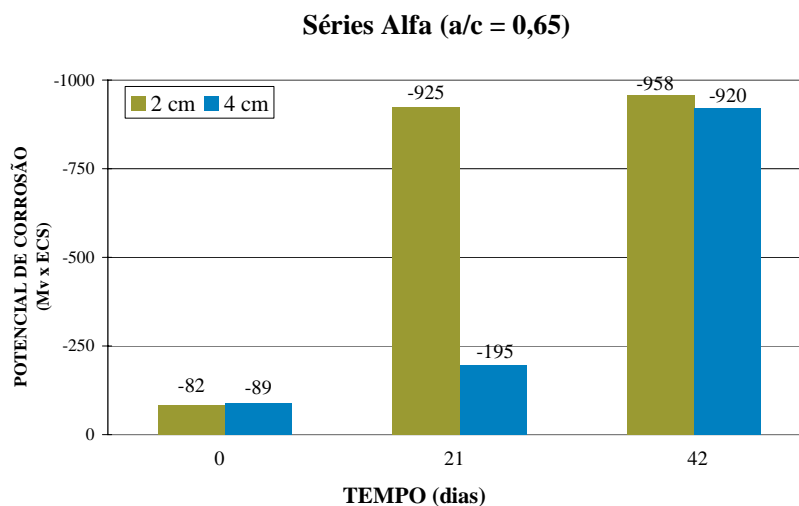
Usando técnicas de polarização linear, Green; Lyon; Scantlebury (1993) observaram que, antes da extração, as taxas de corrosão eram de 80 a 350 mA/m<sup>2</sup> e que, depois da aplicação do tratamento de extração eletroquímica, as taxas passaram para 3,2 A/m<sup>2</sup> e caíram para 80 mA/m<sup>2</sup> depois de 21 dias de tratamento. Eles

concluíram então que o tratamento com o método de extração não reduz significativamente a taxa de corrosão em um período de até 21 dias.

A Figura 6.6 e a Figura 6.7 apresentam os valores de  $E_{\text{corr}}$  em função do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. Esperava-se que com o avanço do tratamento fossem observados valores de potenciais mais positivos, pois haveria menos íons cloreto para participar do processo corrosivo. Entretanto, foram encontrados valores muito negativos de potencial, da ordem de  $-900$  mV, após a semana de interrupção em relação ao eletrodo de calomelano saturado. O que pode ser explicado pela polarização catódica do aço nesses corpos-de-prova devido à corrente aplicada pela técnica para a extração de íons cloreto. Elsener et al. (1998), estudando o método de extração eletroquímica em estruturas reais, também encontraram valores de potencial de corrosão em torno de  $1$  V imediatamente após o fim do tratamento.



**Figura 6.6-** Potencial de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,45 das Séries Alfa em função do tempo.



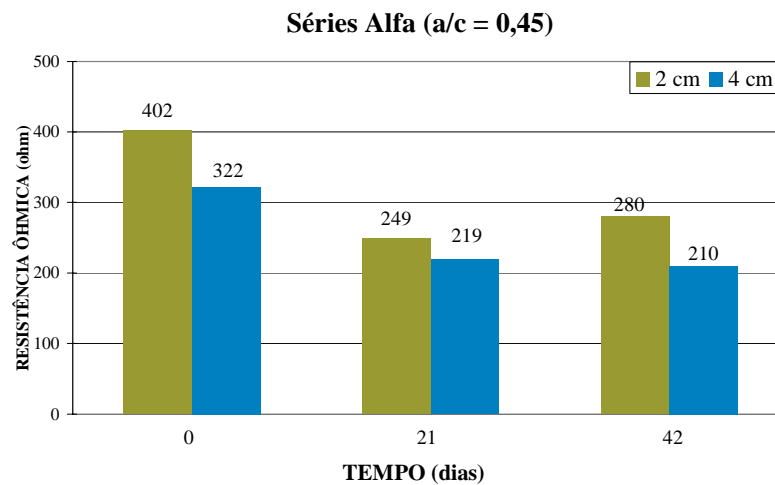
**Figura 6.7-** Potencial de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,65 das Séries Alfa em função do tempo.

Os elevados valores de potencial de corrosão encontrados nessas Séries podem ser explicados pela polarização catódica do aço nesses corpos-de-prova devido à corrente aplicada pelo método para a remoção dos íons cloreto. Segundo Marcotte; Hansson; Hope, (1999a) essa polarização ocasiona a redução da camada passiva e dos produtos de corrosão na superfície da armadura, deixando-a susceptível à corrosão generalizada em toda a área.

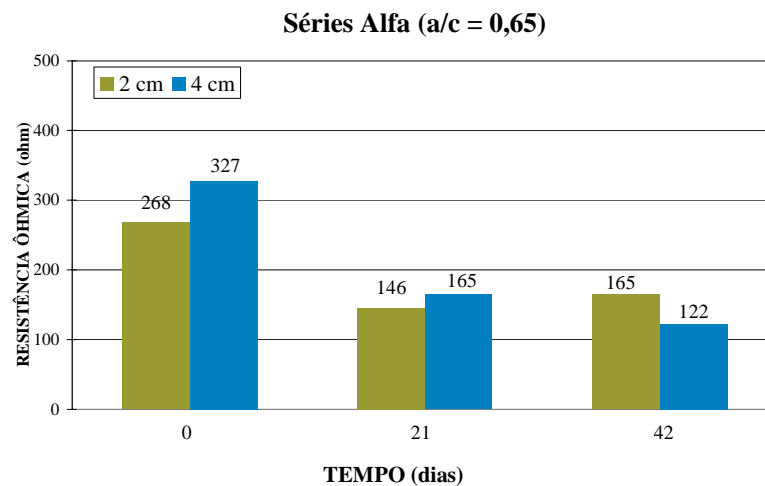
A Figura 6.8 e a Figura 6.9 apresentam os valores de Rohm em função do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. Pode-se observar uma tendência à diminuição dos valores de resistência ôhmica da segunda e terceira leitura em relação à primeira. Tal fato mostra uma menor resistência à passagem de corrente no interior do concreto após o início do tratamento, fato que pode ser explicado pelo aumento da mobilidade de íons depois da aplicação do campo elétrico, provavelmente devido à saída de íons cloreto e o ingresso de cátions com elevada mobilidade como íons hidrogênio, além do aumento da condutividade do concreto.

O valor de resistência ôhmica medido se refere à interseção entre o início do primeiro arco capacitivo e o eixo das abscissas no ensaio de impedância

eletroquímica, valor que corresponde à resistência ôhmica do eletrólito (concreto saturado), sendo assim considerado uma medida indireta da resistividade do concreto.



**Figura 6.8-** Resistência Ôhmica em corpos-de-prova com a/c = 0,45 das Séries Alfa em função do tempo.

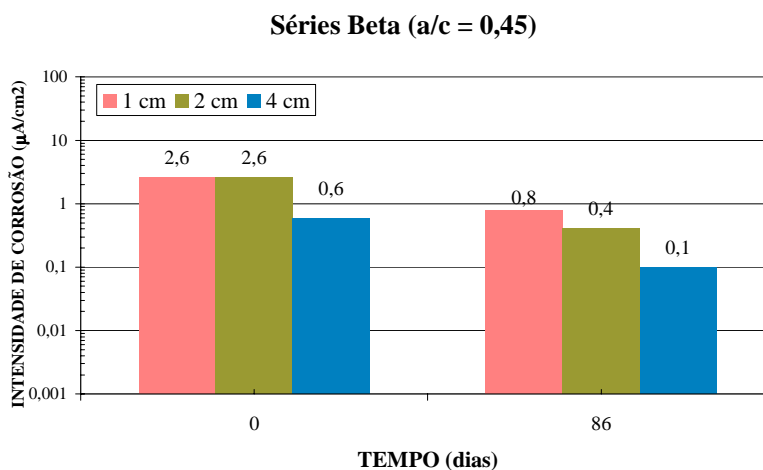


**Figura 6.9-** Resistência Ôhmica em corpos-de-prova com a/c = 0,65 das Séries Alfa em função do tempo.

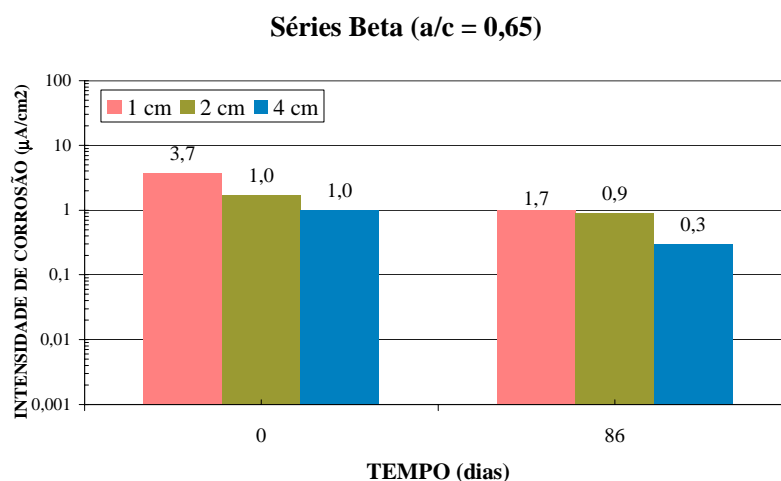
### 6.3.2.2 Séries Beta

Os gráficos das grandezas ( $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e  $R_{\text{ohm}}$ ) em função do tempo em dias são mostrados neste item. Para cada grandeza estudada, são descritos o comportamento de argamassas com relação água/cimento 0,45 e 0,65, para uma mesma faixa de trabalhabilidade. Como mencionado anteriormente, o critério utilizado para avaliar as grandezas ( $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  e  $R_{\text{ohm}}$ ) foi o mesmo utilizado nas Séries Alfa.

A Figura 6.10 e a Figura 6.11 apresentam os valores de  $i_{\text{corr}}$  em função do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. A primeira leitura foi realizada antes de se iniciar o tratamento e a segunda leitura foi realizada 30 dias após o final do tratamento. Mesmo ao final da extração de íons cloreto, quase todos os corpos-de-prova tinham ultrapassado o período de iniciação da corrosão (que é quando os valores de  $i_{\text{corr}}$  ultrapassam a faixa de 0,1 a 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).



**Figura 6.10-** Intensidades de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,45 das Séries Beta em função do tempo.

