

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DURABILIDADE
DE CONCRETOS COM PROTEÇÃO SUPERFICIAL
FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETOS**

São Paulo
2008

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DURABILIDADE
DE CONCRETOS COM PROTEÇÃO SUPERFICIAL
FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETOS**

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

São Paulo
2008

MARCELO HENRIQUE FARIAS DE MEDEIROS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DURABILIDADE
DE CONCRETOS COM PROTEÇÃO SUPERFICIAL
FRENTE À AÇÃO DE ÍONS CLORETOS**

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 e Urbana

Orientador:
Professor Dr. Paulo Helene

São Paulo
2008

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de Fevereiro de 2008.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Medeiros, Marcelo Henrique Farias de
Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com
proteção superficial frente à ação de íons cloretos / Marcelo
Henrique Farias de Medeiros. – São Paulo, 2008. - Edição
Revisada -

218p.

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

1. Recuperação de estruturas 2. Proteção superficial 3.
Concreto armado [Durabilidade] I. Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção
Civil II. t

Este trabalho é dedicado a Olívia Regina Farias de Medeiros (mãe falecida em 05/01/1988) e Helena Farias de Medeiros (avó materna falecida em 01/04/2000), pessoas responsáveis pela pessoa que sou hoje.

Obrigado. Sem vocês eu não estaria aqui.

(Sei que vocês estão vendo este feito e estão orgulhosas de mim)

“Um dos grandes deveres da Universidade é implantar as suas práticas profissionais no seio do povo.”

Ernesto Guevara de La Serna

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família pela confiança e incentivo a este rumo que dei a minha vida profissional. Citando pessoas como Tia Regina, Tia Vanda, Andrezina, Cláudia, Vânia, Mônica, Vanda, Marilena, Helena, Fernando, Andreza, Marlene, Felipe, Érika, Willkinner, Célia e os demais membros da família Medeiros que me incentivaram e de certa forma contribuíram para a realização deste feito tão importante para a minha vida.

Não poderia deixar de agradecer a pessoas como Joel da Silva, Jurandi e família e Gilda Guimarães, pessoas a quem dedico total gratidão por terem sido tão decisivas na minha escolha profissional e na condução da minha vida pessoal.

A Dominique Giordano pela paciência e companheirismo nas horas mais difíceis. Pela ajuda nas ilustrações da tese e de cada artigo que eu inventava de escrever. Obrigado por fazer parte da minha vida.

Ao Professor Paulo Helene pela amizade e confiança que tem me dispensado durante todos estes anos em São Paulo. Pela oportunidade que me foi dada de estudar um tema tão próximo da prática e diretamente aplicável na minha vida profissional. Obrigado por confiar no meu trabalho.

Aos membros da banca examinadora do exame de qualificação (Dra Kai Uemoto e Dra Maryangela Lima) pelas sugestões e conselhos valiosos para a conclusão do trabalho.

A Leonel Tula, Pedro Castro e Jairo Andrade pelos momentos de discussões agregando idéias e reflexões sobre o tema em estudo.

À Eliana Monteiro e ao Professor Béda Barkokébas por terem plantado a primeira sementinha da sede pela pesquisa e conhecimento ao me engajarem nos três projetos de iniciação científica que participei, ainda pela Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco.

A Engracia Bartuciotti e Fátima Sanches pelo grande apoio na parte burocrática que envolve o desenvolvimento de um trabalho como este. Especialmente a Engracia Bartuciotti pela força e conselhos aos longos destes anos.

Aos amigos Paulo Barbosa, Maurício Garcia e Fernanda Araújo, companheiros de mesmo orientador. Obrigado pelo apoio e ajuda nos momentos em que precisei. Especialmente ao Maurício Garcia, obrigado pelo apoio incondicional nas questões de informática e ensaios de monitoramento da corrosão.

Ao amigo Juarez Hoppe, companheiro de artigos e inúmeros churrascos.

Aos amigos Ivie Della Pietra, Maria Fernanda Pereira, Camile Shimada, Antônio Brandão, Thaís De Marco, Helena Giordano, alguns mais próximos outros menos, mas são pessoas que me ajudaram em áreas afins, mas que no final das contas refletiram neste trabalho.

A todos os colegas da Pós-Graduação, cujos nomes prefiro não citar para não correr o risco de deixar alguém de fora.

Aos amigos da República nordestina, Antônio Acácio, Fernanda Araújo e Cleber Dias, pelo companheirismo e respeito às individualidades de cada um.

A todos os professores do PCC, pela colaboração na minha formação profissional.

Aos funcionários do laboratório Dorval Aguiar, Reginaldo Mariano, João Soares, Mário Takeashi, Renata Monte, Talita e Adilson dos Santos, pela ajuda nas horas que necessitei.

À FAPESP pelo apoio financeiro e a Escola Politécnica da USP por toda a infra-estrutura que me colocou a disposição para que eu fizesse meu trabalho.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Justificativa e importância do tema	1
1.2	Centros de pesquisa e pesquisadores	4
1.3	Originalidade	5
1.4	Objetivo	6
1.5	Conteúdo do trabalho	6
2	Mecanismos de transporte de massa no concreto	8
2.1	Difusão X Concreto	10
2.1.1	Estado estacionário X íons cloretos	14
2.1.2	Estado não estacionário X íons cloretos	16
2.1.3	Determinação do coeficiente de difusão a partir de ensaios de migração de cloretos	17
2.2	Permeabilidade	24
2.3	Sucção capilar	26
3	Sistemas de proteção superficial para estruturas de concreto armado	29
3.1	Revestimentos formadores de película	31
3.1.1	Conteúdo de pigmento (PVC)	34
3.2	Revestimentos hidrófobos	35
3.2.1	Quanto à Formulação:	37
3.2.2	Modo de atuação	38
3.3	Bloqueadores de poros	40
3.4	Requisitos e procedimentos de seleção	41
4	Metodologia para determinação da eficiência do sistema de proteção para estruturas de concreto armado em ambientes marítimos	45
4.1	Variáveis estudadas	45
4.1.1	Variáveis independentes	45
4.1.2	Variáveis dependentes	45
4.2	Materiais empregados	46
4.2.1	Concreto do substrato	46
4.2.2	Sistemas de proteção empregados	48
4.3	Ensaio Realizados	50
4.3.1	Absorção de água	50
4.3.1.1	Absorção de água por imersão	51
4.3.1.2	Absorção de água por capilaridade	52
4.3.1.3	Absorção de água pelo método da pipeta	53
4.3.2	Migração de cloretos	54
4.3.2.1	Procedimento 1 (ASTM C 1202/05):	54
4.3.2.2	Procedimento 2 - Método de Luping & Nilsson (coeficiente de difusão no estado não estacionário):	57
4.3.2.3	Procedimento 3 – difusão no estado estacionário:	58
4.3.3	Difusão de cloretos	60
4.3.4	Ensaio eletroquímico de estimativa de corrosão	63
5	Resultados e discussão	69
5.1	Absorção de água	69

5.1.1	Absorção de água por imersão _____	69
5.1.2	Absorção de água por capilaridade _____	71
5.1.3	Absorção de água pelo ensaio da pipeta _____	76
5.1.4	Relação entre propriedades de penetração de água _____	78
5.2	Migração de cloretos _____	82
5.2.1	Procedimento 1 (ASTM C 1202/05): _____	82
5.2.2	Procedimento 2 – Método de Luping e Nilsson (Coeficiente de difusão no estado não estacionário): _____	87
5.2.3	Procedimento 3 – Difusão no estado estacionário: _____	98
5.2.4	Efeito Joule: _____	105
5.3	Difusão de cloretos _____	106
5.4	Relação entre os ensaios de migração e difusão _____	109
5.5	Ensaio eletroquímico de estimativa de corrosão _____	111
5.5.1	Potencial de corrosão _____	111
5.5.2	Taxa de corrosão _____	115
6	Considerações Finais _____	120
6.1	Conclusões propriamente ditas _____	120
6.1.1	Quanto à comparação entre produtos e categorias de sistemas de proteção _____	120
6.1.2	Quanto à eficácia da proteção de superfície sobre estruturas já contaminadas por cloretos _____	125
6.1.3	Quanto à metodologia para determinar o grau de proteção conferido por um sistema de proteção de superfície para ambiente marítimo _____	125
6.1.4	Outras constatações importantes _____	128
6.2	Transferência dos resultados ao meio _____	130
6.3	Sugestão para trabalhos futuros _____	132
	Referências Bibliográficas _____	133

ANEXOS:

Anexo A - Procedimento de preparo das barras de aço carbono para ensaio de corrosão

Anexo B - Resultados individuais dos ensaios de absorção de água

Anexo C - Resultados individuais dos ensaios de migração e difusão de cloretos

Anexo D - Resultados individuais dos ensaios de monitoramento da corrosão

Anexo E - Influência da posição do corte de camadas para o ensaio de migração de íons cloretos

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao Estudo da Durabilidade de Concretos com Proteção Superficial Frente à Ação de Íons Cloretos**. 2008. 218 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1-1 – Lei de evolução de custos (SITTER, 1984 apud HELENE, 1993).</i>	2
<i>Figura 2-1 – Primeiro mapa brasileiro de chuva dirigida – ano-base 2004 (LIMA; MORELLI, 2005).</i>	10
<i>Figura 2-2 – Esquema do processo de difusão de cloretos.</i>	11
<i>Figura 2-3 – Esquema típico do ensaio de difusão de íons.</i>	15
<i>Figura 2-4 – Simulação do ensaio de difusão ($D=2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, espessura da amostra=1 cm, solução aquosa de NaCl no lado catódico (0,564 mol/L), Truc; Ollivier e Carcassès (2000).</i>	16
<i>Figura 2-5 – Esquema do processo de migração (ANDRADE, 1993).</i>	17
<i>Figura 2-6 – Esquema do processo real ocorrido quando se aplica uma ddp em um sistema de migração de íons (migração+difusão) (ANDRADE, 1993).</i>	18
<i>Figura 2-7 – Esquema típico de ensaio de migração de íons.</i>	18
<i>Figura 2-8 – Diagrama potencial-pH de Cl (POURBAIX apud TRUC; OLLIVIER; CARCASSÈS, 2000).</i>	23
<i>Figura 3-1 – Grupos de tratamentos de superfície para concreto: (a) formadores de película (b) bloqueadores de poros (c) hidrofugantes de superfície (adaptado de BENTUR; DIAMOND; BERKE, 1997).</i>	30
<i>Figura 3-2 – Componentes básicos de uma tinta.</i>	31
<i>Figura 3-3 - Influência do PVC na propriedade do filme da tinta (DINIZ; GNECCO, 1993).</i>	34
<i>Figura 3-4 – Estrutura molecular do silano (a) e do siloxano (b) (VRIES; POLDER, 1997).</i>	38
<i>Figura 3-5 – Diagrama de representação da aderência química dos agentes hidrofugantes com o substrato de concreto (adaptado de VRIES; POLDER, 1997).</i>	38
<i>Figura 3-6 – Interação entre a água e a superfície de concreto com e sem hidrofugante de superfície (HELENE, 2000).</i>	39
<i>Figura 3-7 - Fluxograma de escolha do tratamento superficial (SHIELDS et al., 1992 apud BASHEER et al., 1997).</i>	43
<i>Figura 4-1 – Diagrama de dosagem para a família de concretos empregada no estudo de dosagem do substrato.</i>	47
<i>Figura 4-2 – Evolução da resistência à compressão do concreto usado como substrato padrão.</i>	48
<i>Figura 4-3 - Variação da pressão de água ao longo da altura dos corpos-de-prova.</i>	51
<i>Figura 4-4 – Ensaio de absorção de água por capilaridade.</i>	53
<i>Figura 4-5 – Ensaio de absorção pelo método da pipeta.</i>	54
<i>Figura 4-6 – Célula de migração usada nos procedimentos 1 e 2.</i>	55
<i>Figura 4-7 - Curva de variação da corrente ao longo do tempo.</i>	56
<i>Figura 4-8 – Medida da profundidade de penetração de cloretos pelo método colorimétrico visual por aspersão de solução aquosa de AgNO_3 0,1 M.</i>	56
<i>Figura 4-9 - Esquema do ensaio de difusão no estado estacionário com voltagem aplicada igual a 12 V.</i>	59
<i>Figura 4-10 – Exemplo da variação da concentração de cloretos no lado anódico (pólo positivo).</i>	60
<i>Figura 4-11 – Corpo-de-prova para o ensaio de difusão de cloretos no estado não estacionário.</i>	61
<i>Figura 4-12 – Ilustração da proteção adicional feita na lateral dos corpos-de-prova.</i>	62

<i>Figura 4-13 – Corpo-de-prova usado no monitoramento da corrosão de armaduras.</i>	65
<i>Figura 4-14 – Ilustração do ensaio eletroquímico com a necessidade do emprego de um eletrodo de referência acoplado externamente ao corpo-de-prova.</i>	66
<i>Figura 4-15 – Tubo usado para o posicionamento do eletrodo de referência.</i>	67
<i>Figura 4-16 – Detalhe do posicionamento dos tubos na fôrma.</i>	67
<i>Figura 4-17 – Corpo-de-prova para o estudo eletroquímico (A) e potenciostato usado para as leituras eletroquímicas (B).</i>	68
<i>Figura 5-1 – Absorção por imersão (kg/m^2) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	69
<i>Figura 5-2 – Absorção por imersão (kg/m^2) para formadores de película e sistemas duplos.</i>	70
<i>Figura 5-3 – Absorção por imersão (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.</i>	70
<i>Figura 5-4 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	71
<i>Figura 5-5 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para formadores de película e sistemas duplos.</i>	72
<i>Figura 5-6 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.</i>	73
<i>Figura 5-7 - Absortividade ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{1/2}$) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	74
<i>Figura 5-8 – Absortividade ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{1/2}$) para formadores de película e sistemas duplos.</i>	75
<i>Figura 5-9 – Absortividade ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}^{1/2}$) para os bloqueadores de poros.</i>	76
<i>Figura 5-10 – Absorção de água pela pipeta (kg/m^2) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	77
<i>Figura 5-11 – Absorção de água pela pipeta (kg/m^2) para os formadores de película e sistemas duplos.</i>	77
<i>Figura 5-12 – Absorção de água pela pipeta (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.</i>	78
<i>Figura 5-13 – Correlação entre absorção por imersão e absorção pelo ensaio da pipeta.</i>	79
<i>Figura 5-14 – Correlação entre absorção por imersão e absorção de água por capilaridade.</i>	79
<i>Figura 5-15 – Correlação entre absorção por imersão e absortividade.</i>	79
<i>Figura 5-16 – Correlação entre absorção de água por capilaridade e absorção pelo ensaio da pipeta.</i>	80
<i>Figura 5-17 – Correlação entre absorção de água por capilaridade e absorção pelo ensaio da pipeta (sem a série de referência).</i>	81
<i>Figura 5-18 – Correlação entre absortividade e absorção pelo ensaio da pipeta.</i>	81
<i>Figura 5-19 – Correlação entre absortividade e absorção pelo ensaio da pipeta (sem a série de referência).</i>	81
<i>Figura 5-20 – Carga passante (C) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	82
<i>Figura 5-21 – Carga passante (C) para formadores de película e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	83
<i>Figura 5-22 – Carga passante (C) para os bloqueadores de poros (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	84
<i>Figura 5-23 – Profundidade de penetração (mm) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	85
<i>Figura 5-24 – Profundidade de penetração (mm) para os formadores de película e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	86
<i>Figura 5-25 – Profundidade de penetração (mm) para os bloqueadores de poros (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	86
<i>Figura 5-26 – Relação entre a profundidade de penetração de cloretos (mm) e a carga passante (procedimento ASTM C 1202/05).</i>	87

<i>Figura 5-27 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	88
<i>Figura 5-28 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os formadores de película e sistemas duplos (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	89
<i>Figura 5-29 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os bloqueadores de poros (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	90
<i>Figura 5-30 – Estimativa de vida útil (anos) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	93
<i>Figura 5-31 – Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com hidrofugantes de superfície – Cs=1,2% (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	94
<i>Figura 5-32 – Estimativa de vida útil (anos) para os formadores de película e sistemas duplos (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	95
<i>Figura 5-33 - Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com formadores de película de superfície – Cs=1,2% (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	96
<i>Figura 5-34 – Estimativa de vida útil (anos) para os bloqueadores de poros (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	97
<i>Figura 5-35 - Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com bloqueadores de poros – Cs=1,2% (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	98
<i>Figura 5-36 - Variação da concentração de cloretos (mol) no lado anódico (pólo positivo).</i>	99
<i>Figura 5-37 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (Estado estacionário – primeira lei de Fick).</i>	100
<i>Figura 5-38 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os formadores de película e sistemas duplos (Estado estacionário – primeira lei de Fick).</i>	101
<i>Figura 5-39 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os bloqueadores de poros (Estado estacionário – primeira lei de Fick).</i>	102
<i>Figura 5-40 – Estimativa de vida útil (anos) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	103
<i>Figura 5-41 – Estimativa de vida útil (anos) para os formadores de película e sistemas duplos.</i>	104
<i>Figura 5-42 – Estimativa de vida útil (anos) para os bloqueadores de poros.</i>	105
<i>Figura 5-43 – Influência da voltagem aplicada na elevação da temperatura (efeito Joule).</i>	106
<i>Figura 5-44 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).</i>	107
<i>Figura 5-45 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os formadores de película e sistemas duplos (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).</i>	108
<i>Figura 5-46 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os bloqueadores de poros (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).</i>	109
<i>Figura 5-47 - Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir dos ensaios de migração com 12 V (estado estacionário) e de migração (30V), método de Luping e Nilsson (1992).</i>	110
<i>Figura 5-48 – Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir do ensaio de difusão e pelo ensaio de migração (30V), método de Luping e Nilsson (1992).</i>	110
<i>Figura 5-49 - Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir do ensaio de difusão e pelo ensaio de migração (12V).</i>	111
<i>Figura 5-50 - Potencial de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	112
<i>Figura 5-51 - Potencial de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	112

<i>Figura 5-52 - Potencial de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	<i>113</i>
<i>Figura 5-53 – Potencial de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5-54 – Potencial de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	<i>114</i>
<i>Figura 5-55 – Potencial de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).</i>	<i>115</i>
<i>Figura 5-56 - Taxa de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 5-57 - Taxa de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 5-58 – Taxa de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 5-59 – Taxa de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (concreto previamente contaminado).</i>	<i>118</i>
<i>Figura 5-60 – Taxa de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (concreto previamente contaminado).</i>	<i>118</i>
<i>Figura 5-61 – Taxa de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (concreto previamente contaminado).</i>	<i>119</i>

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao Estudo da Durabilidade de Concretos com Proteção Superficial Frente à Ação de Íons Cloretos.** 2008. 218 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1-1 – Gastos com manutenção e reparo em países desenvolvidos (UEDA, TAKEWAKA, 2007).</i>	2
<i>Tabela 1-2 - Centros de pesquisa e pesquisadores internacionais que estudam a proteção superficial para concreto.</i>	4
<i>Tabela 1-3 – Centros de pesquisa e pesquisadores nacionais que estudam a proteção superficial para concreto.</i>	5
<i>Tabela 2-1 – Faixas de agressividade, metodologia de Lacy, 1962 e complementada por Chand e Bhargava (apud CHAND; BHARGAVA, 2002).</i>	9
<i>Tabela 2-2 – Procedimentos adotados por alguns pesquisadores para o estudo da eficiência de materiais de proteção superficial para concreto com relação ao controle da difusão de cloretos.</i>	14
<i>Tabela 3-1 – Efeito da proteção X Período da vida útil mais influenciado.</i>	29
<i>Tabela 3-2 – Fatores a serem considerados na seleção do sistema de proteção superficial (SHIELDS et al., 1992 apud BASHEER et al., 1997).</i>	42
<i>Tabela 4-1 – Composição química e propriedades físicas do cimento empregado.</i>	46
<i>Tabela 4-2 – Estudo de dosagem dos concretos adotados como o substrato padrão para o desenvolvimento do estudo.</i>	46
<i>Tabela 4-3 – Descrição dos sistemas que compõem o estudo.</i>	49
<i>Tabela 4-4 – Consumo de material e o tipo cura de cada um dos sistemas de proteção empregados.</i>	49
<i>Tabela 4-5 – Características dos sistemas de tratamento superficial.</i>	50
<i>Tabela 4-6 – Critério de avaliação dos resultados das medidas de potencial de corrosão de acordo com a ASTM C 876/99.</i>	63
<i>Tabela 4-7 – Critério de avaliação da velocidade de corrosão (ALONSO; ANDRADE, 1990; ANDRADE; ALONSO, 2001).</i>	63
<i>Tabela 4-8 – Ciclo de corrosão acelerada aplicada nos corpos-de-prova sem cloreto adicionado na massa.</i>	65
<i>Tabela 5-1 – Taxa de elevação da vida útil para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.</i>	94
<i>Tabela 5-2 - Taxa de elevação da vida útil para os formadores de película e sistemas duplos.</i>	96
<i>Tabela 5-3 - Taxa de elevação da vida útil para os bloqueadores de poros.</i>	98
<i>Tabela 6-1 – Requisitos de redução de absorção X resultados dos produtos testados.</i>	122
<i>Tabela 6-2 – Redução do coeficiente de difusão de cloretos (D) de cada categoria de produto testado (método de LUPING; NILSSON, 1992).</i>	123
<i>Tabela 6-3 - Redução do coeficiente de difusão de cloretos (D) de cada categoria de produto testado (Estado estacionário).</i>	124
<i>Tabela 6-4 – Produção bibliográfica relacionadas ao tema de pesquisa.</i>	131
<i>Tabela 6-5 – Produção bibliográfica de outros temas.</i>	131

MEDEIROS, M. H. F. **Contribuição ao Estudo da Durabilidade de Concretos com Proteção Superficial Frente à Ação de Íons Cloretos**. 2008. 218 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

RESUMO

Atualmente, sabe-se que nenhum material estrutural é eternamente durável devido à ação dos agentes ambientais sobre seus componentes. No caso das estruturas de concreto armado, iniciou-se, a partir da década de 70, uma crescente preocupação com a sua deterioração e durabilidade.

As soluções mais estudadas geralmente seguem a linha de melhorar as propriedades do concreto para o aumento da durabilidade da estrutura, que se trata, sem dúvida, de uma das possíveis soluções para o problema. Contudo, este trabalho aborda o aumento da durabilidade de outra forma, ou seja, tratando a superfície do concreto com o objetivo de impedir ou desacelerar o processo de corrosão. A forma de ação, neste caso, é a restrição da penetração de agentes agressivos, água e/ou oxigênio através da rede de poros capilares do concreto, componentes imprescindíveis para o desenvolvimento da corrosão. Este tipo de sistema de proteção consiste em uma barreira que funciona como um revestimento de concreto de alta qualidade, fundamental para a proteção do aço embebido no concreto.

Este trabalho apresenta uma metodologia de estudo da eficiência de produtos destinados à proteção superficial para estruturas de concreto armado submetidas ao ataque por cloretos. Além disso, no trabalho é apresentada uma comparação entre três categorias de produtos de proteção superficial: hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros. Outra contribuição é a comprovação da eficácia da aplicação de proteção de superfície sobre estruturas já contaminadas por cloretos.

MEDEIROS, M. H. F. **Contribution to the Durability Study of Surface Treated Concrete Exposed to Chlorides Ions Action.** 2008. 218 p. Doctoral Thesis – Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2008.

ABSTRACT

Currently, it is known that no structural material is ever-lasting due to environment action on its components. In the 1970s, there was an increasing concern with deterioration and durability of reinforced concrete structures.

The solutions studied generally aim to improve the concrete properties to increase the durability of the structure. Undoubtedly, this is one of the possible solutions for the problem. However, this work approaches the increase in the durability in another way, treating the surface of the concrete with the aim of inhibiting or decelerating the corrosion process. The action form, in this case, is to restrict the penetration of aggressive agents, water and/or oxygen (essential components for the development of corrosion process) through the pores of the concrete. This type of protection system consists of a barrier that functions as a concrete cover of high quality, important for the protection of the steel reinforcement inside the concrete.

This work presents a methodology to study the efficiency of surface treatment used to protect reinforced concrete structures exposed to marine environment. Moreover, in this work, the efficacy of three groups of surface treatments were compared. These groups are: coatings and sealers (physical barrier); pore liners (water repellent) and pore blockers. Another contribution of this work is the evidence of the effectiveness of surface protection applied on structures contaminated with chlorides.

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVA E IMPORTÂNCIA DO TEMA

Quando uma estrutura tem sua construção concluída, o leigo tem a idéia de que cessam os custos para sua materialização. No entanto, sob a ação do uso, ela necessitará passar por serviços de manutenção para assegurar o desempenho adequado de suas funções.

Em condições normais, a armadura de aço encontra-se protegida fisicamente por uma barreira que consiste no cobrimento do concreto. Esta barreira dificulta o ingresso de substâncias que podem dar início ao processo de corrosão, bem como limita o acesso de água e oxigênio. Tendo o concreto boa qualidade, alta densidade e alta resistividade elétrica, ele estará menos susceptível à movimentação iônica, o que dificulta o processo de corrosão.

Entretanto, o sistema contínuo de poros do concreto e sua tendência a formar fissuras superficiais, fazem com que o cobrimento não represente uma barreira perfeita. Desse modo, para garantir o efeito barreira proporcionado pelo cobrimento de concreto, muitas vezes são utilizados revestimentos aplicados sobre as armaduras ou sobre a superfície do concreto. É neste último caso que se insere esta pesquisa de doutorado.

A deterioração prematura das estruturas de concreto armado devido à corrosão de armaduras tornou-se um dos maiores problemas da construção civil nos últimos anos. Sitter (1984) apud Helene (1993) na sua conhecida e consagrada "lei dos cinco" [ver Figura 1-1] mostra que o custo destas intervenções pode chegar a ser superior ao da construção da estrutura nova, devido ao elevado custo de uma intervenção para aumentar a durabilidade de uma estrutura no período de manutenção corretiva. A Tabela 1-1 ilustra o impacto econômico que os serviços de manutenção e reparo podem ter na economia de um país, onde verifica-se que alguns países europeus gastam por volta de 50% do que investem em construções e serviços de manutenção e reparo (UEDA, TAKEWAKA, 2007).

Desse modo, para evitar a deterioração prematura, várias medidas preventivas podem ser adotadas, sendo o tratamento superficial do concreto

uma das possibilidades. Porém, neste campo, existe uma grande quantidade de produtos com desempenho distinto e muitas vezes vendidos como similares. As pesquisas voltadas ao tema ainda são esparsas, sendo necessário um grande esforço para elaboração do ferramental necessário para estudar a eficiência deste tipo de produto. Dentre as exigências que devem ser atendidas por um sistema de proteção de superfície para concreto armado, destacam-se a baixa permeabilidade ao gás carbônico e a íons cloreto, que são os principais responsáveis pela corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado.

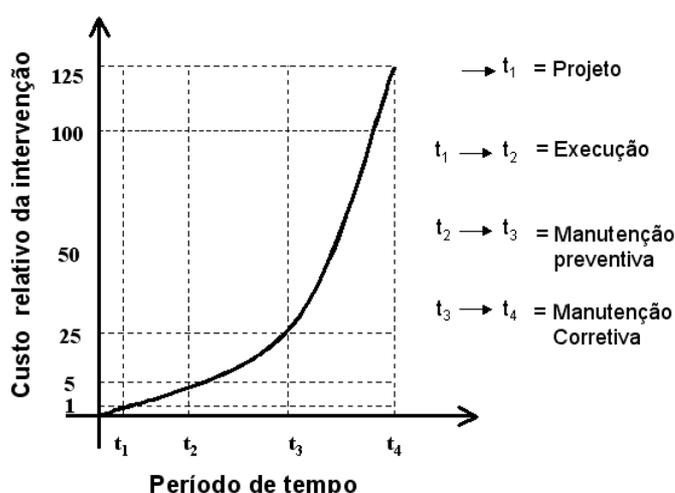


Figura 1-1 – Lei de evolução de custos (SITTER, 1984 apud HELENE, 1993).

Tabela 1-1 – Gastos com manutenção e reparo em países desenvolvidos (UEDA, TAKEWAKA, 2007).

Pais	Gastos com construções novas	Gastos com manutenção e reparo	Gastos totais com construção
França	85,6 Bilhões de Euros (52%)	79,6 Bilhões de Euros (48%)	165,2 Bilhões de Euros (100%)
Alemanhã	99,7 Bilhões de Euros (50%)	99,0 Bilhões de Euros (50%)	198,7 Bilhões de Euros (100%)
Itália	58,6 Bilhões de Euros (43%)	76,8 Bilhões de Euros (57%)	135,4 Bilhões de Euros (100%)
Reino Unido	60,7 Bilhões de Pounds (50%)	61,2 Bilhões de Pounds (50%)	121,9 Bilhões de Pounds (100%)

Observação: Todos os dados se referem ao ano de 2004, exceto no caso da Itália que se refere ao ano de 2002.

Segundo Ibrahim et al. (1999), muitos pesquisadores têm focado seus estudos, sobre materiais para tratamento superficial, em propriedades como difusão de oxigênio e penetração de umidade no concreto. Contudo, poucos trabalhos abordam a avaliação direta da efetividade dos materiais de tratamento superficial na redução da taxa de corrosão do aço. Esta é uma lacuna que este trabalho pretende preencher, desenvolver uma metodologia de

estudo da efetividade destes produtos em termos de aumento do período de despassivação das armaduras e da redução da cinética do processo de corrosão.

Na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo já foram desenvolvidas quatro teses de doutorado sobre temas afins ao aqui apresentado, sendo três delas orientadas pelo Professor Dr. Paulo Helene. A primeira foi desenvolvida por Figueiredo (1994) e trata da aplicação de proteção superficial sobre a armadura. Os dois seguintes foram desenvolvidos por Kazmierczak (1995) e Repette (1997) e tratam da proteção superficial aplicada sobre o concreto para evitar a carbonatação e para meios de elevada agressividade, respectivamente. Vale destacar, como ressalta o próprio Repette (1997), que a exposição à água do mar não se enquadra no seu estudo. O quarto trabalho foi desenvolvido por Uemoto (1998) com orientação do Professor Dr. Vahan Agopyan e teve um direcionamento maior para a formulação de tintas de base acrílica utilizadas como efeito barreira para a proteção contra agentes agressivos de forma geral.

Além destes, no Rio Grande do Sul, Ramos (1991) desenvolveu em seu mestrado um estudo geral sobre os sistemas destinados à proteção de concreto aparente. Em Brasília, Guimarães e Nepomuceno (1996) realizaram um estudo sobre a eficiência da resina de óleo de mamona quanto à proteção ao ataque por cloretos. Na Escola de Arquitetura da USP de São Carlos, Almeida (2000) também estudou, em seu trabalho de mestrado, o desempenho de um revestimento de poliuretano vegetal comparado a outros polímeros.

Desse modo, fica claramente justificada a necessidade e importância deste trabalho, que vem preencher a lacuna deixada entre os trabalhos já desenvolvidos, o estudo de uma metodologia de determinação da eficiência de sistemas de proteção superficial quanto ao ataque por cloretos, dando um enfoque à capacidade de redução da cinética da corrosão de armaduras, quando os produtos são aplicados em estruturas já contaminadas por cloretos, e ao efeito de redução da velocidade da contaminação da estrutura, no caso do produto ser aplicado em estruturas sãs com o objetivo de aumentar a sua vida útil.

1.2 CENTROS DE PESQUISA E PESQUISADORES

A Tabela 1-2 mostra um levantamento de trabalhos publicados em revistas indexadas e centros de pesquisa que trabalham com o tema no âmbito mundial. No Brasil, os centros de pesquisa que já desenvolveram estudos sobre a proteção superficial do concreto estão apresentados na Tabela 1-3.

Tabela 1-2 - Centros de pesquisa e pesquisadores internacionais que estudam a proteção superficial para concreto¹.

PAÍS	ENTIDADE	TRABALHOS MAIS RELEVANTES	PESQUISADORES ENVOLVIDOS
Itália	University of Genova	Barbucci; Delucchi e Cerisola (1997); Barbucci et al. (1998); Delucchi; Barbucci e Cerisola (1998)	A. Barbucci M. Delucchi L. Goretta G. Cerisola
Índia	Central Electrochemical Research Institute	Saravanan et al. (2007)	K. Saravanan S. Sathiyarayanan S. Muralidharan S. Syed Azim G. Venkatachari
Grécia	National Technical University of Athens Technological Educational Institute of Piraeus	Batis; Pantazopoulou e Routoulas (2003)	G. Batis P. Pantazopoulou A. Routoulas
Arábia Saudita	King Fahd University of Petroleum and Minerals	Al-zahrani et al. (2002); Al-zahrani et al. (2003); Saricimen et al. (1996); Almusallam; Hhan e Maslehuddin (2002); Almusallam et al. (2003)	M. Al-Zahrani S. Al-Dulaijan M. Ibrahim H. Saricimen F. Sharif H. Saricimen M. Maslehuddin A. Iob O. Eid A. Almusallam F. M. Khan M. Maslehuddin O. Al-Amoudi
Holanda	Ministry of Transport	Vries; Polder (1997); Vries; Polder e Borsje (1996)	J. Vries R. B. Polder H. Borsje
Koréia	Hanyang University	Moon; Shin e Choi (2007)	H. Moon D. Shin D. Choi
Reino Unido	University of Sheffield Aston University University of Belfast	Swamy; Suryavanshi e Tanikawa (1998); Seneviratne; Sergi e Page (2000); Basheer et al. (1997)	A. Seneviratne G. Sergi C. Page R. N. Swamy K. Suryavanshi S. Tanikawa P. Basheer L. Basheer D. Cleland A. Long
Austrália	Victoria University of Technology	Kagi e Ren (1995)	D. Kagi K. Ren

¹ Neste levantamento só foram considerados artigos publicados em revistas internacionais indexadas. Esta foi uma forma de restringir o universo amostral do levantamento.

Tabela 1-3 – Centros de pesquisa e pesquisadores nacionais que estudam a proteção superficial para concreto.

ESTADO	ENTIDADE	ANO	3 TRABALHOS MAIS RELEVANTES	PESQUISADORES ENVOLVIDOS
São Paulo	USP	2005-2007	Medeiros; Gomes e Helene (2005); Medeiros e Helene (2006); Medeiros e Helene (2007)	Marcelo Medeiros Paulo Helene
		1995-2005	Kazmierczak (1995); Kazmierczak e Helene (1995); Kazmierczak (2005)	Claudio Kazmierczak Paulo Helene
		1988-2005	Uemoto (1998); Uemoto e Agopyan (2000); Uemoto; Agopyan e Vitorino (2001)	Kai Loh Uemoto Vahan Agopyan F. Vitorino
		1997	Repetto (1997)	Wellington Repette Paulo Helene
		2000	Almeida (2000); Almeida e Ferreira (2000); Almeida e Ferreira (2000)	Alessandra Almeida Osny Ferreira
	IPT	2004	Araújo (2004)	Adriana de Araújo Zehbour Panossian
Rio Grande do Sul	UFRGS	1991	Ramos (1991)	Renata Ramos Paulo Helene
		2005-2006	Kirchheim et al. (2005); Kirchheim et al. (2005); Kirchheim et al. (2006)	Ana Paula Kirchheim Alexandra Passuelo Denise Dal Molin I. A. H. Schneider, Luiz Carlos Silva Filho
Goiás	UNB	1996-1997	Guimarães e Nepomuceno (1996); Guimarães e Nepomuceno (1996)	Elvio Guimarães Antônio Nepomuceno

1.3 ORIGINALIDADE

Os trabalhos que tratam da proteção superficial de estruturas de concreto armado expostas à ambientes marítimos, até o momento, estão focados basicamente em ensaios de absorção de água e difusão de cloretos. Além destas propriedades, o presente trabalho aborda a influência dos sistemas de proteção superficial na corrosão do aço, esteja o concreto armado contaminado por íons cloretos ou não. Neste campo, o trabalho propõe uma metodologia para contornar a impossibilidade do acoplamento de eletrodos na superfície do concreto, que é convencional nos estudos tradicionais que envolvem o monitoramento da corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado. É exatamente esta impossibilidade que explica a falta de trabalhos sobre a proteção superficial do concreto armado através do monitoramento da corrosão de armaduras.

Este trabalho aborda a eficiência dos sistemas de proteção superficial como proteção de estruturas de concreto armado já contaminadas por íons cloretos. Este é um assunto ainda sem consenso no meio técnico e que muitas vezes é tratado pela opinião de pesquisadores sem uma comprovação efetiva sobre o assunto.

Além disso, este estudo compara três categorias de sistemas de proteção superficial, hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros. Isto possibilita a comparação direta destas três categorias de proteção de superfície. Poucos trabalhos confrontam resultados entre as categorias de proteção, apresentando, de forma geral, comparações dentro de uma mesma categoria.

Uma proposta de metodologia de estimativa do tempo de vida útil quanto à corrosão de armaduras, baseada na difusão de cloretos e fundamentada na segunda lei de Fick também é apresentada neste trabalho. A proposta possibilita uma correlação entre o cobrimento da armadura e o tempo de iniciação da corrosão e pode vir a ser uma importante ferramenta para projetistas de estruturas de concreto armado.

1.4 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia que permita determinar o grau de proteção conferido por sistemas de proteção superficial aplicados sobre o concreto exposto a ambientes marítimos, com o intuito de protegê-lo contra a corrosão da armadura.

Como objetivos secundários pode-se citar:

- ✓ Analisar a eficiência de alguns produtos disponíveis no mercado nacional, ensaiando sistemas de proteção para estruturas de concreto armado indicados para aplicação em ambientes marítimos;
- ✓ Comprovar se um sistema de proteção superficial é eficaz em uma estrutura já contaminada por íons cloretos;
- ✓ Comparar as três categorias de sistemas de proteção superficial (Hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros).

1.5 CONTEÚDO DO TRABALHO

O presente documento está dividido da seguinte forma:

Capítulo 1: Composto por uma introdução que tem o intuito de apresentar ao leitor a justificativa e importância do desenvolvimento deste estudo, além de uma exposição sobre os objetivos do trabalho e dos principais pesquisadores e

centros de pesquisa que desenvolvem ou já desenvolveram atividades de pesquisa relacionadas com o tema da tese.

Capítulo 2: Apresenta uma discussão sobre a teoria do transporte de massa através do concreto, oferecendo embasamento para o planejamento e execução dos ensaios que compõem o programa experimental do estudo.

Capítulo 3: Apresenta uma revisão bibliográfica sobre as três principais categorias de sistemas de proteção superficial, os hidrofugantes de superfície, os formadores de películas e os bloqueadores de poros. É uma parte importante do trabalho porque o estudo apresenta representantes de cada uma destas três categorias de produtos.

Capítulo 4: Descrição do programa experimental e dos procedimentos adotados em cada ensaio efetuado no estudo.

Capítulo 5: Análise e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 6: Exposição das conclusões do trabalho executado.

Anexos: Nos anexos estão apresentados alguns detalhes do trabalho experimental, tais como o procedimento de limpeza das barras (Anexo A), resultados individuais dos ensaios de absorção de água (Anexo B), migração e difusão de íons cloretos (Anexo C), monitoramento da corrosão de armaduras (Anexo D) e um estudo sobre a viabilidade do uso de mais de uma fatia central de cada corpo-de-prova cilíndrico (ϕ 100 mm x 200 mm) para o ensaio de migração de cloretos (Anexo E).

2 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA NO CONCRETO

Diferentes mecanismos podem ocorrer no transporte de massa por um meio poroso como o concreto, tais como absorção por sucção capilar, permeabilidade e difusão. Na prática estes mecanismos podem ocorrer de forma individual ou em conjunto. Quando o segundo caso vem a ocorrer, é comum adotar-se um mecanismo como o que prevalece sobre os outros de modo a simplificar o entendimento do processo de transporte e intervir no mesmo para aumentar a durabilidade do material. De acordo com Kropp (1995), em condições não saturadas, geralmente a absorção capilar é o mecanismo dominante.

De acordo com Helene (1993), os cloretos do ambiente podem penetrar na estrutura através dos mecanismos clássicos de penetração de água contaminada e difusão de íons. Desse modo, para que ocorra a contaminação do concreto armado por cloretos, este íon precisa estar dissolvido em água. Como cristal sólido, o cloreto não oferece risco elevado para as estruturas, pois não penetra nos poros do concreto que tem dimensões mais reduzidas que a dos cristais usuais. Apesar disso, no estado sólido, o íon cloreto pode depositar-se por impactação na superfície do concreto e aí permanecer até que uma chuva o dissolva e o transporte para o interior da estrutura através de mecanismos como absorção capilar ou difusão.

Ainda segundo Helene (1993), pela ação da gravidade, da energia cinética das gotas e do vento, em fachadas a solução com cloretos pode gerar um diferencial de pressão suficiente para empurrar a água com os cloretos dissolvidos para o interior do concreto. Este raciocínio remete ao que atualmente se denomina a influência da chuva dirigida. Segundo Lima (2005), o conceito de chuva dirigida está relacionado com a força com que a chuva incide sobre um edifício, em especial em suas fachadas. Essa força está diretamente relacionada com a velocidade do vento durante a ocorrência do período de chuva. Desse modo, a influencia da chuva dirigida depende da velocidade e direção do vento, do tempo e da quantidade de chuva incidente.

Lacy, 1962 (apud LIMA, 2005) propôs o mais consagrado índice sobre chuva dirigida até o momento (Equação 1). Esse índice é usado para classificar a agressividade conforme indicado na Tabela 2-1.

$$DRI = \frac{V \cdot P}{1000}$$

Equação 1

Onde:

DRI = Índice de chuva dirigida (Driving Rain Index);

V = Velocidade média anual do vento (m/s);

P = Total da precipitação anual (mm).

Tabela 2-1 – Faixas de agressividade, metodologia de Lacy, 1962 e complementada por Chand e Bhargava (apud CHAND; BHARGAVA, 2002).

Faixa	Grau de agressividade da exposição
< 3	Protegida
Entre 3 e 7	Moderada
Entre 7 e 11	Alta
> 11	Severa

Com base nesta classificação, Lima e Morelli (2005) publicaram o primeiro mapa de chuva dirigida para o Brasil (Figura 2-1), baseado nos dados de 2004. É importante destacar que, para o caso estudado neste trabalho (estruturas submetidas a atmosferas marítimas) este mapa indica que grande parte da orla marítima do Brasil é classificada como de grau de agressividade alta a severa, ou seja, a chuva dirigida é um grande fator de influência no litoral brasileiro.

Porém é importante destacar que a influência da chuva dirigida depende de outros fatores não considerados pelo método de Lacy, tais como: a forma da edificação, sua altura e condições do entorno.

De uma forma geral, considerando uma mesma estrutura, a maior penetração de cloretos ocorre nas regiões onde vários mecanismos de penetração atuam simultaneamente. Os mecanismos de transporte tratados a seguir são os principais responsáveis pela penetração de umidade e íons cloretos nas estruturas de concreto armado.

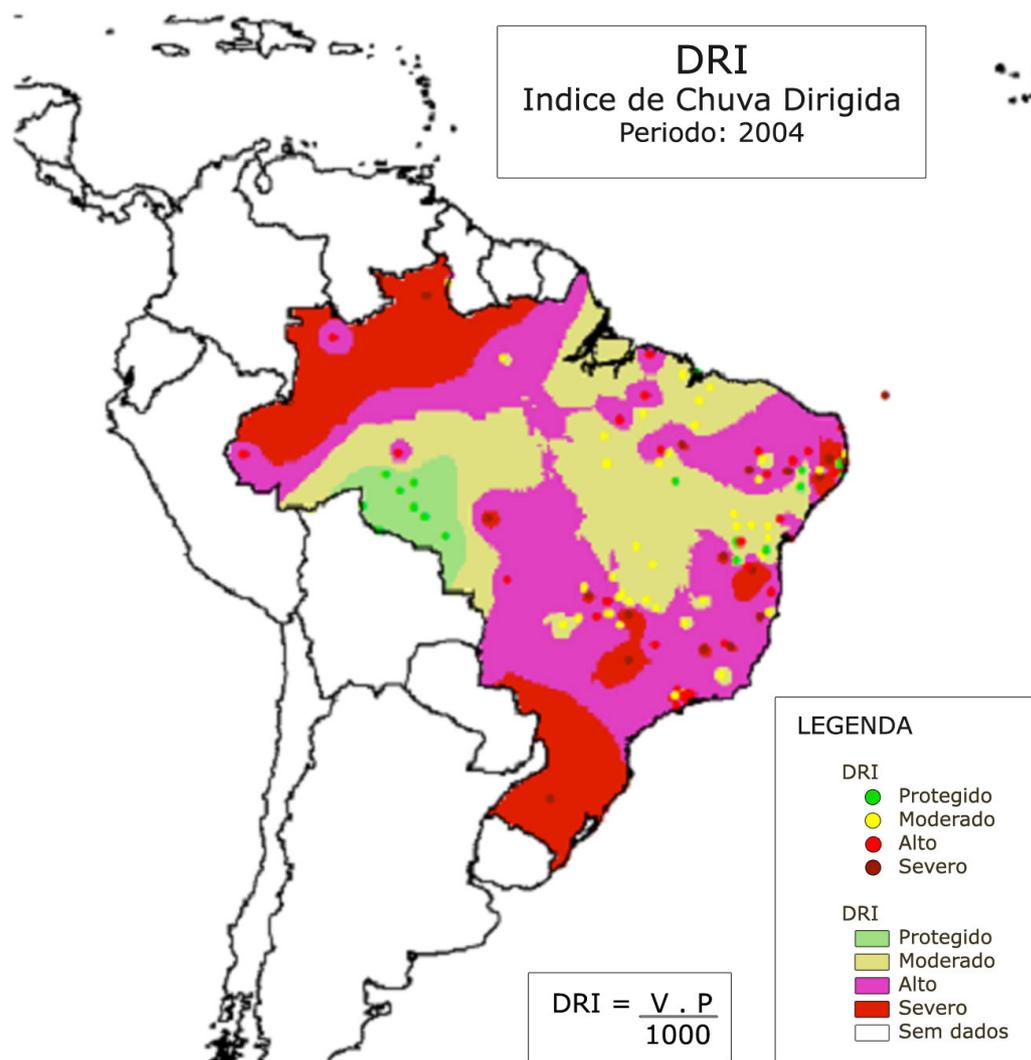


Figura 2-1 – Primeiro mapa brasileiro de chuva dirigida – ano-base 2004 (LIMA; MORELLI, 2005).