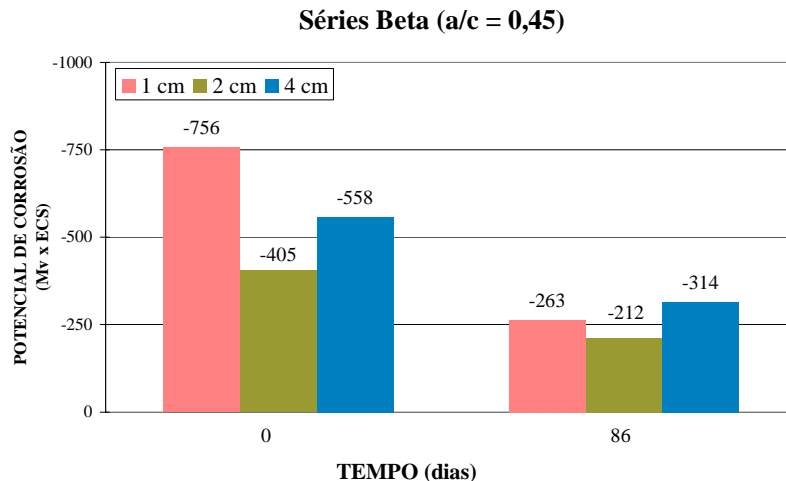


**Figura 6.11-** Intensidades de corrosão em corpos-de-prova com  $a/c = 0,65$  das Séries Beta em função do tempo.

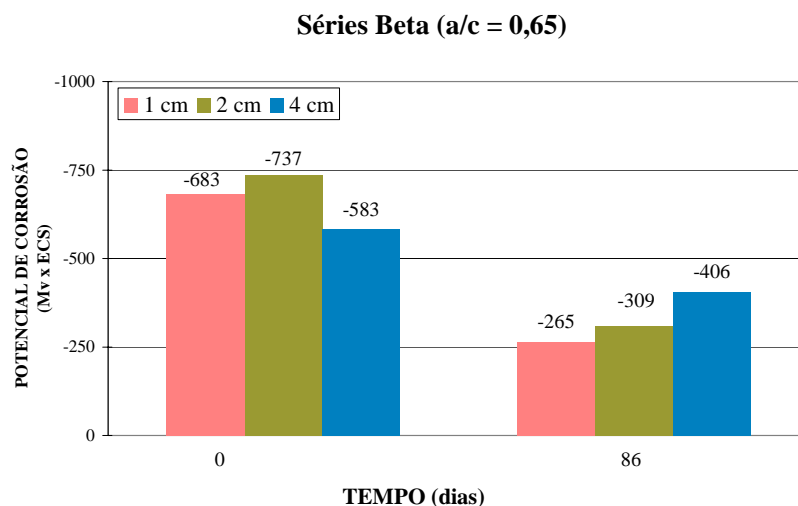
As elevadas taxas de corrosão encontradas após o tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos podem ser devidas a dois fatores. O primeiro é a redução da camada passiva e dos produtos de corrosão na superfície da armadura, deixando-a susceptível à corrosão generalizada em toda área e da redução eletroquimicamente do oxigênio na solução do poro, desse modo, eliminando, qualquer possibilidade de repassivação. O segundo é que o tratamento produz grandes quantidades de  $\text{OH}^-$  na superfície da armadura, aumentando o pH para níveis elevados e colocando o aço na região de corrosão alcalina do diagrama de Pourbaix. Nessa região do diagrama de Pourbaix, a corrosão ocorre quando o pH do sistema está acima de 13 e o  $\text{HFeO}_2^-$  é formado, o que também está de acordo com Marcotte; Hansson; Hope (1999a).

A Figura 6.12 e a Figura 6.13 apresentam os valores de  $E_{\text{corr}}$  em função do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. Observando essas figuras, acredita-se que o período de descanso para realização das medidas eletroquímicas com o objetivo de minimizar a perturbação causada pela aplicação da corrente tenha sido suficiente.





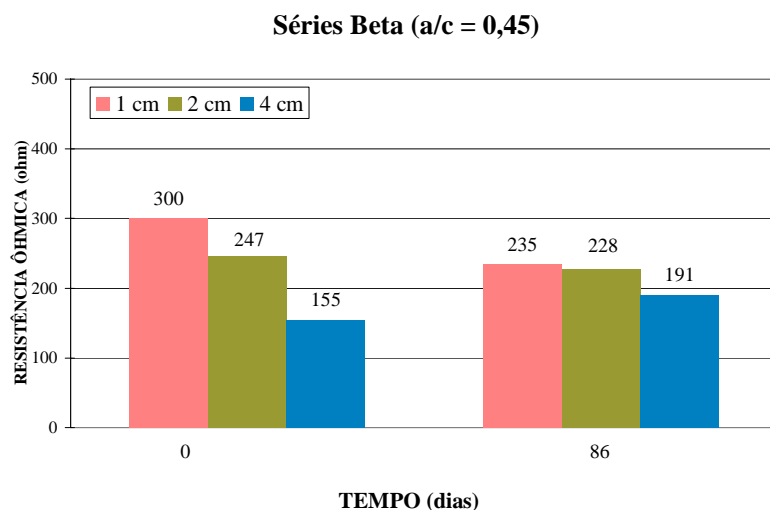
**Figura 6.12-** Potencial de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,45 das Séries Beta em função do tempo.



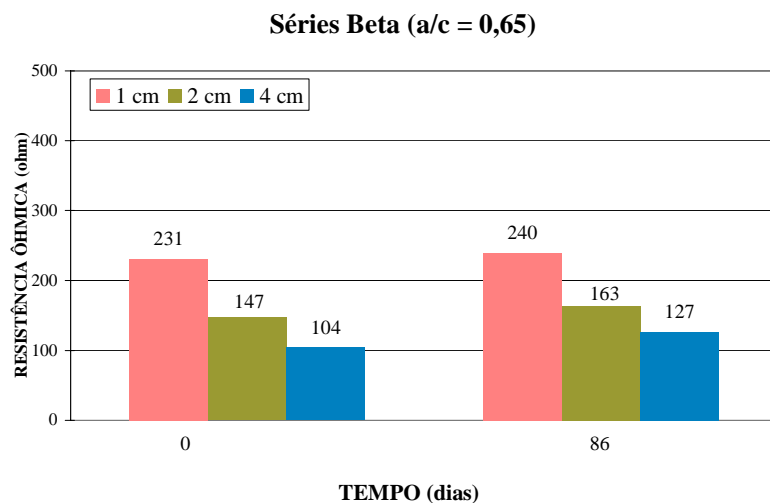
**Figura 6.13-** Potencial de corrosão em corpos-de-prova com a/c = 0,65 das Séries Beta em função do tempo.

Nessas Séries, como as leituras eletroquímicas foram realizadas um mês depois da extração, não foram observados valores de potencial tão elevados comparados com os valores encontrados nas Séries Alfa.

A Figura 6.14 e a Figura 6.15 mostram a evolução do Rohm ao longo do tempo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, respectivamente. Na Figura 6.15 nota-se uma tendência de aumento dos valores de resistência ôhmica, o que pode indicar uma diminuição da corrosão depois do tratamento.



**Figura 6.14-** Resistência Ôhmica em corpos-de-prova com  $a/c = 0,45$  das Séries Beta em função do tempo.



**Figura 6.15-** Resistência Ôhmica em corpos-de-prova com  $a/c = 0,65$  das Séries Beta em função do tempo.

Observou-se que em geral as medidas eletroquímicas tomadas logo após a extração podem superestimar o equilíbrio da taxa de corrosão. Segundo Elsener; Molina; Böhni, (1993) obter potenciais representativos, depois de descansados da elevada polarização produzida pelo tratamento, pode levar semanas ou meses, e a diferença observada nesse período de espera pode ser devido, talvez, às diversas condições de exposição dos corpos-de-prova tratados.

### 6.3.3 Caracterização macroestrutural e microestrutural.

A caracterização macroestrutural aliada à análise química dos produtos da extração eletroquímica de cloretos foi realizada para se detectar os compostos de estrutura cristalina e identificar com segurança a maioria dos produtos de corrosão. A chave para entender o mecanismo de extração de íons cloreto é saber que mudanças ocorrem na composição da solução do poro do concreto durante o fluxo de eletricidade.

Nas Séries Alfa, onde o procedimento de penetração de cloretos se deu através de câmara de névoa salina e a contaminação de cloretos foi bem menor comparada com as Séries Beta, cuja contaminação de cloretos foi através de semiciclos de secagem e imersão parcial, observou-se após o tratamento com o método de extração de cloretos quase nenhum indício de produtos de corrosão.

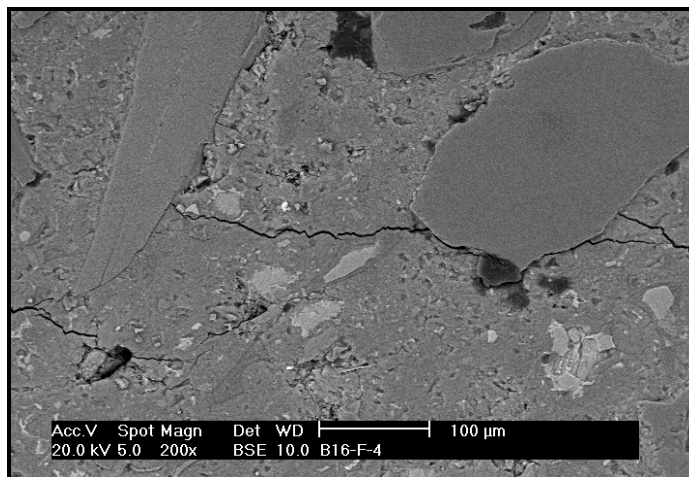
Na superfície das armaduras das Séries Beta, foram encontrados produtos de corrosão com coloração preta e marrom, conforme pode ser observado na Figura 5.56. Acredita-se que esses produtos são provenientes do processo de corrosão alcalina. Embora os íons  $\text{HFeO}_2^-$  e  $\text{FeO}_2^-$  sejam provavelmente formados com o tratamento que eleva o pH e abaixa o potencial, o aço se torna mais nobre, como um efeito da polarização catódica decrescendo, com o tempo e com a redistribuição dos íons  $\text{OH}^-$ . A magnetita se tornaria o produto de corrosão mais dominante, sendo formada em região menos aerada, de acordo com informações de Gentil (1987). Como a magnetita é preta, concorda com os produtos observados. Odden (1994) e Buenfeld; Broomfield (1994) quando realizaram a caracterização macroestrutural na superfície da armadura também encontraram produtos de corrosão com essa coloração, que eles atribuem à extração eletroquímica.



**Figura 6.16-** Fotografia da armadura na lupa estereoscópica após o tratamento com o método de extração de íons cloreto das Séries Beta. Nota-se um produto de corrosão de coloração preta e marrom.

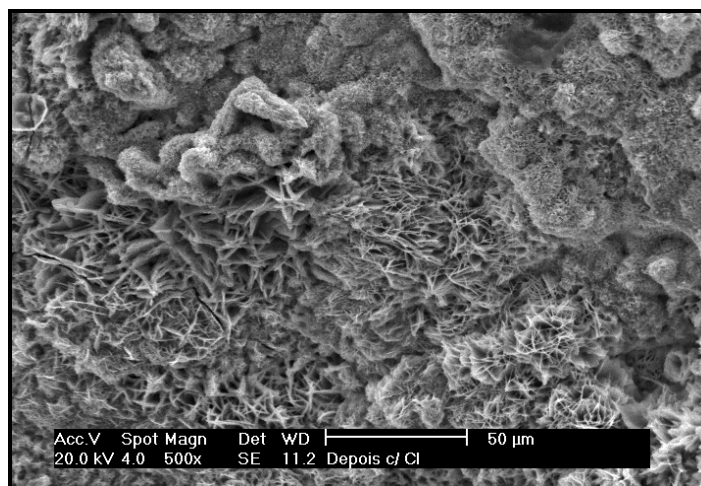
Através de análise por difração de raios-x do produto de corrosão, foi encontrada a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), de coloração preta, além de goetita e lepidocrocita. A transformação de lepidocrocita para magnetita é favorecida em presença de cloretos.

Através da caracterização microscópica do concreto, foi possível observar o aparecimento de fissuras na superfície do concreto após a extração eletroquímica de cloretos, conforme pode ser observado na Figura 6.17.



**Figura 6.17-** Micrografia do concreto com relação água/cimento 0,45, com íons cloreto e depois da extração eletroquímica. Aumento: 200 vezes. Nota-se o aparecimento de fissuras na superfície do concreto.

Através da caracterização microscópica da armadura nota-se a predominância de goetita cristalina e de lepidocrocita na superfície da armadura, depois da extração eletroquímica de cloretos, enquanto na superfície da armadura, antes da extração a morfologia predominante é a típica de goetita semicristalina. Na Figura 5.92 observa-se algumas morfologias típicas de produtos de corrosão citadas anteriormente.



**Figura 6.18-** Micrografia da superfície da armadura proveniente de corpos-de-prova com íons cloreto, depois da extração eletroquímica. Aumento: 500 vezes. Nota-se a presença de lâminas finas ou eflorescências laminares típicas de lepidocrocita e agulhas típicas de goetita cristalina. Nota-se também no canto superior direito, bolas de algodão típicas da goetita.

#### **6.3.4 Porosidade do concreto**

Os resultados do ensaio de absorção capilar realizados nas Séries Alfa mostraram que não houve, aparentemente, mudanças na porosidade do concreto. Porém, como os íons cloreto possuem dimensões muito pequenas, acredita-se que o ensaio de absorção de água sob fervura não tenha sensibilidade suficiente para captar a variação do número e da conectividade dos microporos abertos pela migração de íons por aplicação de corrente. Contudo, através dos resultados de impedância eletroquímica onde, após o início do tratamento houve uma diminuição da resistência da passagem de corrente, acreditamos que houve um ligeiro aumento da porosidade.

O ensaio de porosimetria de mercúrio foi realizado nas Séries Beta a fim de se observar as mudanças na porosidade dos corpos-de-prova depois do tratamento com o método de extração eletroquímica de cloretos. Os resultados mostraram que houve um aumento na porosidade após o tratamento, principalmente na quantidade de poros entre 0,01 e 1 $\mu$ m, o que está de acordo com Manning (1990) que observou através desse ensaio que houve um aumento na porosidade, (mas nesse caso) principalmente na quantidade de poros pequenos em torno de 1  $\mu$ m. Ihekwaba; Hope (1996) também observaram um aumento na porosidade de corpos-de-prova após o método de extração de íons cloreto através da porosimetria de mercúrio principalmente em poros capilares menores ( $d < 1 \mu$ m).

#### **6.4 Eficiência do método em relação ao teor de íons cloreto remanescente**

Nas Séries Alfa, a avaliação da eficiência do método foi obtida através dos resultados de teor de íons cloreto total, antes e depois da utilização do método de extração eletroquímica de cloretos. A eficiência da remoção de íons cloreto foi em média de 78%, utilizando uma densidade de corrente de 1 A/m<sup>2</sup> de superfície de concreto ou 8,5 A/m<sup>2</sup> na superfície da armadura. Já nas Séries Beta, a avaliação da eficiência do método foi obtida através dos resultados de teor de íons cloreto total e

livre, nas mesmas condições de ensaio. A eficiência da remoção de íons cloreto totais foi em média de 91%, e dos íons cloreto livres foi em média de 93%.

Vennesland; Humstad (1996), trabalhando com o método de extração eletroquímica de cloretos em corpos-de-prova de concreto, observaram que a eficiência decresceu com a redução do conteúdo de íons cloreto e aumento do conteúdo de outros íons, nesse caso, do aumento da concentração de íons hidroxila produzido na superfície da armadura. O total de íons cloreto removidos foi em torno de 40 a 50% do total de íons cloreto originalmente presentes. Stoop; Polder (1996), pesquisando o método de extração de íons cloreto em corpos-de-prova confeccionados com diferentes tipos de cimento, diferentes relações água/cimento (0,4 e 0,54) e diferentes cobrimentos (15, 30 e 46 mm) relataram que depois do tratamento o conteúdo de íons cloreto removido foi de 30 a 60%, dependendo da quantidade de carga aplicada. Estudos recentes sugerem que mesmo extrações de cloreto prolongadas poderão remover apenas 40 a 55% do total de íons cloreto (Bennet et al., 1993). Contudo, Arya; Sa'id-Shawqi; Vassie (1996) relataram que em seus estudos 55 a 65% do total de íons cloreto pode ser removido depois de prolongados períodos de extração, independente do teor de íons cloreto inicial.

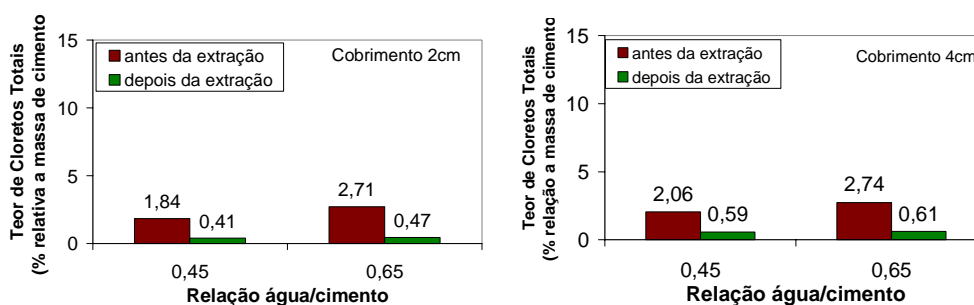
Portanto, baseado nos resultados encontrados na literatura, a eficiência da extração eletroquímica de íons cloreto varia entre 30 a 65%, contudo no presente trabalho a eficiência encontrada foi maior, o que pode ser justificado pela configuração da cuba eletrolítica desenvolvida onde, por exemplo, foi deixada uma lâmina d'água acima dos corpos-de-prova com o intuito de garantir que sempre houvesse eletrólito para a remoção dos íons.

## **6.5 Análise da influência da relação água/cimento**

Neste item será discutida a análise da influência da relação água/cimento na eficiência da extração eletroquímica de cloretos tanto para as Séries Alfa (penetração

de cloretos por câmara de névoa salina) como para as Séries Beta (penetração de cloretos por semiciclos de secagem e imersão parcial).

Na Figura 6.19 está apresentada a influência da relação água/cimento na variação dos teores de íons cloreto totais ao longo da extração das Séries Alfa. Observa-se que os corpos-de-prova que possuíam maior relação água/cimento apresentaram um maior teor de íons cloreto inicial pelo fato da pasta de cimento ser mais porosa. Pelo mesmo motivo, a extração de íons cloreto nesses corpos-de-prova teve uma tendência de ser mais eficiente, porém o conteúdo de íons cloreto depois da extração dos corpos-de-prova com relação água/cimento menor é ligeiramente menor não apresentando uma diferença significativa.



**Figura 6.19- Influência da relação a/c na variação dos teores de íons cloreto totais resultantes da extração das Séries Alfa.**

O resultado obtido nesse trabalho está de acordo com os resultados encontrados por Stoop; Polder (1996) que observaram que o conteúdo de íons cloreto extraído é ligeiramente maior em corpos-de-prova com relação água/cimento elevada, devido provavelmente, à influência da porosidade e principalmente pela maior quantidades de cloretos. Arya; Sa'id-Shawqi; Vassie (1996) também encontraram, ao final do tratamento, teores de íons cloreto independente dos teores iniciais. Isso nos leva a crer que somente os íons cloreto livres foram removidos na profundidade analisada.

Na Figura 6.20, Figura 6.21 e Figura 6.22 estão apresentados os gráficos com a influência da relação água/cimento na variação dos teores de íons cloreto totais e



livres ao longo da extração das Séries Beta. Observa-se nessas figuras uma tendência já observada nas Séries Alfa, onde a extração de cloretos foi mais eficiente nos corpos-de-prova com relação água/cimento maior. É interessante notar que tanto os íons cloreto totais como os íons cloreto livres foram extraídos e apenas uma pequena quantidade de íons cloreto é remanescente.

Em geral observam-se nas séries, cuja penetração de cloretos foi através de câmara de névoa salina (Série Alfa), que o teor de íons cloreto inicial foi muito menor que o teor de íons cloreto inicial das Séries Beta (penetração de íons cloreto por semiciclos) devido ao tipo de contaminação por cloretos, mas essa diferença não foi observada no teor de íons cloreto final para ambas as séries.

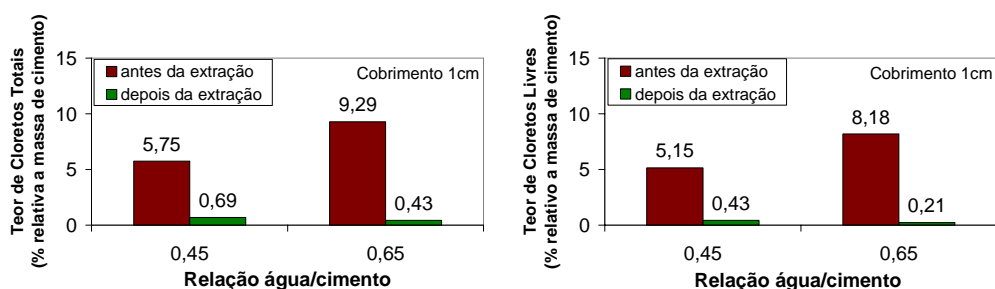


Figura 6.20- Influência da relação a/c na variação dos teores de íons cloreto totais e livres resultantes da extração das Séries Beta para corpos-de-prova com cobertura de 1 cm.