2.1 DIFUSÃO X CONCRETO

É o transporte de íons na solução de poros do concreto causado por uma diferença de concentração do íon em questão em regiões distintas. O resultado é a ocorrência de um fluxo de íons partindo de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração.

Ao contrário do que ocorre nos mecanismos de permeabilidade e de absorção capilar, a difusão não depende do fluxo de água para a penetração de cloretos e sim da existência de eletrólito e um gradiente de concentração. A Figura 2-2 apresenta o sentido do fluxo de cloretos no caso de um corpo-de-prova de concreto saturado imerso em uma solução de cloreto de sódio.

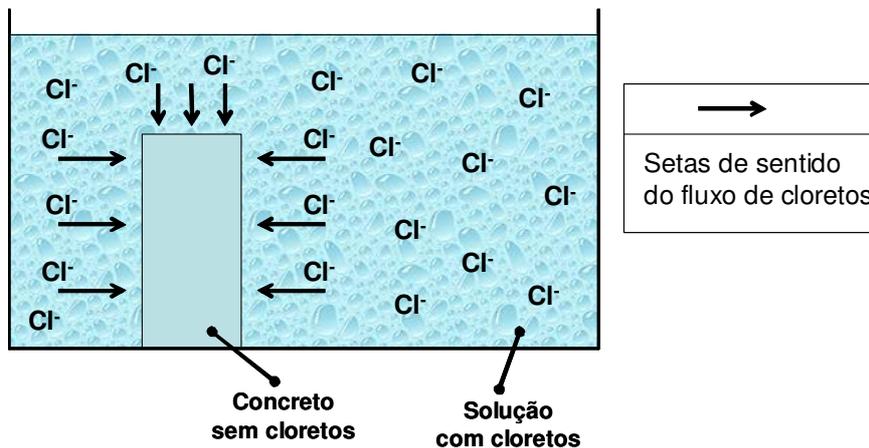


Figura 2-2 – Esquema do processo de difusão de cloretos.

Ainda não existe um ensaio reconhecido em consenso para obter-se o coeficiente de difusão de cloretos no concreto. Desse modo, este tipo de ensaio ainda não está totalmente padronizado no meio técnico. Até o momento a ASTM C1556/2004 é o único método de ensaio normalizado para a determinação do coeficiente de difusão aparente. Muitos estudos tem sido desenvolvidos, cada um com condições de ensaio muito distintas.

De acordo com Andrade et al. (2000), a definição de uma determinada condição de ensaio padronizada serviria apenas para classificar os concretos, mas não poderia ser usada em modelos de previsão de vida útil, pois a condição do ensaio precisa ser semelhante à condição real de exposição da estrutura. Desse modo, com o propósito de previsão de vida útil, deve existir um conjunto de ensaios de difusão com condições relacionadas a cada tipo de exposição.

Além disso, como sugerem Lima (2005) e Mazer; Lencioni e Lima (2006), para se aproximar da realidade, uma estimativa de vida útil deve fazer uso de modelos que considerem a influência de fatores ambientais. Contudo, os modelos existentes ainda precisam de muita pesquisa, ajustes e validação.

Desse modo, o concreto pode ser caracterizado por meio do coeficiente de difusão (D), que representa a habilidade do material em permitir o transporte de uma determinada substância em sua massa. Vale salientar que o coeficiente de difusão depende da concentração de cloretos, da disponibilidade de eletrólito e da temperatura, (KROPP et al., 1995).

Guimarães (2000), defende que a difusividade de íons cloretos depende do grau de saturação do concreto. O mecanismo de difusão cessa se os caminhos de líquido dos capilares são interrompidos pela secagem. Desse modo, a difusividade máxima ocorre em condições de saturação e decresce continuamente com a redução do teor de umidade. No entanto, de acordo com Kropp (1995), não existem dados exatos disponíveis que relacionem a difusão com o teor de umidade do concreto. Contudo, como o transporte ocorre ao longo dos poros capilares, para haver difusão é preciso que estes estejam totalmente preenchidos com água ou no mínimo conter um alto grau de saturação (GS). Um valor de GS em equilíbrio com valores de umidade relativa do ar na faixa de 60-80% pode ser considerado como a faixa limite acima da qual ocorre difusão.

Quenard e Sallee (1992) estabelecem a relação entre a umidade relativa e a espessura da camada de água adsorvida. Sabendo que o diâmetro do íon cloreto é de 0,36 nm, é fácil concluir que para haver difusão a camada de água adsorvida precisa ser maior ou igual a este diâmetro. Além disso, como teoriza Guimarães (2000), é de se esperar que elementos precipitados como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tornem-se obstáculos que dificultam a passagem dos íons cloretos, ainda que a espessura de água adsorvida seja superior ao diâmetro do íon cloreto.

Outro parâmetro ambiental que influencia a difusão de íons é a temperatura (T) e isto pode ser muito bem ilustrado com a equação de Arrhenius (Equação 2) que relaciona a difusão com esta variável.

$$D_{(T)} = D_o e^{-B/RT} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

D_o = Constante pré-exponencial independente da temperatura (m^2/s);

R = Constante dos gases (8,31 J/molK);

B = Energia de ativação para a difusão² (J/mol);

T = Temperatura absoluta (K);

$D_{(T)}$ = Coeficiente de difusão a temperatura T.

² A energia de ativação pode ser considerada como a energia necessária para produzir o movimento difusivo de um mol de átomos (CALLISTER, 2000).

Dentro de certa faixa de temperatura, esta equação postula um aumento progressivo no coeficiente de difusão com a elevação da temperatura.

A descrição teórica do ingresso dos íons cloretos devido ao processo de difusão é feita basicamente pelas leis de Fick da difusão. Contudo, um fator que dificulta o modelamento é a capacidade de fixação de cloretos dos produtos de hidratação que muda de acordo com variáveis como o tipo de cimento e a presença ou não de adições minerais na dosagem do concreto (HELENE, 1993).

Inicialmente, quando o cloreto penetra no concreto, existe uma parcela que vai sendo fixada e outra que fica livre para a difusão, até que a máxima capacidade de fixação seja atingida e a difusão passa a ocorrer isoladamente. Inicialmente pode-se achar que isso poderia ser solucionado simplesmente com a determinação da capacidade de fixação de cloretos do concreto e sua introdução na equação da segunda lei de Fick. Contudo, segundo Kropp (1995), além da capacidade de fixação seria necessário o conhecimento de informações sobre parâmetros que descrevem o processo de fixação, tais como: a influência da temperatura e da velocidade de fixação.

Desse modo, pode-se dizer que os coeficientes de difusão obtidos a partir de ensaios no estado não estacionário, atualmente, são na realidade influenciados pela capacidade de fixação de cloretos, que varia de um concreto para outro. Este aspecto, juntamente com a variação do teor de umidade de equilíbrio e do fato de que dificilmente a difusão irá ser o único mecanismo ocorrendo em condições práticas dificultam o uso do coeficiente de difusão de forma direta para a previsão de vida útil.

Alguns pesquisadores têm usado ensaios de difusão para o estudo da eficiência quanto à redução da difusão de cloretos em um concreto com um sistema de proteção superficial aplicado. Os trabalhos encontrados estão citados na Tabela 2-2 a título de ilustração.

O inconveniente deste tipo de estudo é o longo tempo de ensaio inerente a qualquer ensaio de difusão.

Existem dois caminhos para se determinar o coeficiente de difusão. Um usando o estado de difusão estacionária, que não tem a influência da fixação de cloretos e outro usando ensaios em regime não estacionário, onde a fixação

de cloretos influencia no coeficiente de difusão. A seguir são tratados estes dois regimes de ensaio.

Tabela 2-2 – Procedimentos adotados por alguns pesquisadores para o estudo da eficiência de materiais de proteção superficial para concreto com relação ao controle da difusão de cloretos.

Método de aceleração da penetração de cloretos	Duração	Método de medida	Pesquisador
Ciclos de molhamento (24 horas) em solução de 10% de NaCl e secagem (6 dias) ao ar com 20°C e 50% de U.R.	12 meses	Extração de pó de concreto em intervalos de profundidade de 4 mm, analisando o teor de cloretos totais solúveis em ácido	Vries; Polder e Borsje (1996)
Imersão em solução com 13% de NaCl	Não declarado	Extração de pó de concreto em intervalos de profundidade distintas, analisando o teor de cloretos totais solúveis em ácido	Ghodousi et al. (1996)
Imersão em solução com 5% de NaCl	3 meses	Extração de pó de concreto em intervalos de profundidade de 5 mm. Determinação do perfil de cloretos e do coeficiente de difusão usando a segunda Lei de Fick da difusão	Al-Dulaijan et al. (2000)
Imersão em solução com 5% de NaCl	3 meses	Extração de pó de concreto em diferentes intervalos de profundidade. Determinação do perfil de cloretos e do coeficiente de difusão usando a segunda Lei de Fick da difusão	Ibrahim et al. (1999)

2.1.1 Estado estacionário X íons cloretos

O estado estacionário geralmente está relacionado com um experimento envolvendo uma célula de difusão, que consiste em um corpo-de-prova de concreto que é acoplada a dois reservatórios preenchidos com eletrólitos em contato com duas faces opostas. Segundo Geiker et al. (1995), o ensaio de difusão de cloretos usando o estado estacionário foi divulgado pela primeira vez por Gordon em 1945 e a Figura 2-3 ilustra a célula usada no ensaio. Em um dos reservatórios encontra-se uma solução contendo o íon cloreto e no outro uma solução sem este íon. É fundamental que a fatia de concreto esteja totalmente saturada no início do ensaio. Isto porque a variação do teor de umidade introduz outra variável na determinação do coeficiente de difusão.

Em seguida é realizado o monitoramento do aumento do teor de íons cloretos no reservatório livre deste. De acordo com Samson; Marchand e Snyder (2003), durante o ensaio, o regime estacionário é atingido quando a concentração de cloretos na célula 2 varia linearmente com o tempo. Isto indica um fluxo constante, que é a definição básica do estado estacionário.

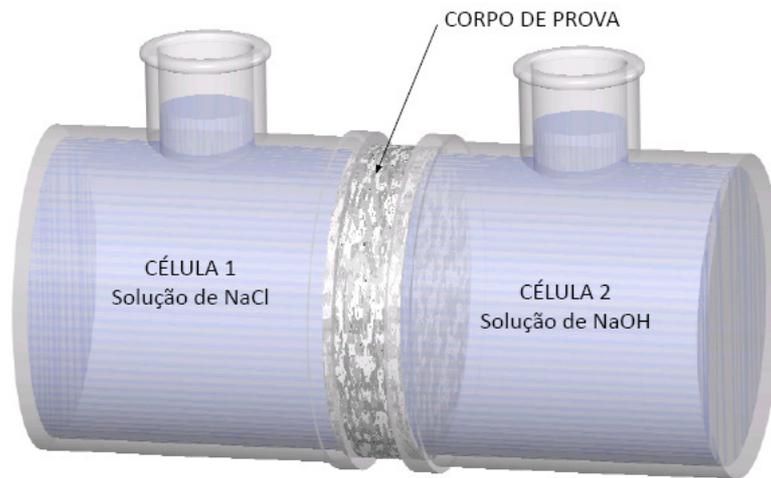


Figura 2-3 – Esquema típico do ensaio de difusão de íons.

De acordo com Geiker et al. (1995), assumindo que a primeira lei de Fick é aplicável após o fluxo em estado estacionário ser atingido, pode-se calcular o coeficiente de difusão pelos dados experimentais usando a Equação 3.

$$D = \frac{V\Delta Q}{A\Delta t} \times \frac{L}{(c1 - c2)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

V = Volume da célula 2 (m³);

ΔQ = aumento na concentração de íons na célula 2 (kg/m³);

Δt = intervalo de tempo (s);

A = área do corpo-de-prova exposto a solução (m²);

L = espessura da fatia (m);

c1 = concentração do íon estudado na célula 1 (kg/m³);

c2 = concentração do íon estudado na célula 2 (kg/m³).

A obtenção do estado estacionário pode demorar semanas ou meses dependendo das propriedades do concreto e da espessura da fatia.

De acordo com Truc; Ollivier e Carcassès (2000), o efeito de fixação dos íons cloretos não afeta a determinação do coeficiente de difusão em um ensaio em estado estacionário. Isso porque a variação do teor de cloretos ao longo do tempo de ensaio na câmara inicialmente sem cloretos tende a crescer de forma mais retardada mas a configuração da curva é a mesma. Em outras palavras, o fluxo de cloretos é o mesmo com ou sem a fixação dos cloretos quando se

atinge o estado estacionário. Isto encontra-se ilustrado na Figura 2-4, baseada em um modelo matemático citado por Truc; Ollivier e Carcassès (2000).

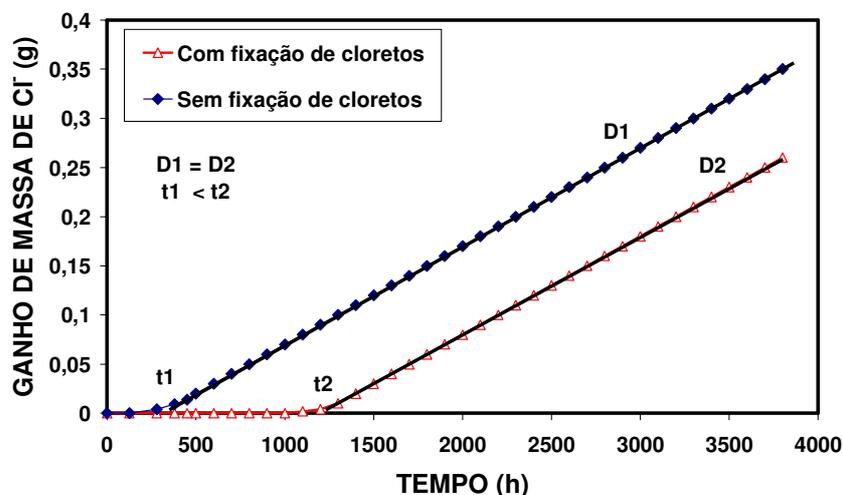


Figura 2-4 – Simulação do ensaio de difusão ($D=2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, espessura da amostra=1 cm, solução aquosa de NaCl no lado catódico (0,564 mol/L), Truc; Ollivier e Carcassès (2000).

2.1.2 Estado não estacionário X íons cloretos

Este tipo de método geralmente está ligado a um experimento de imersão. O corpo-de-prova é selado quase totalmente deixando apenas uma ou duas faces de penetração para garantir a penetração unidirecional. Em seguida os corpos-de-prova são imersos em uma solução contendo íons cloretos. Neste caso também é importante que o corpo-de-prova já esteja previamente saturado para que o cloreto não penetre por outros mecanismos que não seja a difusão. Depois de determinado espaço de tempo, determina-se o perfil de cloretos do corpo-de-prova. De acordo com Geiker et al. (1995), assumindo que a segunda lei de Fick pode ser aplicada, o coeficiente de difusão pode ser calculado pelos dados experimentais como segue:

- ✓ Pela profundidade de penetração (Equação 4):

$$x_d = 4\sqrt{Dt} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

x_d = profundidade de penetração (m);

t = duração da imersão (s);

D = coeficiente de difusão.

✓ Pelo perfil de penetração (Equação 5):

$$c = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

c = concentração do íon na distância x (kg/m^3);

c_0 = concentração do íon na superfície exposta (kg/m^3);

erf = função erro de Gauss;

x = distância da superfície exposta (m).

2.1.3 Determinação do coeficiente de difusão a partir de ensaios de migração de cloretos

A migração consiste na movimentação dos íons provocada por uma diferença de potencial elétrico, de forma que os íons positivos são atraídos pelo pólo negativo e os íons negativos pelo pólo positivo, como se pode verificar na Figura 2-5.

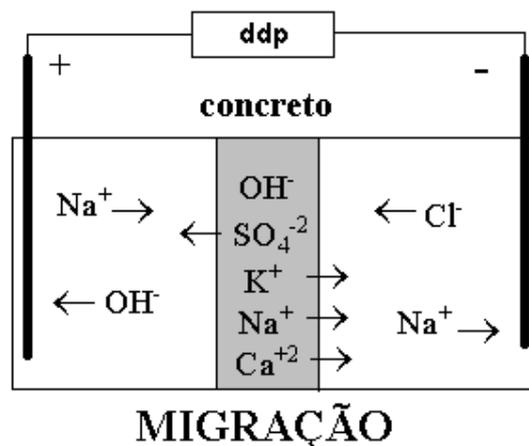


Figura 2-5 – Esquema do processo de migração (ANDRADE, 1993).

Logo, quando se reproduz as condições apresentadas na Figura 2-5, temos atuando não só a migração, como também as forças de difusão, ou seja, na realidade os dois tipos de transporte ocorrem simultaneamente, como representado na Figura 2-6.

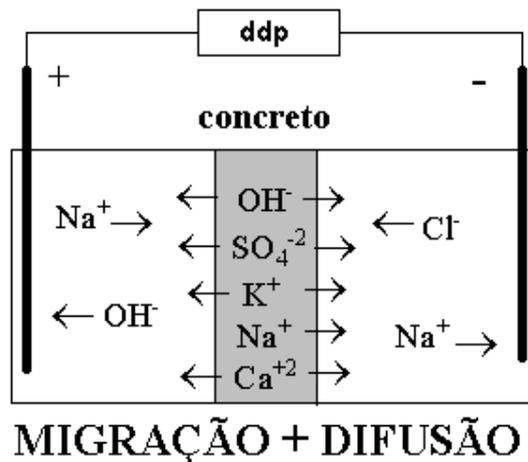


Figura 2-6 – Esquema do processo real ocorrido quando se aplica uma ddp em um sistema de migração de íons (migração+difusão) (ANDRADE, 1993).

Apesar de tudo, quando se aplicam diferenças de potencial da ordem das aplicadas em ensaios de migração, as forças de difusão podem ser desprezadas (HISADA; NAGATAKI E OTSUKI, 1999).

A Figura 2-7 apresenta o esquema de uma célula de migração usada para o estudo da resistência à penetração de cloretos.

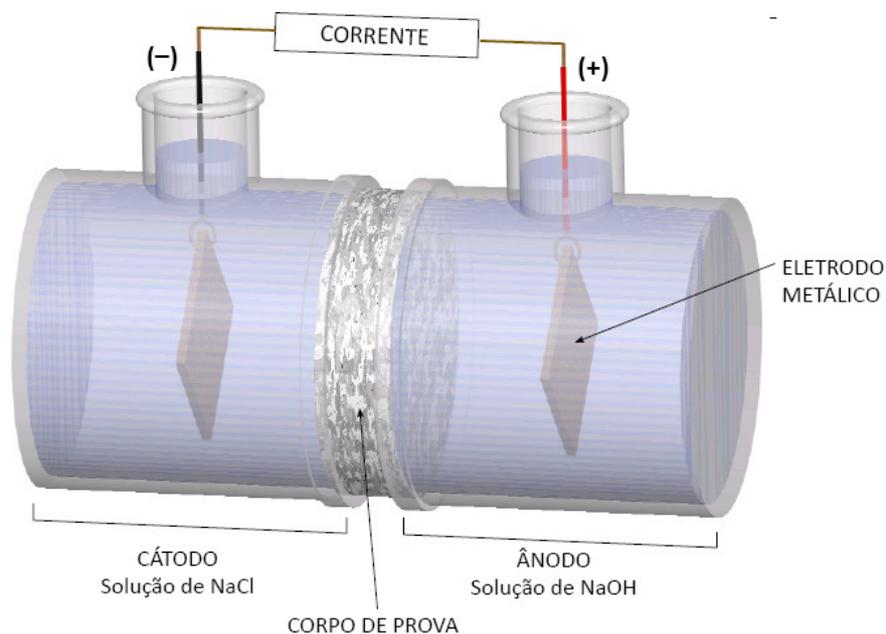


Figura 2-7 – Esquema típico de ensaio de migração de íons.

Segundo Geiker et al. (1995), o primeiro pesquisador a propor um experimento baseado na migração de íons foi Whiting em 1981 com o objetivo principal de obter resultados relativos a capacidade de barrar a entrada de cloretos em poucas horas. O ensaio é basicamente o recomendado atualmente pela ASTM C 1202/05.

Na verdade o ensaio de migração é utilizado para produzir uma informação qualitativa sobre a difusão de cloretos no concreto, evitando assim a necessidade de execução do ensaio de difusão que é muito mais prolongado. A redução do tempo de ensaio tem atraído muito interesse pelo desenvolvimento de métodos acelerados que resultem em medidas da resistência à penetração de cloretos de um material. Um ensaio clássico desta categoria é o normalizado pela ASTM C 1202/05, que permite a obtenção de resultados em ensaio com duração de 6 horas. Contudo, este procedimento tem sido objeto de críticas pelo fato de empregar alta voltagem (60 V) e pelo fato de a variável de resposta ser a carga passante total que é altamente influenciada pelo transporte de íons como um todo e não especificamente pela movimentação dos íons cloretos. Estas críticas fazem concluir que este procedimento de ensaio produz um resultado qualitativo.

Resumindo, segundo Andrade (1993), o ensaio de migração de íons de acordo com a ASTM 1202 apresenta os seguintes erros:

- ✓ A variável medida é a corrente total e não a parte que corresponde especificamente ao fluxo de cloretos;
- ✓ A integração da corrente ao longo do tempo não distingue, no início do experimento, o que se refere ao fluxo de cloretos e o que se refere a reação de fixação de cloretos;
- ✓ A alta diferença de potencial (60 V) induz ao aquecimento que acaba mudando a velocidade do fluxo de íons.

Muitos pesquisadores têm dedicado seus esforços para a determinação do coeficiente de difusão de cloretos a partir de ensaios de migração, aliando a conveniência da velocidade de obtenção dos resultados com a possibilidade de obtenção de um parâmetro quantitativo estritamente relacionado com o movimento do íon cloreto.

A lei geral que governa a transferência de massa em eletrólitos foi estabelecida pela Equação 6 de Nernst-Planck, que tem três termos:

$$\text{Fluxo} = \text{difusão} + \text{migração} + \text{convecção} \quad \text{Equação 6}$$

$$J = D \frac{dC}{dx} + \frac{zF}{RT} DC \frac{dE}{dx} + CV_e$$

onde:

J = fluxo de massa ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$);

D = coeficiente de difusão (m^2/s);

C = concentração (g/m^3);

x = distância (m);

z = carga elétrica (para cloretos = -1);

F = constante de Faraday (96,5 J/Vmol);

R = constante dos gases (8,31 J/molK);

T = temperatura (K);

E = potencial elétrico (V);

V_e = velocidade da solução (m/s).

Esta equação geral estabelece que o movimento de íons em um eletrólito é a soma da parcela relacionada a difusão, a migração e a convecção (fluxo de eletrólito por sucção capilar, permeabilidade, etc.).

A aplicação direta desta equação para o concreto é difícil, necessitando de algumas simplificações. De acordo com Geiker et al. (1995), as simplificações a serem adotadas são:

- ✓ Não existe convecção dentro do concreto, já que o corpo-de-prova encontra-se saturado e a velocidade da solução (V_e) provocada pela sucção capilar é anulada Truc; Ollivier e Carcassès (2000);
- ✓ A parcela da difusão é desprezível se comparada a migração quando a diferença de potencial aplicada é superior a 10 V.

Deste modo, a equação de Nernst-Plank (Equação 6) pode ser condensada como segue e então o coeficiente de difusão D pode ser facilmente calculado no estado estacionário (Equação 7):

$$\text{Fluxo} = \text{migração} \qquad \text{Equação 7}$$
$$J = \frac{zF}{RT} DC \frac{dE}{dx}$$

Geiker et al. (1995) recomendam que para a obtenção do estado estacionário mais rapidamente pode-se usar a espessura do corpo-de-prova de

5 a 10 mm. Além disso, estes autores recomendam a utilização de água destilada no ânodo para evitar a formação de gás Cl₂. Ainda de acordo com estes autores, a diferença de potencial empregada para a aceleração da penetração de cloretos não deve ser alta o suficiente ao ponto de causar aquecimento, sendo valores entre 12 e 15 V os recomendados.

Quando a corrente é alta o suficiente, a elevação da temperatura pode ser considerável e este acréscimo de temperatura irá afetar a mobilidade dos íons. Este efeito é designado efeito Joule e deve ser minimizado a medida do possível em um experimento envolvendo a migração de íons.

A experiência indica que ensaios de curta duração resultam em coeficientes de difusão no estado não estacionário maiores do que os valores obtidos em medidas de longo prazo em estruturas reais. Então, os melhores ensaios de migração para reproduzir condições reais deveriam ser ensaios mais longos (ANDRADE et al., 2000).

A escolha da melhor forma de condução do ensaio deve considerar aspectos como tempo de ensaio, simplicidade de execução, custo e menor dispersão dos resultados, entre outros fatores. Pensando desta forma, Luping e Nilsson (1992) estabeleceram um modelo matemático para determinar o coeficiente de difusão sob a ação de uma diferença de potencial elétrico e propuseram um novo e rápido método para determinar o coeficiente de difusão de cloretos no concreto. O método envolve a penetração de cloretos em um corpo-de-prova de 50 mm de espessura (cilíndrico ou prismático) aplicando uma ddp de 30 V, a medida da profundidade de penetração de cloretos (que pode ser efetuada por um método colorimétrico visual) e, finalmente, o cálculo do coeficiente de difusão usando a Equação 8, que deriva da solução do seu modelo matemático.

$$D = \frac{RT}{zFE} \frac{x_d - a x_d^b}{t} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

R = constante dos gases (8,31 J/molK);

T = temperatura (K);

z = Valência do íon (para cloretos = -1);

F = constante de Faraday (96,5 J/Vmol);

E = campo elétrico (V/m);

x_d = profundidade de penetração de cloretos (m);

t = tempo de ensaio (s);

a e b = constantes.

Sendo que para cloretos $z = -1$. Quando $E = -600$ V/m e $T = 298$ K, então $a = 1,061$ e $b = 0,589$.

Este método consiste em um ensaio de migração que utiliza o estado não estacionário, obedecendo a segunda lei de Fick. De acordo com Luping; Nilsson (1992), com este procedimento o ensaio dura poucas horas para concreto comum e cerca de 2 dias para o caso de concreto de alto desempenho. Ainda de acordo com estes autores, as vantagens do método proposto são: 1 - aparelhagem fácil de se ter em um laboratório comum e a possibilidade de ensaiar vários corpos-de-prova ao mesmo tempo; 2 – o tempo de ensaio é muito menor do que nos ensaios de difusão convencionais, necessitando de alguns dias ou mesmo horas; 3 – o coeficiente de difusão pode ser determinado usando simplesmente uma equação; 4 – pequenas variações na forma e tamanho dos corpos-de-prova são irrelevantes já que as dimensões destes não precisaram ser usados no desenvolvimento do modelo.

Um estudo realizado por Andrade et al. (2000), comparando vários métodos de determinação do coeficiente de difusão no estado estacionário por meio de ensaio de migração, indicou que este procedimento é o que apresenta melhor reprodutibilidade dos resultados.

De acordo com Truc; Ollivier e Carcassès (2000), em um ensaio de migração pode ocorrer no ânodo as reações das Equações 9 e 10.



Ou



Segundo os mesmos autores, a ocorrência destas reações depende do potencial de eletrodo, da intensidade do circuito e do pH da solução no cátodo.

É fácil entender que a primeira reação deve ser evitada, pois, em caso contrário, haverá desprendimento de Cl em forma gasosa e a medida do fluxo, que é baseada na titulação da solução anódica, será subestimada. Contudo, a formação do Cl₂ (gasoso) ocorre em concretos muito porosos ou fissurados, cuja condutividade é alta e a intensidade do circuito se torna elevada tornando a solução ácida o que favorece a ocorrência desta reação, como encontra-se ilustrado na Figura 2-8. Por outro lado, a Figura 2-8 mostra que se o meio permanece básico os íons cloretos não são as únicas espécies em solução pois os íons hipoclorito podem estar presentes na solução anódica. A quantidade de íons hipoclorito formados depende do pH e do potencial de eletrodo. A presença destes íons pode distorcer as medidas durante a titulação da solução anódica.

No caso da utilização da titulação pelo método do nitrato de prata, ácido precisa ser adicionado na solução e este ácido irá reagir com o íon hipoclorito segundo a reação da Equação 11 e como consequência teremos o desprendimento de Cl₂.

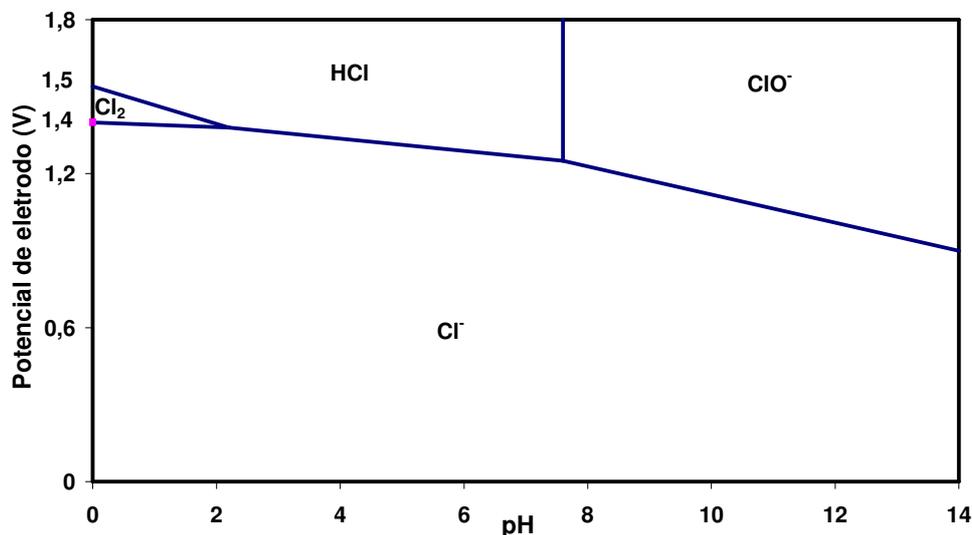
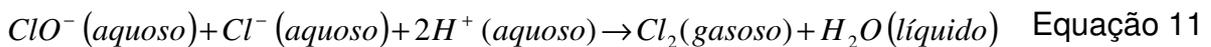


Figura 2-8 – Diagrama potencial-pH de Cl (POURBAIX apud TRUC; OLLIVIER; CARCASSÈS, 2000).

De acordo com Truc; Ollivier e Carcassès (2000), esta teoria explica as diferenças encontradas entre os resultados de coeficiente de difusão obtidos pelo estado estacionário e pelo estado não estacionário, sendo as reações

anódicas e os erros durante a titulação da solução anódica os principais responsáveis pelas diferenças encontradas. Estes mesmos autores defendem que a determinação do coeficiente de difusão pelo monitoramento da solução catódica é uma forma de evitar os problemas citados anteriormente.

Uma possível fonte de erro no procedimento é o corte de fatias de 10 mm de espessura. Se o equipamento de corte utilizado não for muito preciso e a espessura da fatia variar 1 mm para mais ou para menos, esta imprecisão representa 10 % da fatia idealizada. Uma solução interessante é aumentar a espessura da fatia de modo que a influência da imprecisão do corte seja diminuída, contudo, deve-se lembrar que neste caso o tempo de ensaio é aumentado.

Berke e Hicks (1992) realizaram um estudo para relacionar os valores de carga passante com o coeficiente de difusão de cloretos e chegaram à Equação 12 (empírica) apresentada abaixo. Este modelo foi citado e empregado vastamente por Andrade e Whiting (1996).

$$D_{ap} = 0,0103 \times 10^{-8} Q_{(60V-6h)}^{0,84} \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

D_{ap} = Coeficiente de difusão aparente (cm^2/s);

$Q_{(60V-6h)}$ = carga total passante com ddp de 60 V durante 6 horas de ensaio.

2.2 PERMEABILIDADE

A permeabilidade é um fenômeno de transporte de um fluido através de um meio poroso impulsionado pela ação de pressão. Pode ser representada pelo coeficiente de permeabilidade, que é uma característica do material e é independente das propriedades do líquido (KROPP et al., 1995).

No caso da permeabilidade a um líquido através do concreto, este pode ser considerado incompressível e o coeficiente de permeabilidade é determinado pela Equação 13.

$$K_w = \frac{Q \cdot l \cdot \eta}{t \cdot A \cdot \Delta p} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

K_w = coeficiente de permeabilidade (m^2);

Q = volume de líquido fluindo (m^3);

t = tempo (s);

l = espessura da seção penetrada (m);

A = área de penetração (m^2);

η = viscosidade do líquido (Ns/m^2);

Δp = diferença de pressão (N/m^2).

Frequentemente, o fluxo de água é avaliado de acordo com a fórmula empírica de D'Arcy (Equação 14):

$$K_w^* = \frac{Q \cdot l \cdot 1}{t \cdot A \cdot \Delta h} \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

K_w^* = coeficiente de permeabilidade a água (m/s);

Δh = pressão (altura de coluna d'água) (m).

Desse modo, K_w^* não é uma característica do material e sim um coeficiente proporcional a permeabilidade a água do material.

Uma conversão de K_w para K_w^* é possível com a introdução da viscosidade da água e com a conversão da pressão em altura da coluna d'água para a unidade N/m^2 resultando na Equação 15.

$$K_w = K_w^* \left(\frac{\eta_a}{\rho g} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

η_a = viscosidade da água (Ns/m^2);

ρ = densidade da água;

g = gravidade (m/s^2).

Deve-se lembrar que a viscosidade da água depende da temperatura. Desse modo, para $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $K_w = (K_w^*) / (9,75 \cdot 10^6)$.

Até o momento se fez referência quanto a permeabilidade à água, contudo, pode-se pensar que ao invés de água trate-se de uma solução salina. Neste caso deve-se levar em consideração a influência do tipo de sal e da sua concentração na viscosidade da solução. Apesar disso, Horvath (1985) apud Kropp (1995) afirma que para pequenas concentrações de cloretos como as que existem na natureza este efeito é pequeno e pode ser desprezado.

2.3 SUCCÃO CAPILAR

Segundo Nepomuceno (2005), a absorção capilar é um dos mecanismos de transporte que mais afeta a durabilidade das edificações, especialmente aquelas expostas à chuva, sujeitas a ciclos de umedecimento e secagem. Este autor explica que a origem do potencial capilar é a força capilar devido à tensão existente entre a superfície da água e as paredes dos poros. Esta tensão depende do teor de umidade interna do concreto, da densidade e viscosidade da água, da temperatura e das características dos poros como o raio, a tortuosidade e a conectividade. No caso do concreto, todos os fatores que intervêm na microestrutura porosa e sua conectividade influirão na absorção capilar como a relação água/cimento, a cura, o uso de aditivos incorporadores de ar, adições, volume de agregados, etc.

Segundo Helene (1993), a ascensão capilar pode ser modelada pela lei de Jurin representada pela Equação 16.

$$h = \frac{2v}{r\gamma} \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

h = altura ou penetração da água no capilar (m);

v = tensão superficial da água (kg/m) $\cong 75 \cdot 10^{-4}$;

r = raio do capilar (m);

γ = massa específica da água (kg/m³) $\cong 1$.

Note que a altura de penetração de água por sucção capilar depende basicamente do raio dos capilares. Desse modo, quanto maior for o raio do capilar, menor a altura de ascensão de água pelos poros capilares. Porém, a utilização deste tipo de modelo é difícil de ser aplicado no concreto, pois este

material é formado por um complexo sistema de poros cujo raio é variável, inviabilizando a determinação de um valor para r . Porém, é importante conhecer a lei de Jurin para entender que existe uma penetração de água máxima na qual cessa a sucção capilar e a penetração de cloretos só pode prosseguir através de outros fenômenos de transporte (HELENE, 1993).

Segundo Nepomuceno (2005), para estudar este tipo de propriedade é importante fazer uso da absorvidade (S), que é relacionada à difusividade hidráulica, pois representa a velocidade de penetração da água nos momentos iniciais e é dependente das características superficiais, que são fatores determinantes da durabilidade.

A absorvidade, S ($\text{mm}/\text{h}^{1/2}$), é obtida experimentalmente pela declividade da curva de volume de água absorvida por unidade de área (da superfície em contato com a água) pela raiz quadrada do tempo, como representado na Equação 17.

$$S = \frac{V_{\text{água}}}{A\sqrt{t}} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

$V_{\text{água}}$ = volume de água absorvida pelo corpo-de-prova (mm^3)

A = área da superfície em contato com a água (mm^2)

t = tempo de contato com a água (h).

A sucção capilar é um importante mecanismo de transporte com relação ao ingresso de cloretos no concreto. Sua atuação está presente nos casos em que o concreto não está saturado, de modo que se este entra em contato com a solução salina, ela é absorvida por forças capilares (KROPP et al., 1995).

Este tipo de mecanismo de transporte pode ser considerado uma das maiores causas de contaminação do concreto por cloretos, agindo nos casos onde existem condições cíclicas de umedecimento e secagem. Dependendo da umidade do concreto, no período de umedecimento a superfície do concreto absorve a solução de cloretos instantaneamente. No período da secagem a água evapora enquanto o sal permanece na estrutura de poros do concreto. Este processo tende a ocorrer de forma cíclica, fazendo com que a

concentração de cloreto no concreto possa até superar a concentração da solução de cloretos em contato com o concreto.

3 SISTEMAS DE PROTEÇÃO SUPERFICIAL PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO

De acordo com Ho e Mark (2000), o processo de corrosão no concreto armado com proteção de superfície aplicada deve ser mais lento devido ao menor conteúdo de umidade interna.

Esta afirmação é correta porque a cinética das reações de corrosão de armaduras é altamente dependente da quantidade de eletrólito. Contudo, outro efeito importante dos sistemas de proteção de superfície é a restrição ao ingresso de agentes agressivos.

Apesar disso, Broomfield (1997) afirma que se o processo de corrosão por cloretos já estiver iniciado é improvável que qualquer tipo de proteção superficial acabe com ele, porque existe umidade e oxigênio, dentro do concreto, suficientes para mover o processo de corrosão.

Estas informações levam a crer que é necessário um trabalho de pesquisa experimental para elucidar esta questão, uma vez que as opiniões dos pesquisadores são contraditórias.

A Tabela 3-1 apresenta o período da vida útil da estrutura que cada um destes efeitos tem maior importância.

Tabela 3-1 – Efeito da proteção X Período da vida útil mais influenciado.

Efeito da proteção de superfície	Período da vida útil mais influenciado
Redução da umidade interna	Propagação (obras antigas)
Restrição ao ingresso de agentes agressivos	Iniciação (obras novas)

Não se pode esquecer que a eficiência de uma proteção superficial é diminuída ao longo do tempo de exposição ao meio ambiente. Desse modo, o caminho do sucesso para os produtos de proteção superficial para concreto está no estabelecimento de um programa de manutenção, considerando que cada material tem uma vida útil limitada. Isso tudo leva a concluir que a aplicação de uma pintura de proteção sobre uma estrutura de concreto sem planejamento da sua manutenção deve ser julgado como desperdício de material e de recursos financeiros. Além disso, deve-se levar em conta que o tempo de vida útil de um material de proteção superficial depende muito das

condições de exposição a que ele é exposto em serviço e que zonas de variação de maré consiste na condição de exposição mais severa, no que se refere ao ataque por cloretos, como também definido por Zemajtis e Weyers (1996).

Os serviços de conservação do concreto podem estar incluídos em um programa de manutenção preventiva ou em um programa de manutenção corretiva. O primeiro caso vai intervir no concreto antes que ele apresente sinais significantes de degradação. Infelizmente, na construção civil nacional, o caso mais comum é o de manutenção corretiva, onde os trabalhos de manutenção são típicos de correção de manifestações patológicas, ou seja, existe necessidade de um diagnóstico prévio do problema para a identificação das causas, e então proceder à proteção do concreto. Isto traz como consequência um maior custo de trabalho de manutenção e provável redução da vida útil da estrutura em questão (HELENE, 2000). De qualquer forma, é reconhecido que os sistemas de proteção têm uma vida útil relativamente curta quando comparados com as estruturas de concreto armado, devendo ser periodicamente inspecionados para verificar a necessidade de manutenção, com vistas a manter sua funcionalidade.

Os materiais de proteção superficial para concreto podem ser classificados em formadores de película, hidrofugantes de superfície (de poro aberto) e bloqueadores de poros, como representado na Figura 3-1. Este assunto está tratado nos subitens deste capítulo.

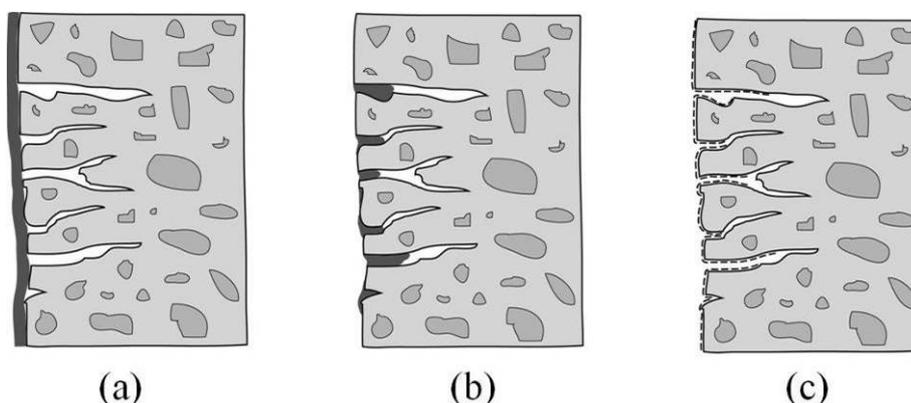


Figura 3-1 – Grupos de tratamentos de superfície para concreto: (a) formadores de película (b) bloqueadores de poros (c) hidrofugantes de superfície (adaptado de BENTUR; DIAMOND; BERKE, 1997).

Nos últimos anos existe uma tendência, bem sucedida em países europeus e também no Brasil, que utiliza o sistema duplo de proteção pela combinação de produtos hidrófugos de superfície, como aplicação primária, seguido da aplicação de películas protetoras como material de acabamento. Esse tipo de tratamento foi utilizado, por exemplo, na recuperação do prédio do Crea/SP (LIMA, 1994).

É importante ressaltar a necessidade de cuidado especial na especificação de produtos de proteção superficial, devendo o profissional estar ciente das condições de serviço a que os materiais estarão submetidos. Por exemplo: a especificação de um verniz epoxídico para áreas externas pode ser trágica, caso receba incidência solar, pois o produto perde sua eficiência quando exposto de forma prolongada a incidência dos raios ultravioletas. É, porém, um dos melhores em resistência a ataques químicos, podendo ser amplamente utilizado em ambientes industriais. Deve-se tomar cuidado também na especificação do verniz poliuretano, já que existem dois tipos: o aromático e o alifático, este último bicomponente e resistente aos raios solares, podendo ser usado em superfícies externas. Portanto, nunca se deve especificar um poliuretano aromático para tratamento de superfícies externas sujeitas à ação solar.

3.1 REVESTIMENTOS FORMADORES DE PELÍCULA

Os revestimentos formadores de película podem ser divididos em tintas e vernizes. Tinta é uma composição líquida pigmentada que se converte em uma película sólida após sua aplicação em uma camada delgada. As tintas são formuladas a partir de quatro componentes básicos, sendo eles resinas, solventes, pigmentos e aditivos, conforme mostrado na Figura 3-2. Os vernizes são constituídos apenas por resinas, solventes e aditivos. Pela ausência de pigmentos, não apresentam cor e geralmente têm durabilidade inferior à das tintas.

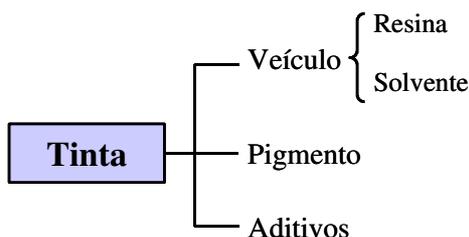


Figura 3-2 – Componentes básicos de uma tinta.

Em geral os produtos de igual natureza dispersos em água são menos duráveis, tem menor poder de penetração e são menos eficientes que os dispersos em solventes. Também de forma geral, os produtos bicomponentes de mesma natureza são mais eficazes que os monocomponentes. Os produtos de base epóxi são os de maior aderência ao concreto e os de maior resistência química e mecânica. Porém, não possuem boa resistência a radiação UV e são ideais para ambientes internos e atmosferas industriais agressivas (HELENE, 2000).

Para conferir elevada proteção química ao concreto e resistência a fotodegradação em superfícies externas de atmosferas industriais, foram desenvolvidos sistemas duplos constituídos por primer de resina epóxi e uma segunda demão de poliuretano disperso em solvente. Estes sistemas têm mostrado serem muito eficazes nestas situações (HELENE, 2000).

A proteção a ser conferida pelas pinturas e vernizes depende da qualidade da resina e da sua formulação. Os solventes, cargas e pigmentos utilizados nos produtos podem alterar substancialmente o comportamento da película. Portanto, não é difícil de justificar o fato de produtos aparentemente similares apresentarem resultados totalmente diferentes em ensaios de avaliação do comportamento. Além do mais, a durabilidade da proteção dependerá fundamentalmente da boa preparação da superfície, da adequabilidade ao uso, do controle de qualidade na fabricação, no recebimento e na aplicação do produto. Recomenda-se sempre efetuar ensaios prévios de avaliação do comportamento do sistema de pintura de proteção (HELENE, 2000), quando o porte da obra justifica o investimento.

O veículo (resina+solvente) tem papel fundamental na formação do filme, sua composição é um dos fatores que tem mais influência nas propriedades do filme, apesar de estas propriedades dependerem também consideravelmente dos aditivos e dos pigmentos presentes. Os pigmentos não só controlam a cor, o brilho e o poder de cobertura, como também afetam a resistência e a permeabilidade (UEMOTO; AGOPYAN, 2000).

Os solventes são usados nas tintas para dissolver a resina e conferir viscosidade adequada para a sua aplicação. O seu teor é muitas vezes corrigido momentos antes da aplicação, conforme necessidade, pois depende

da viscosidade da tinta, da porosidade e capacidade de absorção do substrato (UEMOTO, 2002).

Os aditivos são substâncias adicionadas em pequenas proporções com a finalidade de dar características especiais às tintas, tais como resistência a fungos, alteração da temperatura de formação de filme, etc (UEMOTO, 2002).

Este grupo de tratamento requer substrato homogêneo e liso, com poros de abertura máxima de 0,1 mm. A maioria não é capaz de absorver eventuais fissurações posteriores, ou seja, são capazes de cobrir uma fissura existente de até 0,1 mm, porém, a película se rompe se a estrutura fissura depois que a pintura de proteção está concluída (HELENE, 2000).

As principais características desta categoria de proteção são (HELENE, 2000):

- ✓ Redução da carbonatação;
- ✓ Redução da lixiviação;
- ✓ Redução da permeabilidade e difusividade a sais solúveis;
- ✓ Redução do surgimento de mofo e inibição do crescimento de fungos e bactérias.
- ✓ Não permitem a secagem do concreto úmido;
- ✓ Alteração da estética original do concreto, conferindo brilho ou cor a superfície;
- ✓ Requerem superfície uniforme e homogênea, não são portanto, adequadas para superfícies muito rugosas, de baixa permeabilidade e com presença de desmoldante.

Devido a esta última limitação, nas condições em que o substrato não apresente a superfície lisa e homogênea, é necessário realizar um tratamento prévio, o estucamento, para adequação a aplicação da pintura.

Segundo Uemoto (2001), os estudos na área tem se concentrado na eficiência de produtos genéricos e a formulação da pintura não tem sido considerada. Desse modo, são poucos os trabalhos que discutem a formulação das pinturas. Muitos estudos têm se baseado apenas na natureza do veículo, que não é uma informação suficiente para estabelecer a qualidade do sistema de proteção.

3.1.1 Conteúdo de pigmento (PVC)

É prática comum o uso do PVC (Pigment Volume Content) da pintura como um dos parâmetros da sua descrição qualitativa. O PVC é definido como o valor percentual do volume de pigmento com relação ao volume total de sólidos do filme seco (UEMOTO, 2000). A Equação 18 é a expressão de cálculo de PVC.

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 100 \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

V_p = Volume de pigmento;

V_v = Volume de veículo sólido.

Muitas propriedades do filme mudam em função do PVC. Por exemplo, o brilho diminui e a permeabilidade aumenta com a sua elevação. Pinturas de alto brilho apresentam PVC baixo (de 15% a 25%), enquanto as do tipo semibrilho apresentam PVC entre 30% e 40% e as de acabamento fosco apresentam PVC maior do que 40%. Segundo Uemoto (2000), as tintas empregadas no Brasil tem PVC variando de 25% (acabamento brilhante) a 75% (acabamento fosco).

O ponto em que existe veículo estritamente suficiente para preencher os espaços entre as partículas de pigmento é definido como o PVC crítico, ou CPVC. Quando $PVC > CPVC$ o filme passa a ter alta porosidade e, conseqüentemente, alta permeabilidade a líquidos, gases e vapor. Em um caso como este, formam-se aglomerações de partículas de pigmento que não estão totalmente envoltas pelo veículo como ilustrado na Figura 3-3.

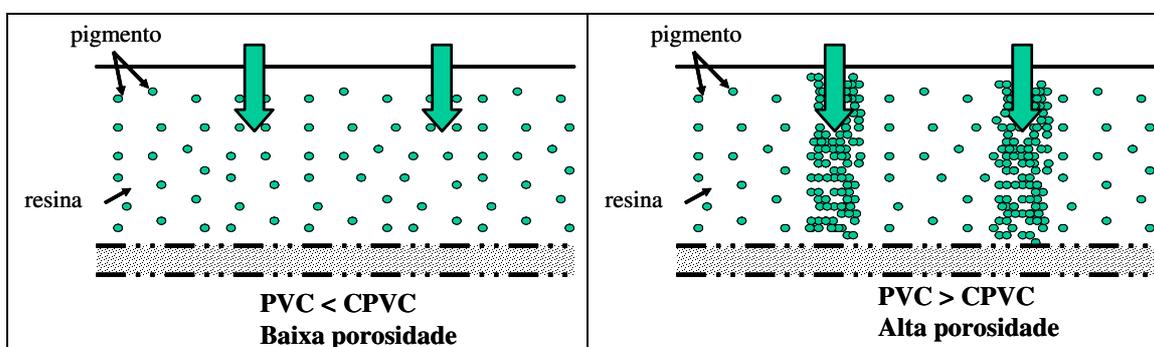


Figura 3-3 - Influência do PVC na propriedade do filme da tinta (DINIZ; GNECCO, 1993).

Uemoto; Agopyan e Vittorino (2001) demonstraram em seu trabalho que quanto maior o valor de PVC maior é a absorção de água do substrato protegido com pintura. Isto foi comprovado com ensaios de sucção capilar realizados em corpos-de-prova prismáticos de concreto (100 mm x 100 mm x 20 mm), em pinturas de base látex onde o PVC variou de 0 a 75%, ou seja, representando desde um verniz até as tintas de acabamento fosco. Fundamentados nestes resultados, estes mesmos autores defendem que as pinturas com acabamento brilhante são mais adequadas para impedir o ingresso de água e as pinturas com acabamento fosco são mais indicadas para fins arquitetônicos, devido ao seu alto valor de PVC. Desse modo, neste trabalho estes autores indicam que a aplicação de pinturas de baixa permeabilidade a água para prevenir o ingresso de agentes agressivos parece uma aplicação muito atrativa para proteger estruturas de concreto.

3.2 REVESTIMENTOS HIDRÓFOBOS

Os hidrofugantes são baseados nos conhecidos silicones, utilizados desde os anos 50 e hoje em sua quarta geração. Os silicones, porém, carregam o fardo do insucesso ocorrido nos anos 60 e 70, devido à falta de controle e uso indevido. Um exemplo recente de utilização desses produtos (os de 4ª geração) pode ser visto no prédio do Masp de São Paulo, um dos edifícios de arquitetura mais requintada e formosa do Brasil. Suas paredes são em concreto aparente franciscano, moldado em fôrmas de tábuas de pinho. Essas fôrmas denotam características de porosidade na epiderme do concreto, bem como apresentam juntas definidas entre a interface de cada tábua. Como não se podia modificar as características originais do projeto arquitetônico, optou-se por produtos hidrofugantes. Apenas os pórticos monumentais de sustentação do prédio foram pintados com tinta vermelha à base de resinas acrílicas, formando uma película de proteção (LIMA, 1994).

Desde 1986, isobutiltrimetoxisilano (100% puro) tem sido especificado para a prevenção do ingresso de cloretos nas pontes do Reino Unido. Além disso, muitas agências dos Estados Unidos e o Departamento de transportes da Alemanha tem usado hidrofugantes para pontes sujeitas a ação dos íons cloretos. Na Holanda, faz parte da política de manutenção do ministério de transportes, divisão de engenharia civil, o uso de tratamento hidrófugo do

concreto como uma medida adicional contra a penetração de substâncias agressivas (VRIES; POLDER, 1997).

Entre os procedimentos para proteger superfícies de concreto, as impregnações hidrófugas são as que menos interferem no aspecto das mesmas. Seu principal efeito consiste em impedir, ou dificultar a absorção de água do concreto. Segundo Jacob e Hermann (1998), as impregnações hidrófobas são utilizadas em superfícies de concreto verticais ou inclinadas, expostas ao intemperismo. De acordo com estes mesmos autores, a eficácia dos hidrofugantes tem durado até 10 anos quando aplicado sobre fachadas de concreto aparente de pelo menos 6 meses de idade. De acordo com estes pesquisadores, é pouco provável que se obtenha eficácia de grande duração em superfícies de concreto jovens, já que o processo de hidratação não foi concluído podendo-se formar constantemente novas superfícies não umedecidas pelos produtos de impregnação.

Estes produtos têm a vantagem sobre os produtos formadores de filme de permitir a livre circulação do vapor de água e, com isso, afastar o risco de condensação e formação de bolhas sob o filme. Evidentemente têm a desvantagem de não serem tão eficazes como barreira contínua aos agentes agressivos, quando comparados com os produtos formadores de película. Existem no mercado sistemas de proteção que combinam os dois produtos; base silano/siloxano como primer e metilmetacrilato como verniz de acabamento e proteção, conciliando as vantagens de ambos (HELENE, 1992).

Principais características dos hidrofugantes de superfície, segundo Helene (2000):

- ✓ Redução da capacidade de absorção de água das superfícies de concreto (segundo Vries et al., 1996, reduz em até 90%);
- ✓ Redução da permeabilidade a sais solúveis;
- ✓ Permitem a passagem do vapor de água existente nos poros capilares para o meio externo (secagem do concreto úmido);
- ✓ Possuem elevada capacidade de penetração nos poros capilares do concreto;
- ✓ Não alteram o aspecto estético da superfície;

- ✓ Não requerem superfície lisa e contínua para a aplicação, o que permite que seja usado sobre superfícies rugosas;
- ✓ Não impedem a carbonatação;
- ✓ Não impedem a penetração de água, gases e vapores sob pressão;
- ✓ Reduzem a lixiviação.

3.2.1 Quanto à Formulação:

De acordo com Batista (1998), os produtos de impregnação hidrófoba empregados no mercado atual são todos organossilícicos, sendo estes subdivididos em:

- ✓ Silanos;
- ✓ Siloxanos oligoméricos;
- ✓ Siloxanos poliméricos;
- ✓ Resinas de silicone.

Qualquer que seja o produto de base, as impregnações hidrófobas originam sempre resinas de silicone que estão ligadas quimicamente à base de concreto. As várias classes dos compostos se diferenciam, entre outras coisas, pelo tamanho das moléculas, a reatividade e solubilidade em água e nos solventes orgânicos.

Na prática, atualmente se utilizam silanos, siloxanos oligoméricos e misturas destes dois compostos.

Os silanos são hidrorrepelentes incolores conhecidos quimicamente como alquiltrialcoxissilano. Possuem pequena estrutura molecular (diâmetro de $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,5 \times 10^{-6}$ mm), permitindo-lhe penetrar eficientemente mesmo em substratos pouco permeáveis. São vendidos em concentração relativamente alta (de um modo geral 20%) e reagem quimicamente com materiais à base de sílica ou alumina. Por ter estrutura molecular tão reduzida, são muito voláteis (BATISTA, 1998).

Os siloxanos são hidrorrepelentes incolores, quimicamente conhecidos como alquilalcoxissiloxanos. Possuem estrutura molecular relativamente grande em relação aos silanos (diâmetro de $1,5 \times 10^{-6}$ a $7,5 \times 10^{-6}$ mm) e, por isso, têm menor poder de penetração. Porém, seu poder de penetração é suficiente para

estabelecer uma excelente e durável condição de hidrorrepelência, pela reação química com materiais que contenham sílica ou alumina (BATISTA, 1998).

De forma geral, o desempenho dos hidrofugantes varia bastante, essencialmente de acordo com o seu conteúdo de componente ativo (que vai de 5% a 40%) e porosidade do substrato a ser protegido. Basicamente, superfícies com grande porosidade necessitam de mais sólidos (BATISTA, 1998).

Do ponto de vista químico, os silanos são monômeros formados por pequenas moléculas que contêm um átomo de silício e baixa massa molecular, como ilustrado na Figura 3-4 (a). Os siloxanos são pequenas cadeias de poucos átomos de silício, cujas moléculas contêm grupos alcoxi (orgânicos) ligados ao átomo de silício (ver Figura 3-4 (b)), que reagem com os silicatos do concreto, formando uma aderência estável (ver Figura 3-5).

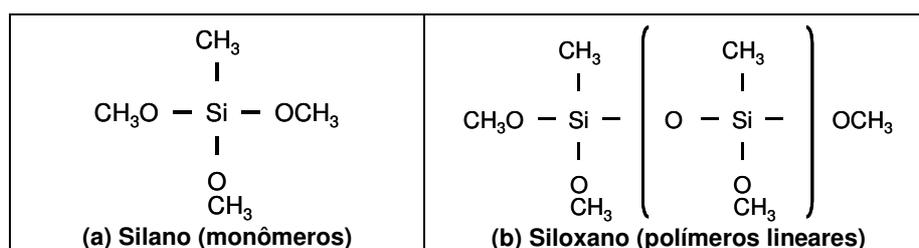


Figura 3-4 – Estrutura molecular do silano (a) e do siloxano (b) (VRIES; POLDER, 1997).

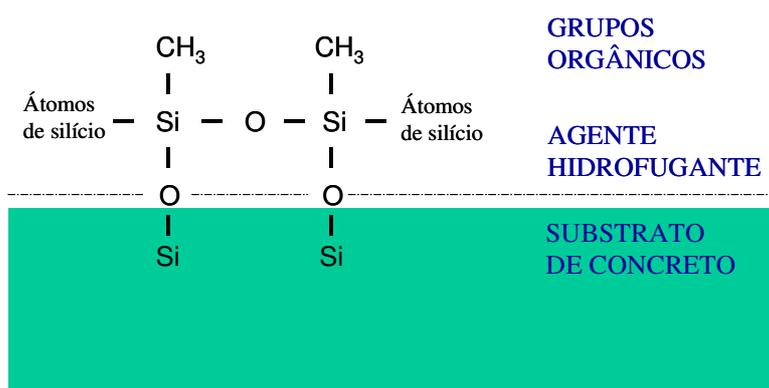


Figura 3-5 – Diagrama de representação da aderência química dos agentes hidrofugantes com o substrato de concreto (adaptado de VRIES; POLDER, 1997).

3.2.2 Modo de atuação

Dependendo do tipo de substrato, os hidrofugantes podem penetrar a profundidades superiores a 10 mm, repelindo a água pela transformação das forças capilares dos poros superficiais, de positivas (sucção) para negativas

(repelência). Este tipo de produto reveste internamente os poros, ao invés de cobri-los ou vedá-los como é o caso dos revestimentos formadores de película (BATISTA, 1998).

Como já mencionado, os hidrofugantes têm sido recomendados como um meio de barrar a penetração de cloretos no concreto. Desse modo, os silanos, siloxanos e substâncias similares penetram nos poros do concreto e formam uma camada hidrófuga que dificulta a penetração de água na forma líquida (que pode ingressar contaminada com cloretos), mas permite que o vapor de água entre e saia do concreto deixando que o mesmo “respire” (BROOMFIELD, 1997).

Da forma convencional, se um material de construção poroso como o concreto entra em contato com um líquido como a água, esta é absorvida por forças capilares. Estas forças são influenciadas pela viscosidade do líquido, pelo ângulo de contato entre o líquido e o material e pelo raio dos poros. No caso da água em um determinado concreto, a estrutura de poros e a viscosidade do líquido são constantes, desse modo, apenas o ângulo de contato (θ) pode ser alterado. Um pequeno ângulo de contato ($<90^\circ$) indica a atração molecular entre o líquido e o substrato, e desse modo, gotas na superfície do concreto tendem a se espalhar e são absorvidas. Este tipo de material é chamado hidrófilo. Se a atração entre o sólido e o líquido é pequena, o ângulo de contato é maior do que 90° e as gotas tendem a ficar esféricas, material hidrófugo. Ambos os casos são ilustrados na Figura 3-6. Vale salientar que este tipo de produto não é considerado como pintura e sim como agente de impregnação (HELENE, 2000).

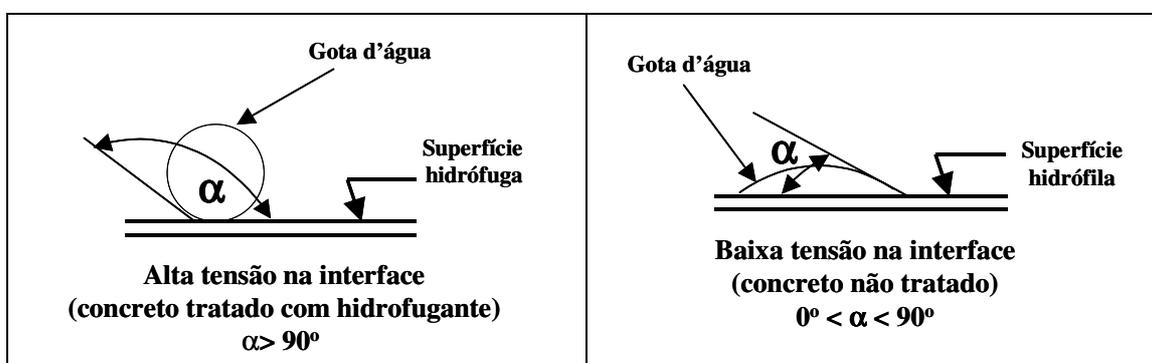


Figura 3-6 – Interação entre a água e a superfície de concreto com e sem hidrofugante de superfície (HELENE, 2000).

3.3 BLOQUEADORES DE POROS

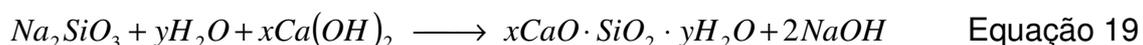
O silicato de sódio é utilizado na indústria do cimento para várias aplicações. Por exemplo: como ativador de cimento de escória, como aditivo protetor de fibras vegetais em compósitos de cimento, como endurecedor de superfície para pisos industriais e como sistema de proteção de superfície para concreto (MEHTA; MONTEIRO, 1993; BROUGH; ATKINSON, 2002; JONES, 2002; TOLÊDO FILHO et al., 2003).

Apesar de este grupo de tratamento ser conhecido há vários anos, existem poucas publicações técnicas e científicas sobre eles. Por outro lado, muitos produtos deste tipo são comercializados e indicados para a proteção de superfícies de concreto. De acordo com Thompson et al. (1997), existem três teorias sobre a ação dos silicatos no sentido de proteger a superfície do concreto. São elas:

- ✓ Precipitação de SiO_2 nos poros;
- ✓ Formação de um gel expansivo, dentro dos poros, similar ao formado na reação álcali silicato;
- ✓ Reação dos silicatos com o hidróxido de cálcio presente nos poros formando silicato de cálcio hidratado.

Esta última teoria é a mais aceita atualmente. Deste modo, teoricamente, os bloqueadores de poros são produtos compostos por silicatos, que penetram nos poros superficiais e reagem com a portlandita formando C-S-H. O silicato de sódio é o produto mais usado para este fim.

De acordo com Thompson et al. (1997), a reação apresentada na Equação 19 representa o que acontece quando a solução de silicato de sódio penetra nos poros do concreto.



Desse modo, este tratamento forma uma camada menos porosa na superfície da peça de concreto alterando a sua penetração de água.

Como a reação do tratamento é entre o silicato de sódio e a portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, é fácil compreender que em estruturas carbonatadas a reação acima não ocorre, já que na camada superficial o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ já reagiu com o CO_2 e deu origem a carbonato de cálcio (CaCO_3). Em casos como estes, é

necessário fazer uma impregnação com hidróxido antes da aplicação do silicato de sódio. Isto explica o fato de Kagi e Ren (1995) afirmarem que uma redução significativa da penetração de água no concreto ocasionada pelo tratamento com solução de silicato só é obtida se o concreto for muito novo e repetidas aplicações forem efetuadas.

3.4 REQUISITOS E PROCEDIMENTOS DE SELEÇÃO

Sabe-se que a corrosão de armaduras é dependente da disponibilidade de umidade e oxigênio, portanto qualquer metodologia que reduza a sua penetração no concreto vai acabar diminuindo a sua deterioração. Logo, um dos objetivos mais importantes de um sistema de proteção superficial é a redução da absorção de água do concreto.

De acordo com Basheer et al. (1997) não existe critério de aceitação bem definido para muitas das principais propriedades dos sistemas de tratamento superficial para concreto e, conseqüentemente, um esforço coletivo é necessário para padronizar os procedimentos de ensaio e desenvolver uma metodologia para a seleção.

Segundo Shields et al. (1992) apud Basheer et al. (1997) existem muitos fatores a serem considerados na seleção do sistema de tratamento superficial e a Tabela 3-2 consiste em um resumo destes fatores. Baseado nesta tabela este mesmo autor elaborou o fluxograma da Figura 3-7 para balizar a seleção do sistema de proteção tanto para o caso de uma construção nova como para uma antiga e deteriorada.

Deve-se salientar que na escolha de um sistema de proteção superficial não se deve ter como base apenas a sua eficiência isoladamente. É de extrema importância que se tenha em conta a capacidade de manter esta característica ao longo do tempo. Um sistema pode ser muito eficaz em barrar o ingresso de água e de cloretos, contudo, não apresentar boa resistência à radiação UV. Num caso como este, um sistema um pouco menos eficiente quanto à capacidade de barrar a água e cloretos que tenha uma maior resistência a esse tipo de radiação pode ser mais interessante. Desse modo, é fundamental analisar a eficiência em conjunto com a durabilidade do sistema de proteção superficial.

Tabela 3-2 – Fatores a serem considerados na seleção do sistema de proteção superficial (SHIELDS et al., 1992 apud BASHEER et al., 1997).

Aspecto	Consideração
Substrato original	Material de construção Construção nova ou trabalho de reabilitação Presença de pintura Contaminação da superfície
Ambiente	Atmosfera (marinha, urbana, rural, etc) Presença de umidade Presença de agentes químicos
Durabilidade do sistema de proteção	Aderência Resistência à radiação UV Resistência ao ingresso de água Resistência química Resistência ao impacto Elasticidade
Condições de aplicação	Por pincel ou projeção Preparo da superfície Tolerância da umidade do substrato Temperatura Condições de acesso
Custo	Custo unitário do material Número de demãos necessárias Espessura do filme Custo com laboratório Custo de manutenção

Direcionando o foco especificamente para os produtos hidrofugantes de superfície, é importante salientar que este tipo de material é afetado pela radiação ultravioleta, contudo, a camada afetada é apenas a parte mais superficial, já que os raios UV não penetram no concreto. Conseqüentemente, para obter boa durabilidade do efeito de repelir a água, um certo valor mínimo de profundidade de penetração do material é necessário. No Reino Unido, a profundidade de penetração exigida é de 2 a 4 mm. É fácil atingir boa profundidade de penetração em substratos porosos como blocos cerâmicos. No concreto, isto não é tão fácil porque este material é menos poroso (VRIES; POLDER, 1997). Além disso, a produção de concretos cada vez mais densos e resistentes traz a necessidade de produtos com maior facilidade de penetração.

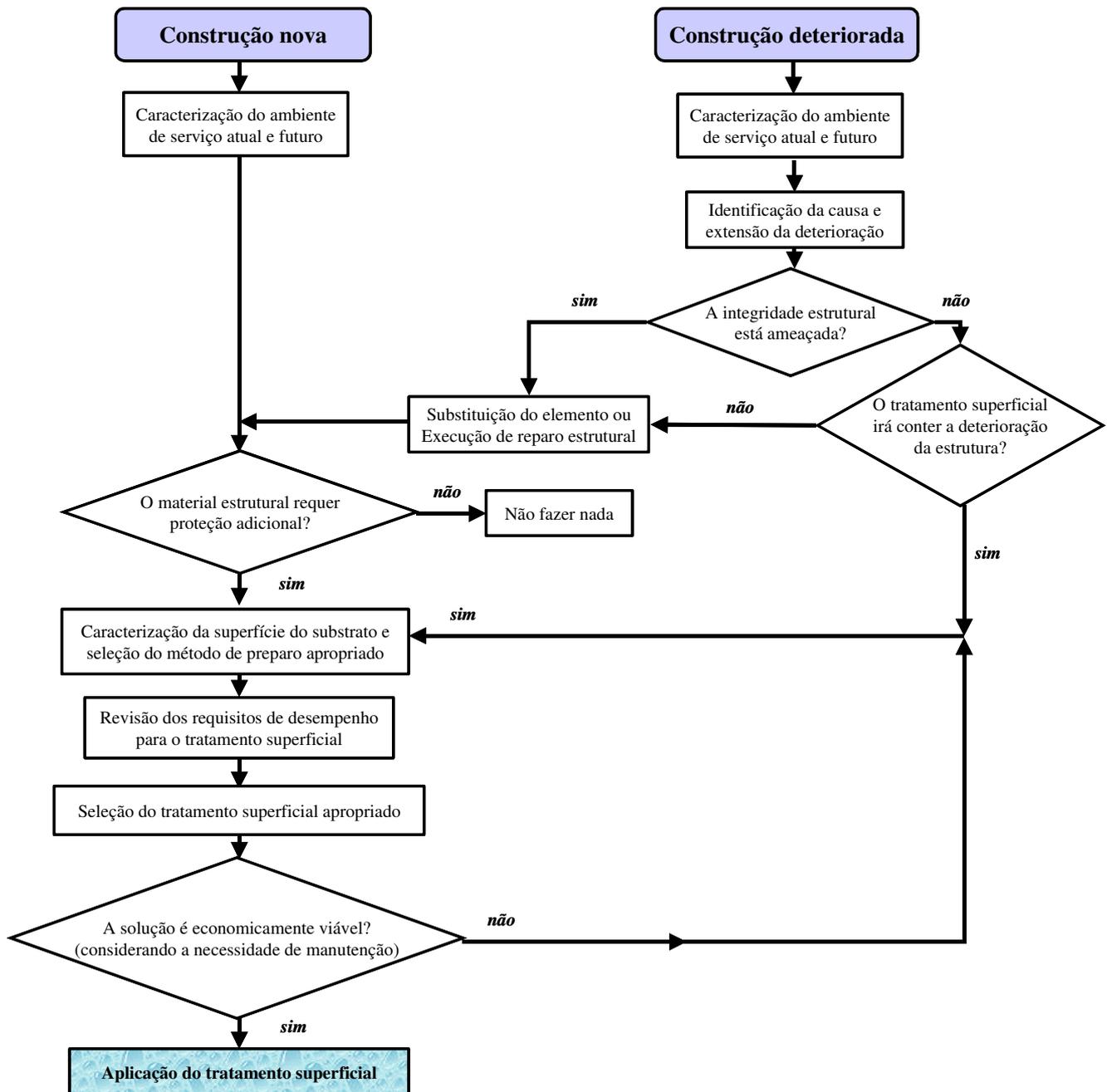


Figura 3-7 - Fluxograma de escolha do tratamento superficial (SHIELDS et al., 1992 apud BASHEER et al., 1997).

Como a presença da água é essencial para muitas formas de deterioração de estruturas de concreto armado, uma alta resistência à penetração de água é um requisito desejável para um sistema de tratamento superficial. Segundo Basheer et al. (1997), o documento NHRP Report 244 do "National Cooperative Highway Research Program" dos Estados Unidos recomenda a aceitação de sistemas de proteção superficial que reduzam a absorção de água em 75% se comparado com o concreto sem a aplicação da

proteção. Também segundo estes autores o “German Committee for Reinforced Concrete” especifica que essa redução na absorção seja de 50%.

A EN 1504-2/2004 estabelece que o concreto protegido deve apresentar absorvidade (S) menor do que $0,1 \text{ kg/m}^2\text{h}^{1/2}$. Sobre a difusão de íons não é estabelecido valor limite, porém, no documento é citado que atendendo ao critério anterior a difusão de cloretos deve ser insignificante.

Vries; Polder e Borsje (1996) relacionaram os requisitos a seguir como recomendados para um material hidrofugante de superfície:

- ✓ Absorção de água menor do que 20% do concreto sem proteção aplicada;
- ✓ Profundidade de penetração mínima de 2 mm;
- ✓ Evaporação de água através do concreto com o hidrofugante aplicado maior do que 60% do concreto sem proteção aplicada.

Com relação à normalização ligada à proteção superficial do concreto, nos fins da década de 80 o CEN/TC104³ deu início a um considerável trabalho de normalização no âmbito da proteção e reparo de estruturas de concreto, desenvolvendo a série de normas EN 1504 “Produtos e sistemas para a proteção e reparo do concreto”. Este conjunto de normas é dividido em 10 partes, sendo que a parte 2 é específica para sistemas de proteção superficial (EN 1504-2/2004). Por outro lado, a parte 9 desta série de normas (ENV 1504-9/97) estabelece as linhas gerais a serem seguidas nos trabalhos de proteção e reparo de estruturas de concreto, deixando ao critério do especificador optar por uma entre várias soluções que vão desde não fazer nada durante um certo tempo até a demolição. Entre estas duas opções extremas, podem ser utilizados métodos de reparo e proteção, por exemplo, restaurar a passividade do concreto por substituição do concreto carbonatado, utilizar a proteção catódica ou restringir o acesso de substâncias agressivas por utilização de sistemas de proteção superficial do concreto.

³ Comitê Técnico 104 (CT 104), que faz parte do Comitê Europeu de Normalização (CEN) responsável pelo desenvolvimento das Normas Europeias (EN).

4 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE PROTEÇÃO PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO EM AMBIENTES MARÍTIMOS

Como o objetivo principal do trabalho é propor uma metodologia para o estudo da eficiência de sistemas de proteção superficial sobre estruturas de concreto armado expostas a ambientes altamente influenciados pela ação da água do mar, optou-se por empregar diversas formas de avaliação, como detalhado a seguir.

4.1 VARIÁVEIS ESTUDADAS

4.1.1 Variáveis independentes

São as variáveis fixadas com o intuito de observar seu reflexo nas variáveis dependentes (variáveis medidas).

As variáveis independentes colocadas neste estudo estão apresentadas a seguir:

- ✓ Grupos de proteção - hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros – [referência (concreto sem proteção) + 13 sistemas de proteção];
- ✓ Estado do substrato de concreto a ser protegido (contaminado e não contaminado por cloretos);

4.1.2 Variáveis dependentes

São as variáveis influenciadas pelas variáveis independentes. As deste estudo estão apresentadas a seguir:

- ✓ Potencial de corrosão (E_{corr});
- ✓ Velocidade de corrosão (i_{corr});
- ✓ Carga passante;
- ✓ Coeficiente de difusão de cloretos;
- ✓ Profundidade de penetração de cloretos;
- ✓ Absorção de água por imersão;
- ✓ Absorção de água por capilaridade;
- ✓ Absorção água pelo ensaio da pipeta.

4.2 MATERIAIS EMPREGADOS

4.2.1 Concreto do substrato

O cimento utilizado para a confecção do substrato foi um cimento composto com escória (CPII-E 32). A Tabela 4-1 apresenta a caracterização física e química deste material realizada especificamente para este trabalho nas instalações do IPT.

Tabela 4-1 – Composição química e propriedades físicas do cimento empregado.

(a) Composição química (%)										
Cimento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cal livre	Álcalis totais como Na ₂ O _e *
CPII-E 32	22,80	6,75	2,45	56,40	3,20	1,83	0,12	0,61	0,44	0,52

* Na₂O_e = Na₂O + 0,658 K₂O

(b) Propriedades físicas								
Cimento	Massa específica (23 °C)	Finura		Início de pega (h:min)	Fim de pega (h:min)	Resistência à compressão – NBR 7215/96 (MPa)		
	(kg/dm ³)	Resíduo na peneira de 75µm (%)	Finura Blaine (m ² /kg)			3 dias	7 dias	28 dias
CPII-E 32	3,02	3,6	395	3:40	5:30	15,9	24,0	37,5

Na dosagem dos concretos utilizados como substrato, foi fixada a consistência de 10±1 cm, medida pelo “slump test” e adotou-se o procedimento de dosagem descrito por Helene e Terzian (1992).

Como ponto de partida, adotou-se três proporções entre cimento e agregados, sendo elas: 1:3,0; 1:4,5; e 1:6,0. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4-2 e Figura 4-1.

Tabela 4-2 – Estudo de dosagem dos concretos adotados como o substrato padrão para o desenvolvimento do estudo.

Proporção Cimento:agregados	teor de argamassa (%)	Cimento* (Kg)	Areia (kg)	Brita (kg)	relação a/c	Consumo de cimento (kg/m ³)	H (%)
Traço 1:3,0	51	1	1,04	1,96	0,387	505	9,7
Traço 1:4,5	51	1	1,80	2,70	0,525	358	9,5
Traço 1:6,0	51	1	2,57	3,43	0,651	281	9,3

* o cimento empregado no concreto do substrato foi do tipo CPII-E 32, fabricado pela Ciminas.

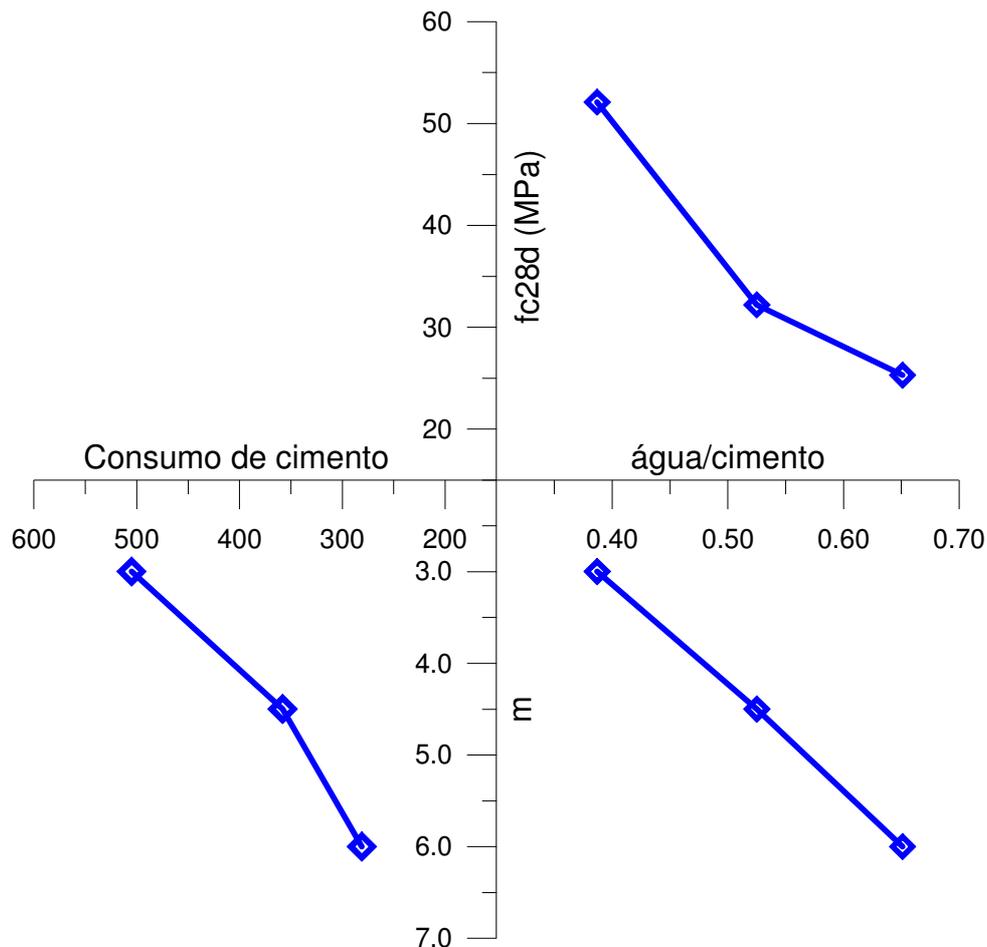


Figura 4-1 – Diagrama de dosagem para a família de concretos empregada no estudo de dosagem do substrato.

Decidiu-se adotar o traço 1:4,5 como o concreto do substrato padrão por se tratar de um material com f_{ck} entre 25 e 30 MPa, que está na faixa de resistência mais freqüentemente empregada nas obras do estado de São Paulo atualmente.

A evolução da resistência deste concreto ao longo do tempo encontra-se representada no gráfico da Figura 4-2. Esta informação é importante para se ter idéia da tendência a estabilização da hidratação do concreto do substrato. O motivo desta verificação é determinar um tempo de cura em que a hidratação esteja muito avançada, uma vez que a maior parte dos ensaios deste trabalho envolvem a exposição dos corpos-de-prova a umidade, que significaria uma cura adicional, influenciando, em maior grau, a série de referência.

A partir destes resultados adotou-se a cura em ambiente com 100 de U.R. durante 91 dias como o período de cura padrão para todo o substrato moldado para os ensaios deste trabalho.

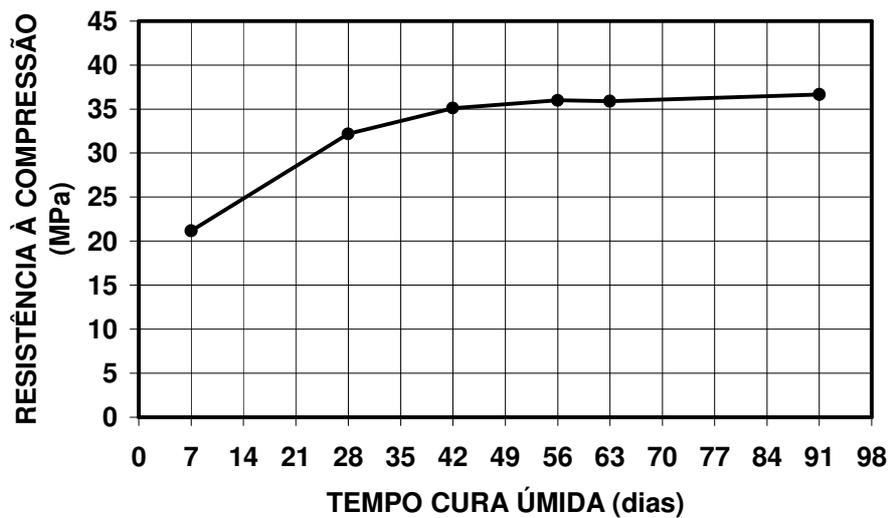


Figura 4-2 – Evolução da resistência à compressão do concreto usado como substrato padrão.

4.2.2 Sistemas de proteção empregados

Foram empregados 13 sistemas de proteção, sendo 11 deles disponíveis no mercado nacional e destinados ao tratamento superficial de estruturas de concreto armado e 2 deles são produtos químicos comercializados não especificamente para esta finalidade. A

Tabela 4-3 apresenta um resumo dos produtos utilizados. A escolha destes sistemas de proteção foi no sentido de comparar alguns produtos representantes das três categorias de sistemas de proteção superficial: hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros. Além disso, a maioria dos materiais utilizados são indicados pelos fabricantes para o caso de proteção de estruturas de concreto armado localizadas em ambiente sujeito a exposição aos íons cloretos.

O consumo de material indicado pelos fabricantes foi respeitado na aplicação de todos os sistemas de proteção utilizados. A Tabela 4-4 apresenta o consumo de material empregado e o tipo de cura de cada um dos sistemas de proteção usados. Por sua vez, a Tabela 4-5 apresenta algumas características dos sistemas de proteção superficial estudados.

Tabela 4-3 – Descrição dos sistemas que compõem o estudo.

Grupo	Sistema de proteção	Identificação	Descrição do fabricante
Hidrofugantes de superfície	Simple	Hidrofugante (A)	Hidrofugante silano/siloxano – base água
	Simple	Hidrofugante (B)	Hidrofugante silano/siloxano – base solvente
	Simple	Hidrofugante (C)	Hidrofugante silano/siloxano – base solvente
Formadores de película	Simple	Acrílico (1)-solv.	Verniz acrílico – base solvente
	Simple	Acrílico (2)-solv.	Verniz acrílico – base solvente
	Simple	Acrílico (3)-água	Verniz acrílico – base água
	Simple	PU (1)	Verniz poliuretano alifático (Bicomponente)
	Simple	PU (2)	Verniz poliuretano alifático (Bicomponente)
Sistemas duplos	Duplo	Hidrofugante (A) + Acrílico (1)-solv.	(Hidrofugante silano/siloxano – base água) + (Verniz acrílico – base solvente)
	Duplo	Hidrofugante (B) + Acrílico (1)-solv.	(Hidrofugante silano/siloxano – base solvente) + (Verniz acrílico – base solvente)
Bloqueadores de poros	Simple	Silicato de sódio (20%)	Solução aquosa de silicato de sódio com 20% de concentração
	Simple	Tratamento comercial a base de silicato	Produto a base de silicato de sódio comercializado para proteção e impermeabilização do concreto
	Simple	Silicato de sódio líquido	Silicato de sódio líquido

Tabela 4-4 – Consumo de material e o tipo cura de cada um dos sistemas de proteção empregados.

Grupo	Sistema de proteção	Identificação	Consumo (kg/m ³)	Número de demãos	Tipo de cura
Hidrofugantes de superfície	Simple	[Hidrofugante (A)] Silano/siloxano disperso em água	300	1	Evaporação da água + reação
	Simple	[Hidrofugante (B)] Silano/siloxano disperso em solvente	150	2	Evaporação do solvente + reação
	Simple	[Hidrofugante (C)] Silano/siloxano disperso em solvente	150	2	Evaporação do solvente + reação
Formadores de película	Simple	[Acrílico (1)-solv.] Acrílico disperso em solvente	180	2	Coalescência
	Simple	[Acrílico (2)-solv.] Acrílico disperso em solvente	180	2	Coalescência
	Simple	[Acrílico (3)-água] Acrílico disperso em água	180	2	Coalescência
	Simple	[PU (1)] Poliuretano Alifático (Bicomponente)	200	2	Reação Química
	Simple	[PU (2)] Poliuretano Alifático (Bicomponente)	200	2	Reação Química
Sistemas duplos	Duplo	[Hidrofugante (A) + acrílico (1)-solv.]	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem
	Duplo	[Hidrofugante (B) + acrílico (1)-solv.]	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem
Bloqueadores de poros	Simple	Solução aquosa de silicato de sódio	245	1	Reação Química
	Simple	Produto comercial a base de Silicato	245	1	Reação Química
	Simple	Silicato de sódio líquido	245	1	Reação Química

* dados fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 4-5 – Características dos sistemas de tratamento superficial.

Sistema	Identificação	Densidade (g/cm ³)	Teor de sólidos (%)	Tempo de secagem (h)
Simple	[Hidrofugante (A)] Silano/siloxano disperso em água	1,0	22	2 a 6
Simple	[Hidrofugante (B)] Silano/siloxano disperso em solvente	0,78	25	2 a 6
Simple	[Hidrofugante (C)] Silano/siloxano disperso em solvente	0,80	28	1 a 3
Simple	[Acrílico (1)-solv.] Acrílico disperso em solvente	0,90	20	½ a 1
Simple	[Acrílico (2)-solv.] Acrílico disperso em solvente	0,93	19	6
Simple	[Acrílico (3)-água] Acrílico disperso em água	1,02	21	6
Simple	[PU (1)] Poliuretano Alifático (Bicomponente)	0,95	26	8
Simple	[PU (2)] Poliuretano Alifático (Bicomponente)	1,08	47	4
Duplo	[Hidrofugante (A) + acrílico (1)-solv.]	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem
Duplo	[Hidrofugante (B) + acrílico (1)-solv.]	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem	Verificar partes que o compõem
Simple	Solução aquosa de silicato de sódio	1,2	20	2
Simple	Produto comercial a base de Silicato	1,3	23	2
Simple	Silicato de sódio líquido	1,6	28	2

4.3 ENSAIOS REALIZADOS

4.3.1 Absorção de água

Os ensaios de absorção de água foram adotados neste programa experimental porque considera-se que a penetração de água no concreto tem dois efeitos de grande importância na durabilidade de uma estrutura de concreto armado exposta a ambientes contaminados com cloretos.

Efeito 1 (influência no período de iniciação) – estrutura não contaminada por cloretos – os íons cloreto penetram no concreto usando a água como veículo, ou seja, quanto mais difícil for a penetração de água no concreto menor sua susceptibilidade a contaminação por íons cloretos.

Efeito 2 (influência no período de propagação) – estrutura contaminada por cloretos – a corrosão de armaduras é um processo eletroquímico e, por isso, precisa de um eletrólito para se desenvolver. Deste modo, qualquer

tratamento que tenha a capacidade de restringir o acesso de água para o interior do concreto interfere na cinética do processo de corrosão.

4.3.1.1 Absorção de água por imersão

Para este ensaio foram usados corpos-de-prova prismáticos de 100 mm de aresta e o procedimento adotado foi o que consta na NBR 9798/87. Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 100 °C até constância de massa, mantidos em ambiente de laboratório por 24 horas para esfriarem e os sistemas de proteção foram aplicados nas seis faces dos corpos-de-prova.

Após este procedimento, os corpos-de-prova foram mantidos em ambiente de laboratório por mais 7 dias para assegurar a cura dos sistemas de proteção. Para este ensaio, foram empregados 4 corpos-de-prova para cada caso estudado.

Em seguida os corpos-de-prova foram imersos em água com o nível sendo mantido igual a 15 cm durante todo o ensaio. Este cuidado foi tomado para garantir que a mesma pressão de água atue em partidas diferentes do ensaio. A Figura 4-3 ilustra a variação da pressão de água ao longo da altura dos corpos-de-prova.

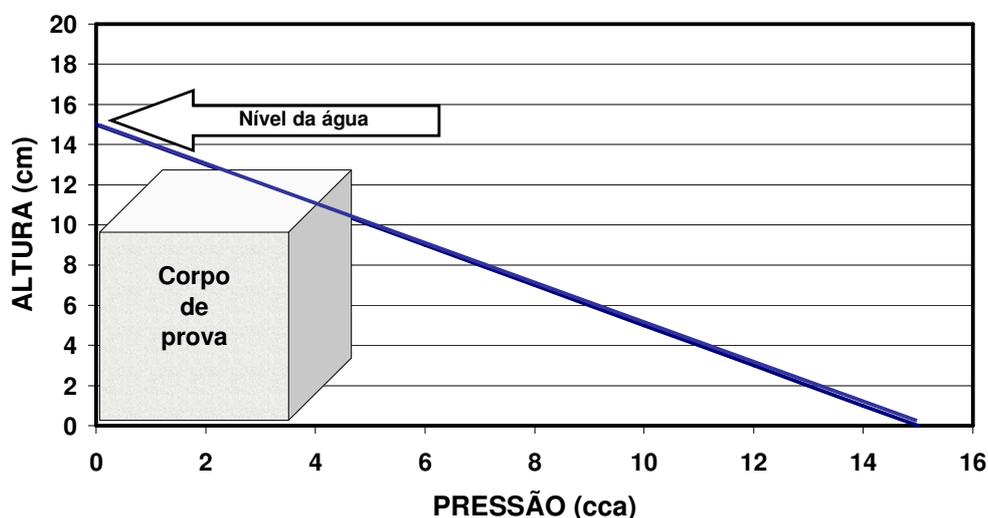


Figura 4-3 - Variação da pressão de água ao longo da altura dos corpos-de-prova.