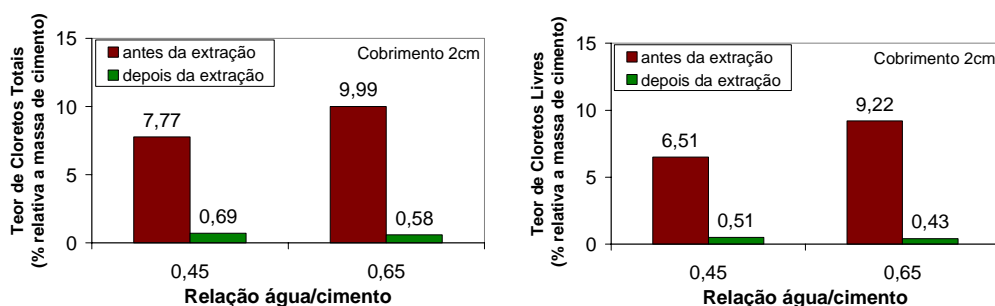
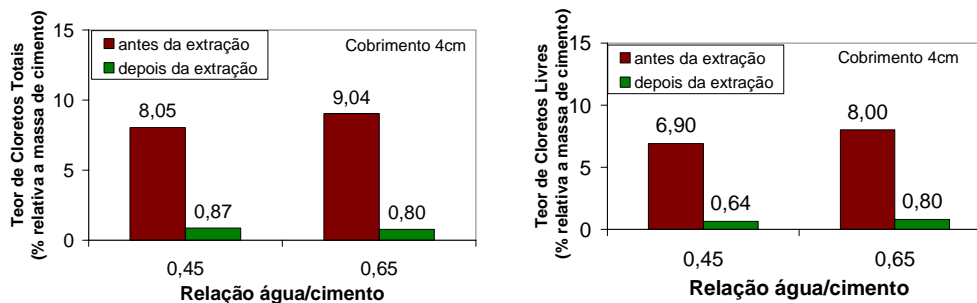


Figura 6.21- Influência da relação a/c na variação dos teores de íons cloreto totais e livres resultantes da extração das Séries Beta para corpos-de-prova com cobertura de 2 cm.



**Figura 6.22- Influência da relação a/c na variação dos teores de íons cloreto totais e livres resultantes da extração das Séries Beta para corpos-de-prova com cobrimento de 4 cm.**

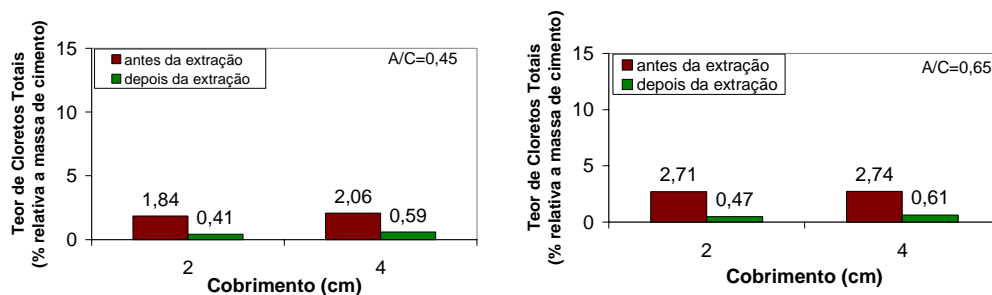
## 6.6 Análise do efeito da espessura de cobrimento

Neste item será discutida a análise da influência da espessura de cobrimento na eficiência da extração eletroquímica de cloretos tanto para as Séries Alfa como para as Séries Beta. Nas Séries Alfa apenas foram moldados corpos-de-prova com cobrimento 2 e 4 cm, já nas Séries Beta foram moldados corpos-de-prova com cobrimento 1, 2 e 4 cm.

A Figura 6.23 mostra a influência da relação água/cimento na variação dos teores de íons cloreto totais ao longo da extração das Séries Alfa. Os teores de íons cloreto encontrados nos corpos-de-prova com cobrimento de 2 cm são menores do que aqueles encontrados nos corpos-de-prova de 4 cm. Isso ocorre porque nos corpos-de-prova com cobrimentos menores, a densidade de corrente era maior na seção onde foram extraídas as amostras (0,5 cm da superfície). Quanto mais próximo à superfície da barra, maior a profundidade entre as linhas de corrente e, conseqüentemente, mais intensa a força que atua sobre os íons, confirmando a afirmação feita por Elsener; Molina; Böhni, (1992) de que é esperada maior densidade de corrente em concretos com pouco cobrimento.

Entretanto, observou-se que a diferença do conteúdo de íons cloreto após a extração para corpos-de-prova com ambos os cobrimentos (2 cm e 4 cm) não é muito significativa, o que está de acordo com os resultados encontrados por Stoop; Polder

(1996), segundo os quais o cobrimento parece não ter muita influência na eficiência da extração.



**Figura 6.23- Influência do cobrimento na variação dos teores de íons cloreto totais resultantes da extração das Séries Alfa.**

Na Figura 6.24 e na Figura 6.25 estão apresentados os gráficos com a influência do cobrimento na variação dos teores de íons cloreto totais e livres ao longo da extração das Séries Beta. Observa-se nessas figuras que a extração de íons cloreto é mais eficiente para séries com cobrimento menor. O que está de acordo com os resultados encontrados para as Séries Beta, devido, principalmente, à influência das linhas de fluxo.

A influência do tipo de contaminação de cloretos é evidente na quantidade de íons cloreto iniciais das Séries Alfa (contaminação por câmara de névoa salina), que é muito menor, comparando com as Séries Beta (contaminação por semiciclos de secagem e imersão parcial).

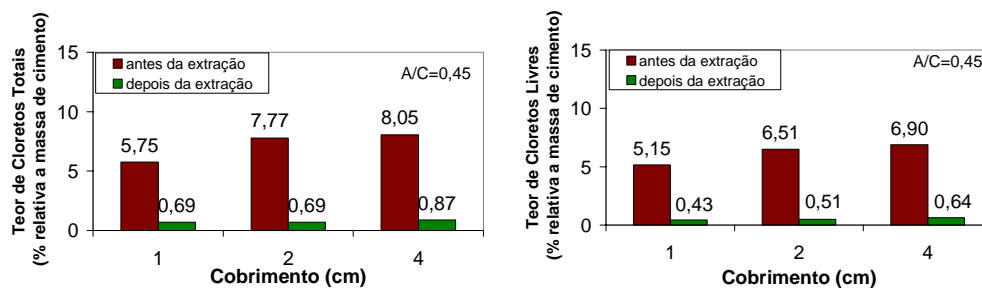


Figura 6.24- Influência do cobrimento na variação dos teores de íons cloreto totais e livres resultantes da extração das Séries Beta para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,45.

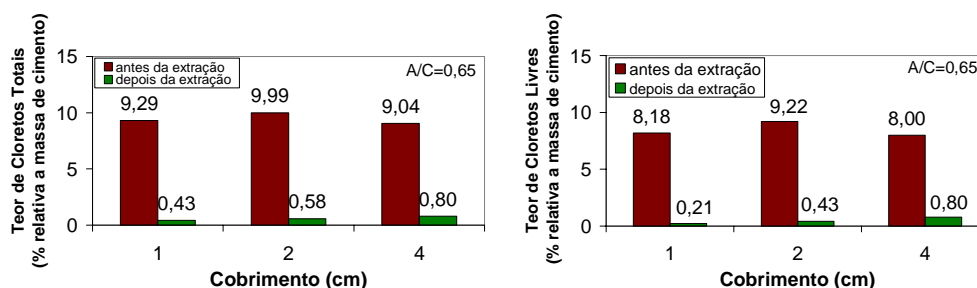
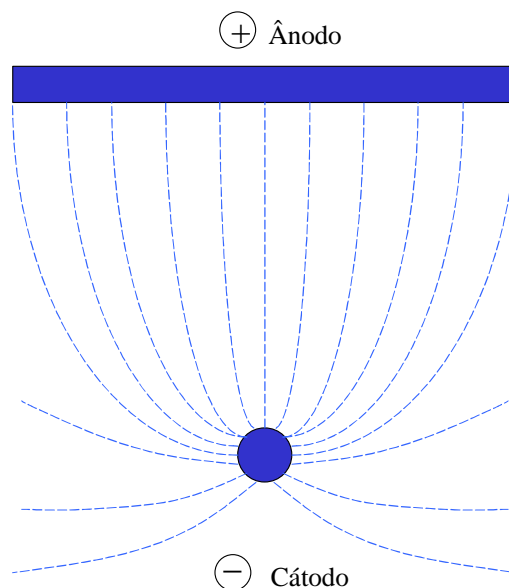


Figura 6.25- Influência do cobrimento na variação dos teores de íons cloreto totais e livres resultantes da extração das Séries Beta para corpos-de-prova com relação água/cimento 0,65.

A trajetória dos íons cloreto durante o processo de extração eletroquímica dá-se conforme a orientação das linhas de corrente estabelecidas entre a armadura e a malha externa colocada externamente à superfície do concreto. A Figura 6.26 mostra uma representação esquemática de linhas-padrão num campo não homogêneo, com resistividade igual entre a barra e a superfície, o que representa uma configuração similar à extração eletroquímica de cloretos (Elsener; Molina, 1990 *apud* Mietz, 1998).



**Figura 6.26- Linhas padrão num campo não homogêneo entre a barra e a superfície (Elsener; Molina, 1990 *apud* Mietz, 1998).**

Na Figura 6.26 observa-se que as linhas são mais curtas entre a linha vertical que conecta a barra (cátodo) e a malha metálica que se encontra na superfície do concreto (ânodo), em relação às linhas que estão por trás da barra. Quanto mais curtas as linhas, mais fortes são as forças que atuam sobre os íons. Na remoção eletroquímica de cloretos isso significa que a resistência da corrente e, portanto, a velocidade de migração dos íons é maior na zona diretamente acima da armadura que se torna menor quando a distância lateral da armadura aumenta. O que nos leva a crer que os íons cloreto são extraídos mais lentamente na área do meio entre duas barras e que poucos íons cloreto vão ser removidos por trás das armaduras. Armstrong; Grantham; McFarland (1996) observaram na prática, utilizando o método de extração eletroquímica de cloretos para recuperar um porto, que íons cloreto foram removidos apenas na parte da frente da barra e a uma certa distância da armadura.

A espessura do revestimento das armaduras influencia na extração eletroquímica de cloretos, pois, dentro da área que vai ser recuperada, a maior densidade de corrente deve ser esperada em zonas onde o revestimento é menor (onde a resistência elétrica entre a armadura e o ânodo é menor). Isso significa que a

eficiência da extração de íons cloreto em concretos com cobrimentos variáveis será relativamente menor em áreas com cobrimento maior e relativamente maior em áreas com recobrimento menor. Espessuras de cobrimento não uniformes darão lugar a um fluxo de corrente igualmente heterogêneo. É importante ressaltar que, antes de se aplicar o método de extração eletroquímica de cloretos, a estrutura deve ser recuperada. Devem ser reparadas as áreas com armadura exposta, fissuras e outros defeitos, pois é necessário tomar cuidado com as áreas de baixa resistência elétrica, onde o eletrólito externo pode entrar em contato diretamente com a superfície do aço, devido à falta de cobrimento, o que pode levar a um curto circuito e toda a corrente pode escoar.

## 6.7 Análise de variância

Para verificar a significância dos pontos experimentais, foi feita uma regressão linear seguida pela análise de variâncias – ANOVA, para testar a validade do modelo obtido pela regressão.