Deve-se lembrar que o nível de pressão de água é pequeno, variando de 5 a 15 cca, como indicado na Figura 4-3.

A absorção foi medida a partir da pesagem dos corpos-de-prova após a secagem superficial dos mesmos. A variação de massa foi acompanhada até

30 dias do início do período de imersão. O motivo de não estender o período de monitoramento foi a restrição do tempo disponível para a conclusão do programa experimental da tese.

4.3.1.2 *Absorção de água por capilaridade*

Este ensaio foi conduzido de acordo com a NBR 9779/87 utilizando corpos-de-prova cilíndricos de ϕ 100 mm x 200 mm de comprimento. Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 100 °C até constância de massa. Em seguida, foram mantidos em ambiente de laboratório por 24 horas para esfriarem e os sistemas de proteção foram aplicados na face circular correspondente ao fundo da forma. Foram utilizados 4 corpos-de-prova para cada caso estudado.

Na lateral de cada corpo-de-prova foi realizada uma proteção com silicone até a altura de 4 cm a partir da face onde o sistema de proteção superficial foi aplicado. Este cuidado foi tomado para induzir que a penetração de água só ocorra por uma das faces circulares do corpo-de-prova. O nível da lâmina de água foi mantido constante e igual a 5 mm durante todo o ensaio. A Figura 4-4 ilustra um corpo-de-prova com a proteção lateral de silicone e o ensaio em andamento.

A absorção de água foi acompanhada a partir da pesagem dos corpos-de-prova ao longo do tempo. O monitoramento da variação de massa dos corpos-de-prova foi realizado até os 30 dias a partir do primeiro contato com a lâmina d'água. O monitoramento da absorção por capilaridade também não foi realizado por um período mais longo pela restrição de tempo para conclusão do programa experimental deste trabalho.

A interpretação dos resultados foi realizada com base em gráficos que relacionam a quantidade de água absorvida por unidade de área ao longo do tempo. Além disso, foram calculados os valores de absorvidade (S) para cada caso estudado. A absorvidade é obtida empiricamente calculando-se a tangente da curva acumulada do volume de água absorvida por unidade de área versus a raiz quadrada do tempo, como representado na Equação 20.

$$S = \frac{V_a}{A \sqrt{t}} \quad \text{Equação 20}$$

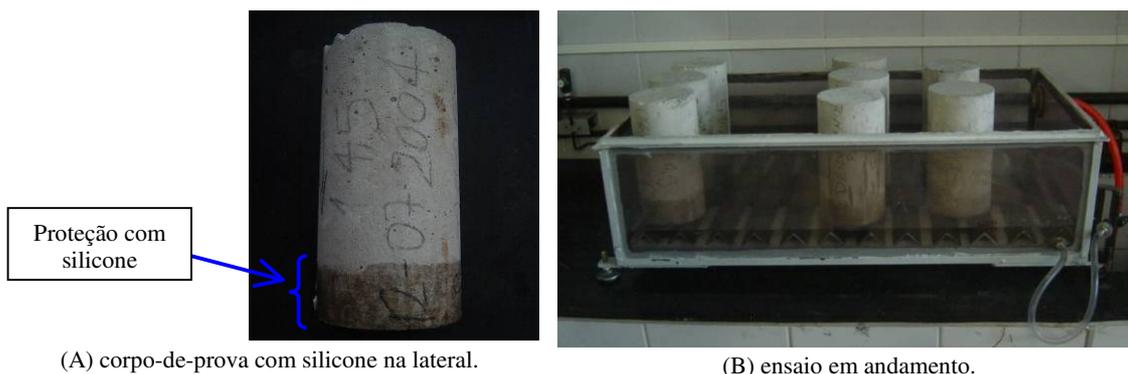
Onde:

S = Absortividade = mm/h = $\text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$ (para $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

V_a = Volume de água absorvida pelo corpo-de-prova (mm^3);

A = área da seção transversal de cada corpo-de-prova (mm^2);

t = tempo de exposição (h).



(A) corpo-de-prova com silicone na lateral.

(B) ensaio em andamento.

Figura 4-4 – Ensaio de absorção de água por capilaridade.

4.3.1.3 Absorção de água pelo método da pipeta

Este ensaio é similar ao ensaio de permeabilidade de Karstens ou ensaio da pipeta Rilem⁴. Contudo, o aparato utilizado neste ensaio tem forma diferente do proposto inicialmente por Karstens, sendo, ao contrário do original, apropriado apenas para superfícies horizontais.

De cada corpo-de-prova cilíndrico foi cortada uma fatia de 50 mm de espessura do fundo da forma. Estas fatias foram colocadas em estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura até constância de massa e acondicionadas para esfriar por 24 h em ambiente de laboratório. Em seguida, os sistemas de proteção foram aplicados na superfície de fundo das formas e esperou-se 7 dias para garantir a cura completa dos sistemas. Então, a pipeta foi fixada nesta superfície circular com o uso de silicone, como ilustrado na Figura 4-5. Foram usados 4 corpos-de-prova para cada caso estudado.

Com a pipeta devidamente fixada, esta foi preenchida com água até a graduação mais alta da pipeta. As leituras neste ensaio são efetuadas

⁴ Este ensaio, também conhecido como ensaio da pipeta RILEM ou método do cachimbo, foi proposto pelo pesquisador alemão Karsten, e foi aprovado pela RILEM para o controle da infiltração em paredes, assim como na Alemanha, para a avaliação de tratamentos hidrorrepelentes.

mediante o acompanhamento da redução do nível de água ao longo do tempo através da graduação da pipeta.

O volume de água absorvida foi monitorado ao longo do tempo até 30 dias após o primeiro contato com a água. Vale salientar que este é um ensaio onde a pressão da coluna de água varia ao longo do tempo. Ela é igual a 12 cca no começo do ensaio e vai diminuindo até chegar em 8 cca de pressão de coluna de água.

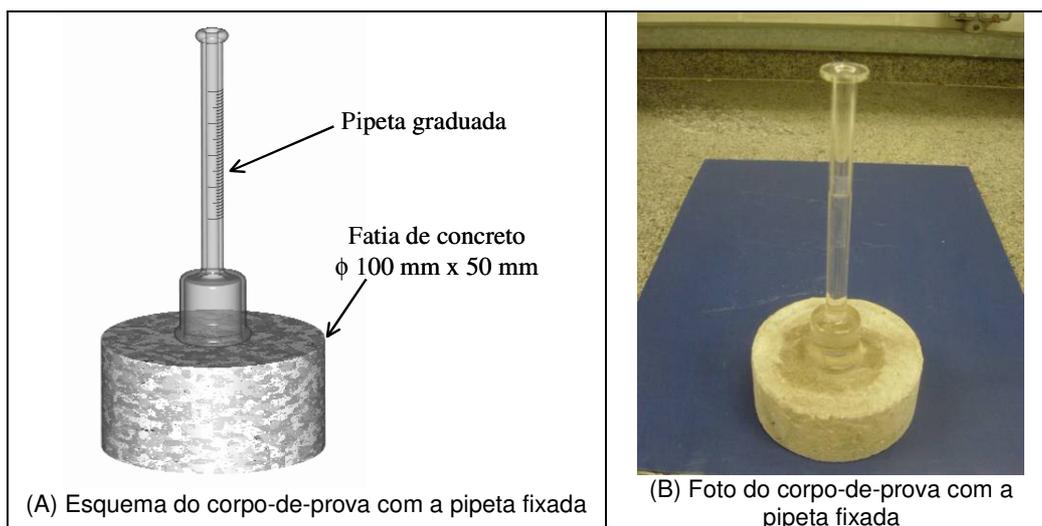


Figura 4-5 – Ensaio de absorção pelo método da pipeta.

4.3.2 Migração de cloretos

Esta parte do estudo consistiu em conduzir o ensaio de migração com três procedimentos distintos sendo que um tem como variável de resposta a carga passante e os outros dois o coeficiente de difusão de cloretos.

A meta é comparar os coeficientes de difusão obtidos por estes métodos com o ensaio de difusão real, que é mais confiável, mas que consome muito mais tempo para obtenção dos resultados. Este procedimento vai ajudar a propor uma forma de ensaio acelerado que seja mais condizente com a situação considerada ideal que é o ensaio de difusão no estado não estacionário.

4.3.2.1 Procedimento 1 (ASTM C 1202/05):

Consiste em submeter fatias de corpos-de-prova cilíndricos de ϕ 100 mm x 200 mm ao ensaio de migração de cloretos procedendo de acordo com a ASTM C 1202/05. O ensaio é conduzido com a aplicação de uma voltagem de 60 V ao longo de 6 horas com a medida da corrente passante a cada 30

minutos. As fatias de concreto para ensaio são de 50 mm de espessura com 100 mm de diâmetro. Embora a maioria dos pesquisadores adotem a retirada de uma única fatia central para o ensaio de migração, neste trabalho foram extraídas 2 fatias centrais de cada corpo-de-prova cilíndrico (ϕ 100 mm x 200 mm). Esta prática está fundamentada no trabalho apresentado no Anexo E, que consiste em um artigo que se encontra em fase de avaliação pela revista *Materials and Structures*. Neste trabalho, está comprovado estatisticamente que é plenamente possível usar até 3 fatias de 50 mm de espessura em um ensaio de migração sem comprometimento dos resultados. Após o corte das fatias, elas foram secas em estufa a 100 °C de temperatura até constância de massa e acondicionadas por 24 horas em ambiente de laboratório para esfriarem. Após este período, os sistemas de proteção foram aplicados em uma das faces circulares de cada fatia e sua lateral foi selada com uma camada de silicone. Foram usadas 4 fatias para cada caso estudado.

O procedimento seguinte envolve um método de saturação dos corpos-de-prova com o uso de vácuo e imersão, como descrito na ASTM C 1202/05. Na câmara catódica coloca-se uma solução aquosa com 3% de NaCl e na câmara anódica uma solução de NaOH 0,3 N. A Figura 4-6 apresenta um esquema detalhado da célula de migração empregada.

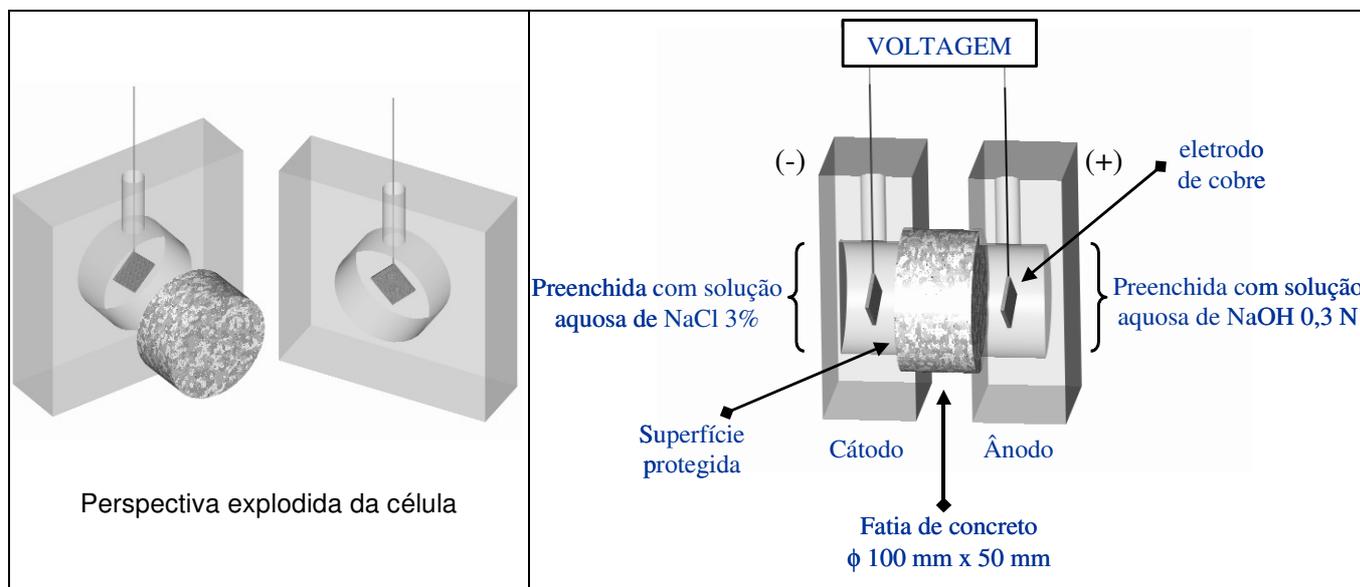


Figura 4-6 – Célula de migração usada nos procedimentos 1 e 2.

Com as leituras de corrente passante, em Amperes, ao longo do tempo, em segundos, obtém-se a curva representada pela Figura 4-7. O resultado do

ensaio é a integral que representa a área entre a curva e o eixo x (área hachurada na Figura 4-7), obtendo-se a carga passante ao longo de 6 horas em A/s ou Coulombs (C).

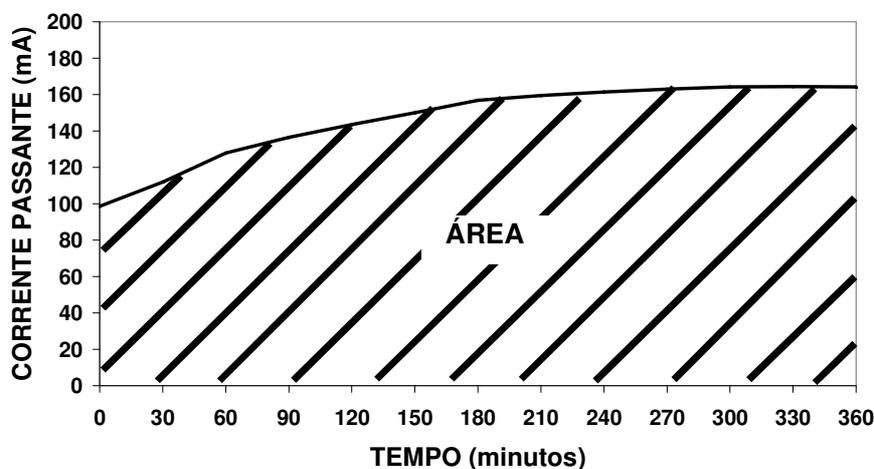


Figura 4-7 - Curva de variação da corrente ao longo do tempo.

Após o término do procedimento prescrito na ASTM C 1202/05, as fatias de concreto do ensaio foram fraturadas no sentido do fluxo de cloretos e uma solução aquosa de AgNO_3 0,1 M foi aspergida na superfície recém fraturada. Este procedimento causa a formação de duas regiões bem definidas uma esbranquiçada e outra marrom. A região esbranquiçada se forma devido a precipitação de AgCl , e conseqüentemente, representa a região que contém cloretos. A região marrom corresponde à região livre de cloretos. É importante destacar que a região esbranquiçada corresponde ao local com cloretos livres ou solúveis em água, ou seja, a medida se refere à frente de penetração dos cloretos livres desconsiderando os cloretos fixos (MECK; SIRIVIVATNANON, 2003). A Figura 4-8 ilustra este tipo de leitura sendo executada e estes resultados também foram utilizados na interpretação dos resultados.



Figura 4-8 – Medida da profundidade de penetração de cloretos pelo método colorimétrico visual por aspersão de solução aquosa de AgNO_3 0,1 M.

4.3.2.2 Procedimento 2 - Método de Luping & Nilsson (coeficiente de difusão no estado não estacionário):

Luping e Nilsson (1992) estabeleceram um modelo matemático para determinar o coeficiente de difusão sob a ação de uma diferença de potencial elétrico no estado não estacionário e propuseram um novo e rápido método para determinar o coeficiente de difusão de cloretos no concreto. O procedimento envolve a penetração de cloretos em um corpo-de-prova de 50 mm de espessura (cilíndrico ou prismático) aplicando uma diferença de potencial de 30 V, a medida da profundidade de penetração de cloretos, que pode ser determinada por um método colorimétrico visual (por aspensão de solução aquosa de AgNO_3 0,1 M) (ver Figura 4-8), e finalmente o cálculo do coeficiente de difusão usando a Equação 21, que deriva da solução do seu modelo matemático.

$$D = \frac{RT}{zFE} \frac{x_d - a x_d^b}{t} \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

R = constante dos gases (8,31 J/molK);

T = temperatura (298 K);

z = Valência do íon (para cloretos = -1);

F = constante de Faraday (96,5 J/Vmol);

E = campo elétrico (-600 V/m);

x_d = profundidade de penetração de cloretos (m);

t = tempo de ensaio (s);

a e b = constantes.

Quando E = -600 V/m e T = 298 K, a = 1,061 e b = 0,589.

Este método se baseia na migração de cloretos no estado não estacionário, obedecendo a segunda lei de Fick. De acordo com Luping e Nilsson (1992), com este procedimento o ensaio dura poucas horas para concreto comum e cerca de 2 dias para o caso de concreto de alto desempenho. No experimento aqui empregado, o ensaio teve a duração de 30 h.

Andrade et al. (2000) compararam vários métodos de determinação do coeficiente de difusão no estado não estacionário por meio de ensaio de migração e concluíram que este procedimento é o que apresenta melhor reprodutibilidade dos resultados.

A configuração da célula de migração usada neste ensaio é idêntica a do Procedimento 1 (ASTM C 1202/05) – ver Figura 4-6, previamente detalhada. As únicas diferenças no procedimento estão no tempo de ensaio (30 horas) e na voltagem aplicada (30 V).

4.3.2.3 Procedimento 3 – difusão no estado estacionário:

Este método é baseado na primeira lei de Fick, relativa a difusão no estado estacionário. Consiste em submeter fatias de 25 mm de espessura⁵ extraídas de corpos-de-prova cilíndricos de ϕ 100 mm x 200 mm de comprimento a um ensaio de migração de cloretos com 12 V de diferença de potencial aplicada.

A Figura 4-9 apresenta a configuração do ensaio. A câmara do lado catódico é preenchida com uma solução com 3% de NaCl e a do lado anódico com água destilada. O volume de cada uma destas câmaras é de 3 litros e como eletrodos colocados em cada pólo do ensaio utilizou-se barras de cobre com 35 cm de comprimento e 6 mm de diâmetro.

A medida realizada ao longo do ensaio foi o teor de cloretos no lado anódico. Esta prática possibilita a obtenção do fluxo de cloretos no estado estacionário, que é usado para o cálculo do coeficiente de difusão de acordo com a equação de Nernst-Planck (Equação 22).

$$J = \frac{zF}{RT} DC \frac{dE}{dx} \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

J = fluxo de massa (g/m²s);

D = coeficiente de difusão (m²/s);

C = concentração (mol/m³);

⁵ Alguns pesquisadores costumam usar fatias de 10 mm de espessura. Isso torna o ensaio mais rápido, porém, este tipo de prática torna o resultado altamente influenciado por imprecisões no corte das fatias. Desse modo, o corte de fatias muito finas só é recomendada caso o equipamento de corte seja altamente preciso.

dx = distância (0,025 m);
 z = carga elétrica (para cloretos = -1);
 F = constante de Faraday (96,5 J/V x mol);
 R = constante dos gases (8,31 J/mol x K);
 T = temperatura (298 K);
 dE = potencial elétrico (12 V).

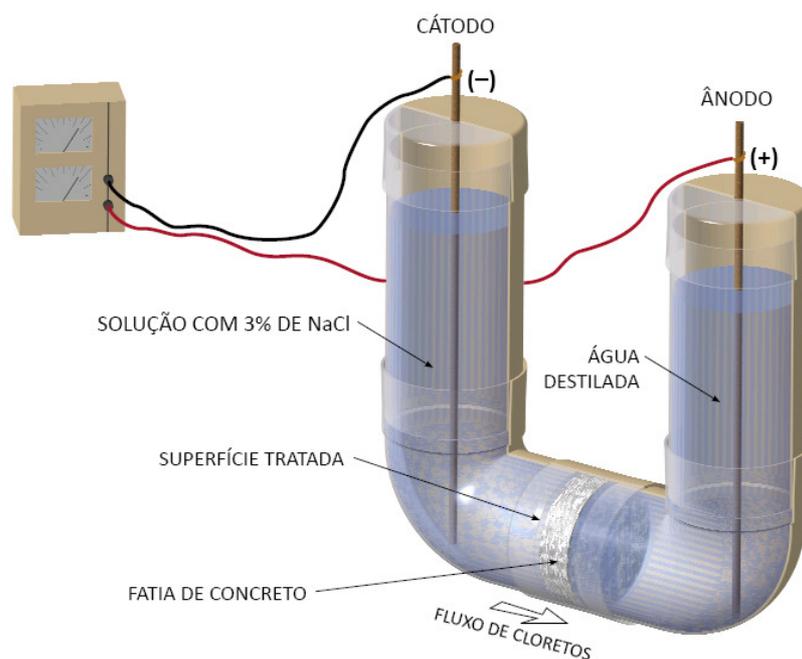


Figura 4-9 - Esquema do ensaio de difusão no estado estacionário com voltagem aplicada igual a 12 V.

O acompanhamento da concentração de cloretos na câmara anódica foi conduzido pela titulação potenciométrica de amostras extraídas. Estas amostras foram de 5 ml de solução, que foram avolumadas⁶ para 50 ml e a determinação do teor de cloretos foi conduzida nesta solução. Ao final do ensaio, obtém-se o gráfico da concentração de cloretos ao longo do tempo, como está ilustrado na Figura 4-10. A necessidade de extração de amostras ao longo do ensaio foi motivo para a adoção de um volume grande de solução nos compartimentos da célula de migração.

⁶ O termo avolumar significa aumentar o volume e é comumente usado na química para se referir a prática de diluir uma amostra. No caso em questão, as amostras de 5 ml foram transformadas em amostras de 50 ml através a adição de água destilada.

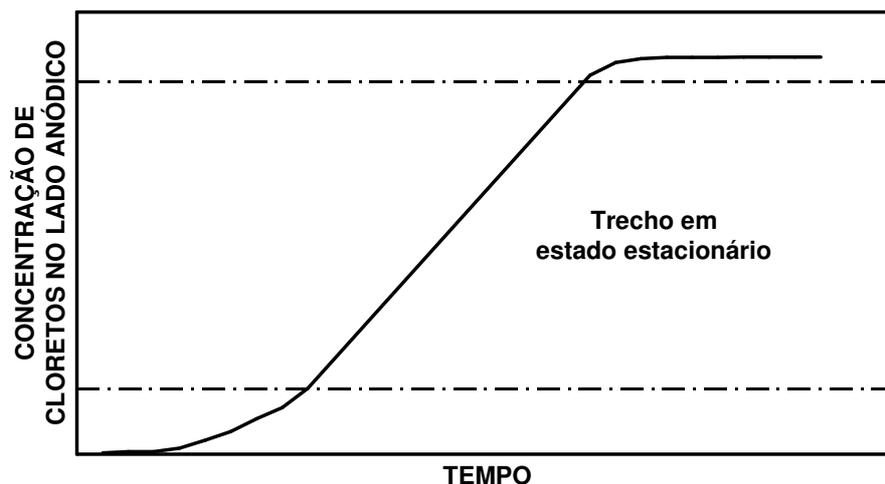


Figura 4-10 – Exemplo da variação da concentração de cloretos no lado anódico (pólo positivo).

A partir destes gráficos, calcula-se o fluxo de cloretos no estado estacionário de acordo com a Equação 23. Estes valores de fluxo, são usados na equação de Nernst-Plank (Equação 22) para calcular o coeficiente de difusão de cloretos.

$$J = \frac{\Delta m_{cl}}{\Delta t A} \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

J = Fluxo de massa ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$);

Δt = Variação do tempo no trecho em estado estacionário (s);

Δm_{cl} = Variação de massa de cloretos no lado anódico no intervalo de tempo Δt (g);

A = Área através da qual os íons cloretos fluem (m^2).

4.3.3 Difusão de cloretos

Foram moldados corpos-de-prova prismáticos de 100x100x400 mm de concreto que foram curados em câmara úmida por 91 dias em ambiente com 100% de U.R. e 24 °C de temperatura.

Em seguida estes corpos-de-prova foram cortados em cubos de 100 mm de aresta, como ilustrado na Figura 4-11. 2 cubos (100 mm de aresta) foram usados para cada caso estudado.

O motivo da moldagem de corpos-de-prova maiores (prismas de 100x100x400 mm) para depois cortar em cubos foi puramente operacional

(devido à disponibilidade de fôrmas). Porém, este procedimento não influencia os resultados porque as superfícies de corte foram seladas como indicado no procedimento adiante (ou seja, as superfícies de corte não foram as superfícies onde os materiais de proteção foram aplicados).

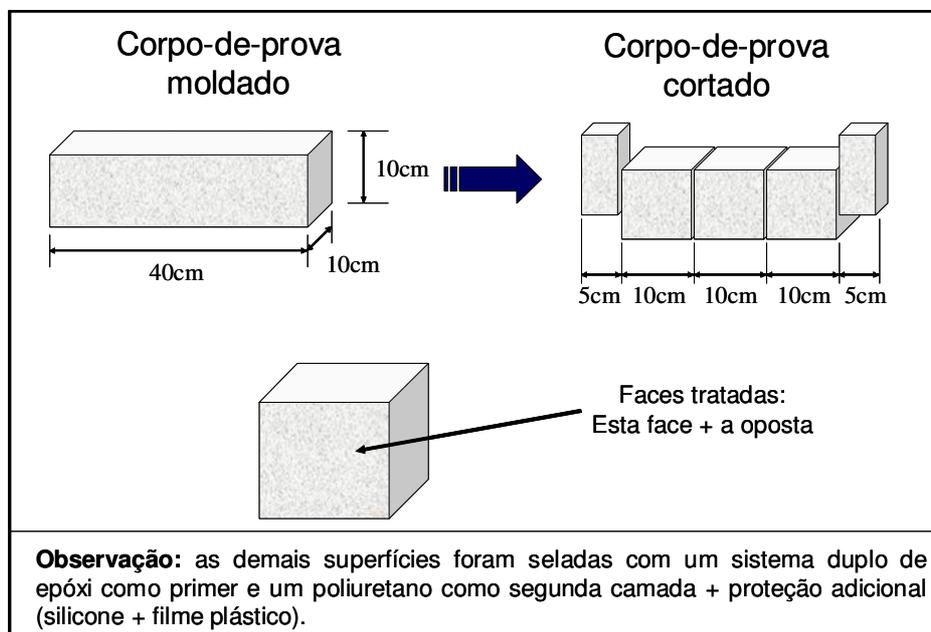


Figura 4-11 – Corpo-de-prova para o ensaio de difusão de cloretos no estado não estacionário.

Após o corte, os corpos-de-prova foram secos em estufa a 100 °C até constância de massa para posterior aplicação dos produtos de proteção testados.

Após a completa aplicação dos sistemas de proteção nas duas faces opostas indicadas na Figura 4-11, esperou-se 7 dias para acondicionar os corpos-de-prova novamente na câmara úmida (com 100% de U.R.) por 60 dias para a saturação dos corpos-de-prova, condição necessária para garantir que a penetração de cloretos ocorra exclusivamente pelo fenômeno da difusão, eliminando a influência de outros mecanismos de penetração tal como a absorção.

Após a saturação, os corpos-de-prova foram retirados da câmara úmida um a um, secos superficialmente com um jato de ar quente e selados nas 4 laterais (não tratadas) com um sistema duplo composto por resina epóxi e um tratamento base poliuretano como segunda camada. Após este procedimento, foi feita uma proteção adicional nestas 4 faces para não restar dúvidas quanto ao fluxo de penetração unidirecional dos íons cloretos, que é uma das

condições para a aplicação da segunda lei de Fick. Esta proteção adicional consistiu em revestir estas laterais com uma camada de silicone seguida de um plástico aplicado com o silicone ainda em estado fresco. A Figura 4-12 ilustra um corpo-de-prova com as laterais com esta proteção aplicada.

Após a proteção das suas laterais, os corpos-de-prova foram imersos em um recipiente com uma solução aquosa de NaCl com concentração de 3%. Este recipiente foi lacrado para evitar a evaporação da água e conseqüente alteração da concentração da solução que precisa ser mantida constante ao longo do ensaio.



Figura 4-12 – Ilustração da proteção adicional feita na lateral dos corpos-de-prova.

Uma fatia de 2 cm de espessura foi cortada de um dos corpos-de-prova para verificar o teor de cloretos inicial do substrato de concreto. Este procedimento foi introduzido com o intuito de afastar o possível questionamento posterior quanto à existência de cloretos no concreto antes do início do ensaio, seja devido à contaminação dos agregados ou mesmo da água de amassamento.

Passados 8 meses da imersão, os corpos-de-prova foram retirados desta condição e foram determinados os perfis de cloretos dos corpos-de-prova com extração de amostras a cada 5 mm de profundidade até 35 mm. A determinação do teor de cloretos totais de cada amostra dos perfis foi realizada pelo IPT seguindo o procedimento da ASTM C 1152/04. Além disso, usou-se o método colorimétrico visual por aspersão de solução aquosa de AgNO_3 0,1 M para medir a profundidade de penetração de cloretos.

Com o perfil e a profundidade de penetração de cloretos e baseado na segunda lei de Fick (difusão no estado não estacionário), foi determinado o coeficiente de difusão de cloretos para cada caso estudado.

4.3.4 Ensaios eletroquímicos de estimativa de corrosão

As técnicas de monitoramento utilizadas nos corpos-de-prova com proteção superficial e os de referência foram o potencial de corrosão e a resistência de polarização linear.

O critério de avaliação das leituras de potencial de corrosão são os citados pela ASTM C 876/99, que está representado na Tabela 4-6.

Tabela 4-6 – Critério de avaliação dos resultados das medidas de potencial de corrosão de acordo com a ASTM C 876/99.

Potencial de corrosão (E_{corr}) relativo ao eletrodo de referência de cobre-sulfato de cobre	Probabilidade de corrosão
< -350 mV	90%
Entre -350 mV e -200 mV	Incerta
> -200 mV	10%

Quanto aos valores de velocidade de corrosão determinados pela técnica de resistência de polarização linear, utilizou-se o critério de avaliação indicado por Alonso e Andrade (1990) e Andrade e Alonso (2001) e representado na Tabela 4-7.

Tabela 4-7 – Critério de avaliação da velocidade de corrosão (ALONSO; ANDRADE, 1990; ANDRADE; ALONSO, 2001).

Velocidade de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nível de corrosão
< 0,1	Desprezível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 a 1,0	Moderado
> 1,0	alto

É importante salientar que os estudos que envolvem a corrosão de armaduras ainda não estão totalmente padronizados no mundo, de modo que, são muitas as metodologias e dimensões dos corpos-de-prova empregados.

Os corpos-de-prova aqui utilizados são prismáticos de dimensões 120 mm x 120 mm x 55 mm confeccionados de concreto. A espessura do cobrimento é de 20 mm e cada corpo-de-prova tem duas barras de ϕ 10 mm embutidas no seu interior que são utilizadas como sensores para as leituras de corrosão (ver Figura 4-13). A escolha deste tipo de corpo-de-prova se deve ao fato de suas dimensões possibilitarem a moldagem com concreto, ao contrário de outros casos onde as dimensões são tão reduzidas que se utiliza argamassa, admitindo que esta tenha propriedades semelhantes às do concreto.

Outro detalhe importante foi o uso de fôrmas de PVC, que possibilitaram a eliminação do uso de desmoldante nas moldagens. Isto foi importante para evitar possíveis interferências na aderência dos sistemas de proteção.

Para as medidas eletroquímicas de corrosão foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca EG&G Instruments Princeton Applied Research Modelo 283 Monitorado por um computador. Este equipamento encontra-se instalado no laboratório de corrosão do PCC-POLI-Civil.

Existem duas séries de corpos-de-prova: uma com concreto previamente contaminado por cloretos (1% em relação a massa de cimento) e outra de concreto sem adição prévia de cloretos. Para cada série foram utilizados 2 corpos-de-prova (cada um com 2 barras de leitura) para cada caso estudado.

No primeiro caso, os corpos-de-prova receberam a aplicação dos sistemas de proteção e foram mantidos em ambiente com umidade relativa controlada durante 3 meses para estabilização da umidade interna no respectivo patamar de umidade relativa do ar. Para isso foi utilizada uma câmara fechada com umidade relativa de 60%, 80% e 94%⁷. Este controle foi realizado através do posicionamento de bandejas com solução salina saturada no interior da câmara. Após o período de 3 meses, foram efetuadas as leituras de potencial e velocidade de corrosão.

Já no segundo caso, os corpos-de-prova foram submetidos a ciclos de molhamento e secagem com solução de 3% de NaCl após a aplicação dos sistemas de proteção. A ciclagem adotada está detalhada na Tabela 4-8. O objetivo destes ciclos é promover o molhamento e secagem com água contaminada com cloretos (semi-ciclo A) seguido de um período em ambiente com alta U.R. (semi-ciclo B), com o intuito de aumentar a velocidade de corrosão das armaduras. Antes de cada período de realização das medidas de velocidade e potencial de corrosão, os corpos-de-prova foram mantidos no ambiente do semi-ciclo B durante 1 mês.

⁷ Para o controle da umidade relativa no interior das câmaras, foram usadas soluções saturadas com nitrato de amônia (U.R.= 60%), sulfato de amônia (U.R. = 80%) e nitrato de potássio (U.R. = 94%).

Tabela 4-8 – Ciclo de corrosão acelerada aplicada nos corpos-de-prova sem cloreto adicionado na massa.

SEMI-CICLO	DURAÇÃO (DIAS)	DETALHAMENTO	REPETIÇÃO
A	5	Face tratada em contato com solução aquosa de NaCl 3% durante 6 h + 18 h em câmara seca	5
B	2	Câmara com 94% de U.R. e 24 °C de temperatura	1

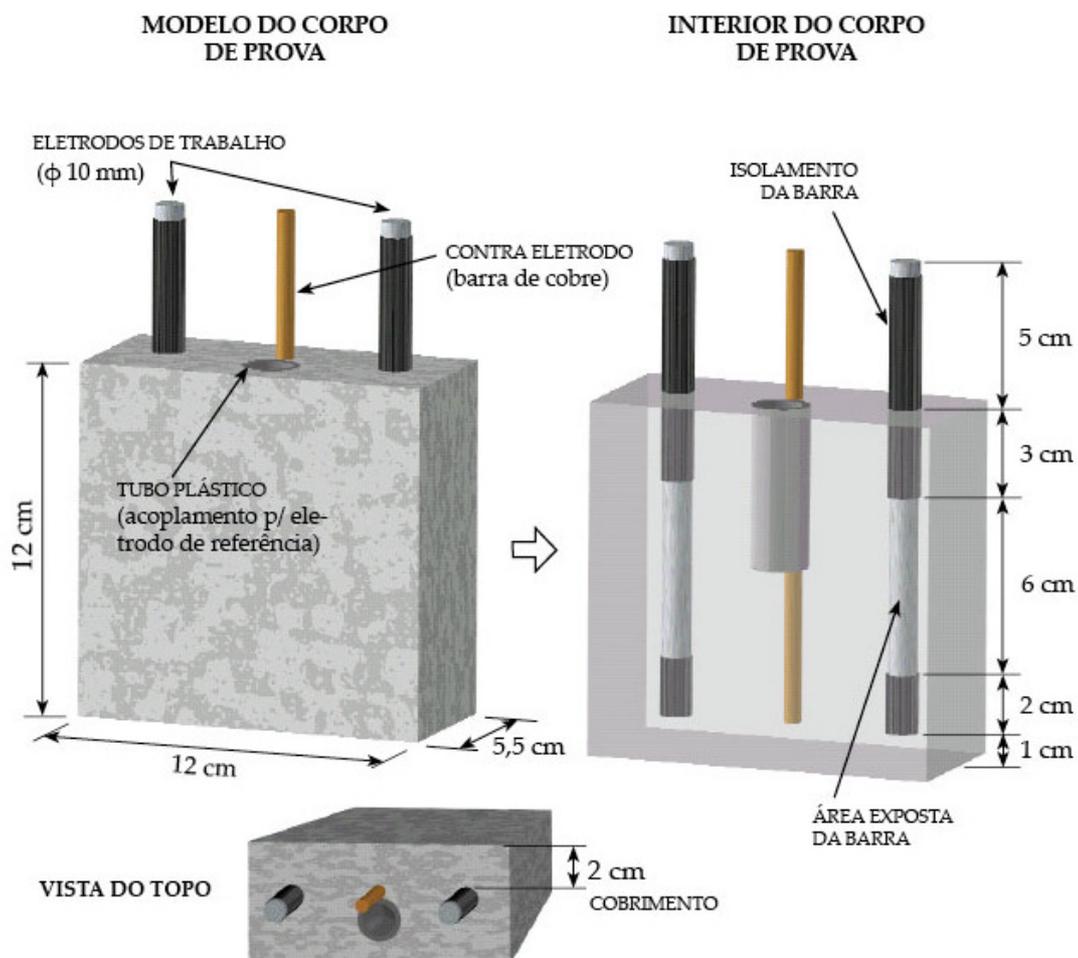


Figura 4-13 – Corpo-de-prova usado no monitoramento da corrosão de armaduras.

Uma grande dificuldade com relação a aplicação das técnicas eletroquímicas em corpos-de-prova com proteção superficial aplicada reside na impossibilidade de se manter qualquer contato elétrico entre os eletrodos e a superfície do concreto.

Para os ensaios eletroquímicos convencionalmente realizados em concreto armado são empregados um eletrodo de trabalho (barras de aço carbono utilizadas como sensores de corrosão), um eletrodo de referência que precisa ter um contato externo ao corpo-de-prova e um contra-eletrodo, que geralmente é uma chapa de inox acoplada a superfície do corpo-de-prova (como ilustrado na Figura 4-14). Este contato externo precisa ser facilitado com

o umedecimento da superfície ou de preferência a saturação do corpo-de-prova.

No caso do presente estudo, a proteção superficial torna impossível a saturação do corpo-de-prova e a própria pintura impede o contato elétrico do eletrodo de referência e do contra-eletrodo com o concreto do substrato. Por este motivo, uma forma de evitar estes inconvenientes precisou ser desenvolvida para viabilizar o estudo da eficiência dos sistemas de proteção.

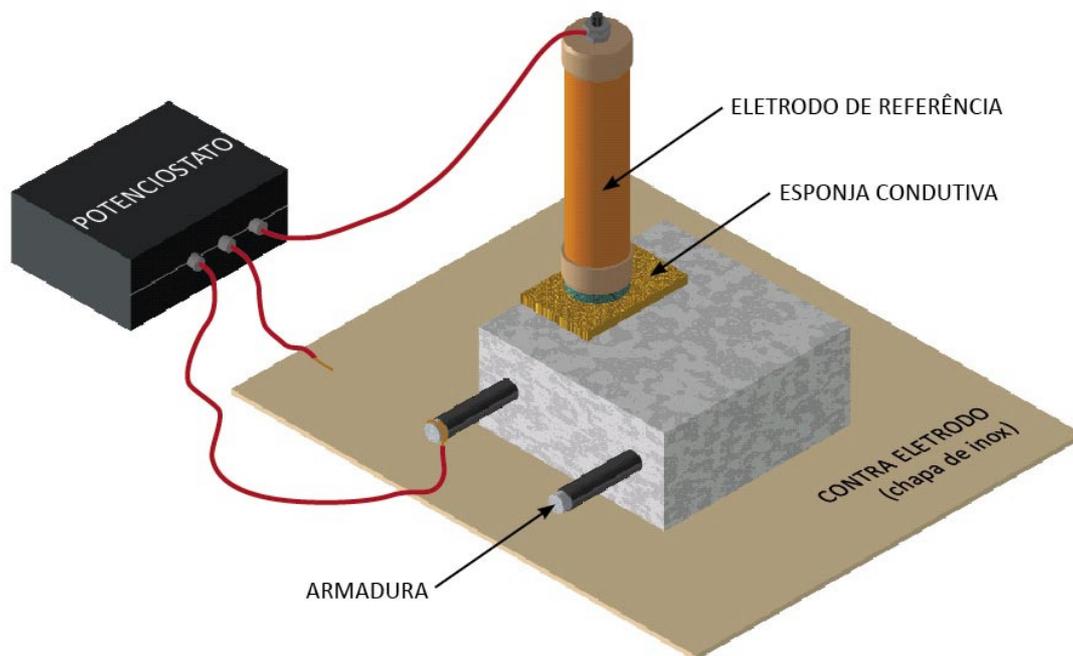


Figura 4-14 – Ilustração do ensaio eletroquímico com a necessidade do emprego de um eletrodo de referência acoplado externamente ao corpo-de-prova.

A alternativa elaborada foi baseada em estudos publicados por Tanaka; Uemoto e Wolynech (1981) e Araújo (2004) orientada pela Prof. Dra. Zehbour Panossian (pesquisadora do IPT).

Como se pôde verificar na Figura 4-13, empregou-se como contra-eletrodo uma barra de cobre e usou-se um tubo plástico de 20 mm de diâmetro e 5,5 cm de comprimento, ambos embutidos nos corpos-de-prova no momento da moldagem.

Em uma das extremidades do tubo, colocou-se um pedaço de pano colado para impedir que a argamassa do concreto entrasse no tubo no momento da moldagem. A Figura 4-15 ilustra a preparação do tubo junto ao contra-eletrodo de cobre e a Figura 4-16 mostra o detalhe do posicionamento dos tubos na fôrma.

O objetivo deste tubo é possibilitar o posicionamento do eletrodo de referência no seu interior, que é uma região próxima da área da barra de ensaio e que não está protegida com os sistemas de proteção, possibilitando o contato elétrico. Antes da introdução do eletrodo, colocou-se 8 ml de água destilada no interior do tubo e esperou-se 10 minutos para que houvesse a absorção de parte da água estabelecendo o contato elétrico entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

A determinação do potencial de corrosão foi realizada a partir de curvas de potencial ao longo de 15 minutos. Após este período, e se o potencial tiver atingido a estabilização, a leitura de resistência de polarização é realizada.

A Figura 4-17 ilustra um corpo-de-prova sendo ensaiado e o equipamento utilizado. O eletrodo de referência empregado foi um eletrodo de calomelano saturado. Porém, os valores de potencial de corrosão foram convertidos para o eletrodo de cobre-sulfato de cobre para possibilitar a comparação com a classificação da Tabela 4-6.



Figura 4-15 – Tubo usado para o posicionamento do eletrodo de referência.

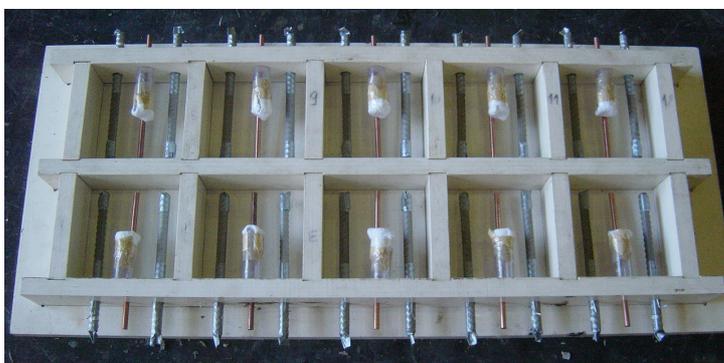
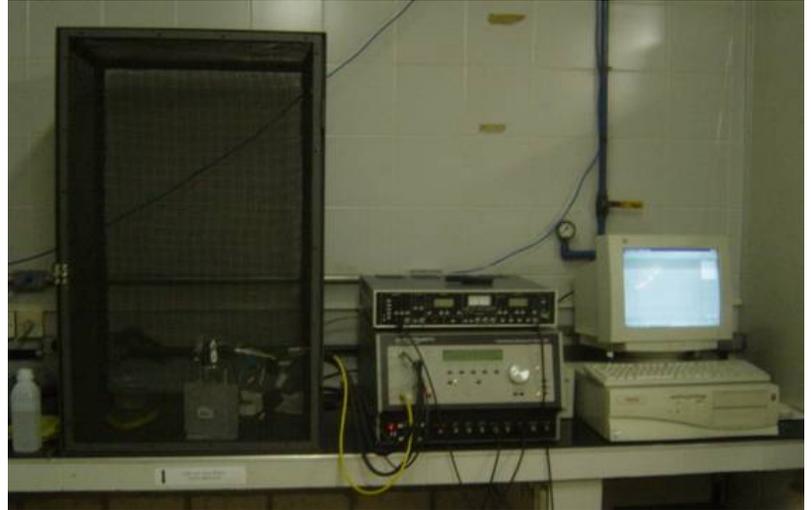


Figura 4-16 – Detalhe do posicionamento dos tubos na fôrma.



(A)



(B)

Figura 4-17 – Corpo-de-prova para o estudo eletroquímico (A) e potenciostato usado para as leituras eletroquímicas (B).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA

5.1.1 Absorção de água por imersão

A Figura 5-1, Figura 5-2 e Figura 5-3 apresentam os resultados de absorção por imersão para as três categorias de produtos estudados neste trabalho.

Os resultados da Figura 5-1 indicam que o produto hidrofugante base silano/siloxano disperso em água [Hidrofugante (A)] foi o de menor capacidade de reduzir o ingresso de água na condição de imersão.

Deve-se observar que os sistemas duplos apresentaram eficiência muito superior a dos sistemas simples que o compõem. É importante notar que os resultados do hidrofugante (C) deixam evidente que, dependendo da qualidade do hidrofugante, um sistema simples pode ser capaz de apresentar eficiência da mesma magnitude de um sistema duplo.

Contudo, para o caso de imersão direta na água, quando uma dada estrutura de concreto armado vai ser submetida à água sob pressão (ainda que muito pequena), este tipo de proteção não é indicado.