Tal análise foi realizada com base nos resultados de teor de íons cloreto dos corpos-de-prova em relação à massa de cimento, com o intuito de verificar qual a variável que tem maior influência sobre a percentagem de íons cloreto removidos.

Na **Tabela 5.20** referente a regressão linear das Séries Alfa, observa-se que o cobrimento do concreto e a relação água/cimento tiveram significativa influência sobre o grau de extração eletroquímica de íons cloreto, ambos dentro de um nível de significância de 96%. Os valores e sinais para o coeficiente modelo beta indicam que a influência de ambas as variáveis tem o mesmo peso na resposta do tratamento com o método de extração eletroquímica, mas em direção oposta. Isto é, a percentagem de íons cloreto removidos é menor em corpos-de-prova com cobrimentos menores e maior para corpos-de-prova com elevada relação

água/cimento. A análise de variância do modelo, mostrada na Tabela 6.3, indica que o modelo é significativo para 97% de nível de confiabilidade.

**Tabela 6.2- Regressão linear das Séries Alfa para remoção de cloretos totais.**

Resumo da regressão para variáveis dependentes: Extração						
R= 0,87474264 R <sup>2</sup> = 0,76517469 R <sup>2</sup> ajustado= 0,67124456						
F(2,5) = 8,1462 p<0,02672 Std. Erro de estimação: 2,7912						
	BETA	St. Err. de BETA	B	St. Err. de B	t(5)	p-nível
<b>Intercept</b>			77,340	0,987	78,371	0,000
<b>Relação a/c</b>	0,623	0,217	2,839	0,987	2,877	0,035
<b>Cobrimento</b>	-0,614	0,217	-2,794	0,987	-2,831	0,037

**Tabela 6.3- Análise de variância da regressão múltipla das Séries Alfa para remoção de cloretos totais.**

Análise de Variância (extração.sta)					
	SQ	GL	MQ	F <sub>calculado</sub>	p-nível
<b>Regressão</b>	126,934	2	63,467	8,146	0,027
<b>Residual</b>	38,955	5	7,791		
<b>Total</b>	165,889				

Onde: SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = Parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

A Tabela 6.4 apresenta a regressão linear das Séries Beta para remoção de cloretos totais e a Tabela 6.5 apresenta a análise de variância da regressão múltipla das Séries Beta para remoção de cloretos totais.

Analisando os dados da Tabela 6.4, referente às Séries Beta para extração de cloretos totais, e, considerando-se um nível de 0,05 de significância, para o tratamento relação a/c, com p-nível de 0,002, pode-se sugerir que há evidência suficiente para rejeitar a hipótese de que as amostras com diferentes relações a/c provenham de populações com a mesma média, isto quer dizer que, os resultados de extração de íons cloreto sofreram influência com a mudança na relação água/cimento. Ainda, com relação a variável cobrimento, com p-nível de 0,263, que

supera o nível de significância, não se pode rejeitar a hipótese de que as amostras provenham de uma população com mesma média, logo, pode-se sugerir que a alteração na espessura não influenciou significativamente os resultados de extração de cloretos totais.

**Tabela 6.4- Regressão linear das Séries Beta para remoção de cloretos totais.**

Resumo da regressão para variáveis dependentes: Remoção cloretos totais Série Beta						
R= 0,83018134 R <sup>2</sup> = 0,68920105 R <sup>2</sup> ajustado= 0,62013462						
F(2,9) = 9,9788 p<0,00520 Std. Erro de estimação: 1,8105						
	BETA	St. Err. de BETA	B	St. Err. de B	t(5)	p-nível
<b>Intercpt</b>			80,375	3,080892	26,08822	8,62E-10
<b>Relação a/c</b>	0,800022	0,185831	22,5	5,226358	4,305101	0,001976
<b>Cobrimento</b>	-0,22173	0,185831	-0,5	0,419041	-1,1932	0,263295

**Tabela 6.5- Análise de variância da regressão múltipla das Séries Beta para remoção de cloretos totais.**

Análise de Variância (extração.sta)					
	SQ	GL	MQ	Fcalculado	p-nível
<b>Regressão</b>	65,41666	2	32,70833	9,978813	0,005202
<b>Residual</b>	29,5	9	3,277778		
<b>Total</b>	94,91666				

Onde: SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = Parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

A Tabela 6.6 apresenta a regressão linear das Séries Beta para remoção de cloretos livres e a Tabela 6.7 apresenta a análise de variância da regressão múltipla das Séries Beta para remoção de cloretos livres.

Na Tabela 6.6, referente às Séries Beta para extração de cloretos livres, pode-se analisar a influência do cobrimento e da relação a/c nos resultados de extração eletroquímica de íons cloreto. Considerando p-nível de 0,099, para a relação a/c e um nível de significância de 0,10, pode-se rejeitar a hipótese de que as amostras com diferentes relações a/c provenham de populações com a mesma média, ou seja, a



variação nas relações a/c influenciaram os resultados da extração eletroquímica de cloretos. Com relação ao cobrimento, para cloretos livres, com p-nível de 0,017, considerando-se ainda, um nível de significância de 0,05, pode-se rejeitar a hipótese de que as amostras com diferentes cobrimentos provenham de população com mesma média, isto é, pode-se sugerir que os diferentes cobrimentos influenciaram os resultados de extração eletroquímica de cloretos.

**Tabela 6.6- Regressão linear das Séries Beta para remoção de cloretos livres.**

Resumo da regressão para variáveis dependentes: Remoção cloretos livres Série Beta						
R= 0,75370609 R <sup>2</sup> = 0,56807287 R <sup>2</sup> ajustado= 0,47208906						
F(2,5) = 5,9184 p<0,02287 Std. Erro de estimação: 2,0424						
	BETA	St. Err. de BETA	B	St. Err. de B	t(5)	p-nível
<b>Intercept</b>			90,16667	3,47554	25,94321	9,06E-10
<b>Relação a/c</b>	0,402533	0,219071	10,83333	5,895829	1,837457	0,099312
<b>Cobrimento</b>	-0,63721	0,219071	-1,375	0,472718	-2,90871	0,017348

**Tabela 6.7- Análise de variância da regressão múltipla das Séries Beta para remoção de cloretos livres.**

Análise de Variância (extração.sta)					
	SQ	GL	MQ	Fcalculado	p-nível
<b>Regressão</b>	49,375	2	24,6875	5,918424	0,022874
<b>Residual</b>	37,54167	9	4,171297		
<b>Total</b>	86,91666				

Onde: SQ = Soma dos quadrados; GL = Graus de liberdade; MQ = Média dos quadrados; F = Parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 7.1 Conclusões

Através do estudo com o método eletroquímico de extração de íons cloreto pode-se concluir que:

- A técnica de impedância eletroquímica teve uma boa eficiência na avaliação do método de extração de cloretos, porém apenas quando as leituras foram executadas após algum tempo depois da extração.
- O método de extração eletroquímica de cloretos mostrou elevada eficiência. Em média foram removidos 78% dos íons cloreto inicialmente presentes no concreto, nas séries cuja penetração de cloretos se deu através da câmara de névoa salina e obteve 91% de eficiência de remoção nas séries onde a penetração de cloretos foi por semiciclos de secagem e imersão parcial. Estes resultados superam os resultados encontrados na literatura que também utilizaram a densidade de corrente de  $1 \text{ A/m}^2$  de concreto, salientando que o método pode ser mais eficiente do que o esperado.
- A influência das variáveis, cobrimento do concreto e relação água/cimento, tem o mesmo peso na eficiência de íons cloreto removidos nas Séries Alfa. Já nas Séries Beta observou-se que, quando se tratou de extração de cloretos totais, a relação a/c teve uma maior influência nos resultados que a variação na espessura dos cobrimentos. No entanto, para séries Beta na extração de cloretos livres, o que se observou é que tanto a relação a/c como a variação na espessura dos cobrimentos tiveram influência significativa nos resultados. Cabe ainda ressaltar que, tanto nas séries Alfa como nas séries Beta, a influência tanto do cobrimento como da relação a/c se deram de forma inversa, isto é, para concretos com menor cobrimento e/ou maiores relações a/c obteve-se maiores valores de extração de íons cloreto.

- Não foi observada influência da aplicação do método de extração eletroquímica de cloretos na porosidade do concreto através do ensaio de absorção capilar entre os corpos-de-prova que foram submetidos ao método com outros corpos-de-prova que não sofreram o tratamento, porém a literatura comprova um aumento de porosidade, principalmente devido ao aumento de poros pequenos, que não foi percebida através do ensaio de absorção sob fervura. Entretanto, através do ensaio de porosimetria de mercúrio observou-se alteração na distribuição do tamanho de poros entre 0,01 e 1 $\mu$ m.
- A diminuição da resistência ôhmica encontrada é fruto do aumento da mobilidade dos íons depois da aplicação do campo elétrico, provavelmente devido à saída dos íons cloreto e ingresso de cátions de maior mobilidade como íons hidrogênio (H<sup>+</sup>), aumentando a condutividade do concreto.
- A elevada inércia das armaduras para retornar ao potencial de circuito aberto após o tratamento, em função da polarização catódica aplicada, principalmente quando o concreto se encontra em condições próximas à saturação, pode inviabilizar o tratamento de estruturas em locais de umidade elevada por deixar a armadura durante muito tempo fora do estado de passivação.

## **7.2 Transferência dos resultados ao meio técnico**

Ao longo do desenvolvimento da tese, foram elaboradas publicações para transferir ao meio técnico o conhecimento adquirido e sintetizado por este trabalho.

Os resultados parciais obtidos com esta pesquisa vêm sendo transferidos ao meio técnico. Esta pesquisadora teve a gratificante tarefa de co-orientar um trabalho acadêmico de iniciação científica na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo que foi publicado em congresso nacional do IBRACON, onde foi focalizada a eficiência do método de extração de íons cloreto.

Ainda fruto deste trabalho está em fase de publicação no ACI Materials Journal um artigo que abordou o monitoramento eletroquímico do método de extração eletroquímica de cloretos. Outro trabalho foi publicado com enfoque estatístico sobre influência do revestimento e da relação água/cimento no método da extração eletroquímica de cloretos em congresso internacional no COLLOQUIA 2002.

Com os resultados finais obtidos com a tese um artigo foi publicado no 4<sup>th</sup> International Ph.D. Symposium in Civil Engineering. Esse evento, que reuniu pesquisadores do mundo todo, foi uma boa oportunidade para intercâmbio e transferência de conhecimento ao meio técnico. Além desse artigo, uma publicação no ACI Materials Journal está em fase de elaboração em conjunto com o Professor Dr. Paulo Monteiro e a Professora Isolda Costa, professora do Instituto de Pesquisa Energética e Nuclear (IPEN) que está focalizando ensaios de caracterização microestrutural.

Outras formas de transferência foram conduzidas através de aulas e palestras ministradas sobre o assunto na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – São Paulo, no Instituto Tecnológico da Aeronáutica – São José dos Campos e na Universidade de Santa Cecília - Santos.