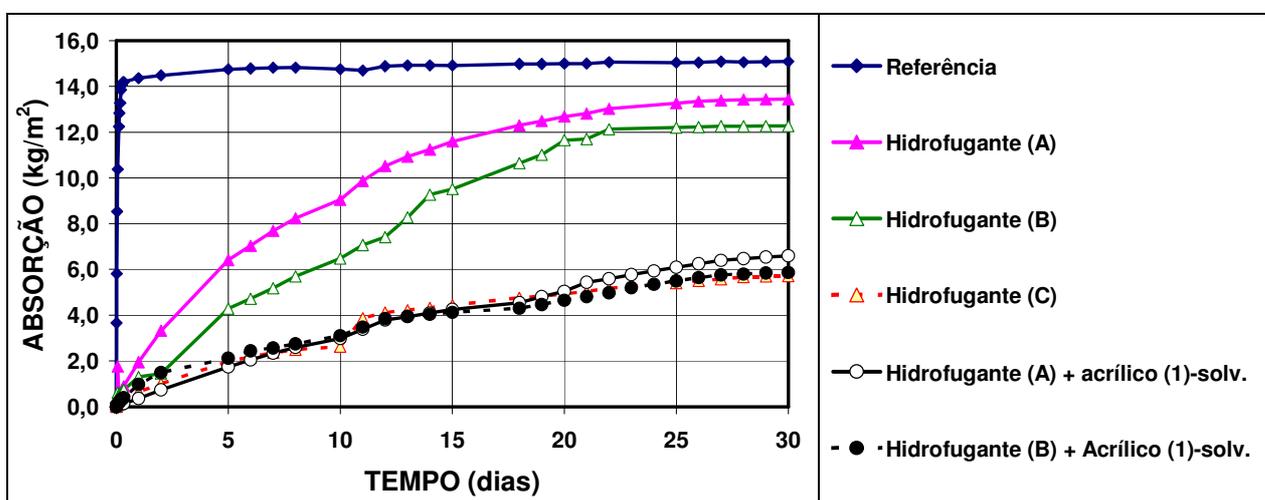


Figura 5-1 – Absorção por imersão (kg/m^2) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

A Figura 5-2 se refere aos sistemas de proteção que envolvem os formadores de película. Os resultados deixam evidente a maior capacidade dos sistemas duplos e sistemas simples a base de poliuretano alifático sobre os sistemas simples a base de acrílico.

Comparando os hidrofugantes com os formadores de película a base de acrílico, pode-se dizer que os hidrofugantes apresentaram capacidade de dificultar a penetração de água, em condições submersas, um pouco superior.

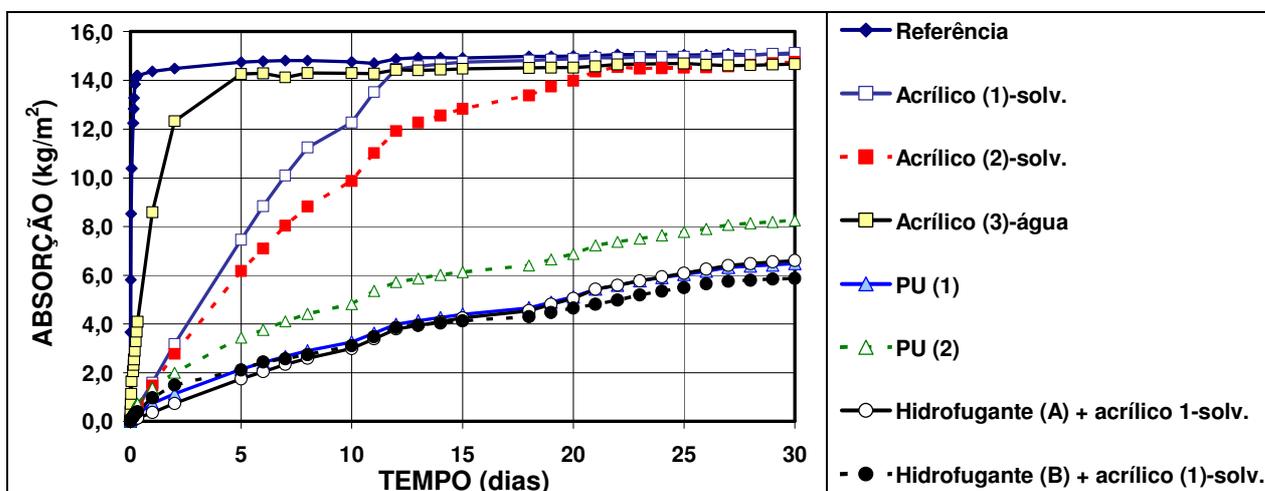


Figura 5-2 – Absorção por imersão (kg/m^2) para formadores de película e sistemas duplos.

A Figura 5-3 evidencia que os produtos bloqueadores de poros praticamente não tem efeito na penetração de água do concreto em condições de submersão. Ao contrário de todos os outros sistemas empregados neste estudo, este tipo de produto não apresentou o efeito de retardamento da penetração da água no concreto, não resultando em alteração da configuração da curva de absorção por imersão. Contudo, as curvas de absorção dos corpos-de-prova tratados com os bloqueadores de poros tiveram patamar de estabilização nitidamente mais baixo do que o do concreto de referência. Esta é uma evidência do possível preenchimento dos poros superficiais do concreto proporcionado por este tipo de tratamento.

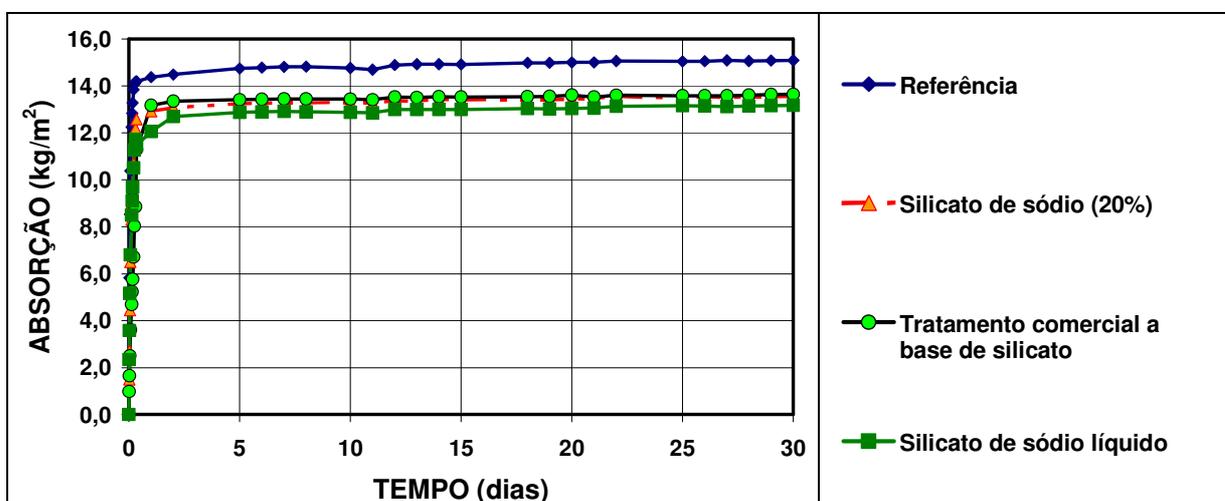


Figura 5-3 – Absorção por imersão (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.

5.1.2 Absorção de água por capilaridade

Este ensaio foi conduzido de acordo com a NBR 9779/87 e seus resultados encontram-se apresentados na Figura 5-4, Figura 5-5 e Figura 5-6.

Os resultados mostram claramente que todos os sistemas de proteção reduzem de forma significativa a propriedade de absorção de água por sucção capilar, natural de um material hidrófilo como é o concreto. Isto indica que estes produtos são eficientes quando a condição de exposição envolve o fenômeno da absorção de água por capilaridade.

Em outras palavras, pode-se dizer que, no caso de a estrutura estar com armaduras passivas, estes produtos irão dificultar bastante o acesso de água contaminada com cloretos, resultando em um aumento de vida útil de serviço. Já no caso de a edificação já estar com processo de corrosão de armaduras instalado, o acesso de água vai estar bastante restrito e a cinética das reações é reduzida.

Com relação à comparação entre os sistemas que envolvem os hidrofugantes (Figura 5-4), deve-se salientar a grande eficácia demonstrada pelos sistemas duplos. Além disso, destaque deve ser dado ao fato de que novamente, entre os sistemas que envolvem os silanos/siloxanos, o hidrofugante disperso em água [Hidrofugante (A)] apresentou a menor capacidade de reduzir o ingresso de água para o interior do concreto.

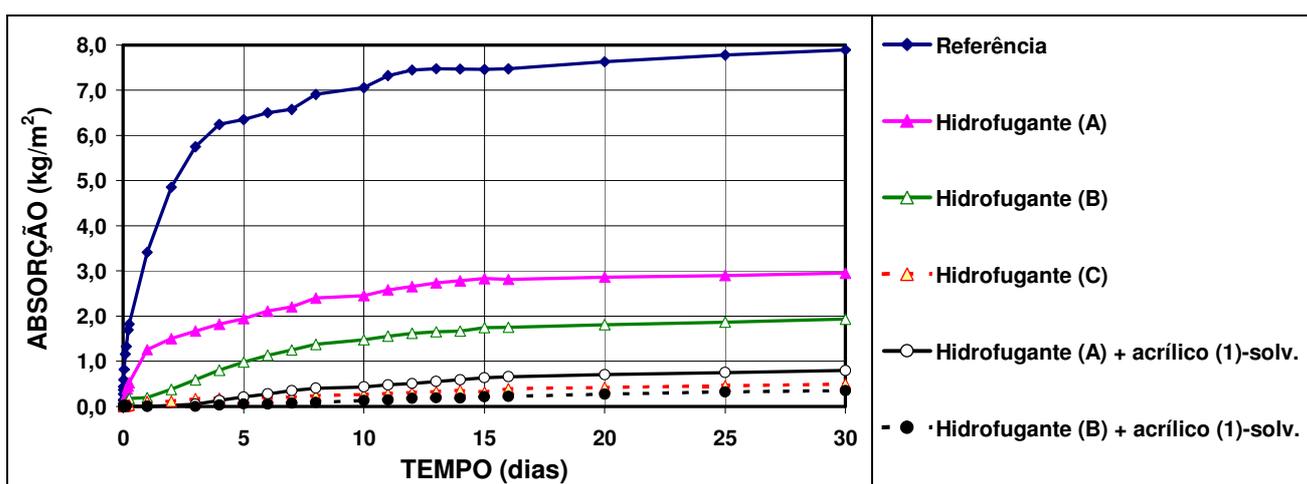


Figura 5-4 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

É importante salientar que o hidrofugante (C) teve eficiência similar a dos sistemas duplos, o que prova a viabilidade de um dado sistema simples

formado apenas por um hidrofugante de superfície ter eficiência da mesma magnitude de um sistema duplo.

A Figura 5-5 apresenta os resultados relativos aos formadores de película, que indicam que o acrílico disperso em água [acrílico (3)-água] é, entre os produtos formadores de película, o que apresenta a menor capacidade de dificultar o ingresso de água por sucção capilar. Com exceção do acrílico (3)-água, todos os outros produtos envolvendo os formadores de película apresentaram curvas de absorção por sucção capilar semelhantes.

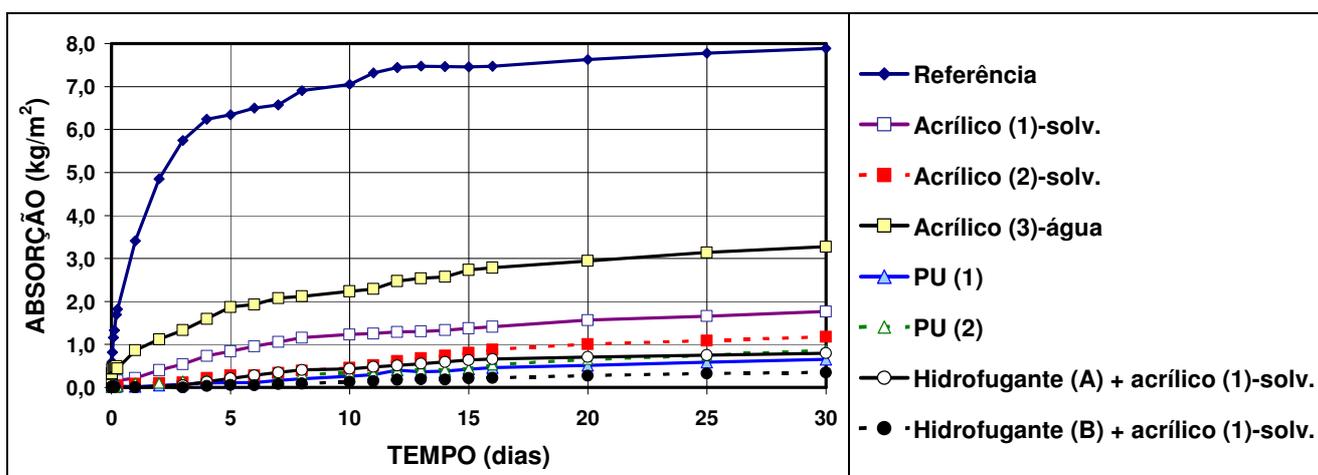


Figura 5-5 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para formadores de película e sistemas duplos.

A Figura 5-6 se refere aos produtos bloqueadores de poros. Os resultados indicam curvas de absorção praticamente idênticas para os três produtos a base de silicato usados neste estudo. É importante destacar que esta categoria de produto reduz consideravelmente a penetração de água no concreto no caso da absorção por capilaridade, diferente do que ocorre em condições de imersão.

Mais uma evidência da eficiência dos hidrofugantes de superfície testados neste trabalho é representada na Figura 5-7, Figura 5-8 e Figura 5-9. Estes gráficos apresentam resultados de absorvidade do concreto tratado e não tratado, que é o volume de água que penetra por unidade de área e tempo.

A Figura 5-7 indica que os hidrofugantes de superfície apresentam alta capacidade de redução da absorvidade do concreto tratado com este tipo de material. A taxa de redução dos produtos testados variou entre 76% e 98%,

como ilustrado na Figura 5-7. Esta é uma informação importante, uma vez que a água é o principal veículo para a penetração de cloretos no concreto.

Estes resultados são explicados pela elevação do ângulo de contato de gotas de água em contato com a superfície de concreto tratado com este tipo de material.

A Figura 5-8 apresenta os resultados de absorvidade dos sistemas que envolvem os formadores de película. Estes materiais também apresentaram alta capacidade de redução da absorvidade, com taxa de redução variando entre 79% e 98%.

A Figura 5-9 apresenta os resultados de absorvidade para os bloqueadores de poros. Estes dados mostram que os representantes deste grupo de sistemas de proteção, estudados neste trabalho, apresentam taxa de redução da absorvidade variando entre 69% e 73%, ou seja, menor capacidade de redução do que todos os outros sistemas estudados neste trabalho. Contudo, uma redução na absorvidade de 69% pode ser considerada uma restrição da absorção bastante considerável.

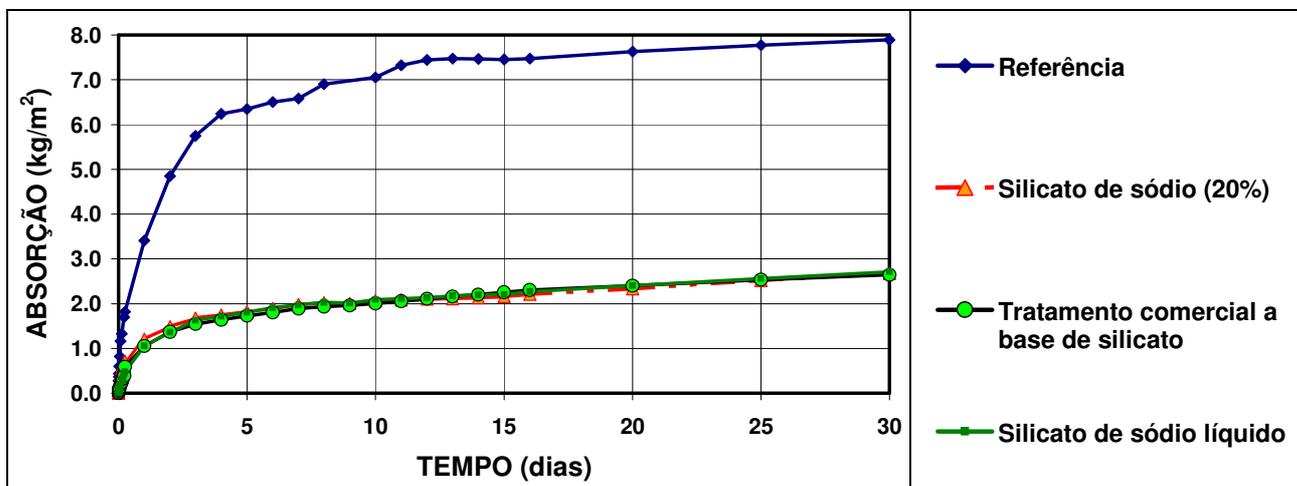


Figura 5-6 – Absorção de água por capilaridade (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.

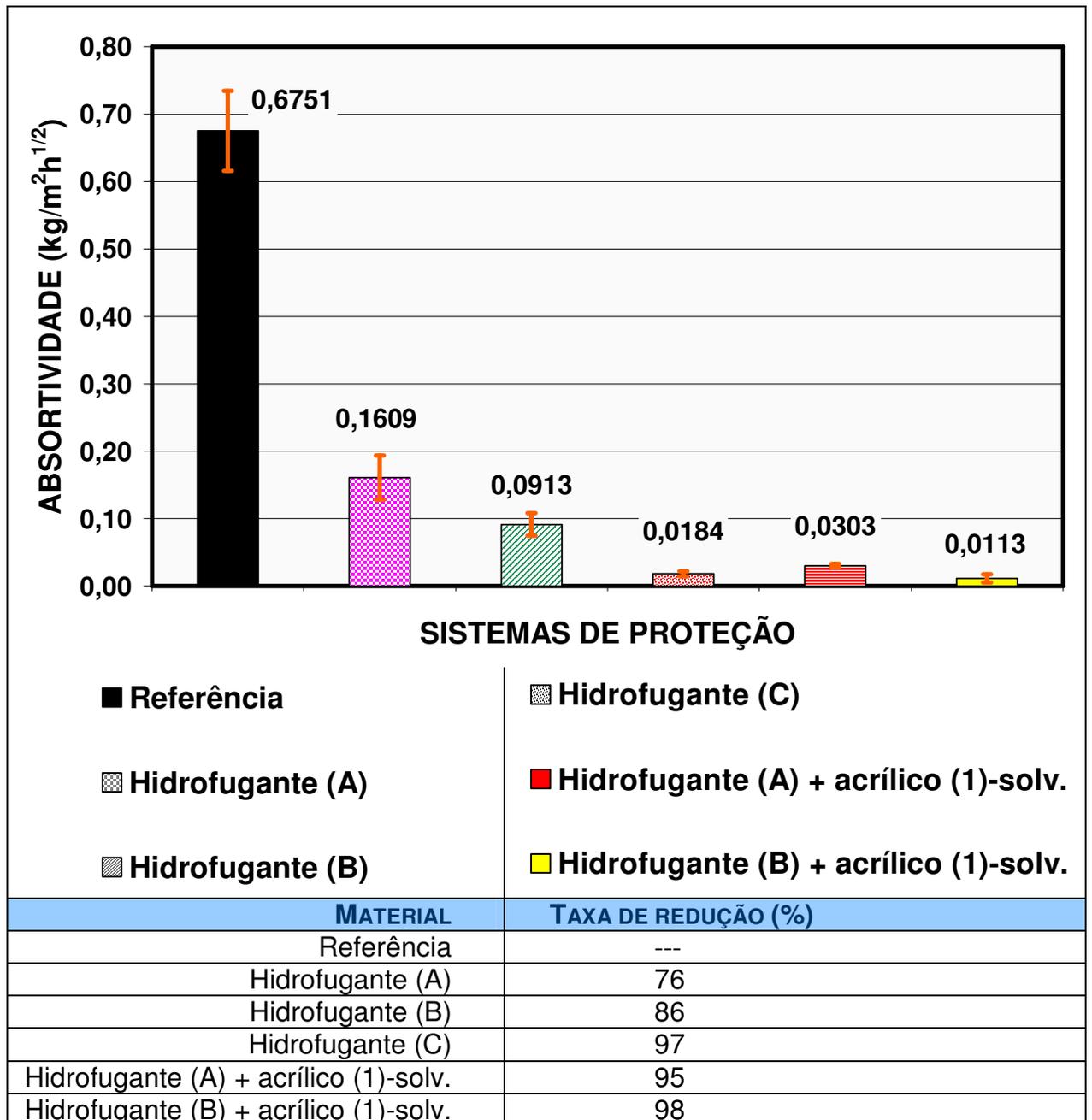


Figura 5-7 - Absortividade ($\text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

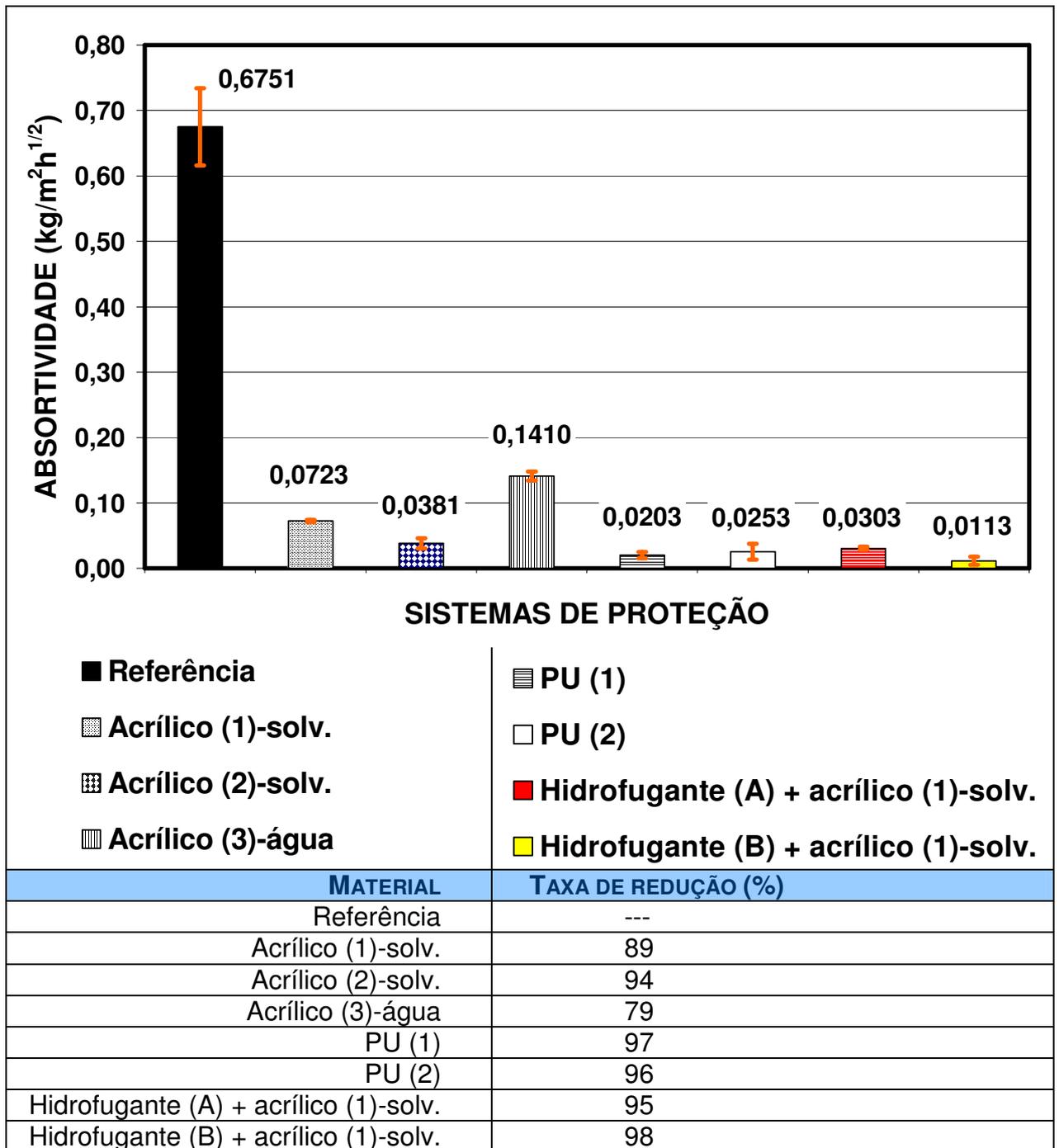


Figura 5-8 – Absortividade ($\text{kg/m}^2\text{h}^{1/2}$) para formadores de película e sistemas duplos.

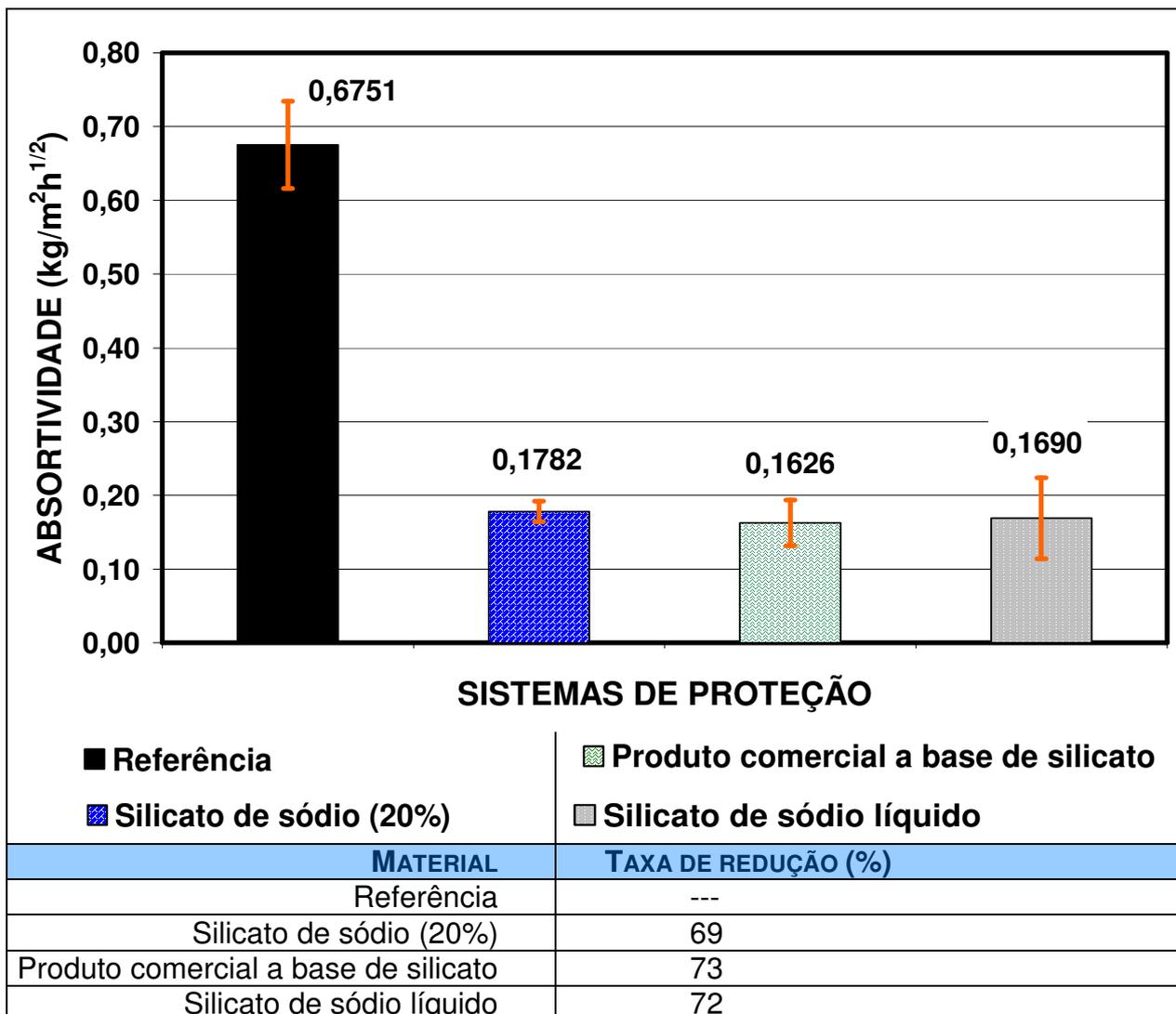


Figura 5-9 – Absortividade (kg/m²h^{1/2}) para os bloqueadores de poros.

5.1.3 Absorção de água pelo ensaio da pipeta

Os resultados deste ensaio encontram-se apresentados na Figura 5-10, Figura 5-11 e Figura 5-12. Deve-se verificar que, também neste tipo de teste, a aplicação dos sistemas de proteção resultaram em grande vantagem no que diz respeito a restringir o ingresso de água no concreto.

Com relação à eficiência dos sistemas que têm os hidrofugantes de superfície como componente (Figura 5-10), os resultados apresentam coerência com os outros ensaios de absorção, com o hidrofugante disperso em água [Hidrofugante (A)] apresentando a menor eficiência seguido do Hidrofugante (B) e do Hidrofugante (C), que apresenta redução da penetração de água com a mesma ordem de grandeza dos sistemas duplos [Hidrofugante (A) + Acrílico (1)-solv.] e [Hidrofugante (B) + Acrílico (1)-solv.]

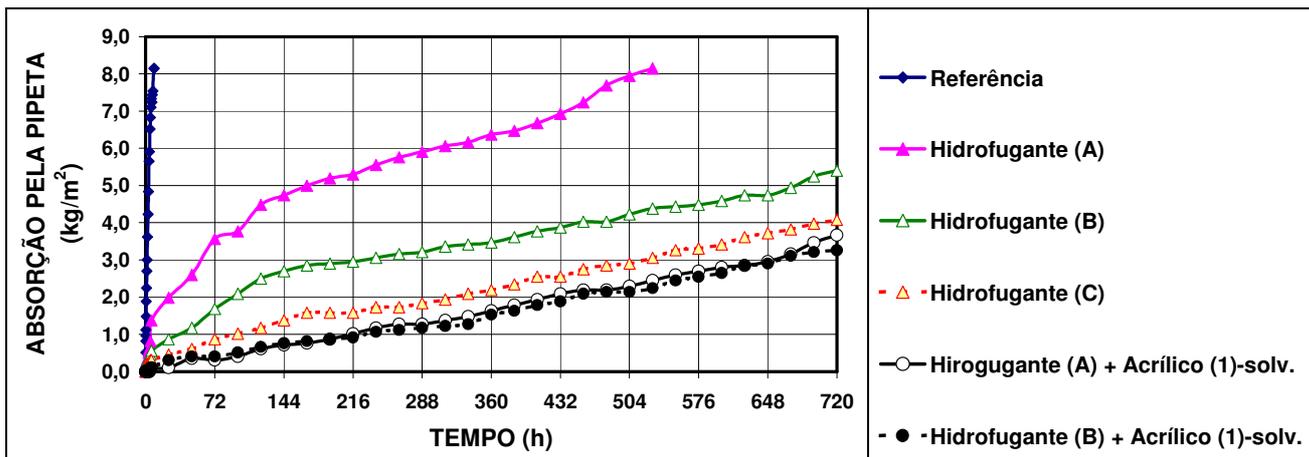


Figura 5-10 – Absorção de água pela pipeta (kg/m²) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

Na Figura 5-11 estão apresentados os resultados referentes aos sistemas que apresentam formadores de película em sua composição. Estes resultados indicam que a película formada por acrílico disperso em água foi o produto de menor capacidade de redução da penetração de água no concreto. Porém, deve-se verificar que um dos acrílicos dispersos em solvente [Acrílico (2)-solv.] apresenta eficiência semelhante a do Acrílico (3)-água.

Nas condições deste ensaio, todos os demais sistemas simples apresentaram curvas de absorção semelhantes às apresentadas pelos sistemas de dupla proteção.

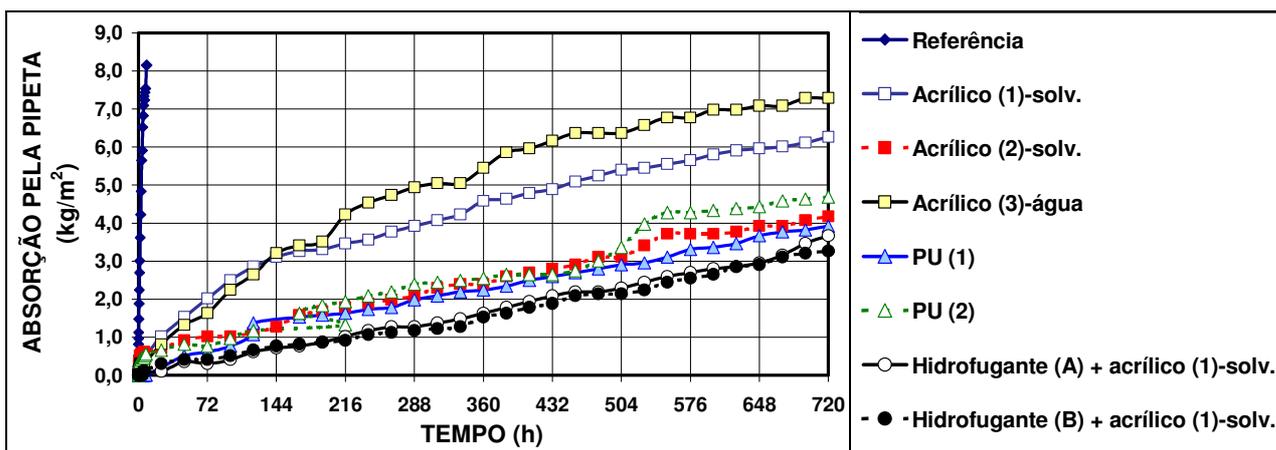


Figura 5-11 – Absorção de água pela pipeta (kg/m²) para os formadores de película e sistemas duplos.

A Figura 5-12 apresenta as curvas de absorção pelo ensaio da pipeta para os produtos bloqueadores de poros. A tendência dos resultados é semelhante aos obtidos no ensaio de absorção por imersão, já que nestes dois

ensaios o mecanismo principal de penetração da água no substrato é o mesmo, permeabilidade. Observe que, neste caso, a solução aquosa de silicato de sódio (20%) apresentou resultado idêntico ao concreto sem tratamento. Verifique também que com os outros dois produtos houve um certo retardamento da penetração de água no substrato, mas após entre 6 e 8 dias a absorção dos substratos tratados já era a mesma da referência. Este é mais um indicativo de que estes produtos não devem ser usados em condições onde exista a incidência de água sob pressão.

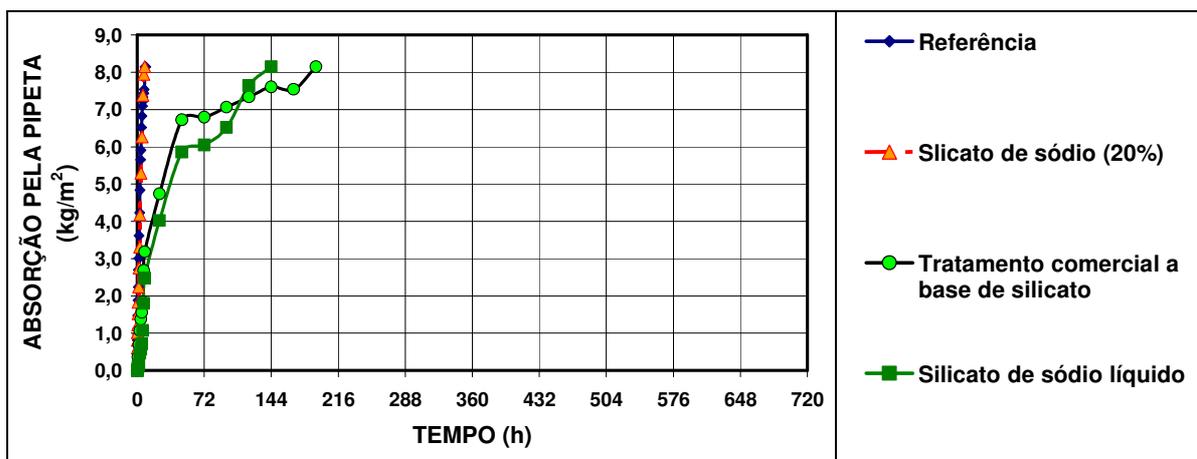


Figura 5-12 – Absorção de água pela pipeta (kg/m^2) para os bloqueadores de poros.

5.1.4 Relação entre propriedades de penetração de água

Os resultados dos três ensaios de penetração de água conduzidos neste estudo foram comparados como segue.

A Figura 5-13 apresenta a relação entre os resultados de absorção pelo ensaio de pipeta e por imersão. Estes resultados mostram que existe uma certa relação entre os resultados ($R^2=0,78$), o que já era esperado pelo fato de estes dois ensaios terem a permeabilidade como mecanismo de grande influência.

A Figura 5-14 apresenta a relação entre os resultados do ensaio de absorção por capilaridade e por imersão, indicando que existe uma certa relação entre os resultados destes dois ensaios ($R^2=0,73$). Isto é explicado pelo fato de no caso da absorção por imersão a penetração de água ocorrer por um misto de influências da sucção capilar e da permeabilidade. A Figura 5-15 apresenta a relação entre a absorção por imersão e a absorção calculada pelos resultados do ensaio de absorção por capilaridade, com $R^2=0,78$.

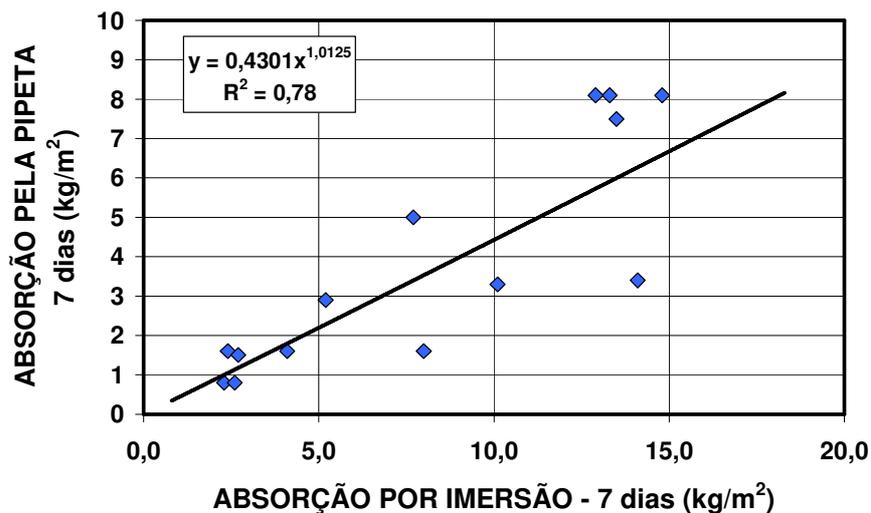


Figura 5-13 – Correlação entre absorção por imersão e absorção pelo ensaio da pipeta.

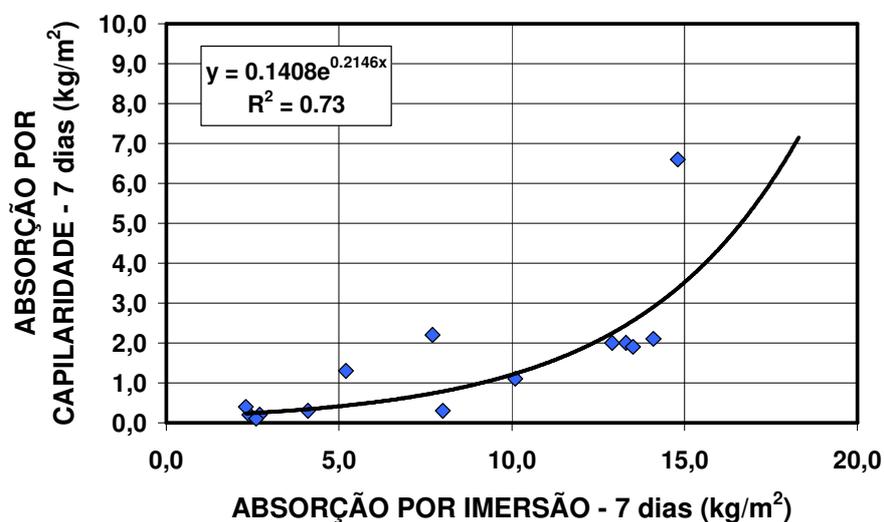


Figura 5-14 – Correlação entre absorção por imersão e absorção de água por capilaridade.

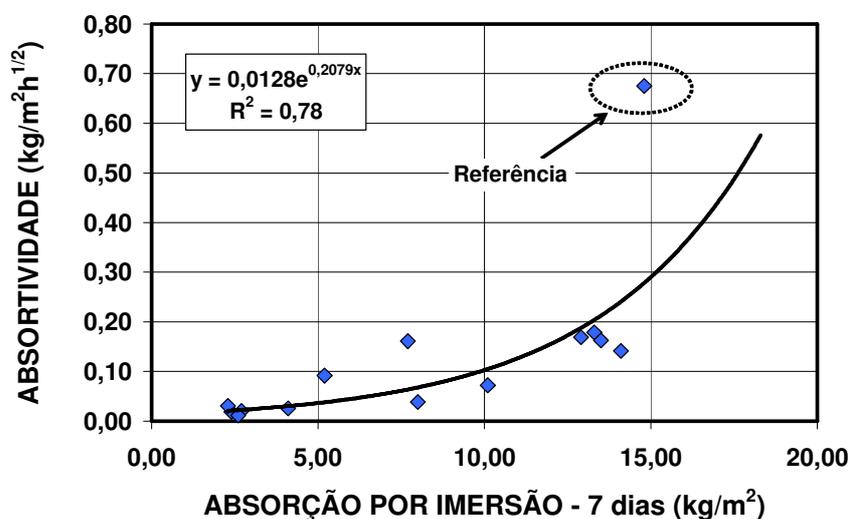


Figura 5-15 – Correlação entre absorção por imersão e absortividade.

A Figura 5-16 apresenta a relação entre a absorção medida pelo ensaio da pipeta e pelo ensaio de absorção por sucção capilar. Neste caso, a correlação entre os resultados foi muito baixa ($R^2=0,27$). Porém, é evidente que o ponto que faz esta relação ficar tão baixa é justamente o resultado da série de referência. A Figura 5-17 deixa evidente que com a exclusão deste ponto R^2 passa a ser igual a 0,70, indicando certa relação entre os resultados.

Este mesmo comportamento foi verificado para o caso da relação entre absorvidade e absorção pelo ensaio da pipeta. Com a série de referência $R^2=0,06$ e excluindo o ponto relativo a referência R^2 passa a ser igual a 0,85. Vale salientar que os resultados do ensaio da pipeta apresentaram maior relação com os valores de absorvidade do que com a sucção de água por capilaridade.

Isto se deve ao fato de que no ensaio da pipeta o maior valor de absorção possível de ser lido é $8,1 \text{ kg/m}^2$, devido a escala do aparato. No caso da série de referência, este valor máximo foi atingido logo nos primeiros dias e, nestes gráficos (Figura 5-16 e Figura 5-18) o valor máximo possível de leitura, foi considerado para 7 dias.

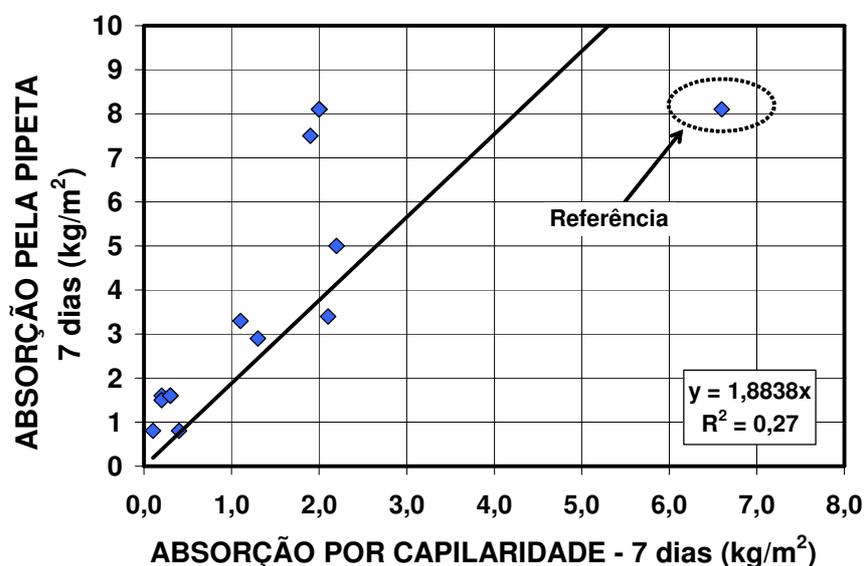


Figura 5-16 – Correlação entre absorção de água por capilaridade e absorção pelo ensaio da pipeta.

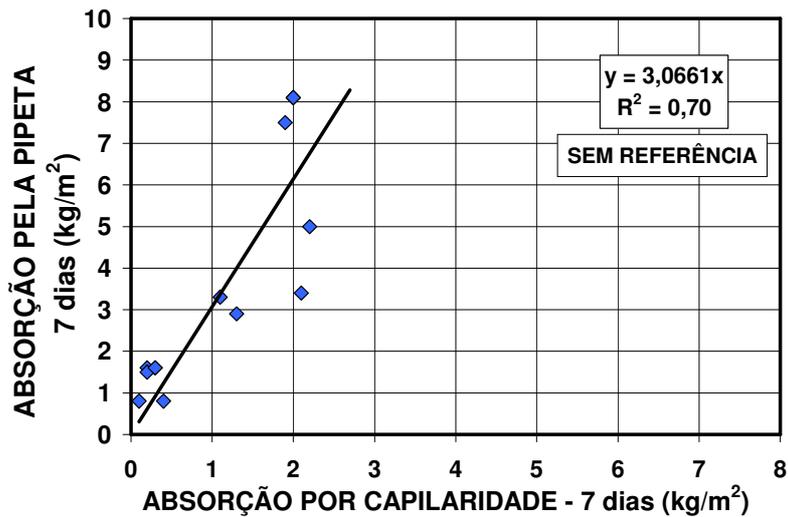


Figura 5-17 – Correlação entre absorção de água por capilaridade e absorção pelo ensaio da pipeta (sem a série de referência).

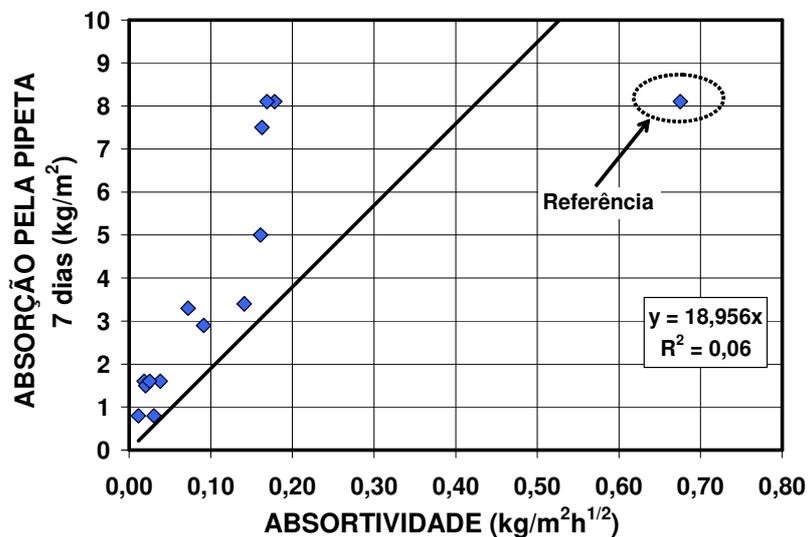


Figura 5-18 – Correlação entre absorção e absorção pelo ensaio da pipeta.

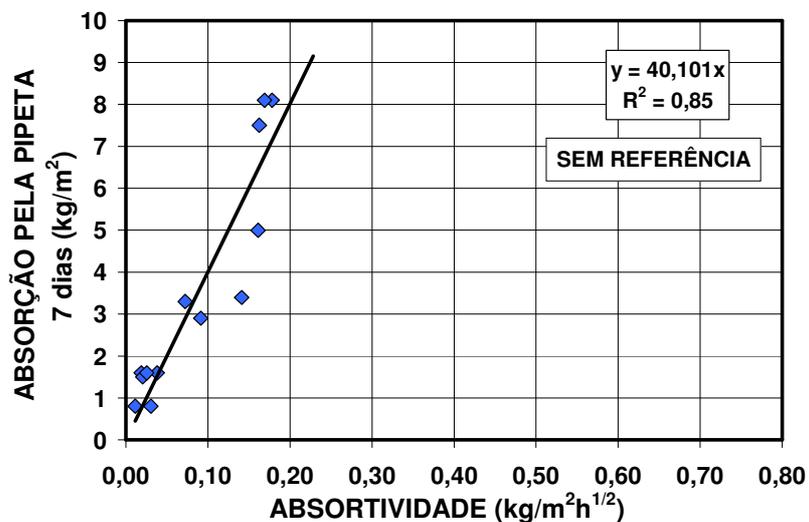


Figura 5-19 – Correlação entre absorção e absorção pelo ensaio da pipeta (sem a série de referência).

5.2 MIGRAÇÃO DE CLORETOS

5.2.1 Procedimento 1 (ASTM C 1202/05):

A Figura 5-20, Figura 5-21 e Figura 5-22 mostram os resultados de migração de íons conduzidos de acordo com a ASTM C 1202/05. De forma geral, existe uma tendência clara de redução da carga passante total com a aplicação dos sistemas de proteção superficial. Porém, estes resultados são qualitativos, o que impossibilita quantificar qual a magnitude desta melhora oferecida pelos sistemas de proteção.

A partir da Figura 5-20, fica evidente a vantagem que os sistemas duplos silano/siloxano + acrílico têm sobre os sistemas de proteção simples com hidrofugante de superfície. Isto ocorre pelo efeito de dupla proteção oferecido por estes sistemas, no momento que a película externa a base de acrílico falha, o tratamento hidrofugante começa a agir, o que não ocorre no caso dos sistemas simples.

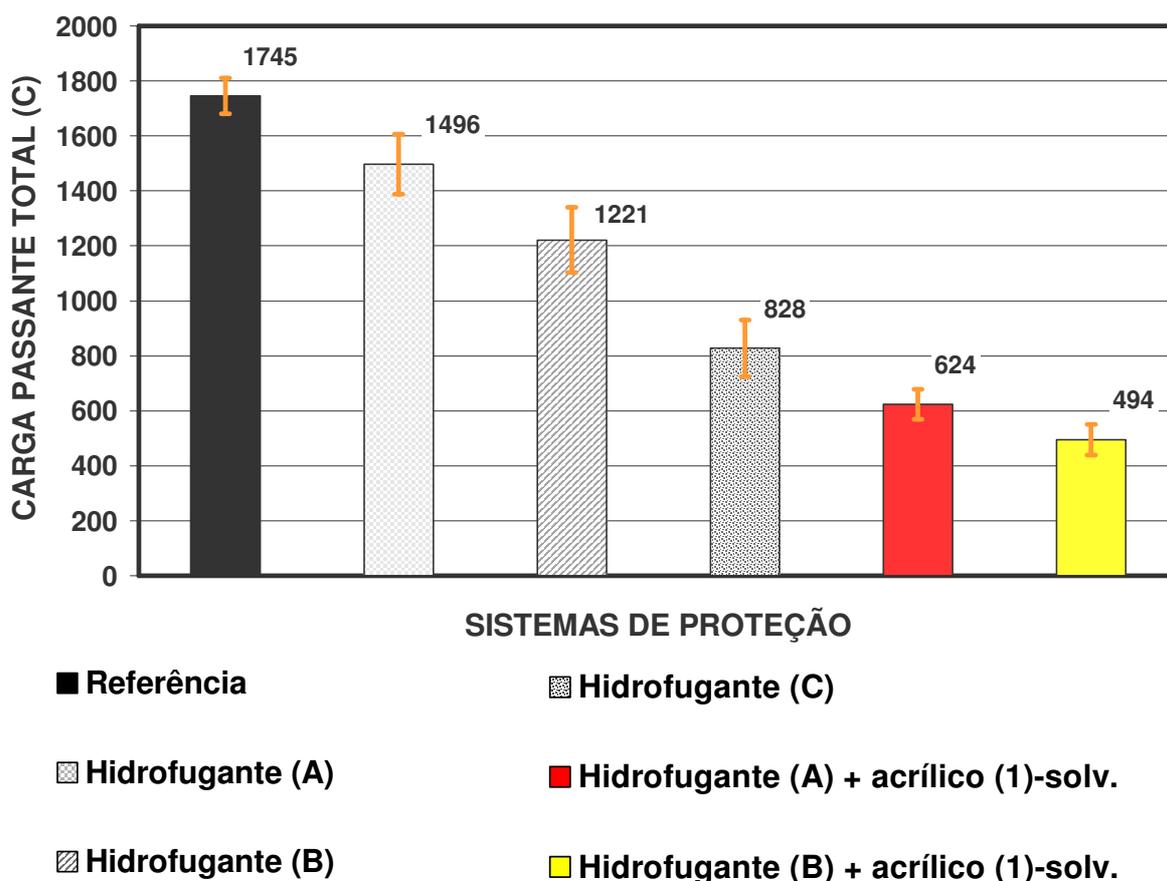


Figura 5-20 – Carga passante (C) para hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).

A Figura 5-21 indica que, entre os sistemas de proteção que envolvem os formadores de película, o acrílico disperso em água é o que apresenta menor capacidade de reduzir a carga passante através do substrato protegido. Além disso, constata-se que, de uma forma geral, os produtos a base de poliuretano alifático apresentam os menores valores médios de carga passante, se comparados com todos os outros sistemas de proteção que envolvem formadores de película a base de acrílico. Porém, é importante salientar que alguns sistemas a base de acrílico apresentaram resultados semelhantes aos produtos a base de poliuretano, indicando que, dependendo da qualidade do produto a base de acrílico pode-se obter resultados de proteção semelhantes aos poliuretanos alifáticos. Além disso, ficou demonstrado que existem sistemas simples (formados por apenas um produto) com capacidade de proteção da mesma ordem de magnitude ou até melhores do que um sistema duplo. Desse modo, para a escolha de um dado sistema de proteção é necessário fazer uma avaliação custo/benefício direcionada ao caso em questão.

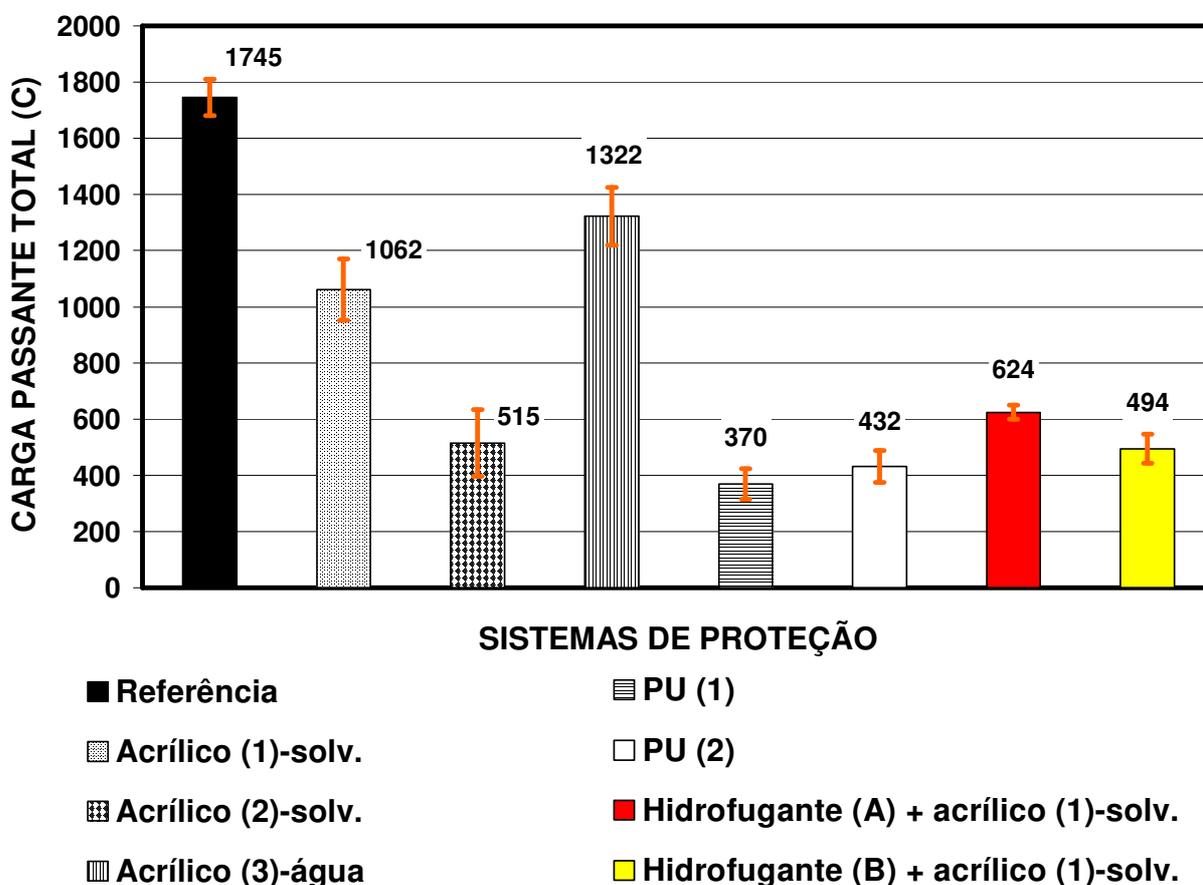


Figura 5-21 – Carga passante (C) para formadores de película e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).

A Figura 5-22 apresenta resultados de carga passante para os sistemas classificados como bloqueadores de poros. Estes resultados indicam que estes produtos apresentam alguma capacidade de reduzir a penetração de cloretos, confirmando a possibilidade de este tipo de produto realmente reagir com o hidróxido de cálcio presente no interior dos poros do concreto gerando compostos insolúveis e, conseqüentemente, bloqueando os poros da camada superficial do concreto. Os resultados indicam que, entre os bloqueadores de poros, o produto comercial a base de silicato apresenta a maior capacidade de reduzir os valores de carga passante do substrato tratado. Por sua vez, a solução aquosa de silicato de sódio (20%) apresenta eficiência um pouco inferior do que os demais produtos desta categoria.

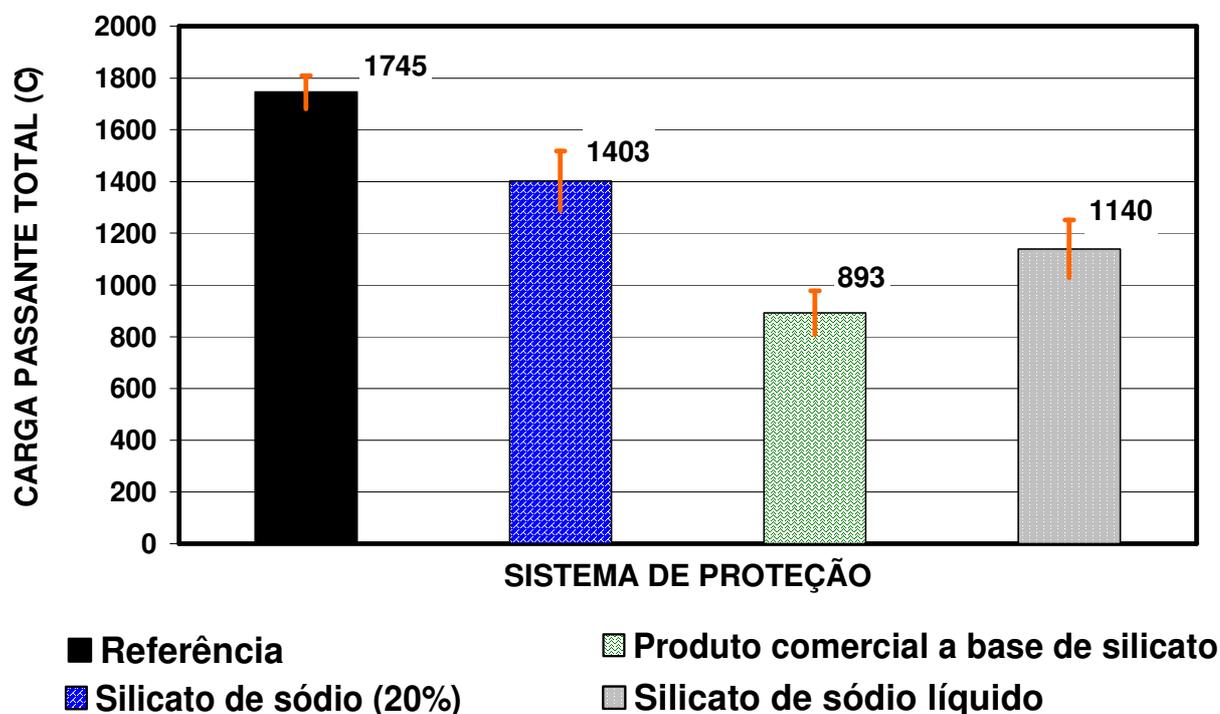


Figura 5-22 – Carga passante (C) para os bloqueadores de poros (procedimento ASTM C 1202/05).

A Figura 5-23, Figura 5-24 e Figura 5-25 apresentam os valores de profundidade de penetração de cloretos obtidos após o término do ensaio de migração segundo o procedimento ASTM C 1202/05.

No caso específico dos hidrofugantes de superfície, Figura 5-23, a diferença com relação aos resultados de carga passante é que, por causa da variabilidade das leituras, não foi possível distinguir os pares: Hidrofugante (A)

e Hidrofugante (B); Hidrofugante (C) e sistema duplo Hidrofugante (A) + acrílico (1)-solv.

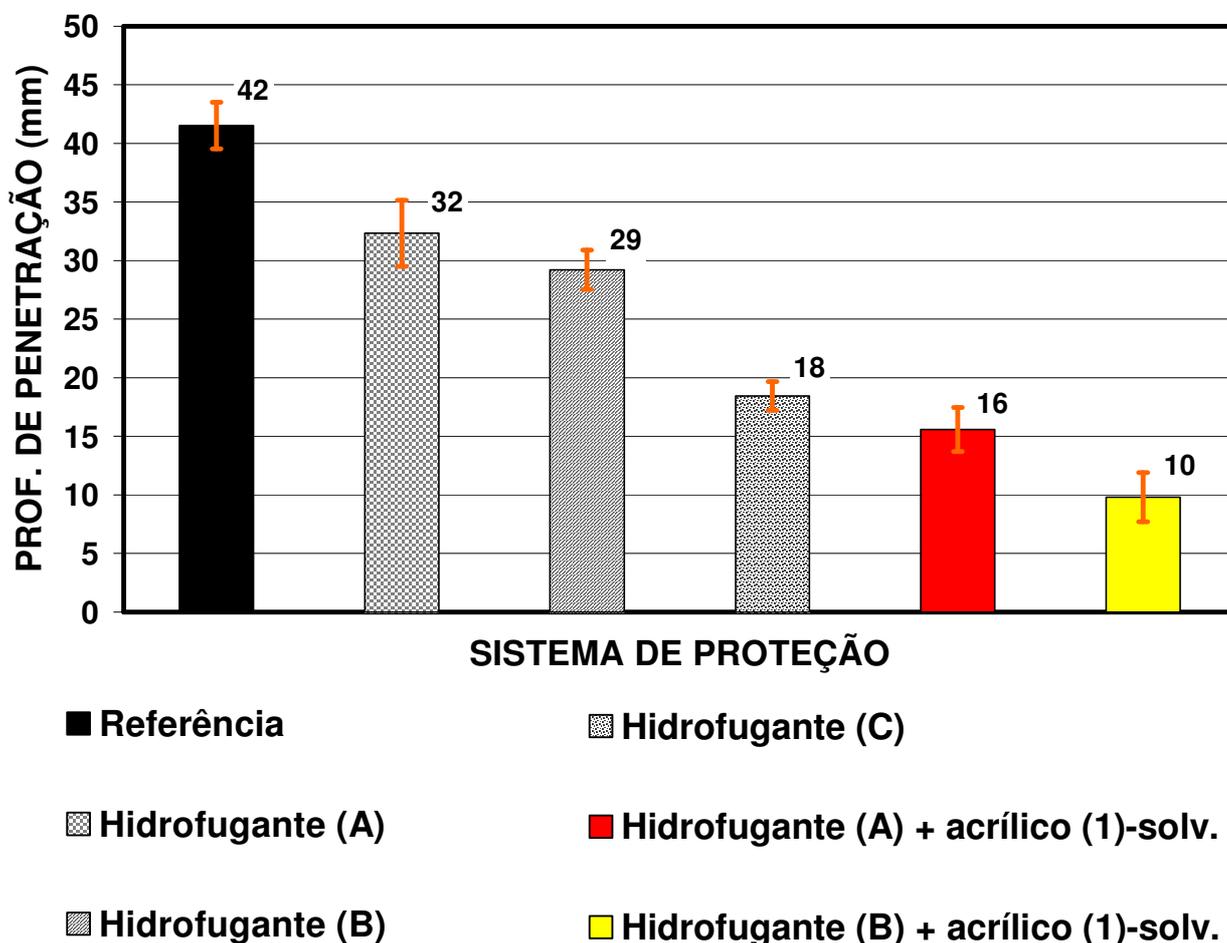


Figura 5-23 – Profundidade de penetração (mm) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).

Com relação aos formadores de película, Figura 5-24, o resultado do Acrílico (2)-solv. foi discrepante com relação ao de carga passante, uma vez que de acordo com esta variável, Figura 5-21, o resultado do Acrílico (2)-solv., é semelhante ao dos poliuretanos.

No caso dos bloqueadores de poros, Figura 5-25, a tendência dos resultados de profundidade de penetração foi a mesma dos de carga passante (Figura 5-22).

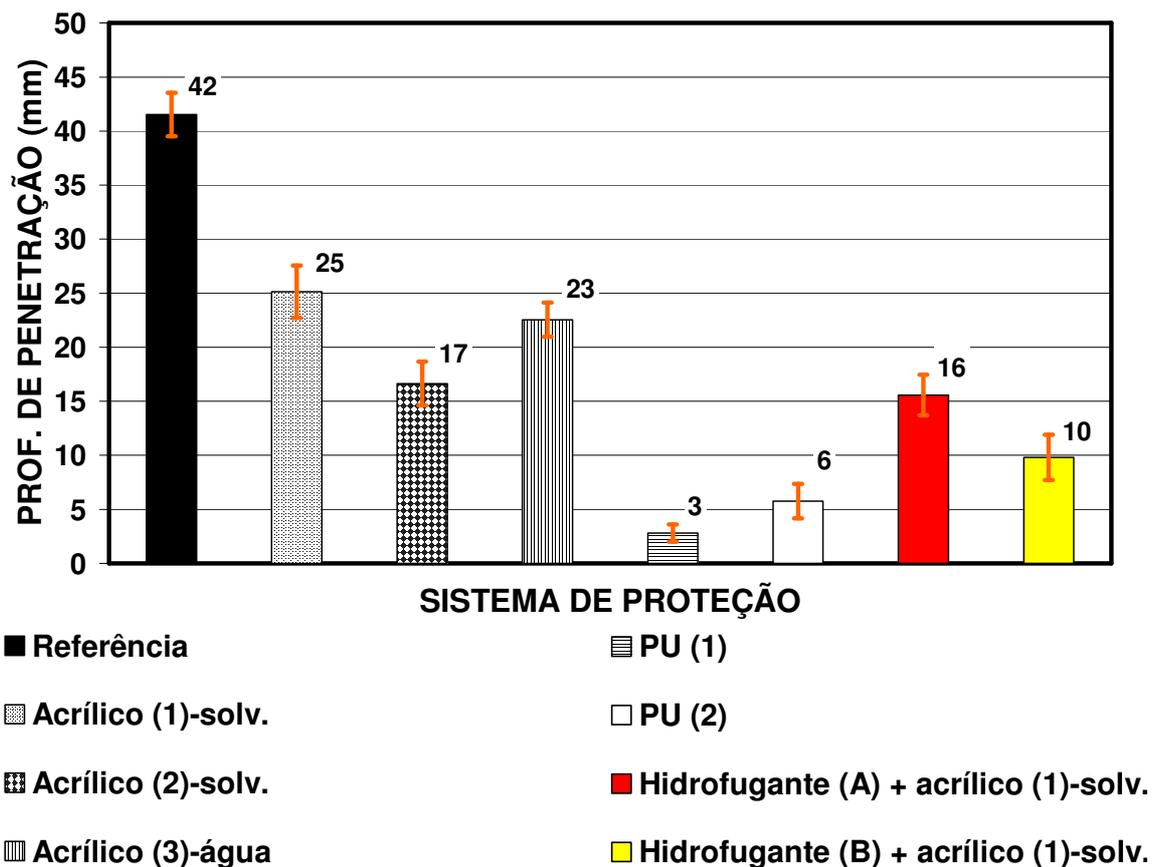


Figura 5-24 – Profundidade de penetração (mm) para os formadores de película e sistemas duplos (procedimento ASTM C 1202/05).

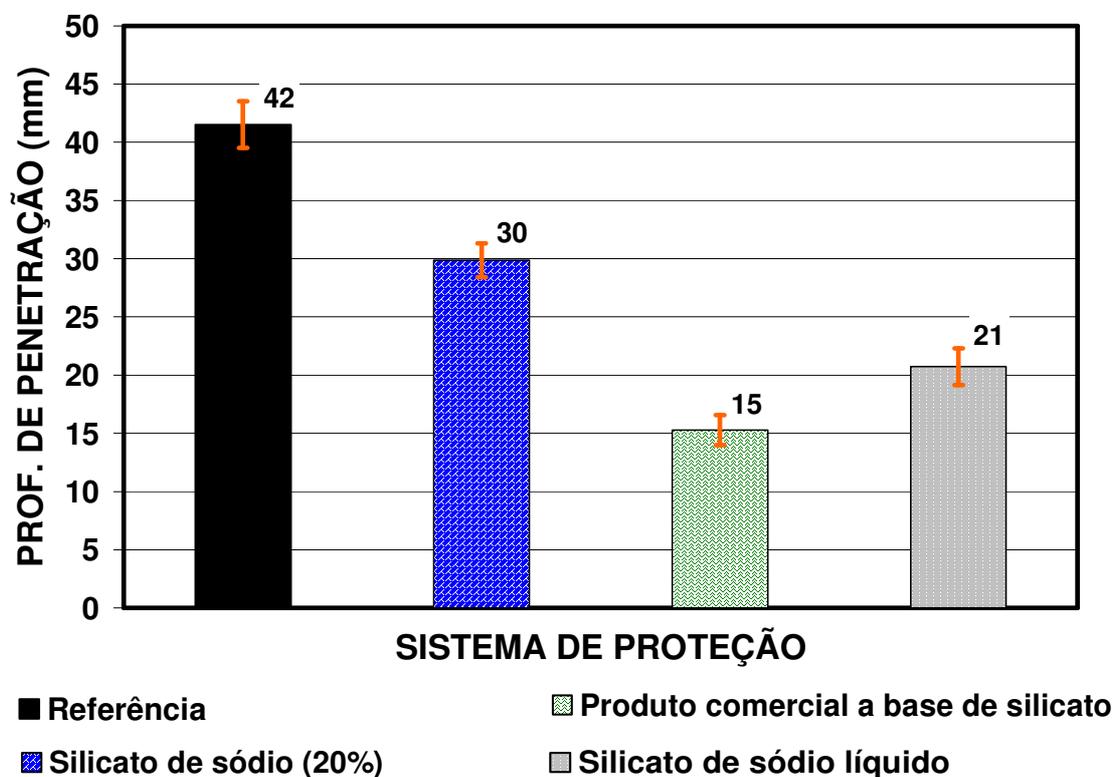


Figura 5-25 – Profundidade de penetração (mm) para os bloqueadores de poros (procedimento ASTM C 1202/05).

Os resultados de profundidade de penetração de cloretos indicam uma tendência muito semelhante aos resultados de carga passante, o que mostra uma alta relação entre estas duas grandezas. A Figura 5-26 ilustra muito bem esta relação com $R^2=0,89$.

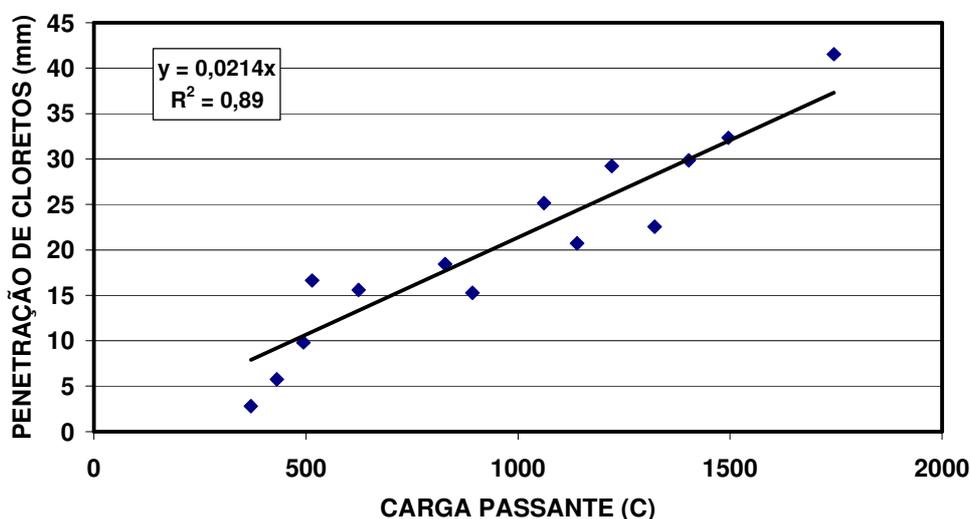


Figura 5-26 – Relação entre a profundidade de penetração de cloretos (mm) e a carga passante (procedimento ASTM C 1202/05).

5.2.2 Procedimento 2 – Método de Luping e Nilsson (Coeficiente de difusão no estado não estacionário):

A Figura 5-27, Figura 5-28 e Figura 5-29 apresentam os resultados de coeficiente de difusão de cloretos e taxa de redução deste parâmetro estimados pelo método proposto por Luping e Nilsson (1992). De uma forma geral, verifica-se uma tendência clara de redução do coeficiente de difusão de cloretos para o caso de aplicação de sistemas de proteção superficial, resultando em uma conseqüente elevação da vida útil da estrutura de concreto armado que venha a ter este tipo de sistema aplicado e esteja submetida a este tipo de ataque. Este tipo de resultado é quantitativo permitindo estimar a magnitude da eficiência apresentada por cada sistema de proteção aplicado.

A Figura 5-27 indica que os sistemas duplos hidrorrepelente+formador de película são muito mais vantajosos se comparados aos outros sistemas simples que envolvem hidrofugantes de superfície. A taxa de redução dos sistemas simples contendo hidrofugante variou entre 13% e 33%, enquanto no caso dos sistemas duplos a taxa de redução variou entre 67% e 75%. Além disso, vale salientar que o hidrofugante disperso em água foi o que apresentou a menor redução do coeficiente de difusão de cloretos (13%).

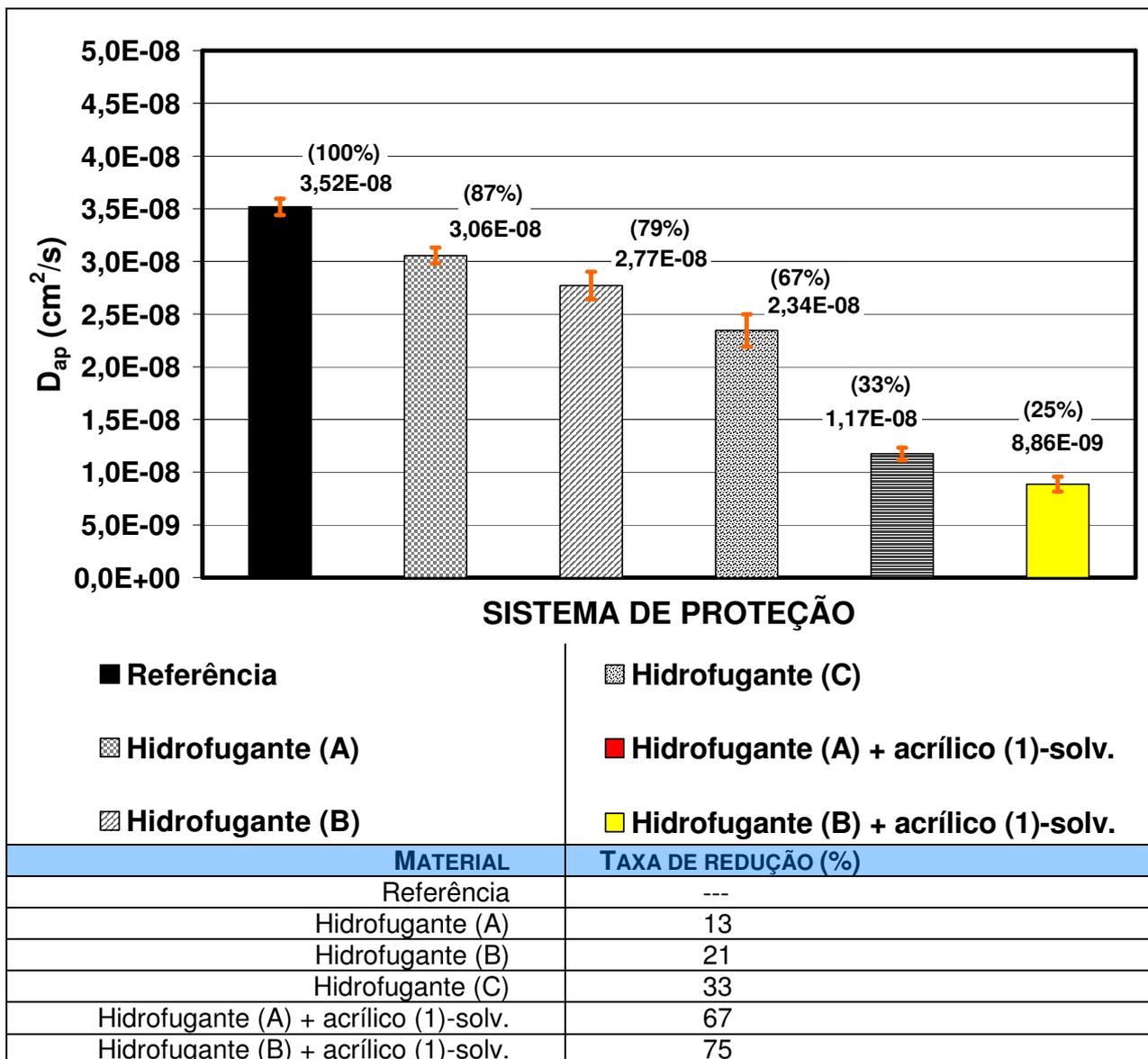


Figura 5-27 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).

É importante destacar que estes resultados provam que os hidrofugantes de superfície (a base de silano/siloxano), apesar de serem muito reconhecidos pela sua capacidade de reduzir a penetração de água no concreto, também apresentam alguma capacidade de reduzir a penetração de cloretos neste material.

Os resultados da Figura 5-28 são específicos para os sistemas de proteção que envolvem os produtos formadores de película e indicam que os produtos a base de acrílico apresentam menor capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos (12% a 52%) do substrato tratado do que os produtos a base de poliuretano alifático (71% a 76%). Além disso, ficou claro

que o acrílico a base de água foi o formador de película de menor eficiência. Os resultados também indicam que os sistemas duplos apresentaram capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos do substrato da mesma ordem de grandeza dos sistemas simples a base de poliuretano alifático. Isto é facilmente comprovado pelas taxas de redução do coeficiente de difusão de cloretos apresentadas na Figura 5-28.

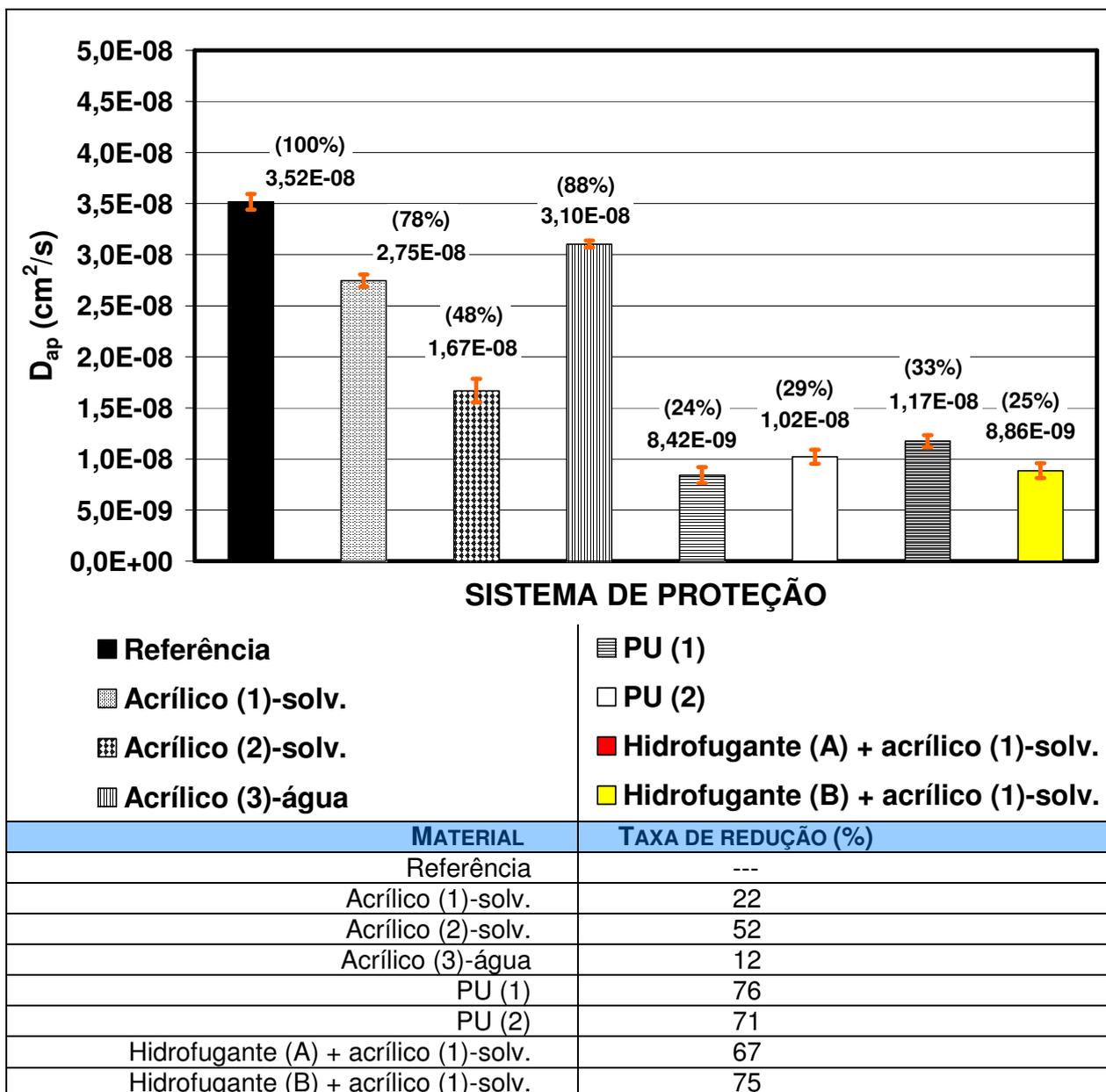


Figura 5-28 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os formadores de película e sistemas duplos (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).

A Figura 5-29 se refere aos resultados de coeficiente de difusão de cloretos para os substratos tratados com os produtos bloqueadores de poros. Estes resultados confirmam que estes produtos reduzem o coeficiente de

difusão de cloretos do substrato de concreto tratado. A solução aquosa de silicato de sódio (20%) foi o produto que apresentou a menor capacidade de redução do coeficiente de difusão de cloretos. Sua eficiência foi da mesma magnitude do hidrofugante disperso em água. A Figura 5-29 apresenta a taxa de redução do coeficiente de difusão de cloretos de cada um dos bloqueadores de poros, que variou entre 15% e 43%.

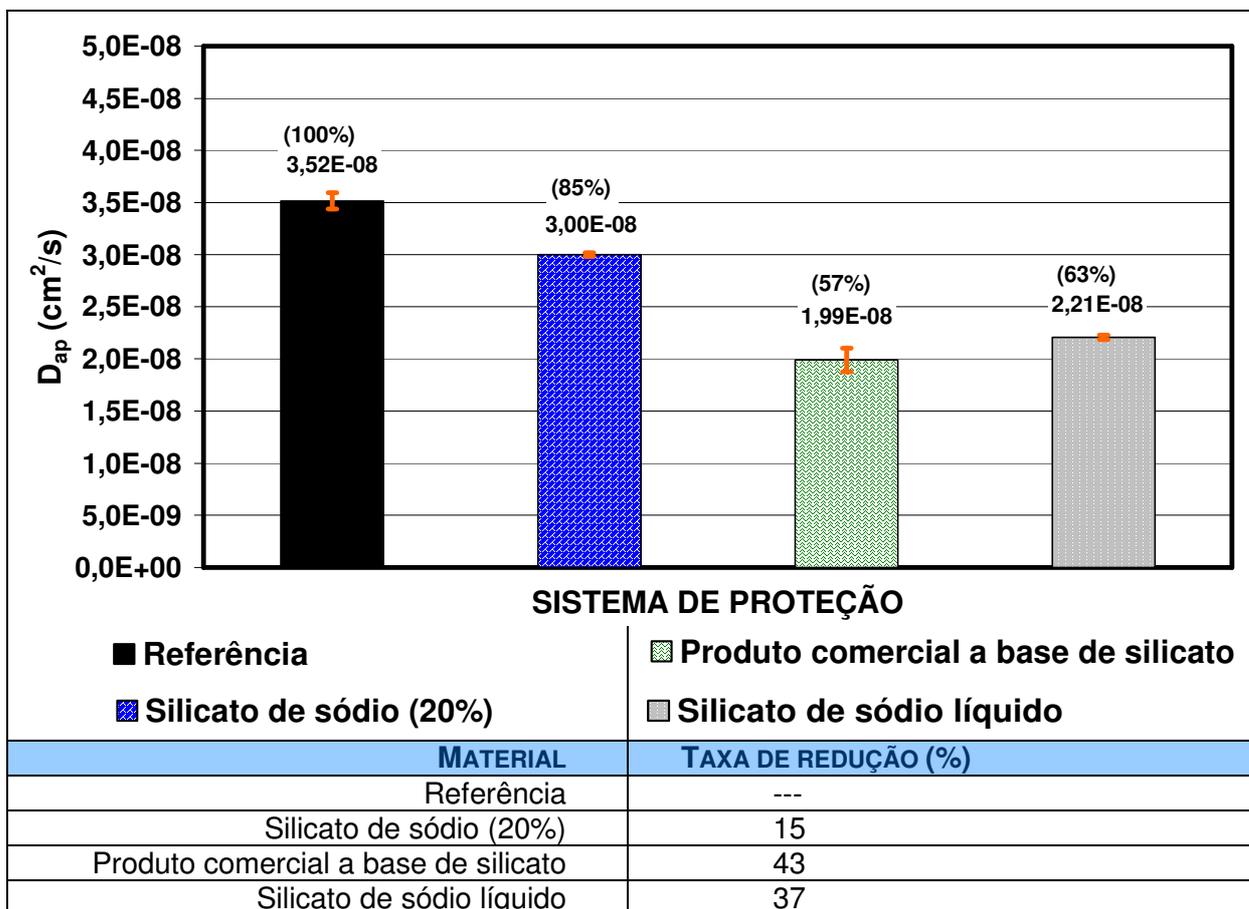


Figura 5-29 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm^2/s) para os bloqueadores de poros (modelo de LUPING; NILSSON, 1992).

Usando os valores de coeficiente de difusão de cloretos determinados pelo método proposto por Luping e Nilsson (1992) e usando a segunda lei de Fick da difusão no estado não estacionário, é possível construir os gráficos apresentados na Figura 5-30, Figura 5-32 e Figura 5-34, referentes aos hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros, respectivamente.

Para isso, foram utilizadas as Equações 24 e 25, desenvolvidas a partir da segunda lei de Fick (Equação 26).

$$\frac{C_{Cl} - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{e_{Cl}}{2\sqrt{Def_{Cl} t}}\right)$$

Equação 24
Segunda lei de Fick

Onde:

C_{Cl} = teor de cloretos na profundidade e_{Cl} , no tempo t (%);

C_s = teor de cloretos na superfície do componente estrutural de concreto, admitido como constante (%);

C_0 = teor inicial de cloretos no interior do componente estrutural de concreto;

Def_{Cl} = Coeficiente efetivo de difusão de cloretos (cm^2/s);

t = duração do tempo considerado (s);

e_{Cl} = profundidade atingida pela frente de cloretos com teor de cloretos igual a C_{Cl} (cm).

Considerando z uma incógnita qualquer e isolando e_{Cl} , obtém-se a Equação 26.

$$z = \frac{e_{Cl}}{2\sqrt{Def_{Cl} t}} \Rightarrow e_{Cl} = 2z\sqrt{Def_{Cl} t}$$

Equação 25

Incluindo z na Equação 25 e isolando $\operatorname{erf}(z)$, chega-se na Equação 27.

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{C_{Cl} - C_0}{C_s - C_0}$$

Equação 26

Na construção da Figura 5-30, Figura 5-32 e Figura 5-34 considerou-se $C_0 = 0$, ou seja, o concreto não tinha cloreto algum no momento da moldagem.

Fixando um valor para C_s e considerando C_{Cl} igual ao limite crítico para a despassivação das armaduras por corrosão causada por ataque por cloretos, obtém-se a função erro de Gauss [$\operatorname{erf}(z)$]. Consultando tabelas que relacionam $\operatorname{erf}(z)$ com z , obtém-se o valor de z . Substituindo este valor de z e o coeficiente de difusão de cloretos na Equação 26, obtém-se uma equação que relaciona a profundidade em que o valor limite (para a despassivação das armaduras) é atingido com o tempo necessário para que isto ocorra. Este foi o raciocínio seguido para a elaboração da Figura 5-30, Figura 5-32 e Figura 5-34.

Para a construção destes gráficos, foram usados valores de C_s iguais a 0,9%; 1,8% e 3,0%. O motivo do primeiro valor é que Helene (1993) especifica

este teor como um valor de C_s de referência ou orientativo para um concreto com f_{ck} entre 20 e 30 MPa, a/c entre 0,48 a 0,68 submetido a névoa salina. Esta é a faixa em que o concreto do substrato deste trabalho se enquadra. O último valor foi escolhido tendo como referência perfis de cloretos de uma estrutura real com 22 anos de idade e submetida a um ambiente contaminado com cloretos (extraído do trabalho de Guimarães, 2000). O valor de 1,8% foi escolhido por representar um valor intermediário entre os dois já justificados.

Além disso, vale salientar que no presente trabalho o termo vida útil significa o tempo necessário para que o teor de íons cloretos na superfície das barras atinja 0,4% em relação à massa de cimento, ou seja, corresponde ao chamado período de iniciação da corrosão de armaduras. O valor de 0,4% em relação à massa de cimento foi escolhido por ser o valor mais aceito pelo meio técnico como limite para a despassivação de armaduras, embora este tema ainda precise ser muito pesquisado para se chegar a um consenso sobre o assunto.

É importante salientar que o caminho adotado neste trabalho para a solução da segunda lei de Fick, de acordo com Andrade e Dal Molin (2003), é denominada solução da “Função de Erro” que implica nas simplificações que seguem:

- ✓ Admite-se que o concreto é um material homogêneo e isotrópico;
- ✓ Considera-se que o único mecanismo de transporte atuante é a difusão;
- ✓ Admite-se que não ocorrem interações entre os cloretos e os componentes do concreto no momento da penetração;
- ✓ O meio é considerado infinito;
- ✓ Tanto o coeficiente de difusão de cloretos quanto a concentração superficial de cloretos são constantes ao longo do tempo, isto é, o coeficiente de difusão é completamente independente da concentração superficial.