A pesquisadora é membro da Red Rehabilitar (Red de Rehabilitación de Estructuras de Hormigón) que reúne especialistas ibero americanos de mais alto nível, promovida pelo Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnologia para el Desarrollo (CYTED) e está dentro do Subprograma XV – Corrosión/Impacto Ambiental Sobre Materiales. Entre outras atividades a Red Rehabilitar promove cursos de formação onde a pesquisadora participou divulgando sua tese. Alguns desses cursos foram realizados na Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco – Recife, na Universidad de Ciego de Ávila – Cuba e recentemente na Universidade Federal de Natal.

### 7.3 Sugestões para trabalhos futuros

- Fazer um estudo da durabilidade do método de extração eletroquímica de cloretos por um período maior de tempo após o tratamento através de medidas eletroquímicas e teores de íons cloreto.
- Estudar outros efeitos colaterais que podem atingir o concreto após utilização do método de extração eletroquímica de cloretos como: a redução da resistência de aderência entre o aço e o concreto, e a evolução do gás hidrogênio e risco de fragilização do aço.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-AMOUDI, O.S. et al. Effect of chloride-sulfate ions on reinforcement corrosion and sulfate deterioration in blended cements. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 4., Stambul, 1992. **Proceedings**. Detroit: CANMET/ACI, 1992. p.1105-1123.

AL-AMOUDI, O.S. et al. Prediction of long-term corrosion resistance of plain and blended cement concretes. **ACI Materials Journal**, v.90, n.6, p.564-570, Nov./Dec. 1993.

AL-GAHTANI, A.S.; RASHEEDUZZAFAR; HUSSAN, S.E. Effect of alkali content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcement steel. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.472-481.

AL-GAHTANI, A.S.; RASHEEDUZZAFAR; HUSSAN, S.E. Effect of alkali content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcement steel. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.472-481.

ALONSO, C; ANDRADE, C. Corrosion of Steel reinforcement in carbonated mortar containing Chlorides. **Advances in Cement Research**, v.1, n.3, p.155-163, July. 1988.

ALONSO, C; et al. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.7, p.1047-1055, July. 2000.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Corrosion of metals in concrete**: reported by ACI Committee 222, 1991. Detroit: ACI Manual of Concrete Practice, 1991. v.1.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **Standard method for field measurement of soil resistivity using the Wenner Four-Electrode Method**. **ASTM G 57**: 1992. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard method of salt spray (fog) testing**. **ASTM B 117**: 1995. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens**. **ASTM G1 88**: 1990. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete**. **ASTM C 1152**: 1992. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard test method for half cell potential of uncoated reinforcing steel in concrete. ASTM C 876:** 1991. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method) C 1260.** 1994. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

\_\_\_\_\_. **Standard test method for water-soluble chlorides presents admixes in graded aggregate road mixes. ASTM 1411:** 1992. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras.** São Paulo: PINI. 1992. 104p.

ANDRADE, C. Monitoring techniques. In: SCHIESSL, P. ed. **Corrosion of steel in concrete.** London: RILEM Technical Committee 60-CSC - Chapman e Hall, 1988. p. 79-94.

ANDRADE, C. **Nueva técnica eletroquímica de medida de la corrosión de armaduras en hormigones armados y pretensados. empleo de aditivos inhibidores como método de protección.** 1973. 129p. Tese (Dotorado) - Facultad Ciencias. Químicas, Universidad. Complutense de Madrid. Madrid.

ANDRADE, C. et al. Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady-state conditions. **Cement and Concrete Research**, v.24, n.7, p.1214-1228, July. 1994.

ANDRADE, C. et al. Determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and A.C. impedance methods. 1986. **Special technical publication 906, ASTM.**

ANDRADE, C. et al. Tecnicas de reparacion de estructuras dañadas por corrosion de armaduras. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 4., Porto Alegre, 1997. **Anais.** Porto Alegre: UFRGS/CPGEC, 1997. v.1, p.47-54.

ANDRADE, C.; ALONSO C. On-site monitoring of concrete repairs by polarisation resistance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REHABILITATION OF CONCRETE STRUCTURES, Melbourne, 1992. **Proceedings.** Melbourne: RILEM, 1992. p. 51-60.

ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C. Latest finding in the field of electrochemical techniques applied to concrete: realkalisation and chloride extraction. In: LATINCORR – NACE – REHABILITATION OF CORROSION DAMAGE INFRASTRUCTURE, 3., Cancun, 1998. **Proceedings.** Cancun: NACE, 1998, p.177-189.

ANDRADE, C.;GONZÁLES, J. A. Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras. **Informes de la Construcción**, v. 40, n. 398, p. 7-14, nov./dic. 1988.

ANDRADE, C; FELIU, S. **Corrosión y proteccion metalicas**. Madrid: CSIC, 1991.

ANDRADE, C; GONZÁLEZ, J.A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. **Werkstoffe und korrosion**, n. 29, p. 515-519. 1978.

ANDRADE, J.J.O. **Durabilidade das estruturas de concreto armado: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco**. 1997. 148p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

ANDRADE; C. ALONSO, C.; GARCIA, A.M. Oxygen availability in the corrosion of reinforcements. **Advances in Cement Research**, v.3, n.11, p.127-132, July. 1990.

ANTUNES, R.A. **Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-prova de aço carbono e aço patinável, sem e com revestimento**. 2002. 228p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN. São Paulo.

ARANHA, P.M.S. **Contribuição ao estudo das manifestações patológicas nas estruturas de concreto armado na Região Amazônica**. 1994. 140p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

ARMSTRONG, K.; GRANTHAM, M.G.; McFARLAND, B. The trial repair of Victoria Pier, St.. Helier, Jersey using electrochemical desalination. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.466-477.

ARYA,C.; SA`ID-SHAWQI, Q.; VASSIE, P.R.W. Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.6, p.851-860, June. 1996.

ASARA, M.F.; GAYNOR, A.T.; HETTIARACHCHI, S. **Electrochemical chloride removal and protection of concrete bridge components: Injection of Synergistic Corrosion Inhibitors**. Washington, D.C.: Strategic Highway Reserch Program, 1990. (Report SHRP-S-657, 1990). 155p.

ASHIDA, M. et al. Influence of intermittent desalination on hydrogen embrittlement of prestressing steel bars. In: INTERNATION CONFERENCE ON CONCRETE UNDER SEVERE CONDITIONS, 3., Canada, 2001. **Proceedings**. Canada: University of British Columbia, 2001. p.104-111.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos pelo frasco de Chapman - NBR 9776:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Agregado - determinação de impurezas orgânicas úmicas em agregado miúdo - NBR 7220:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Agregado - determinação do inchamento do agregado miúdo - NBR 6467:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Agregado – determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis - NBR 7218:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Agregado – determinação do teor de materiais pulverulentos - NBR 7219:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Agregado em estado compactado e seco – determinação da massa unitária - NBR 7810:** Rio de Janeiro. 1983.

\_\_\_\_. **Agregado em estado solto – determinação da massa unitária - NBR 7251:** Rio de Janeiro. 1982.

\_\_\_\_. **Agregado graúdo – determinação da absorção de água - NBR NM64:** Rio de Janeiro. 1996.

\_\_\_\_. **Agregado para concreto - NBR 7211:** Rio de Janeiro. 1983.

\_\_\_\_. **Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por capilaridade - NBR 9779:** Rio de Janeiro. 1995.

\_\_\_\_. **Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica - NBR 9778:** Rio de Janeiro. 1987.

\_\_\_\_. **Barras e fios de aço destinados a armadura para concreto armado - NBR 7480:** Rio de Janeiro. 1985.

\_\_\_\_. **Cimento Portland – determinação da resistência à compressão - NBR 7215:** Rio de Janeiro. 1996.

\_\_\_\_. **Cimento Portland – determinação dos tempos de pega - NBR 11581:** Rio de Janeiro. 1991.

\_\_\_\_. **Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine) - NBR NM76:** Rio de Janeiro. 1998.

- \_\_\_\_\_. **Cimento Portland composto - NBR 11578**: Rio de Janeiro. 1991.
- \_\_\_\_\_. **Concreto - determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone - NBR NM67**: Rio de Janeiro. 1998.
- \_\_\_\_\_. **Concreto – ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos - NBR 5739**: Rio de Janeiro. 1994.
- \_\_\_\_\_. **Determinação da absorção de água em agregados miúdos - NBR 9777**: Rio de Janeiro. 1987.
- \_\_\_\_\_. **Determinação da composição granulométrica - NBR 7217**: Rio de Janeiro. 1987.
- \_\_\_\_\_. **Projeto e execução de obras de concreto armado - NBR 6118**: Rio de Janeiro. 1978.
- BABOIAN, R. Corrosion – a problem of international importance. In: ASTM STP 1000. **Corrosion testing and evaluation**: Silver anniversary volume. Philadelphia. 1990. p. 7-13.
- BANFILL, P.F.G. Features of the Mechanism of Re-alkalisation and Desalination Treatments for Reinforced Concrete. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p. 1489-1499.
- BARBOSA, P.E. **A técnica eletroquímica de extração de cloretos**. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2001. 88p. (Relatório de iniciação científica apresentado a FAPESP, 2001).
- BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas**. 1995. 236p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- BAUER, E.; CASTRO, E.K. **Estudo da movimentação dos íons cloreto no concreto – influencia na corrosão da armaduras**. Brasília: Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Civil, 1996. 44p. (Auxílio Integrado 520471).
- BAUER, E.; SOUZA, K.R. Monitoramento do estado de corrosão das armaduras de concreto armado através da avaliação de potencial de eletrodo. In: SIMPÓSIO SOBRE PATOLOGIA DAS EDIFICAÇÕES: PREVENÇÃO E RECUPERAÇÃO, Porto Alegre, 1989. **Anais**. Porto Alegre: UFRGS/CPGEC, 1989. p.341-364.

BENNETT, J. et al. **Electrochemical chloride removal and protection of concrete bridge components: Field Trials**. Washington, D.C.: Strategic Highway Research Program, 1993. (Report SHRP-S-657, 1993). 201p.

BENNETT, J.; SCHUE, T.J. **Electrochemical chloride removal from concrete**. Washington, D.C.: Strategic Highway Research Program, 1990. (Contract Status Report. Corrosion 90, Las Vegas, Nevada, Paper n. 316, April).

BIJEN, J.M. ed. **Maintenance and repair of concrete structures**. Delf: Heron, v.34, n.2, 1989. 88p.

BISHARA, S.W. Rapid, accurate method for determining water-soluble chloride in concrete, cement, mortar, and aggregate: application to quantitative study of chloride ion distribution in aged concrete. **ACI Materials Journal**, v.88, n.3, p.265-270, May/June. 1993.

BONNET D.; RUBAUD M. Contribution à l'étude du comportement des métaux dans les bétons carbonatés. 1. Influence des variations du pH du milieu. **Cahiers du Centre Scientifique et Technologique du Bâtiment**, n.168, p.1-9, 1976.