Sabe-se que existe um erro embutido nesta metodologia, já que C_s tende a aumentar e o coeficiente de difusão diminuir ao longo do tempo. C_s aumenta devido ao acúmulo de cloretos na superfície do concreto ao longo do tempo de

exposição e o coeficiente de difusão diminui devido às mudanças na microestrutura do concreto.

A Figura 5-30 mostra a grande diferença da capacidade de elevação da vida útil proporcionada pelos sistemas duplos em relação aos hidrofugantes de superfície que fizeram parte deste estudo. Como indicado pelas setas nos gráficos, para uma dada estrutura com espessura de cobrimento igual a 4 cm, o melhor dos hidrofugantes deste estudo [Hidrofugante (C)] resultou na elevação do tempo de vida útil de 50%, enquanto no caso do melhor dos sistemas duplos o incremento na vida útil da estrutura varia de 200% a 297% (verificar Tabela 5-1).

A Figura 5-33 apresenta a variação do tempo de vida útil estimado (em anos) para diferentes cobrimentos de concreto. Mais uma vez fica evidenciado que quanto maior o cobrimento maior o potencial de proteção do tratamento.

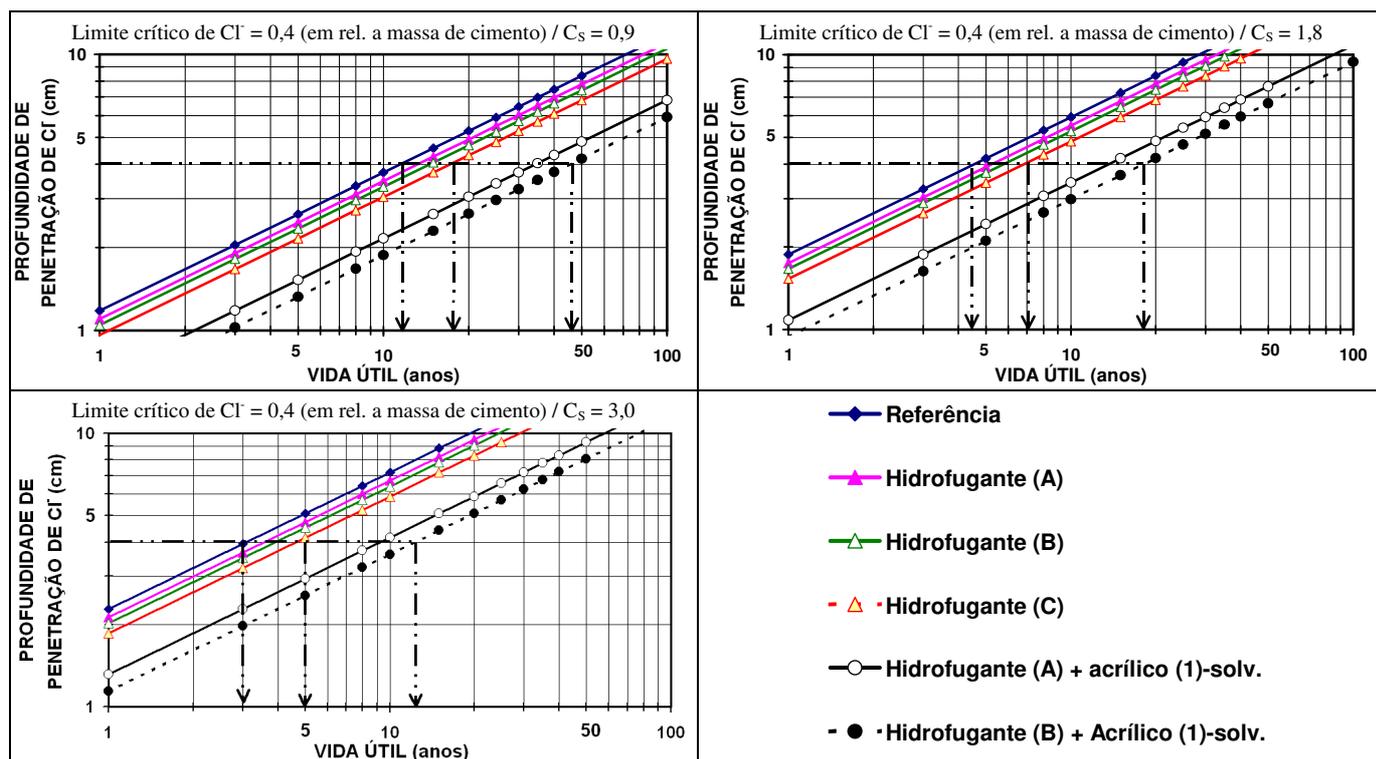


Figura 5-30 – Estimativa de vida útil (anos) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

A Figura 5-31 apresenta uma visão geral da magnitude da elevação do tempo de vida útil em função do cobrimento da armadura para a aplicação dos sistemas que envolvem hidrofugantes de superfície. Note que a medida que o cobrimento aumenta a elevação do tempo de iniciação proporcionada pela

proteção também aumenta, ou seja, a diferenciação entre a referência e o substrato tratado fica mais evidente. Contudo, em termos percentuais a taxa de elevação do tempo de vida útil é a mesma para qualquer cobrimento, como indicado na Tabela 5-1.

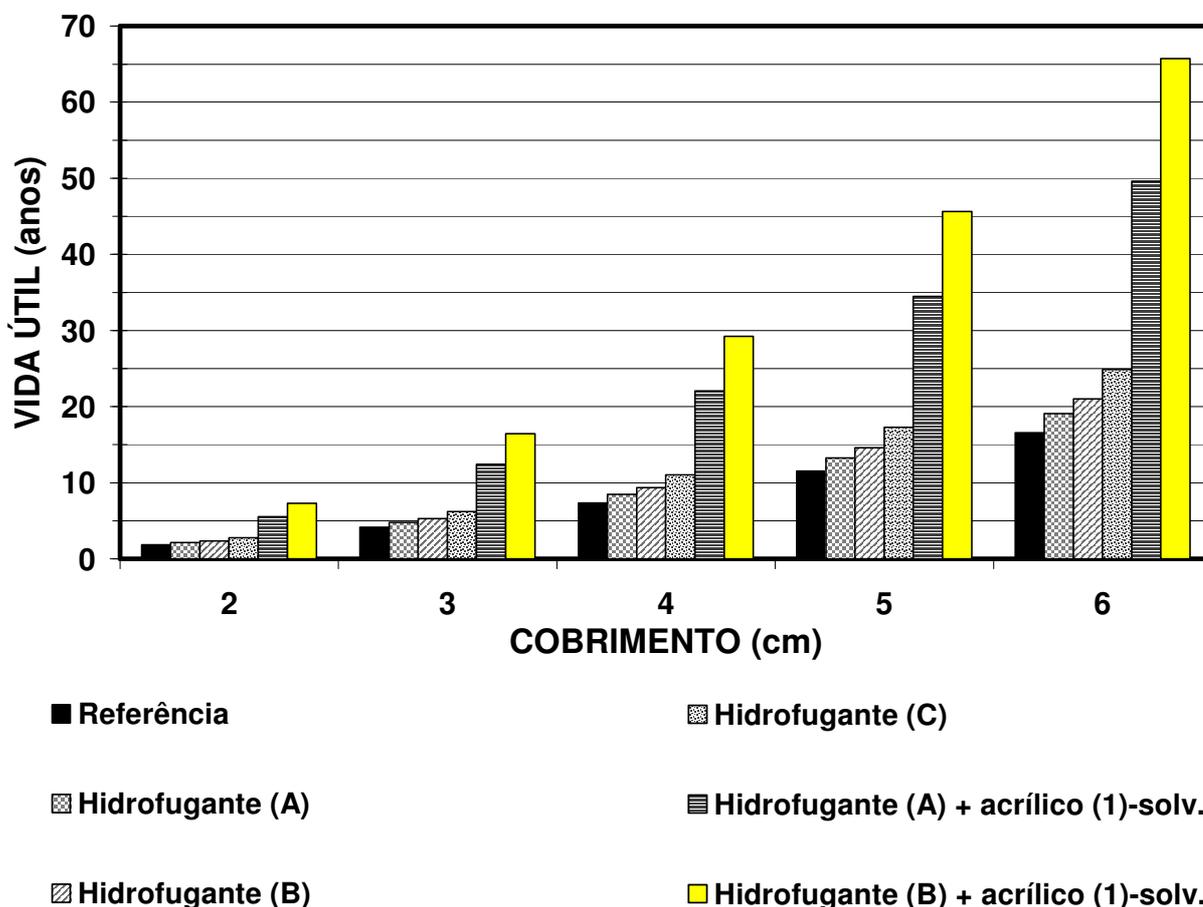


Figura 5-31 – Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com hidrofugantes de superfície – $C_s=1,2\%$ (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

Tabela 5-1 – Taxa de elevação da vida útil para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

SISTEMA DE PROTEÇÃO	% DE ELEVAÇÃO DA VIDA ÚTIL
Hidrofugante (A)	15
Hidrofugante (B)	27
Hidrofugante (C)	50
Hidrofugante (A) + acrílico (1)-solv.	200
Hidrofugante (B) + acrílico (1)-solv.	297

Usando o mesmo raciocínio para o caso das películas de proteção (Figura 5-32), fica claro que existem sistemas simples que apresentam capacidade de elevação da vida útil de mesma grandeza dos sistemas de dupla proteção (no caso deste estudo, foram os sistemas a base de poliuretano alifático) e sistemas simples de eficiência muito inferior aos sistemas duplos (no estudo em questão foram os sistemas a base de acrílico). Comparando com os sistemas simples hidrofugantes de superfície ficou demonstrado que existem produtos a base de acrílico com capacidade de elevação da vida útil semelhante ou até inferior a apresentada por produtos a base de silano/siloxano (ver Tabela 5-2). Contudo, o resultado apresentado pelo Acrílico (2)-solv, faz lembrar que os acrílicos, se adequadamente formulados, têm potencial de apresentar alta eficiência com relação à elevação do tempo de vida útil de uma estrutura, como ilustrado na Figura 5-32 e Tabela 5-2 [acrílico (2)-solv.].

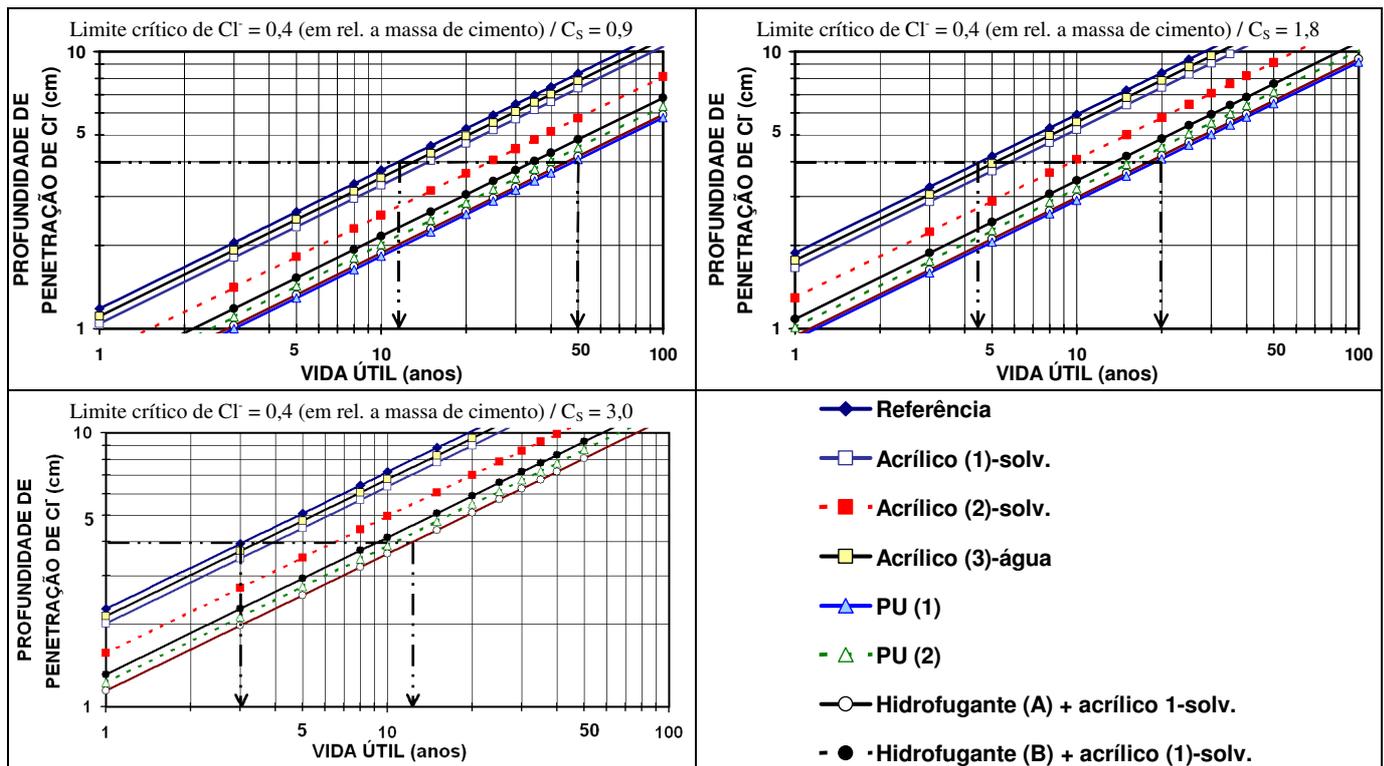


Figura 5-32 – Estimativa de vida útil (anos) para os formadores de película e sistemas duplos (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

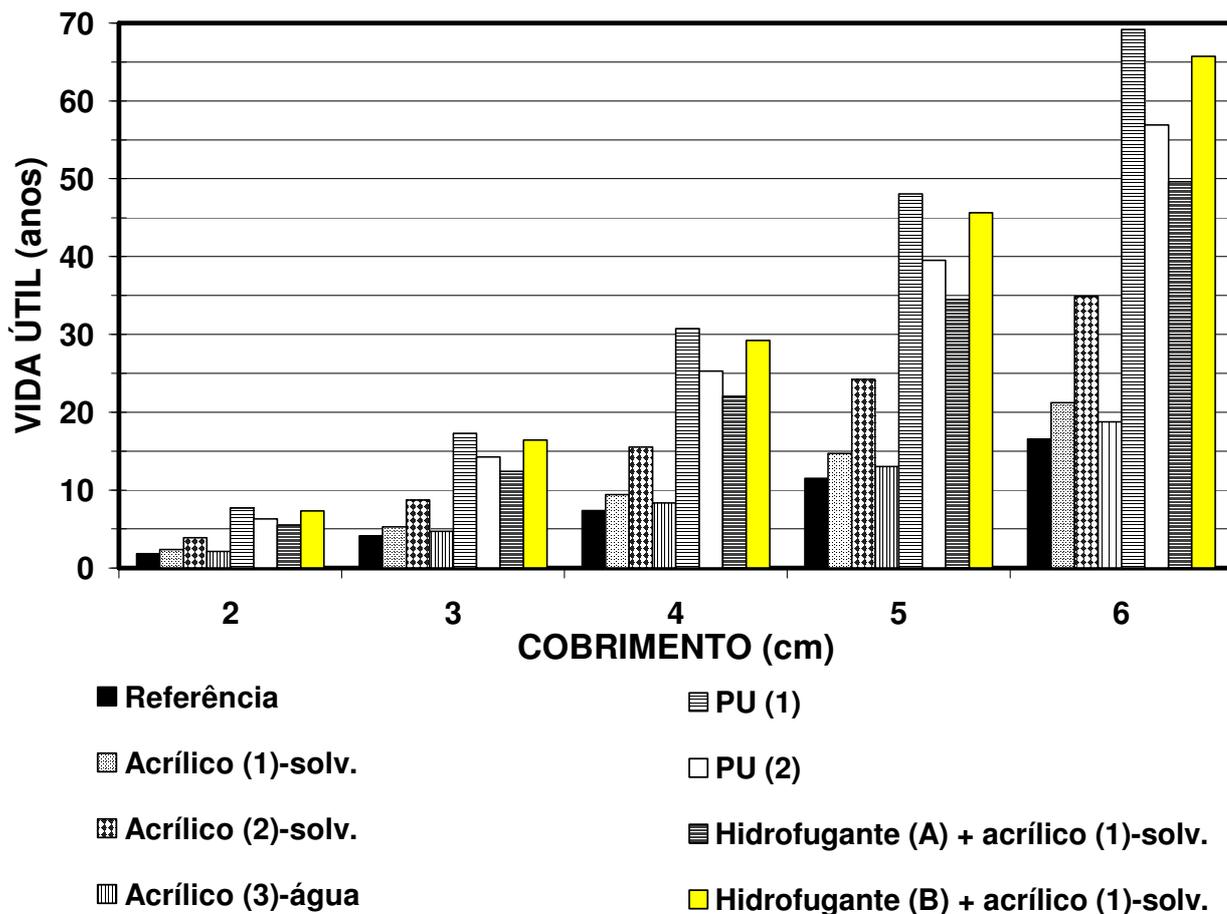


Figura 5-33 - Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com formadores de película de superfície – $C_s=1,2\%$ (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

Tabela 5-2 - Taxa de elevação da vida útil para os formadores de película e sistemas duplos.

SISTEMA DE PROTEÇÃO	% DE ELEVAÇÃO DA VIDA ÚTIL
Acrílico (1)-solv.	28
Acrílico (2)-solv.	111
Acrílico (3)-água	13
PU (1)	318
PU (2)	244
Hidrofugante (A) + acrílico (1)-solv.	200
Hidrofugante (B) + acrílico (1)-solv.	297

Os resultados da Figura 5-34 confirmam a capacidade dos bloqueadores de poros em dificultar a penetração de cloretos e, conseqüentemente, elevar o tempo de vida útil de uma estrutura que esteja exposta a ambientes contaminados por este íon agressivo. Os produtos mais eficientes desta categoria resultaram na elevação do tempo de vida útil entre 59% e 77% (ver Tabela 5-3). A solução aquosa de silicato de sódio, que apresentou a menor

capacidade de elevação de vida útil entre os bloqueadores de poros, teve eficiência semelhante ao silano/siloxano disperso em água [Hidrofugante (A)] e a película a base de acrílico disperso em água [Acrílico (3)-água] (elevação da vida útil abaixo de 20%).

A Figura 5-35 apresenta o tempo de vida útil para os cobrimentos de 2, 3, 4, 5 e 6 cm para os bloqueadores de poros. Novamente, fica evidente que quanto maior o cobrimento, maior o número de anos de elevação do tempo de vida útil proporcionado pelo tratamento. Porém, o percentual de elevação da vida útil é exatamente o mesmo para qualquer cobrimento como indicado na Tabela 5-3.

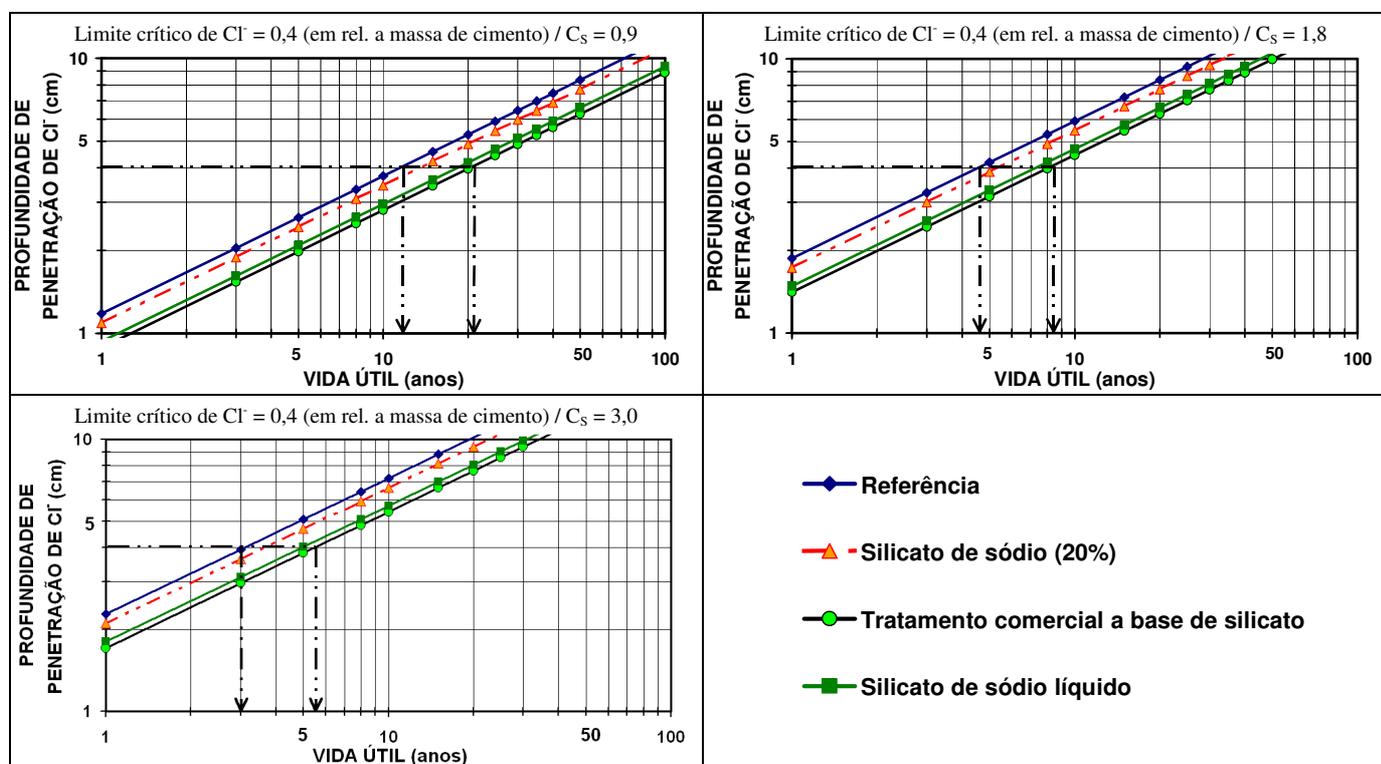


Figura 5-34 – Estimativa de vida útil (anos) para os bloqueadores de poros (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

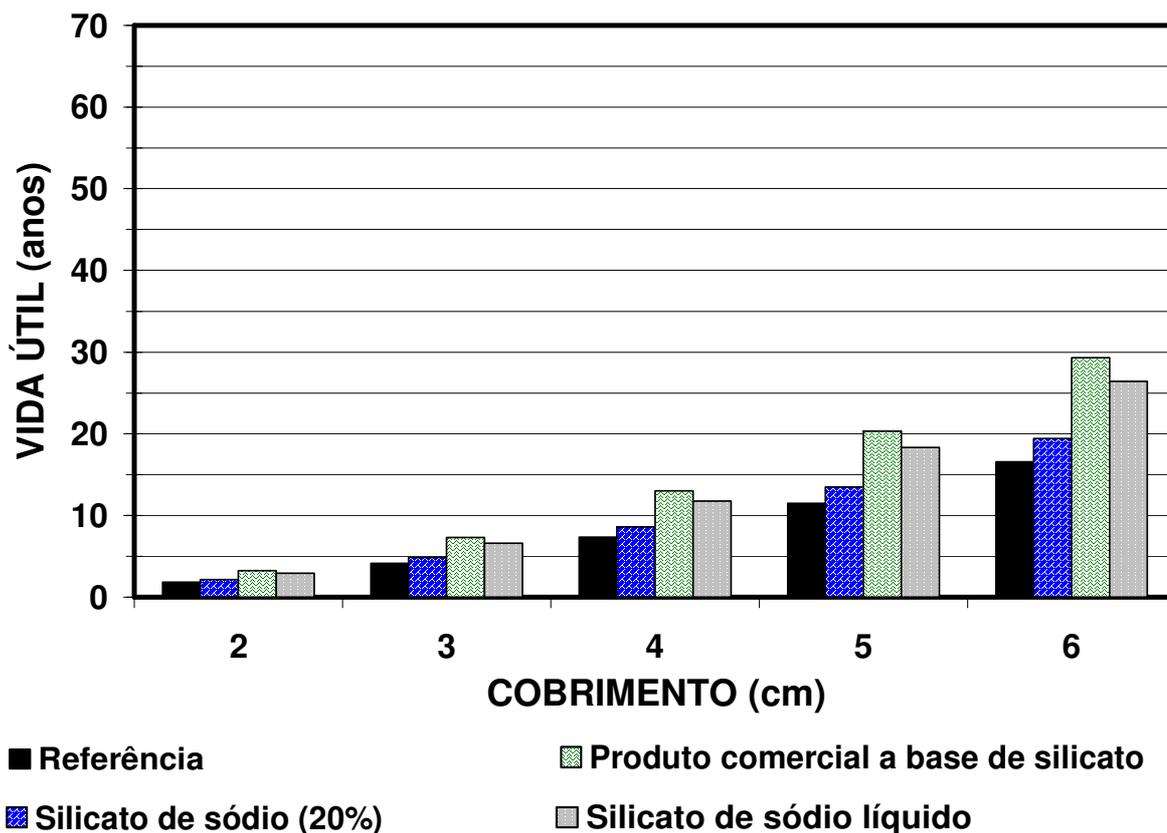


Figura 5-35 - Cobrimento X Vida útil para o caso de proteção com bloqueadores de poros – $C_s=1,2\%$ (coeficiente de difusão pelo método de LUPING; NILSSON, 1992).

Tabela 5-3 - Taxa de elevação da vida útil para os bloqueadores de poros.

SISTEMA DE PROTEÇÃO	% DE ELEVAÇÃO DA VIDA ÚTIL
Silicato de sódio (20%)	17
Produto comercial a base de silicato	77
Silicato de sódio líquido	59

5.2.3 Procedimento 3 – Difusão no estado estacionário:

A Figura 5-36 é um exemplo de curva obtida no ensaio de migração no estado estacionário. Consiste na variação do teor de cloretos no lado anódico, ou seja, o pólo positivo que foi preenchido com água destilada.

Pode-se verificar que a região com fluxo de cloretos em estado estacionário é bastante clara, o que viabiliza o cálculo deste parâmetro e conseqüentemente, do coeficiente de difusão.

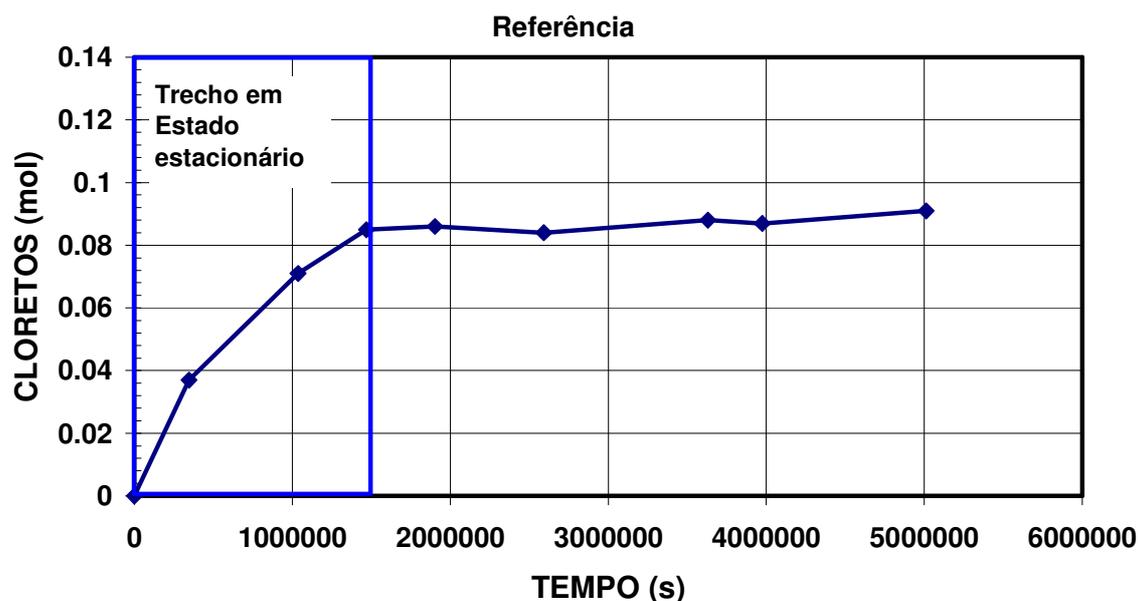


Figura 5-36 - Variação da concentração de cloretos (mol) no lado anódico (pólo positivo).

A Figura 5-37, Figura 5-38 e Figura 5-39 apresentam os valores de coeficientes de difusão de cloretos e taxa de redução determinados usando a primeira lei de Fick, para os hidrofugantes de superfície, formadores de película e bloqueadores de poros, respectivamente. Comparando estes resultados com os obtidos pelo método de Luping e Nilsson (1992) verifica-se que os valores de coeficiente de difusão obtidos por este método são muito menores, confirmando a teoria de Andrade et al. (2000) que defendem que ensaios mais prolongados resultam em coeficientes de difusão de cloretos menores.

Os resultados da Figura 5-37 indicam a magnitude de redução do coeficiente de difusão de cloretos proporcionada pelos hidrofugantes de superfície. Estes resultados demonstram que além de tornar o concreto repelente a água, esta categoria de produtos de proteção para concreto também dificulta o transporte dos íons cloretos dentro do concreto. Os resultados indicam que o uso dos sistemas duplos hidrofugante+acrílico melhora a capacidade de impedir a penetração de cloretos se comparado com os sistemas simples formados pelo hidrofugante de superfície que faz parte destes sistemas duplos.

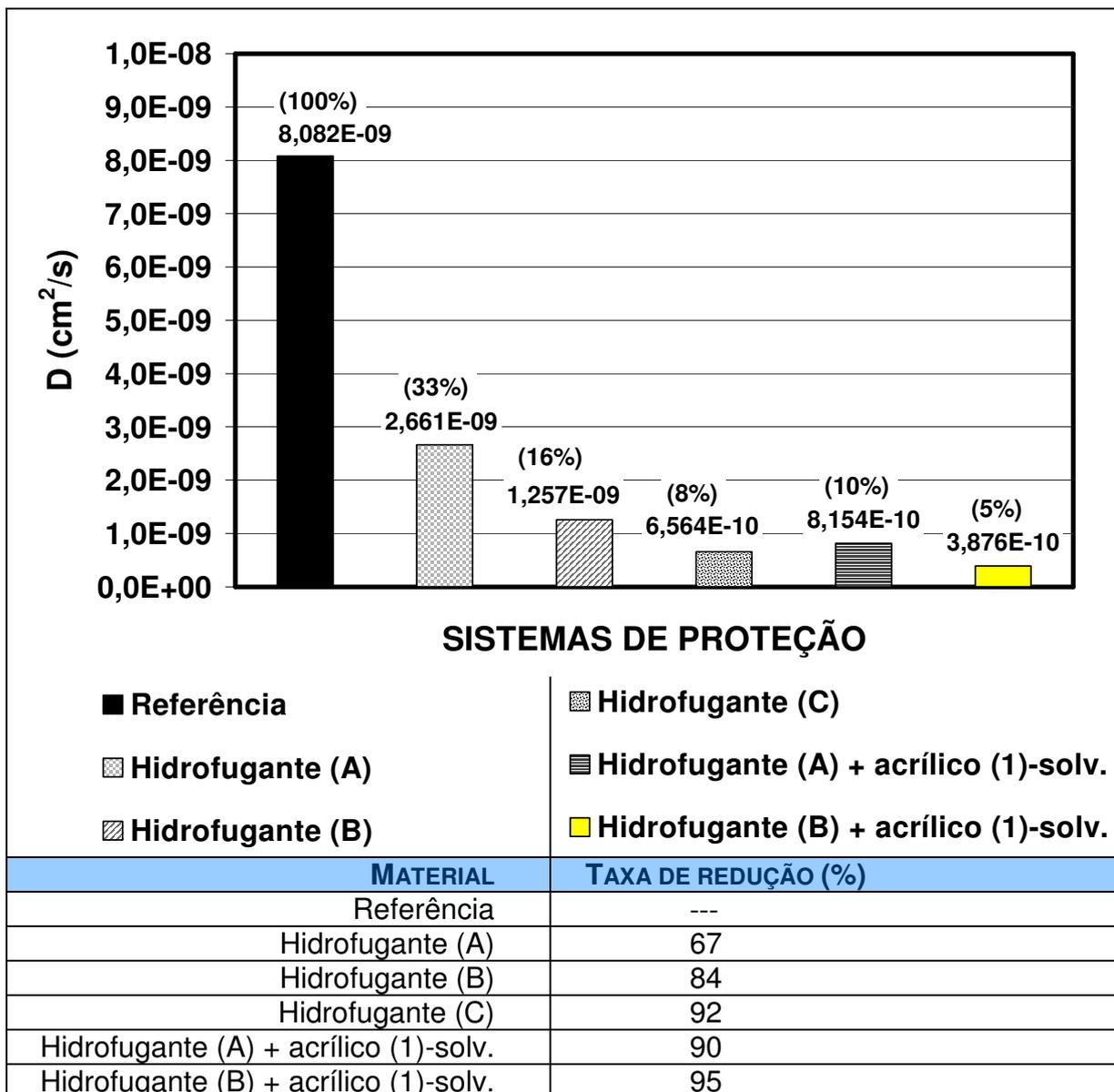


Figura 5-37 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (Estado estacionário – primeira lei de Fick).

A Figura 5-38 mostra que os formadores de película a base de poliuretano alifático apresentam maior capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos do substrato a ser protegido, se comparados com todos os sistemas simples de proteção utilizados neste estudo.

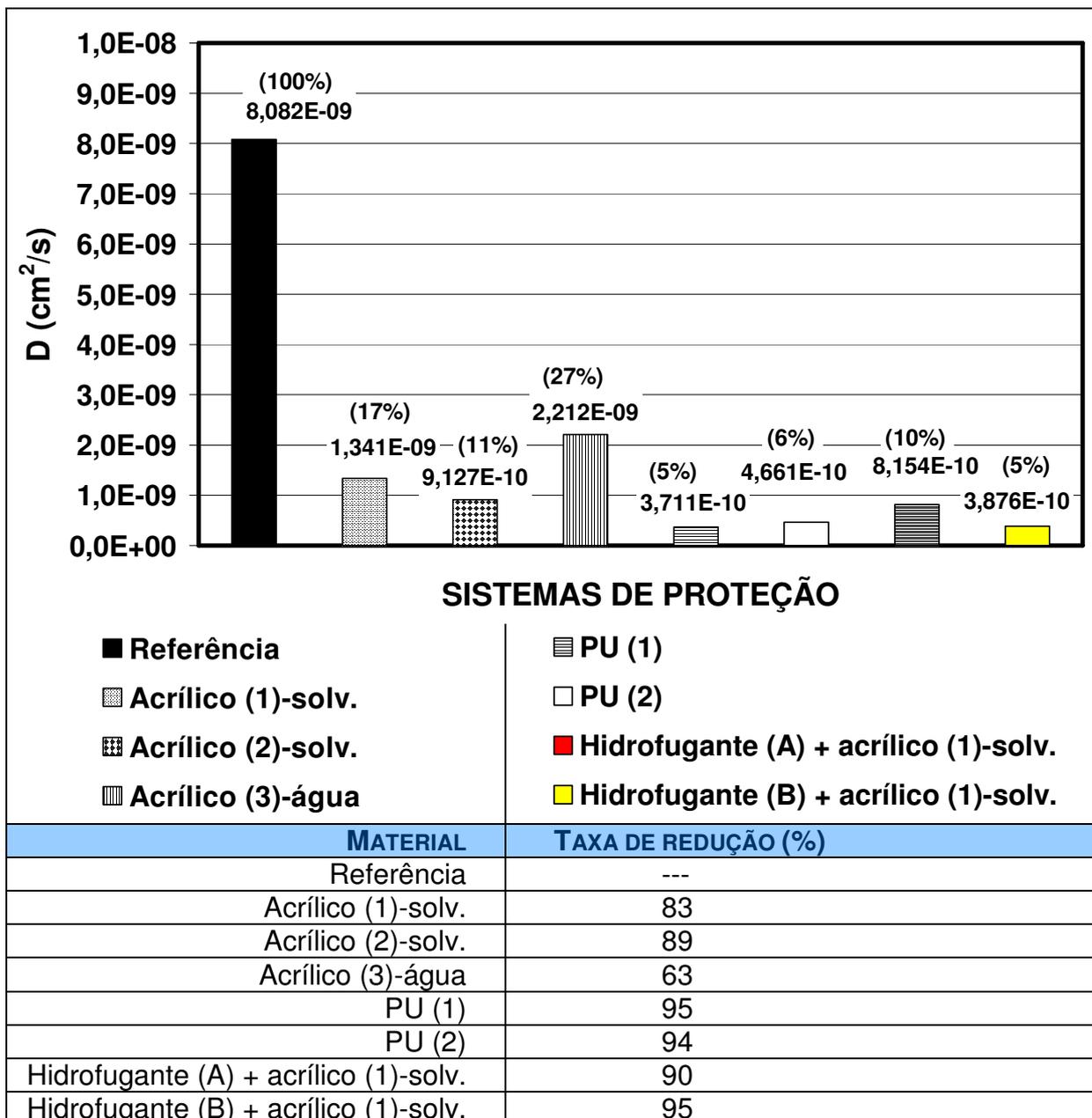


Figura 5-38 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm^2/s) para os formadores de película e sistemas duplos (Estado estacionário – primeira lei de Fick).

Entre os formadores de película a base de acrílico, é importante destacar que o produto disperso em água foi o que apresentou a menor capacidade de reduzir a penetração de cloretos no concreto. Vale salientar que, dependendo do formador de película a base de acrílico, sua eficiência pode ser praticamente igual a de um sistema duplo formado por hidrofugante+acrílico. Isto varia com a qualidade dos produtos usados no sistema duplo, indicando que é sempre importante fazer uma análise custo/benefício ao invés de optar por um sistema duplo, sendo que um dado sistema simples poderia resolver o problema de forma satisfatória.

A Figura 5-39 mostra mais uma evidência de que os sistemas bloqueadores de poros têm a capacidade de reduzir a porosidade da camada mais superficial do concreto, resultando em uma redução do coeficiente de difusão de cloretos do substrato tratado com este tipo de material. Os resultados indicam que a solução aquosa de silicato de sódio (20%) apresenta menor capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos do que os demais produtos desta categoria que foram testados neste programa experimental. Este produto teve eficiência da mesma ordem de grandeza do hidrofugante disperso em água [Hidrofugante (A)].

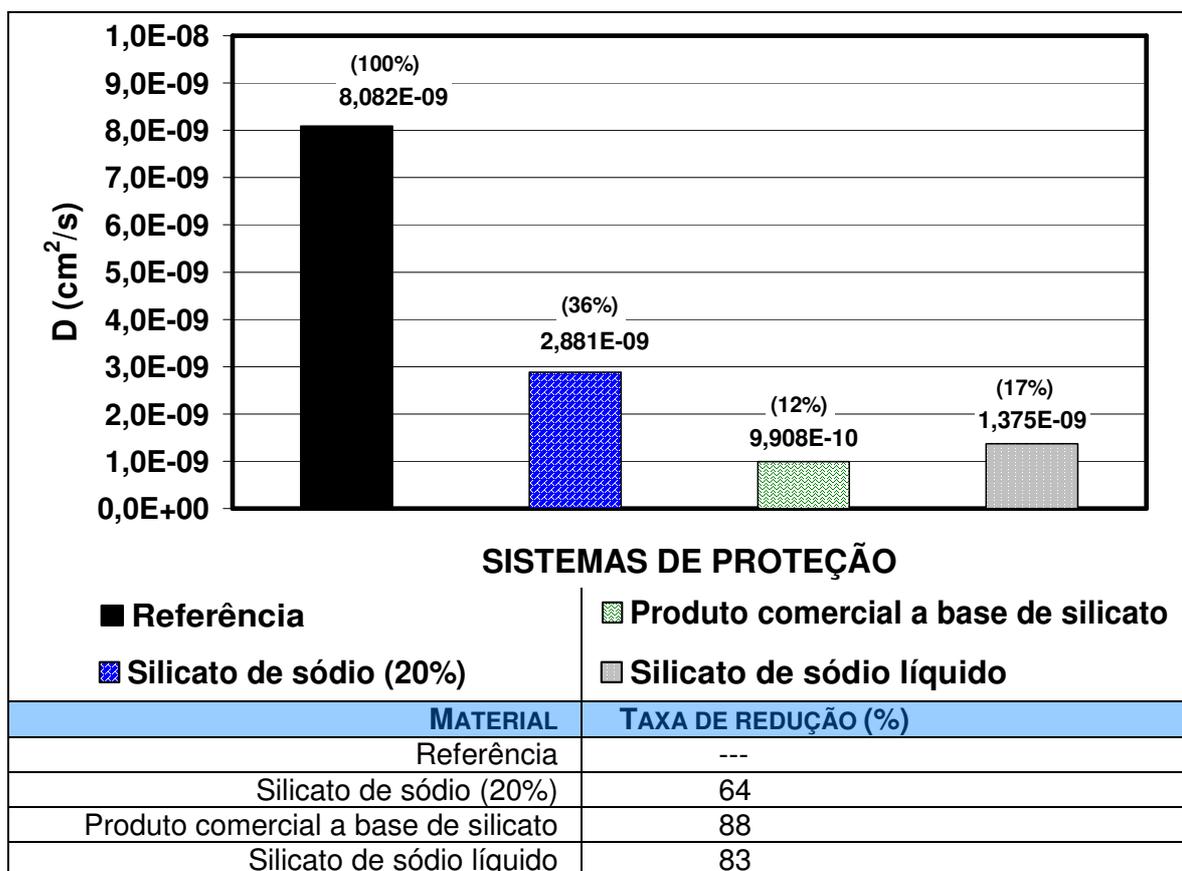


Figura 5-39 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm^2/s) para os bloqueadores de poros (Estado estacionário – primeira lei de Fick).

Com os valores de coeficiente de difusão de cloretos para cada caso estudado e baseado na segunda lei de Fick, é possível elaborar gráficos que relacionam o tempo de vida útil com a profundidade em que o teor limite de cloretos para o início da corrosão de armaduras é atingido. A Figura 5-40, Figura 5-41 e Figura 5-42 ilustram este tipo de resultado para cada sistema de proteção estudado. Verifique que para a realização dos cálculos necessários para a construção destes gráficos foi preciso adotar 0,4% em relação à massa

de cimento como o valor limite para a despassivação das armaduras e fixar valores de teor de cloretos na superfície do concreto (C_s). O detalhamento do raciocínio usado para construir estes gráficos é o mesmo usado no ensaio anterior e, por isso, já foi detalhado anteriormente.

O valor do coeficiente de difusão de cloretos não é exatamente uma grandeza que permite que qualquer engenheiro civil tenha uma idéia direta sobre a vantagem do sistema de proteção a ser aplicado. Desse modo, os gráficos da Figura 5-40, Figura 5-41 e Figura 5-42 servem para deixar os resultados do ensaio de difusão de cloretos mais fáceis de serem interpretados, uma vez que permite comparar os diferentes tipos de sistemas de proteção em termos de grandezas muito presentes no dia a dia do profissional ligado à engenharia civil, estas grandezas são a profundidade de penetração de cloretos e o tempo de vida útil.

A Figura 5-40 indica que o hidrofugante disperso em água [hidrofugante (A)] é, entre os sistemas que envolvem hidrofugantes de superfície, o de pior capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos do substrato tratado. Porém, todos os produtos hidrofugantes proporcionam um alto grau de elevação da vida útil, como indicado na Figura 5-40.

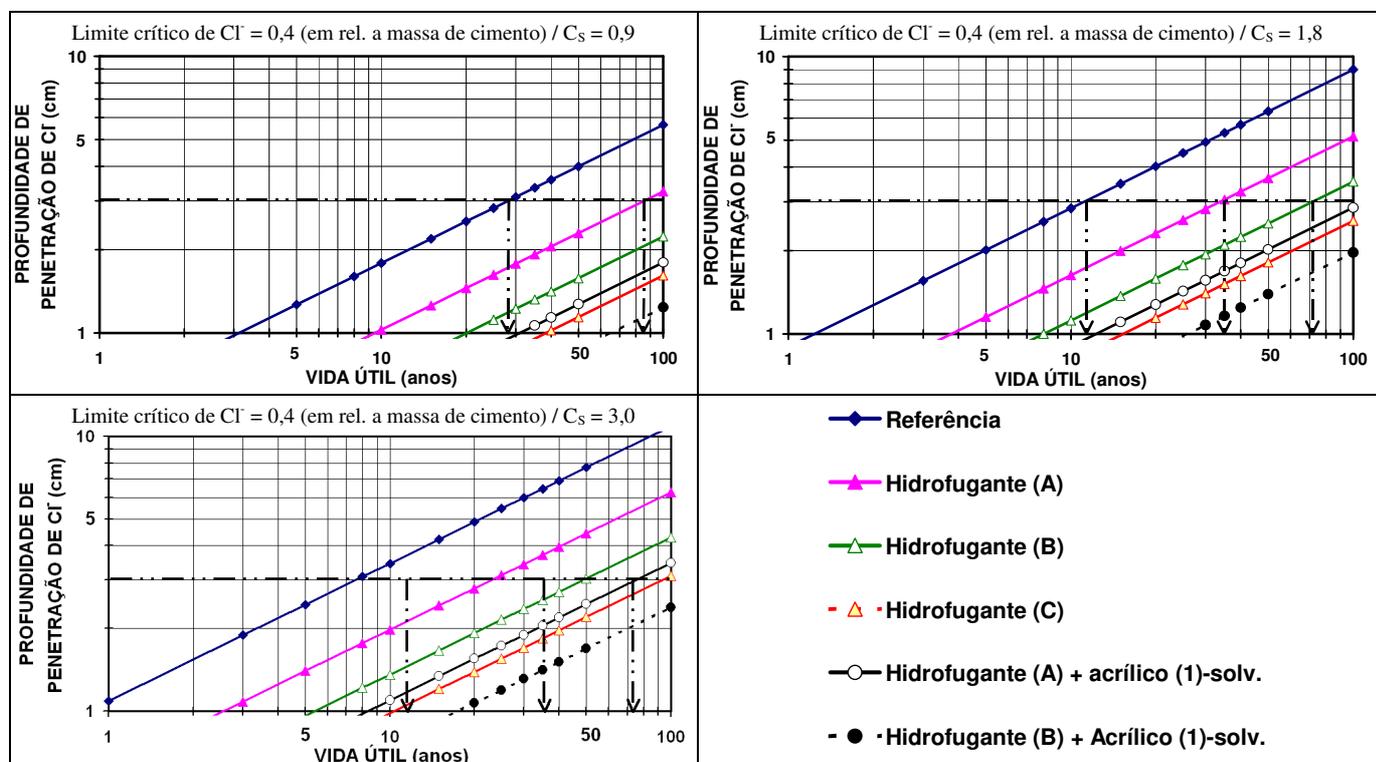


Figura 5-40 – Estimativa de vida útil (anos) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

A Figura 5-41 representa a relação entre a vida útil de projeto e a profundidade de penetração de cloretos para os sistemas que envolvem os formadores de película. Confirmando os resultados apresentados anteriormente, entre os sistemas com formadores de película, o acrílico disperso em água [acrílico (3)-água] foi o que apresentou a menor capacidade de elevação da vida útil de projeto. Além disso, a capacidade de elevação da vida útil dos poliuretanos alifáticos foi semelhante a dos sistemas duplos, confirmando a alta eficiência destes produtos. É importante notar que o produto acrílico (2)-solv. apresentou capacidade de elevação do tempo de vida útil semelhante a apresentada pelo sistema duplo Hidrofugante (B) + acrílico (1)-solv. Isto mostra que um produto base acrílico, se bem formulado, pode ter eficiência semelhante a de um sistema duplo.