BROOMFIELD, J. D. Electrochemical Chloride Extraction for Reinforced Concrete Structures. **Materials Performance**, v.41, n.1, p.52-54, January. 2002.

BUENFELD, N.R.; BROOMFIELD, J.P. Effect of chloride removal on rebar bond strength & concrete properties. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.1438-1450.

CABRERA, J.G. **Corrosion measurements on reinforcement in silica fume concrete**. Trabalho apresentado a I Jornadas iberoamericanas de durabilidad de la armadura, Cartagena de Indias, 2000. Não publicado.

CALLEJA, J. Future trends in the research of the structure, properties and behaviour of blended cements. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1986, v.1. p.233-248.

CARMONA, A.; HELENE, P.R.L. Fissuração das Peças de Concreto Armado e Corrosão das Armaduras. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 2., Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. Rio de Janeiro: ABRACO, 1986. p.172-195.

CARMONA, A.; MAREGA, A. Retrospectiva da patologia no Brasil, estudo estatístico. In: COLLOQUIA 1988, JORNADA EN ESPAÑOL Y PORTUGUES SOBRE ESTRUCTURAS Y MATERIALES, Madrid, 1988. **Anais**. Madrid: COLLOQUIA, 1988, v.6. p.101-123.

CASAGRANDE, F. O Colapso: uma fenda de 15 centímetros numa ponte sem manutenção faz a cidade parar. **Veja São Paulo**, v. 30, n. 23, p.12-18. Junho. 1997.

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

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto**. São Paulo: PINI. 1997. 237p.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Changes in concrete pore size distribution due to electrochemical chloride migration trials. **ACI Materials Journal**, v.96, n.3, p.314-319, Nov./Dec. 1999a.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Electrochemical chloride extraction: influence of testing conditions and mathematical modelling. **Advances in Cement Research**, v.11, n.2, p.63-80, Apr. 1999b.

CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. Electrochemical removal of chlorides. Modelling of the extraction, resulting profiles and determination of the efficient time of the treatment. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.4, p.615-621, April. 2000.

CASTRO, P. The atmospheric corrosion performance of reinforced concrete in the peninsula of Yucatan, México. A review. **Corrosion Reviews**, v.17, n. 5-6, p.333-382. 1999.

CASTRO, P.; DE RINCON, O.T.; PAZINI, E.J. Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments. **Cement and Concrete Research**, v.31, n.4, p.529-537, April. 2001.

COCHET, G.; JESUS, B. Diffusion of chloride ions in Portland cement-filler mortars. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLENDED CEMENTS IN CONSTRUCTION, Sheffield, 1991. **Proceedings**. Sheffield: Elsevier, 1991, p.365-376.

COLLEPARDI, M.; MARCIALIS, A; TURRIZIANI, R. Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concretes. **Journal of the American Ceramic Society**, v.55, n.10, p.533-535. 1972.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BETON **CEB Durable concrete structures: design guide**. 1992. Lausanne: 1992. (Bulletin d'Information, n. 152).

COOTE, A.T.; McKENZIE, S.G.; TREADAWAY, K.W.J. Repairs to reinforced concrete in marine structures: Assessment of a method for studying and evaluating repair systems. In: MARINE CONCRETE'96 – INTERNATIONAL

CONFERENCE ON CONCRETE IN THE MARINE ENVIRONMENT, Londres, 1986. **Proceedings**. Londres: The Concrete Society, 1996. p.333-348.

COST 509 **Corrosion and protection of metals in contact with concrete**. Brussels: COST Secretariat, 1996. (Final Report, 1996).

COST 521 **Corrosion of steel in reinforced concrete structures**. R. Polder. Ed. By Romain Wyder. p.123-164. (Final Report on electrochemical maintenance methods, 2002).

CHATTERJI, S. Simultaneous chloride removal and realkalisation of old concrete structures. **Cement and Concrete Research**, v.24, n.6, p.1051-1054, June. 1994.

DAL MOLIN, D.C.C. **Fissuras em estruturas de concreto armado: análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no estado do Rio Grande do Sul**. 1988. 220p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

EGGERS M.; OLIVEIRA, P.S.F. Novas técnicas eletroquímicas de recuperação de estruturas de concreto: realcalinização e dessalinização (extração de cloretos). In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 4., Porto Alegre, 1997. **Anais**. Porto Alegre: UFRGS/CPGEC, 1997, v.2. p.215-222.

ELSENER, B. et al. Repair of reinforced concrete structures by electrochemical techniques: field experience. In: MEITZ, J.; ELSENER, B.; POLDER, R. eds. **Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction – Monitoring, Prevention and Rehabilitation**. London: The Institute of Materials, 1998. p.125-140. (European Federation of Corrosion Publication, n.25)

ELSENER, B.; BÖHNI, H.; Electrochemical chloride removal – field test. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.1451-1462.

ELSENER, B.; MOLINA, M. E; BÖHNI, H.; Electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete structures. **Corrosion Science**, v.35, n.5-8, p.1563-1570. 1993.

ELSENER, B.; MOLINA, M.E; BÖHNI, H. Electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete structures. **Materials Science and Restoration**, v.420, n.1, p.792-804, January. 1992.

ENEVOLDSEN, J. N.; HANSSON, C. M; HOPE, B. B. Binding of Chloride in mortar containing admixed or penetrated chlorides. **Cement and Concrete Research**, v.24, n.8, p.1525-1533, August. 1994.

EUROPEAN PATENT APPLICATION. n.S6302888 2. 1986.

FARIAS, R.F.S.; TEZUKA, Y. **Corrosão das armaduras do concreto: mecanismos e controle**. São Paulo: EPUSP, 1992. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/69)

FELIÚ, S. et al. Mechanics of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier Stage. **Journal of Coatings Technology**, v.61, n.775, p. 71-76. Ago. 1989.

FIGUEIREDO, E.J.P. As técnicas eletroquímicas e o estudo da durabilidade do concreto armado. In: WORKSHOP - DURABILIDADE DAS CONSTRUÇÕES. São Leopoldo, 1997. **Anais**. São Leopoldo: 1997. p.93-106.

FIGUEIREDO, E.J.P. **Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas- contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado**. 1994. 423p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GENTIL, V. **Corrosão**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara. 1987. 454p.

GLASS, G.K.; BUENFELD, N.R. The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete. **Corrosion Science**, v.42, n.2, p.329-344, February. 2000.

GLASS, G.K.; BUENFELD, N.R. The inhibitive effects of electrochemical treatment applied to steel in concrete. **Corrosion Science**, v.42, n.6, p.923-927, June. 2000.

GÕNI, S.; ANDRADE, C.; Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in presence of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v.20, n.4, p.525-539, July. 1990.

GONZALEZ, J.A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M.L.; ANDRADE, C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. Polarization Resistance method applied to corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v.25, n.10, p.917-930. 1985.

GOWERS, K.R.; MILLARD, S.G. Measurement of concrete resistivity for assessment of corrosion severity of steel using Wenner technique. **ACI Materials Journal**, v.96, n.5, p.536-541, Sept./Oct. 1999.

GREEN, W.K.; LYON, S.B.; SCANTLEBURY, J.D. Electrochemical changes in chloride-contaminated reinforced concrete following cathodic polarisation. **Corrosion Science**, v.35, n.10, p.1627-1631. 1993.

GUIMARÃES, A.T.C. **Vida útil de estruturas de concreto armado em ambientes marítimos**. 2000. 241p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

HALAMICKOVA, P. et al. Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. **Cement and Concrete Research**, v.25, n.4, p.790-802, April. 1995.

HASSANEIN, A.M.; GLASS, N.R.; BUENFELD, N.R. A mathematical model for electrochemical removal of chloride from concrete structures. **Corrosion Engineer Section**, v.54, n.4, p.323-332. 1998.

HAUSMAN, D.A. Steel Corrosion in Concrete; How does it occur?. **Materials Protection**, v.6, n.19, p.19-23. Nov. 1967.

HELENE, P.R.L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231p. Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: PINI. 1986. 46p.

HELENE, P.R.L. **Manual para reparación, refuerzo y protección de las estructuras de concreto**. 1. ed. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C: IMCYC. 1997. 148p.

HELENE, P.R.L. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. 2.ed. São Paulo: PINI. 1992. 213p.

HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle de concreto**. 1. ed. São Paulo: PINI. 1992. 349p.

HLADKY, K; CALLOW, L.M.; DAWSON, J.L. Corrosion rates impedance measurements: an introduction. **British Corrosion Journal**, v.15, n.1, p.20-25. 1980.

IHEKWABA, N.M.; HOPE, B.B. Mechanical properties of anodic and cathodic regions of ECE treated concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.5, 771-780, May. 1996.

IHEKWABA, N.M.; HOPE, B.B.; HANSSON, C.M. Carbonation and Electrochemical Chloride Extraction from Concrete. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.7, p.1095-1107, July. 1996a.

IHEKWABA, N.M.; HOPE, B.B.; HANSSON, C.M. Structural shape effect on rehabilitation of vertical concrete structures by ECE technique. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.1, p.165-175, January. 1996b.

JAEGERMANN, C. Effect of water-cement ratio and curing on chloride penetration into concrete exposed to mediterranean sea climate. **ACI Materials Journal**, v.87, n.4, p.333-339, July./Aug. 1990.

JOHN, D.G.; SEARSON, P.C.; DAWSON, J.L. Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions. **British Corrosion Journal**, v.16, n.2, p.102-106. 1981.

JONES, M.R.; McCARTHY, M.J.; DHIR, R.K. Chloride ingress and reinforcement corrosion in carbonated and sulphated concrete. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.365-376.

KAHN, H. **Técnicas de Caracterização Microestrutural**. São Paulo: EPUSP, 2000. (Apostila - Departamento de Engenharia de Minas).

LEVY, S.M. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos produzidos com resíduos de concreto e de Alvenaria**. 2001. 194p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

LI, Z.; PENG J.; MA B. Investigation of chloride diffusion for high-performance concrete containing fly ash, microsilica and chemical admixtures. **ACI Materials Journal**, v.96, n.3, p.391-396, May/June. 1999.

LIMA, L.S.L.T. et al. Estudo do Nitrito de Sódio Utilizado como Inibidor de Corrosão da Armadura do Concreto Contaminada por Cloretos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 42., Fortaleza, 2000. **Anais**. Fortaleza: IBRACON, 2000. 1 CD-ROM.

LORENZ, W.J.; MANSFELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. **Corrosion Science**, v.21, n.9, p.647-672. 1981.

MAILVAGANAM, N.P. ed. **Repair and protection of concrete structures**. Boca Raton: CRC Press. 1991. 473p.

MANNING, D. G. Electrochemical removal of chloride ions from concrete. In: SYMPOSIUM OF ELECTROCHEMICAL PROTECTION MEASURES FOR REINFORCED CONCRETE STRUCTURES, Zurich, 1990. **Proceedings**. Zurich: SIA Documentation, 1990. p.61-68. (D 065)

MARCOTTE, T.D.; HANSSON, C.M.; HOPE, B.B. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part I- Electrochemical measurements. **Cement and Concrete Research**, v.29, n.10, p.1555-1560, October. 1999a.

MARCOTTE, T.D.; HANSSON, C.M.; HOPE, B.B. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part II- Microstructural characterization. **Cement and Concrete Research**, v.29, n.10, p.1561-1068, October. 1999b.



MEDEIROS, M.H.F et al. Estudo da Eficiência de Revestimentos Protetores para Armaduras Utilizadas no Concreto Armado. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 6., Santo Domingo, 2001. **Anais**. Santo Domingo: ASICONPAT, 2001. 1 CD ROM.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto, estrutura, propriedades e materiais**. Trad. de Paulo Helene (Coord.). São Paulo: PINI. 1994. 574p.

MIETZ J. **Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures: a state of the art report**. London: The Institute of Materials. 1998, 57p. (European Federation of Corrosion Publication, n.24).

MOLINA M. Experiences with the electrochemical chloride removal at a reinforced concrete structure: working principle and assessment. In: SYMPOSIUM OF ELECTROCHEMICAL PROTECTION MEASURES FOR REINFORCED CONCRETE STRUCTURES, Zurich, 1990. **Proceedings**. Zurich: SIA Documentation, 1990. p.77-82. (D 065)

MONTEIRO, E.C.B. **Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras, sob a ação conjunta de CO<sub>2</sub> e íons cloretos**. 1996. 138p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília. Brasília.

MONTEIRO, E.C.B.; NEPOMUCENO, A.A. Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras, sob a ação conjunta de CO<sub>2</sub> e Íons Cloretos: Influência da Relação água/cimento. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis, 1996. **Anais**. Florianópolis: Rocha, 1996. p.379-389.

MONTEIRO, P. J. M.; MORRISON, F.; WILLIAM F. Nondestructive measurement of corrosion state of reinforcing steel in concrete. **ACI Materials Journal**, v.90, n.6, p.704-709, Nov./Dec. 1998.

MORALES, A.L. An x-ray diffraction study of corrosion products from low carbon steel. In: LATINCORR – NACE – AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS, 4., Cartagena de Indias, 2000. **Proceedings**. Cartagena de Indias: NACE, 2000. 1 CD ROM

MOREIRA, A.R.; PANOSSIAN, Z. Ensaios acelerados cíclicos de corrosão: revisão bibliográfica. Trabalho apresentado a NACE-BRAZIL CORROSION'99, São Paulo, 1999. Não publicado.

NCT: NORCURE CONCRETE TECHNOLOGY. **Non-destructive electrochemical treatment to halt ongoing and prevent future reinforcement corrosion in chloride contaminated concrete: Norcure desalination**. NCT a.s. 3. 1996.

NEPOMUCENO, A.A. **Comportamiento de morteros de reparacion frente a la carbonatación y la penetración de cloruros en estructuras de hormigon armado dañadas por corrosión de armaduras. Estudio mediante la resistencia de polarización.** 1992. 371p. Tese (Doutorado) - Universidad Politecnica de Madrid, Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”- CSIC. Madrid.

NINCE, A.A. **Levantamento de dados sobre a deterioração de estruturas na região Centro-Oeste.** 1996. 160p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília. Brasília.

ODDEN, L. The repassivating effect of electro-chemical realkalisation and chloride extraction. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete.** Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.1473-1488.

PADILHA, A.F.I., AMBRÓSIO, F. **Técnicas de Caracterização Microestrutural.** São Paulo: Helmus Editora Limitada. 1985. 190p.

PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; EL TARRAS A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.11, n.3, p.395-401, May. 1981.

PAGE, C.L.; SHORT, N.R.; HOLDEN, W.R. The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel. **Cement and Concrete Research**, v.16, n.5, p.79-86, September. 1986.

PARROTT L.J. Water absorption, chloride ingress and reinforcement corrosion in cover concrete: some effects of cement and curing. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction.** Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.146-155.

PETTERSON, K. Chloride threshold value and the corrosion rate in reinforced concrete. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete.** Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.461-474.

POLDER, R. B.; VAN DEN HONDEL, H. Electrochemical realkalisation and chloride removal of concrete – State of the art, laboratory and field experiments. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON REHABILITATION OF CONCRETE STRUCTURES, Melbourne, 1992. **Proceedings.** Melbourne: RILEM. p. 135-147.

POLDER, R. B.; WALKER R. **Chloride removal from a reinforced concrete quay wall laboratory test.** Delft: 1993. (TNO Report 93 BT-R1114, 1993) 21p.

POLDER, R.B. **Chloride removal of a reinforced concrete prisms after 16 years sea water exposure.** Delft: 1993. (TNO Report 94 BT-RO462, 1993) 22p.

POLDER, R.B. Electrochemical chloride removal from reinforced concrete prisms containing chloride penetrated from sea water. **Construction Building Materials**, v.10, n.1, p.83-88, 1996.

POLDER, R.B. Electrochemical chloride removal of reinforced concrete prisms containing chloride from sea water exposure. In: UK CORROSION & EUROCORR '94, Bournemouth, 1994. **Proceedings**. London: The Institute of Materials, 1994. p.239-248.

POLDER, R.B.; KETEKAAARS, M.B.G. Electrical resistance of blast furnace slag cement and ordinary Portland cement concretes. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLENDED CEMENTS IN CONSTRUCTION, Sheffield, 1991. **Proceedings**. Sheffield: Elsevier, 1991, p.401-415.

POURBAIX, M. **Curso sobre corrosão eletroquímica**. Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Industrial. 1961. 90p.

PROVERBIO E.; CIGNA R. The influence of pitting corrosion on the evaluation of polarization resistance of bars in concrete structures. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.243-248.

RAHARINAIVO, A.; GENIN, J.M. **Sur la corrosion des armatures du béton en présence de chlorures**. Bulletin de Liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, v.144, p.59-64, juil./out. 1986.

RAMAN, A. et al. Characteristics of the rust from weathering steels in Louisiana Bridge spans. **Corrosion**, v. 42, n.8, p.447-455. 1986.

RAMAN, A. et al. Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in sheltered locations, under the bridges. **Practice Metallography**. v. 24, p. 535-548, 1987.

RAMAN, A.; NASRAZADANI, S.; SHARMA, L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. **Metallography**, v. 22, p. 79-96, 1989.

RASHEEDUZZAFAR et al. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v.20, n.5, p.723-738, September. 1990.

RAZVAN, A.; RAMAN, A. Morphology of rust phases formed on naturally weathered weathering steels in bridge spans. **Practice Metallography**. v. 23, p. 223-236, 1986.

RILEM DRAFT RECOMMENDATION. **Draft recommendation for repair strategies for concrete structures damaged by reinforcement corrosion**. Local: 1994. n.27. p. 415-436.

RINCÓN, O. et al. (Org.) **Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado**. 2.ed. Madrid: Red

Iberoamericana XV.B. DURAR – Durabilidad de la Armadura, del Subprograma XV – Corrosion: Impacto Ambiental sobre Materiales – CYTED, 1998. 208p.

ROY, D. M. Hydration, microstructure and chloride diffusion of slag-cement pastes and mortar. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 3., Trondheim, 1989. **Proceedings**. Detroit: CANMET/ACI, 1989, v.2. p.1236-1281. (SP-114).

SANJUÁN, M.A. Electrochemical method to assess the absorption of NaCl solutions in OPC and SRPC mortars. **Building and Environment**, v.35, n.7, p.595-601, 2000.

SITTER, W. Interdependence between technical service life prediction. In: INT. WORKSHOP - PREDICTION OF SERVICE LIFE OF CONCRETE STRUCTURES, 2, 1986. **Proceedings**. Bolonia: CEB-RILEM, 1986.

STERN, M.; GEARY, A.L. Electrochemical polarization. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, v.104, n.1, p.56-63. 1957.

STOOP, B.T.J.; POLDER, R.B. Redistribution of chloride after electrochemical chloride removal from reinforced concrete prisms. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.456-465.

STRATTFUL, R.F. **Highway research record 433**. 1973. 12p.

SUDA, K.; MISRA, S; MOTOHASHI, K. Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete. **Corrosion Science**, v.35, n.5-8, p.1543-1549. 1993.

SURYAVANSHI, A.K.; SCANTLEBURY, J.D.; LYON, S.B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.5, p.717-727, May. 1996.

SURYAVANSHI, A.K.; SCANTLEBURY, J.D.; NEDWELL, P.J. Pore solution analysis of normal Portland cement and sulphate resistant Portland cement mortars and their influence on corrosion behaviour of embedded steel. In: SWAMY, R.N. ed. **Corrosion and corrosion protection of steel in concrete**. Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. p.482-490.

SURYAVANSHI, A.K.; SWAMY, R.N. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements. **Cement and Concrete Research**, v.26, n.5, p.729-741, May. 1996.

TANG L.; NILSON L. Chloride binding capacity, penetration and pore structures of blended cement pastes with slag and flyash. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BLENDED CEMENTS IN CONSTRUCTION, Sheffield, 1991. **Proceedings**. Sheffield: Elsevier, 1991, p.377-388.

TRITTHARD, J. Chloride binding in cement: I. Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement. **Cement and Concrete Research**, v.19, n.4, p.586-594, July. 1989a.

TRITTHARD, J. Chloride binding in cement: I. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of in hardened cement paste on chloride binding. **Cement and Concrete Research**, v.19, n.5, p.683-691, September. 1989b.

TRITTHART, J. Changes in the composition of pore solution and solids during electrochemical chloride removal in contaminated concrete. In: INTERNATIONAL SYMPOSIO. ON ADVANCES IN CONCRETE TECHNOLOGY, 2, Las Vegas, 1995. **Proceedings**. Las Vegas: CANMET/ACI, 1995. p.127-143. (SP-154-8)

TRITTHART, J. Electrochemical chloride removal – a case study and laboratory tests. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.433-445.

TUUTTI, K. **Corrosion stell in concrete**. Stockolm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982

UCHIKAWA, H. Effect of blending components on hydration and structure formation. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA DO CIMENTO, Rio de Janeiro, 1986. **Anais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 1986, v.1. p.249-280.

VENNESLAND, Ø; HUMSTAD, E.P. Electrochemical removal of chlorides from concrete- effect on bond strength and removal efficiency. In: PAGE, C.L.; BAMFORTH, P.B.; FIGG, J.W eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1996. p.448-455.

WILKINS, N.J.M.; SHARP, J.V. Localized corrosion of reinforcement in marine concrete. In: PAGE, C.L.; TREADAWAY, K.W.J.; BAMFORTH, P.B eds. **Corrosion of reinforcement in concrete construction**. London: Society of Chemical Industry/Elsevier Applied Science, 1990. p. 3-18.

ZHANG, M. et al. Concrete incorporating supplementary cementing materials: effect on compressive strength and resistance to chloride-ion penetration. **ACI Materials Journal**, v.96, n.2, p.181-189, Mar./Apr. 1999.