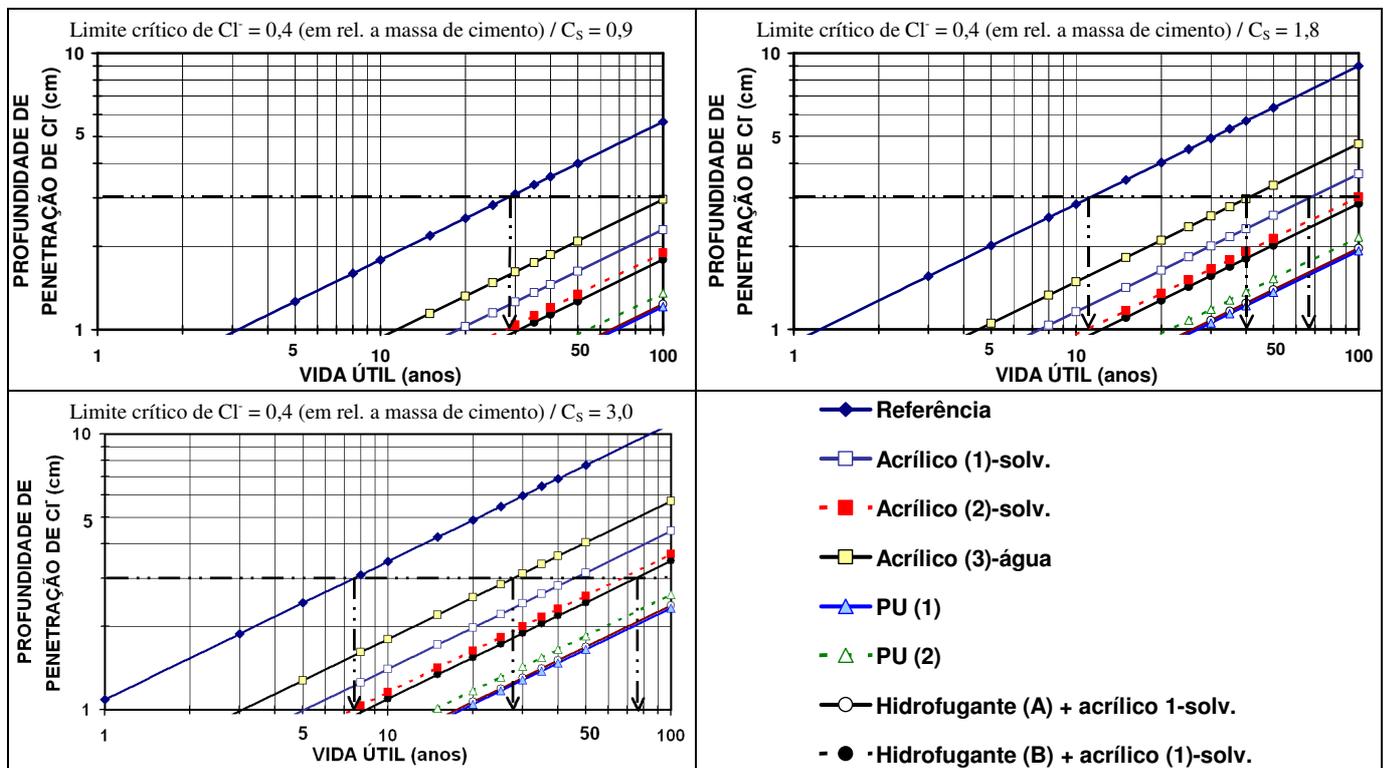


Figura 5-41 – Estimativa de vida útil (anos) para os formadores de película e sistemas duplos.

A Figura 5-42 apresenta a relação entre a profundidade de penetração de cloretos e a vida útil de projeto e indica que os bloqueadores de poros são capazes de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos e, conseqüentemente, elevar a vida útil de projeto de uma dada estrutura de concreto armado. Estes resultados indicam que a solução de silicato de sódio (20%) foi o produto que

apresentou a menor capacidade de elevação da vida útil de projeto. Os demais produtos apresentaram eficiência semelhante.

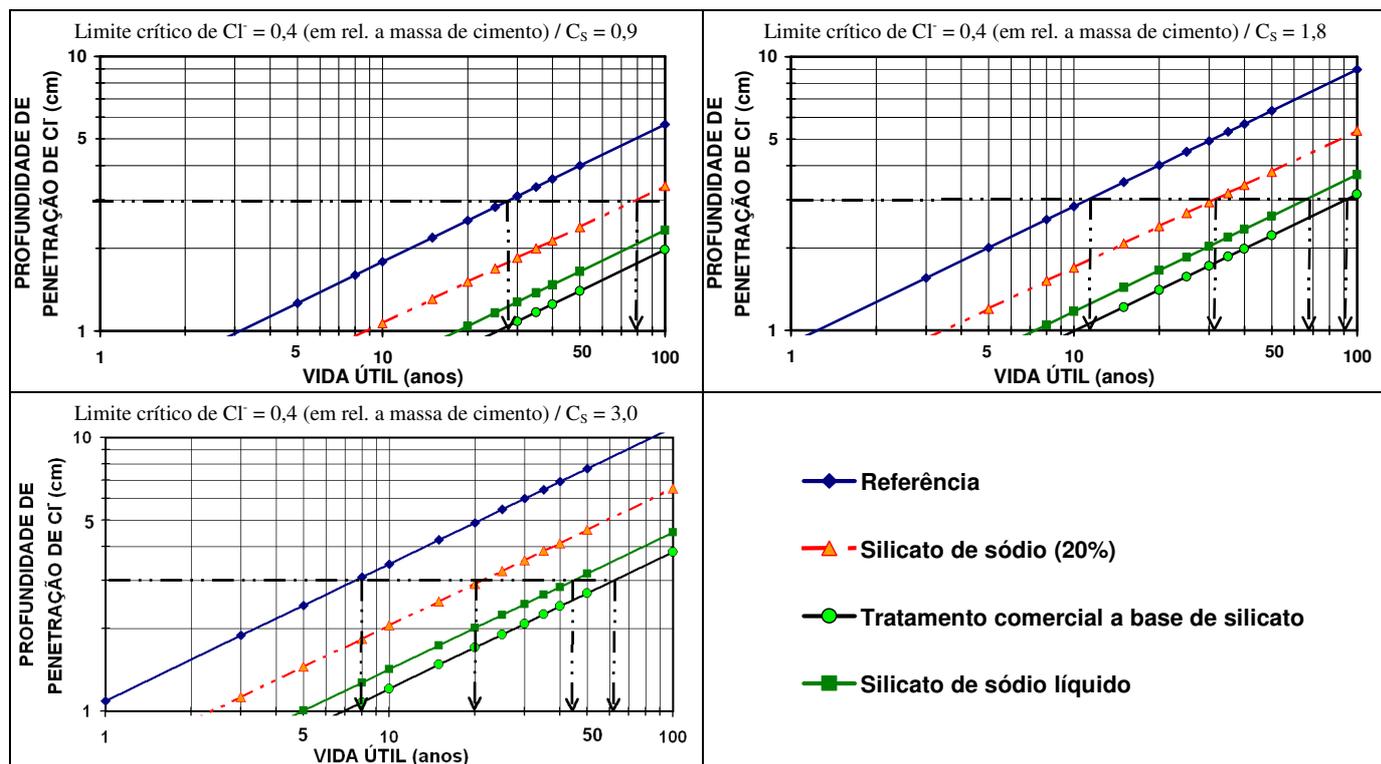


Figura 5-42 – Estimativa de vida útil (anos) para os bloqueadores de poros.

5.2.4 Efeito Joule:

A Figura 5-43 apresenta a evolução da temperatura ao longo das 6 primeiras horas em cada um dos três ensaios de migração usados neste programa experimental. É importante verificar o aumento da amplitude de variação da temperatura entre os casos estudados a medida que a voltagem aplicada no ensaio é maior.

A Figura 5-43 indica que a amplitude de variação da temperatura, entre os casos estudados, com $ddp = 60V$ é de até $7\text{ }^{\circ}C$, enquanto que no caso da $ddp = 30V$ é de menos de $3\text{ }^{\circ}C$ e para voltagem de $12V$ é aproximadamente $1\text{ }^{\circ}C$.

Deve-se ressaltar que a elevação da temperatura é diretamente proporcional ao fluxo de corrente e que quanto mais alta a temperatura maior a difusividade dos íons. Se a elevação da temperatura fosse a mesma em todas as células do ensaio, a comparação entre os produtos não estaria comprometida. O problema é que, como existe relação entre o fluxo de corrente e a elevação da temperatura, o aquecimento é distinto entre as células que se deseja comparar.

Como a elevação da temperatura para o caso da $ddp=60\text{ V}$ é mais alta, parte da diferença de carga passante entre os casos estudados é devido à diferença na elevação da temperatura. Este efeito é bem menos evidenciado no caso da aplicação de $ddp=30\text{ V}$ e menos ainda no caso de voltagem de 12 V . Desse modo, para o estudo desenvolvido neste trabalho, pode-se dizer que a utilização de voltagem menor ou igual a 30 V foi importante para minimizar o efeito joule, que é a interferência nos resultados provocada pelo aquecimento das células de migração de íons.

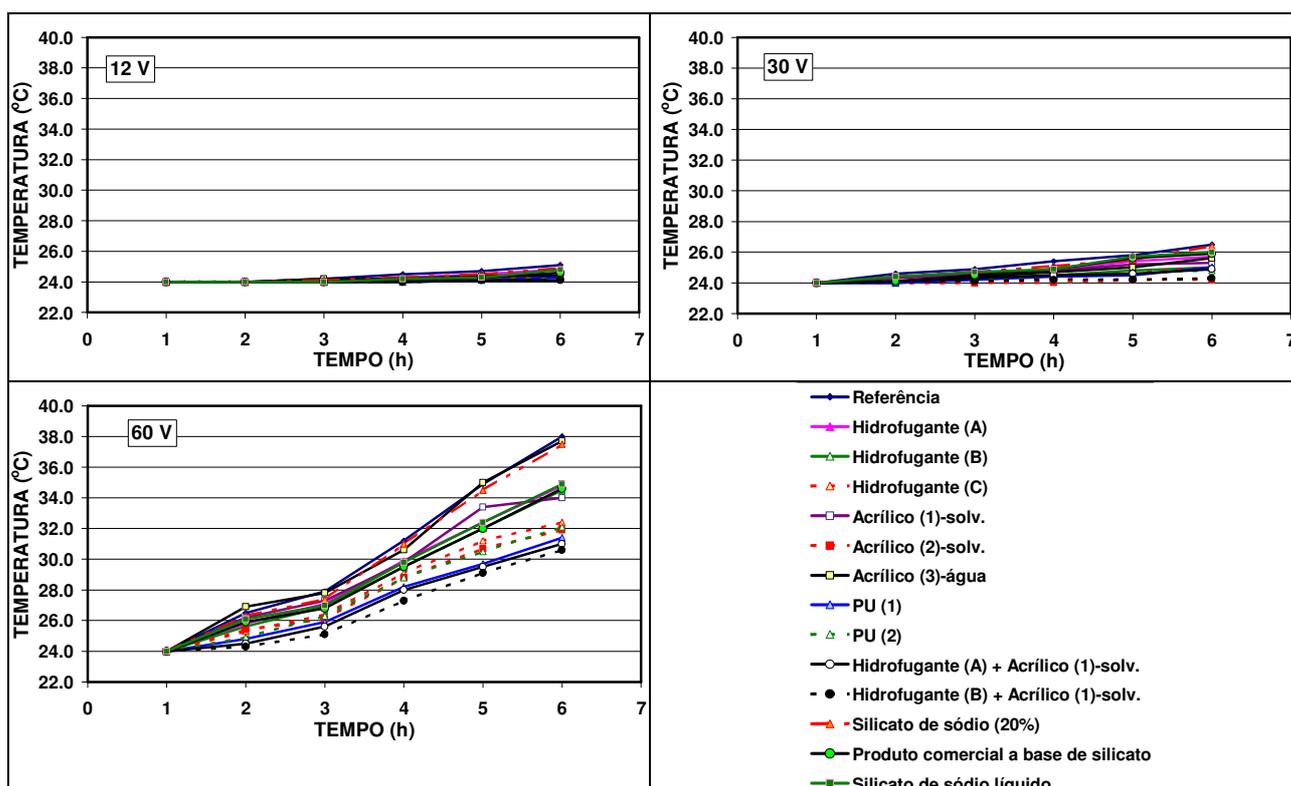


Figura 5-43 – Influência da voltagem aplicada na elevação da temperatura (efeito Joule).

5.3 DIFUSÃO DE CLORETOS

Os resultados apresentados neste item se referem ao coeficiente de difusão de cloretos, obtidos em ensaio de difusão por imersão no estado não estacionário.

A Figura 5-44 apresenta os valores de coeficiente de difusão para os sistemas de proteção que envolvem os produtos hidrofugantes de superfície (silano/siloxano). Estes resultados comprovam que os hidrofugantes de superfície apresentam alguma capacidade de reduzir o ingresso de cloretos no concreto. É importante notar que o Hidrofugante (A) (silano/siloxano disperso

em água) foi o produto que teve a menor capacidade de reduzir a contaminação por cloretos. Os sistemas duplos apresentaram uma alta capacidade de reduzir a penetração de cloretos no concreto, com taxa de redução maior ou igual do que 90% em relação à série de referência.

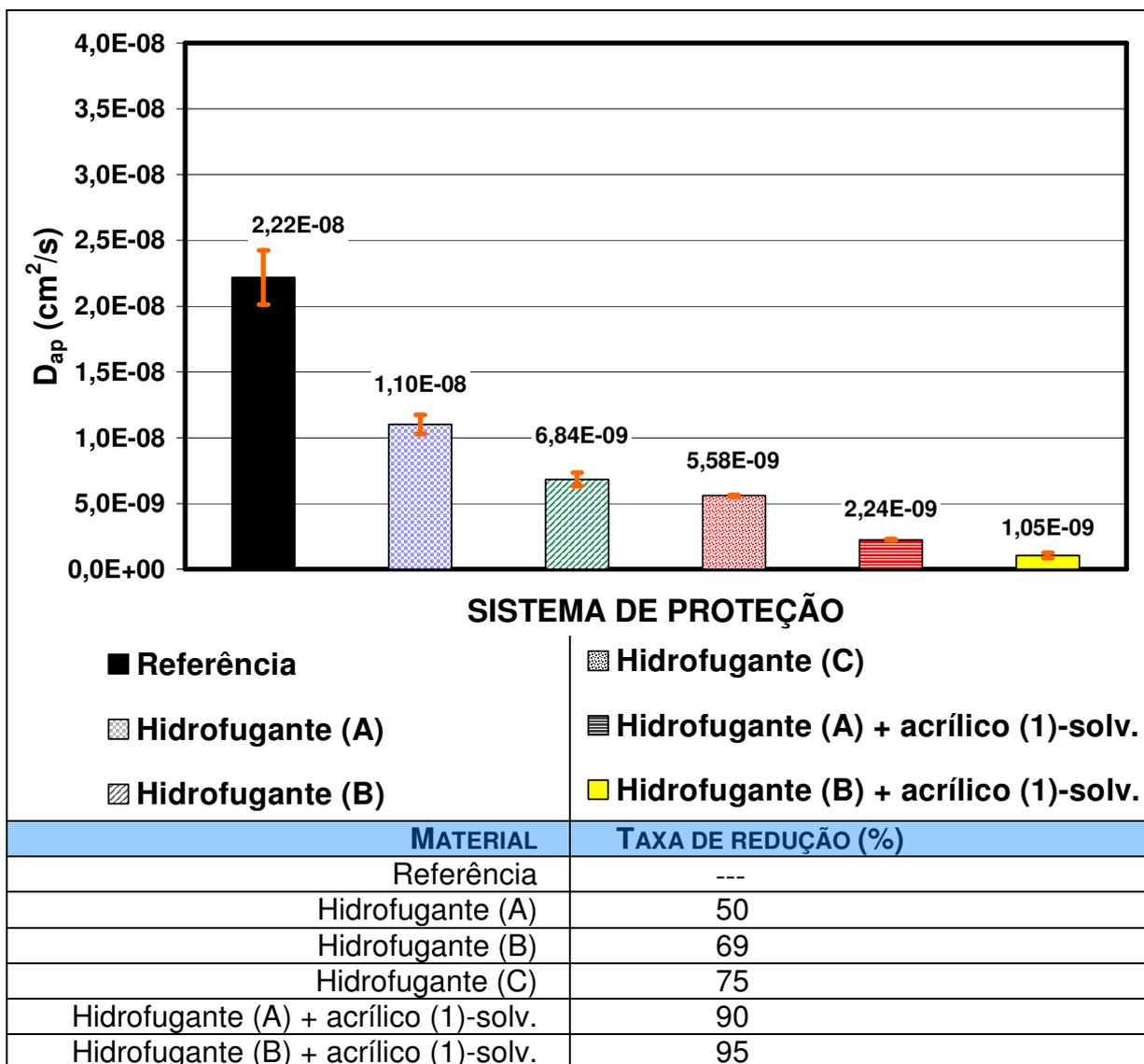


Figura 5-44 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm^2/s) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).

A Figura 5-45 apresenta os resultados do ensaio de difusão para os sistemas de proteção que envolvem os formadores de película. A tendência dos resultados é semelhante a obtida nos ensaios de migração de cloretos. O acrílico base água foi o sistema de proteção de menor eficiência, enquanto os poliuretanos alifáticos e os sistemas duplos foram os que ofereceram maior proteção.

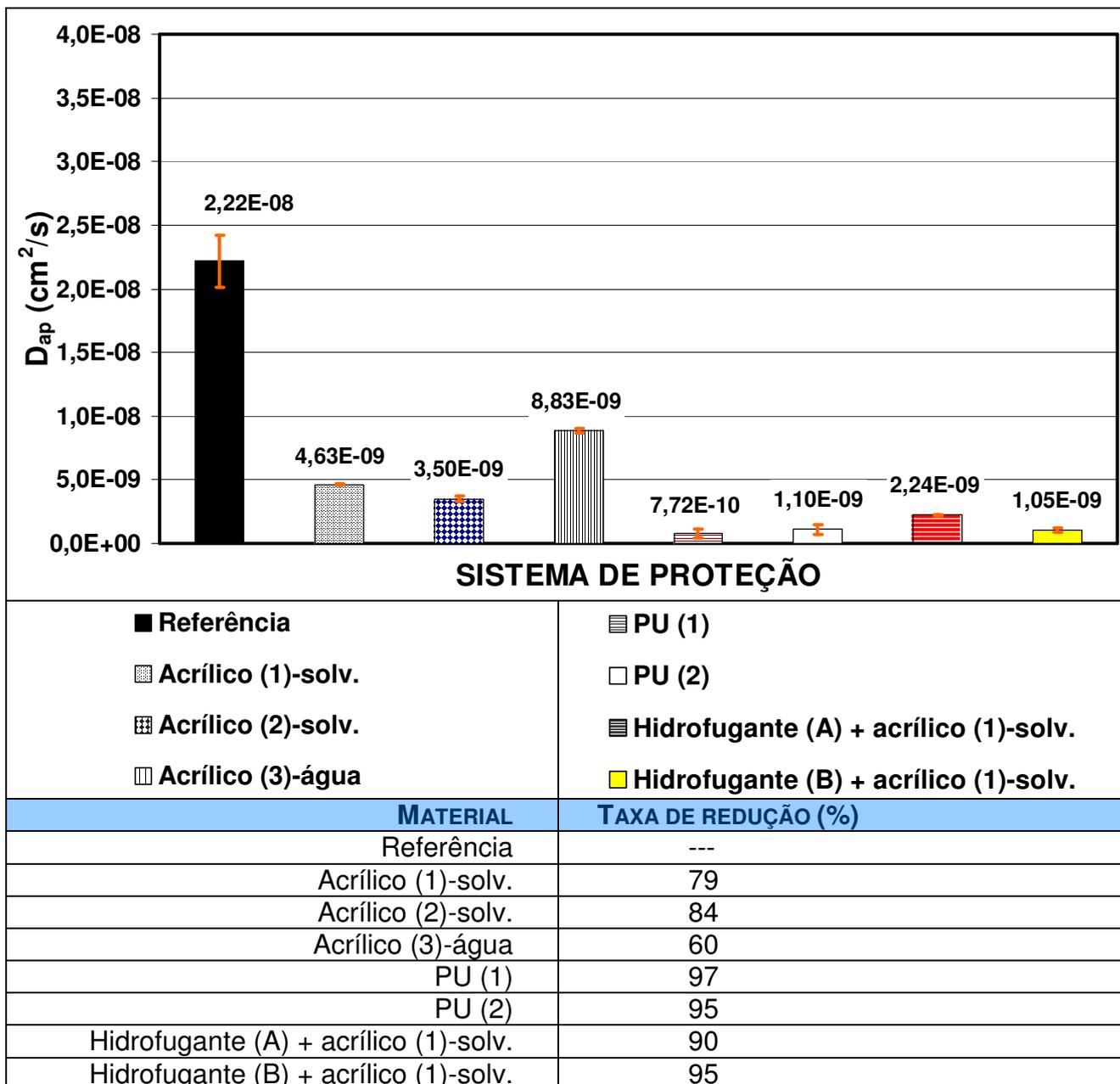


Figura 5-45 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm^2/s) para os formadores de película e sistemas duplos (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).

A Figura 5-46 apresenta os resultados de coeficiente de difusão para os tratamentos bloqueadores de poros. Todos os tratamentos deste tipo apresentaram alguma capacidade de reduzir o ingresso de cloretos por difusão, indicando que o efeito de bloqueio dos poros realmente existe.

O silicato de sódio (20%) apresentou a menor capacidade de reduzir a penetração de cloretos, entre os produtos desta categoria. Vale salientar que sua eficiência é semelhante aos piores representantes dos hidrofugantes de

superfície [Hidrofugante (A), silano/siloxano base água] e dos formadores de película [acrílico (3)-água].

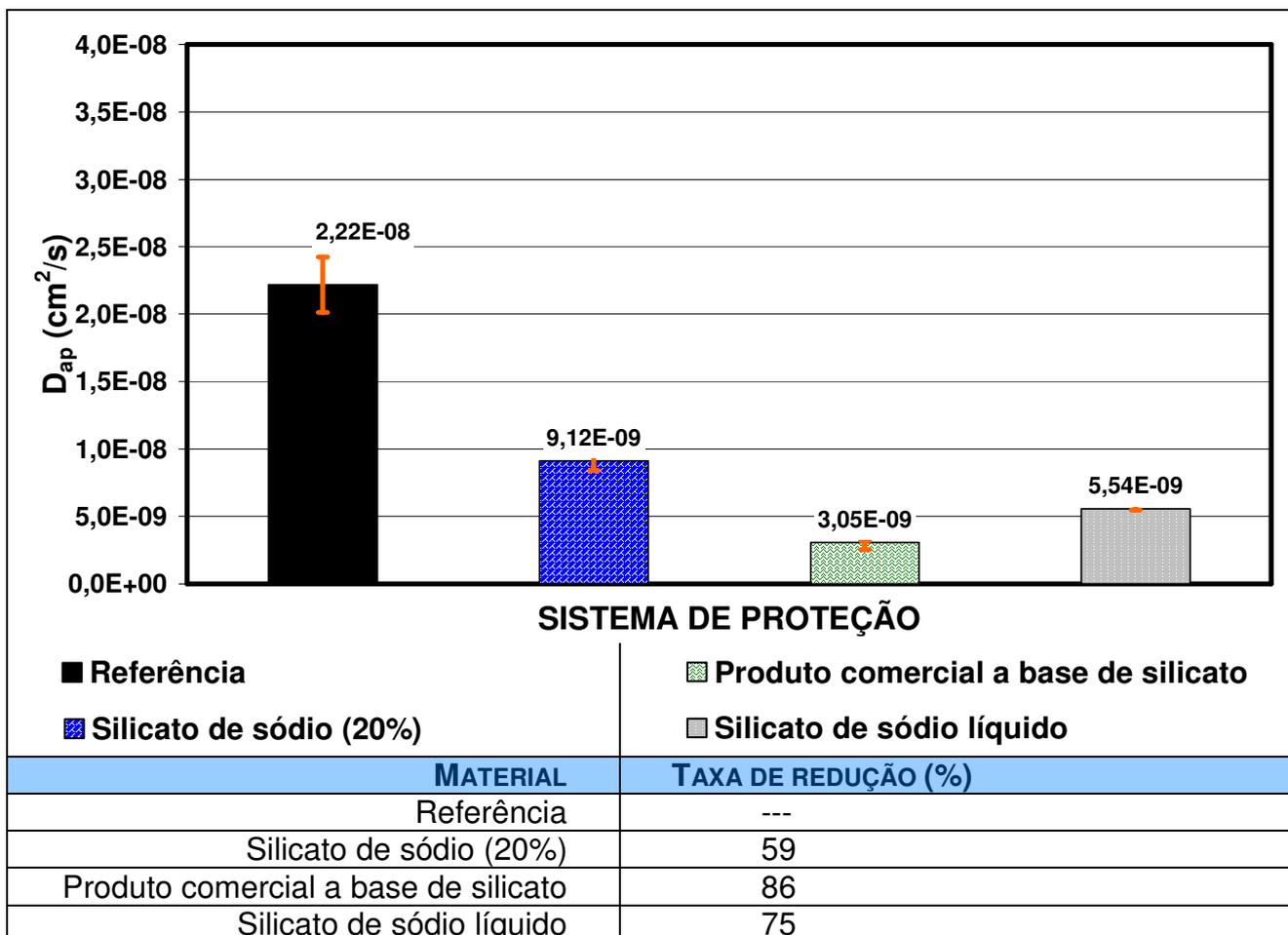


Figura 5-46 - Coeficiente de difusão de cloretos (cm²/s) para os bloqueadores de poros (Ensaio de difusão de cloretos no Estado não estacionário – segunda lei de Fick).

5.4 RELAÇÃO ENTRE OS ENSAIOS DE MIGRAÇÃO E DIFUSÃO

A Figura 5-47 apresenta a relação entre os resultados de coeficiente de difusão de cloretos obtidos pelos ensaios de migração em estado estacionário com a aplicação de 12 V e pelo ensaio de migração em estado não estacionário com aplicação de 30 V. Estes resultados indicam que existe forte relação entre os resultados, com $R^2=0,81$. Isto indica que as tendências dos resultados são correspondentes nos dois ensaios, contudo, este gráfico deixa nítida a diferença entre os valores determinados em cada um dos procedimentos.

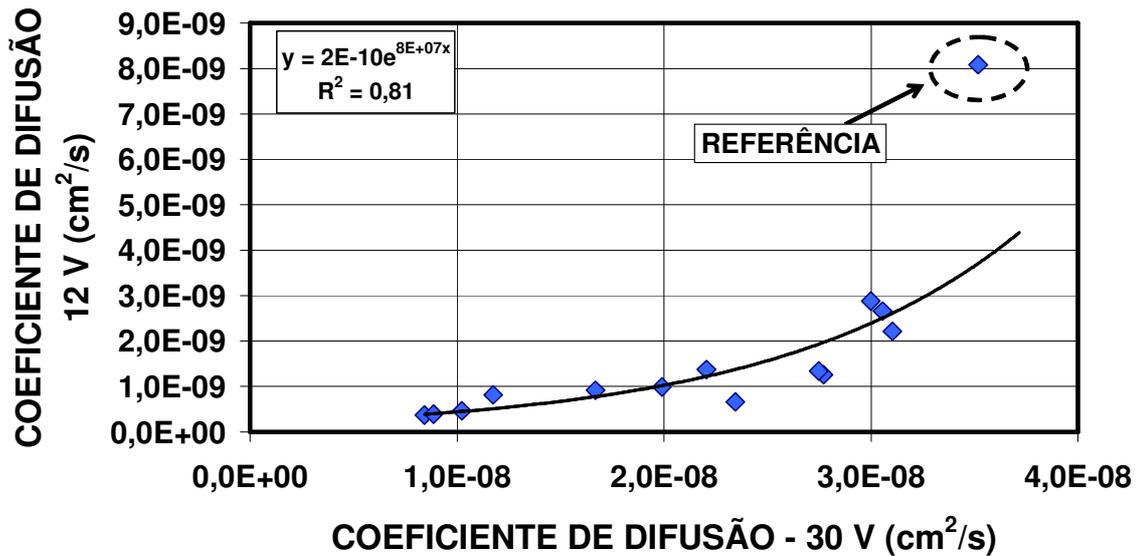


Figura 5-47 - Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir dos ensaios de migração com 12 V (estado estacionário) e de migração (30V), método de Luping e Nilsson (1992).

A Figura 5-48 apresenta a relação entre os valores de coeficiente de difusão de cloretos obtidos no ensaio de difusão e de migração no estado não estacionário. A relação entre estes resultados é clara, indicando forte relação entre os resultados destes ensaios, com $R^2=0,93$.

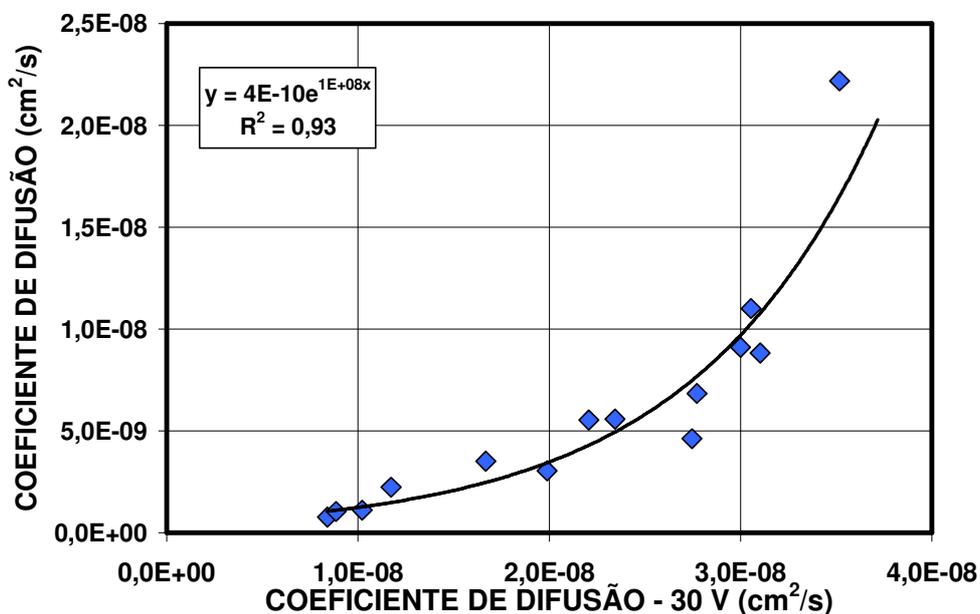


Figura 5-48 – Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir do ensaio de difusão e pelo ensaio de migração (30V), método de Luping e Nilsson (1992).

A Figura 5-49 apresenta a relação entre os resultados de coeficiente de difusão de cloretos obtidos nos ensaios de difusão no estado não estacionário

e de migração de cloretos no estado estacionário com 12 V de corrente aplicada. Este gráfico indica uma alta relação entre os resultados destes dois ensaios, com $R^2=0,93$.

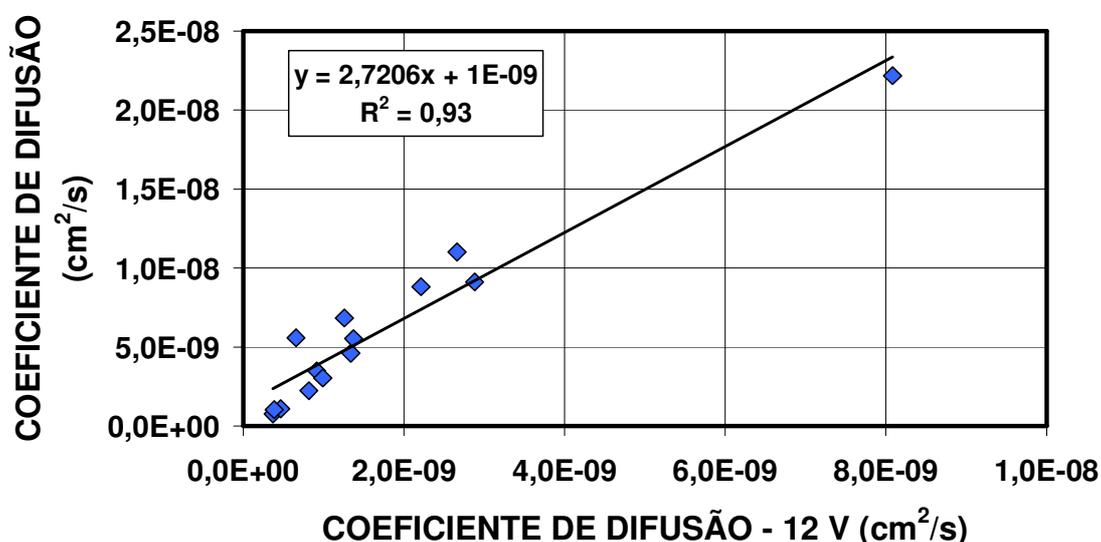


Figura 5-49 - Relação entre o coeficiente de difusão de cloretos determinado a partir do ensaio de difusão e pelo ensaio de migração (12V).

Os resultados indicaram uma grande relação entre os valores de coeficiente de difusão de cloretos medidos por migração e pelo ensaio de imersão em solução salina. Porém, é conveniente enfatizar que o método proposto por Luping e Tang (1992) superestimou os valores de difusão real, enquanto o ensaio no estado estacionário com 12 V resultou na subestimativa dos valores de coeficiente de difusão de cloretos.

5.5 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS DE ESTIMATIVA DE CORROSÃO

5.5.1 Potencial de corrosão

Os resultados de potencial de corrosão para a série de corpos-de-prova sem adição de cloretos na moldagem estão apresentados na Figura 5-50, Figura 5-51 e Figura 5-52. Estes resultados indicam que até os 280 dias de ciclagem apenas a série de referência atingiu o patamar de -350 mV em relação ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre, indicando que em todos os casos de concreto protegido as armaduras ainda se encontram passivas.

Desse modo, a desp passivação das armaduras do concreto de referência ocorreu entre 224 e 252 dias de ciclagem e as séries de concreto protegido encontram-se passivas até os 280 dias de ciclagem. Por este motivo, não foi possível diferenciar a eficiência de cada produto quanto a sua capacidade de

eivar o período de iniciação da corrosão de armaduras. Um período maior de ciclagem seria necessário, mas isto não foi possível devido a limitação de tempo para a conclusão deste trabalho.

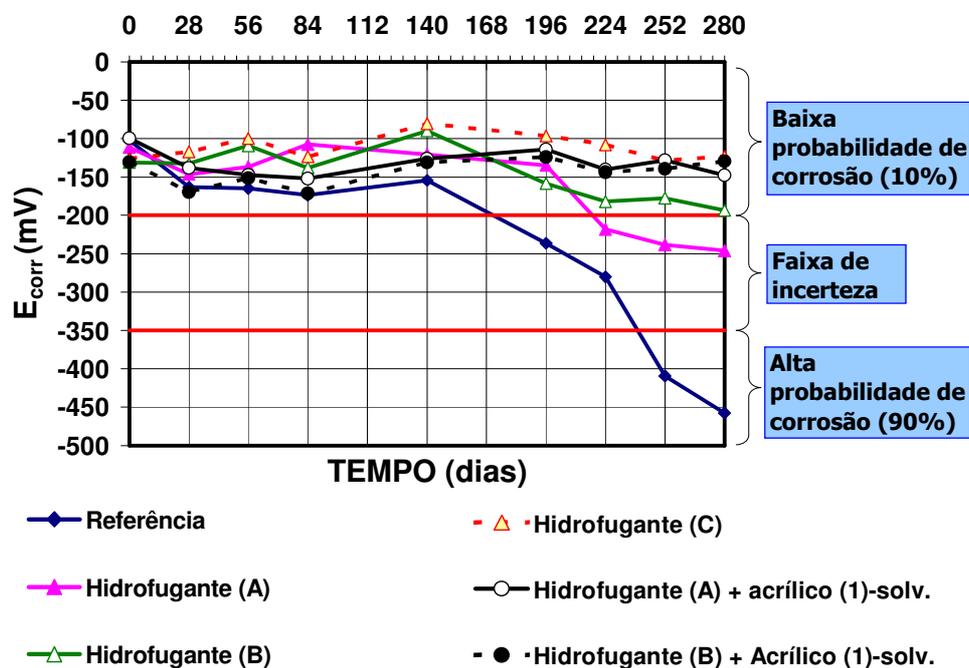


Figura 5-50 - Potencial de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

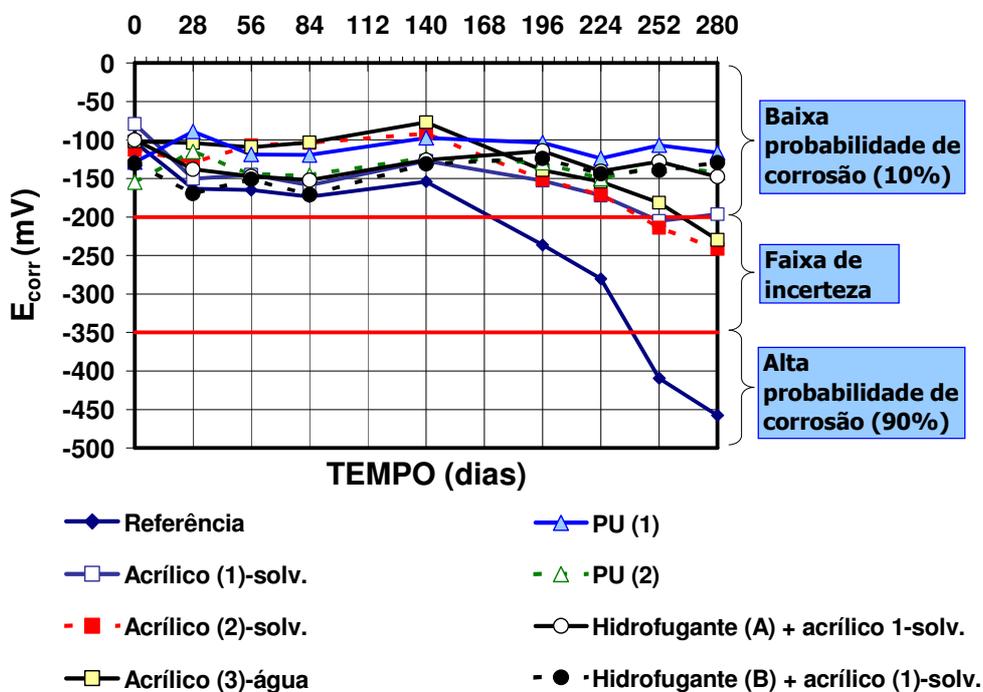


Figura 5-51 - Potencial de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

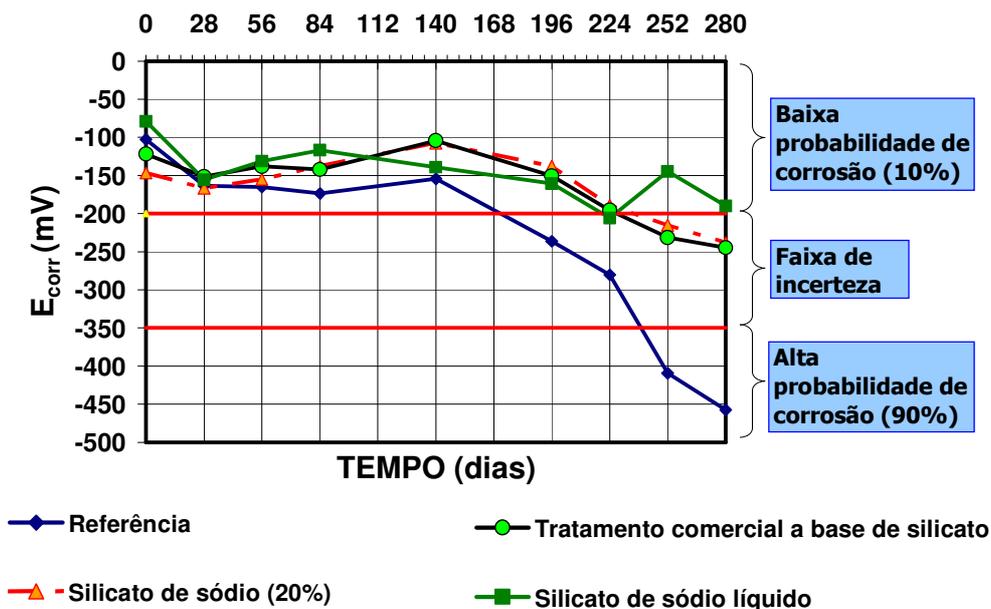


Figura 5-52 - Potencial de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

Os resultados de potencial de corrosão relativos à série de corpos-de-prova previamente contaminados com cloretos (1% em relação a massa de cimento) e submetidos a ambiente com 60%, 80% e 94% de U.R. encontram-se na Figura 5-53, Figura 5-54 e Figura 5-55. A despassivação das armaduras não foi verificada para nenhum caso de concreto com superfície protegida, mesmo com umidade relativa igual a 94%. Isto se deve ao efeito de restrição do acesso da água (proveniente do ambiente), influenciando diretamente na cinética do processo de corrosão de armaduras. Como as leituras de potencial de corrosão para os diferentes sistemas de proteção foram muito semelhantes e como não houve nenhum caso de concreto protegido com valores de potencial de corrosão abaixo do patamar de -350 mV, não foi possível uma comparação entre produtos.

Mesmo para a série de referência a despassivação das armaduras só foi constatada quando o concreto foi mantido em ambiente com 94% de umidade relativa. Este resultado está de acordo com as pesquisas de Enevoldsen, Hansson e Hope (1994) e Seneviratne, Sergi e Page (2000) que indicam que 80% de umidade relativa é o limite crítico para a ocorrência de taxas de corrosão consideráveis em um sistema de concreto armado despassivado. O primeiro trabalho foi realizado para um concreto com relação a/c igual a 0,50 contaminado com 1% de cloreto em relação à massa de cimento, ou seja, uma

condição muito semelhante ao caso da série de referência deste estudo. Já o segundo estudo usou concreto com relação a/c de 0,60 e a carbonatação como mecanismo de despassivação das armaduras.

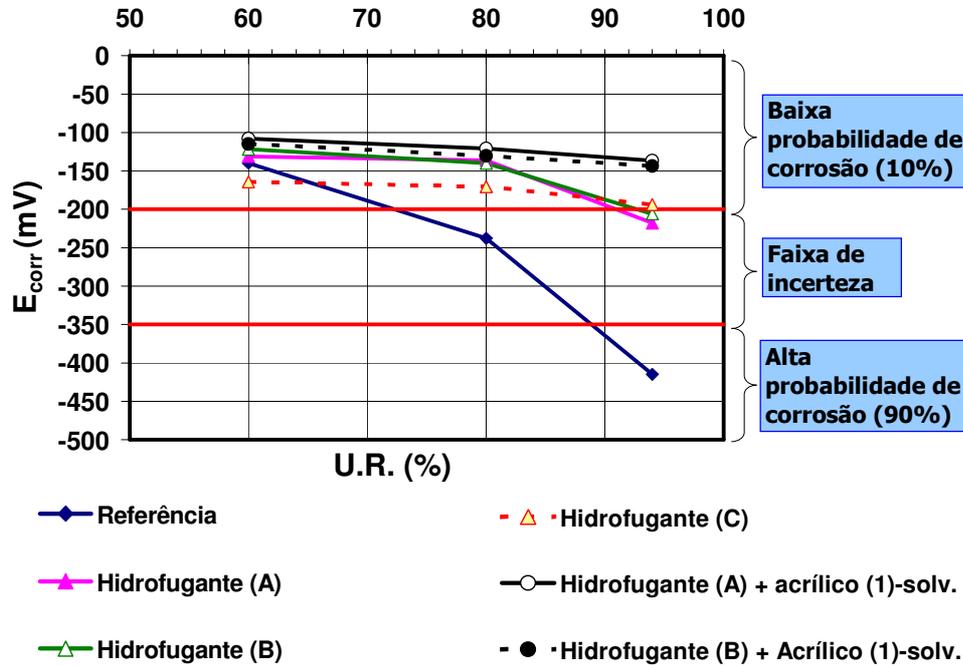


Figura 5-53 – Potencial de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

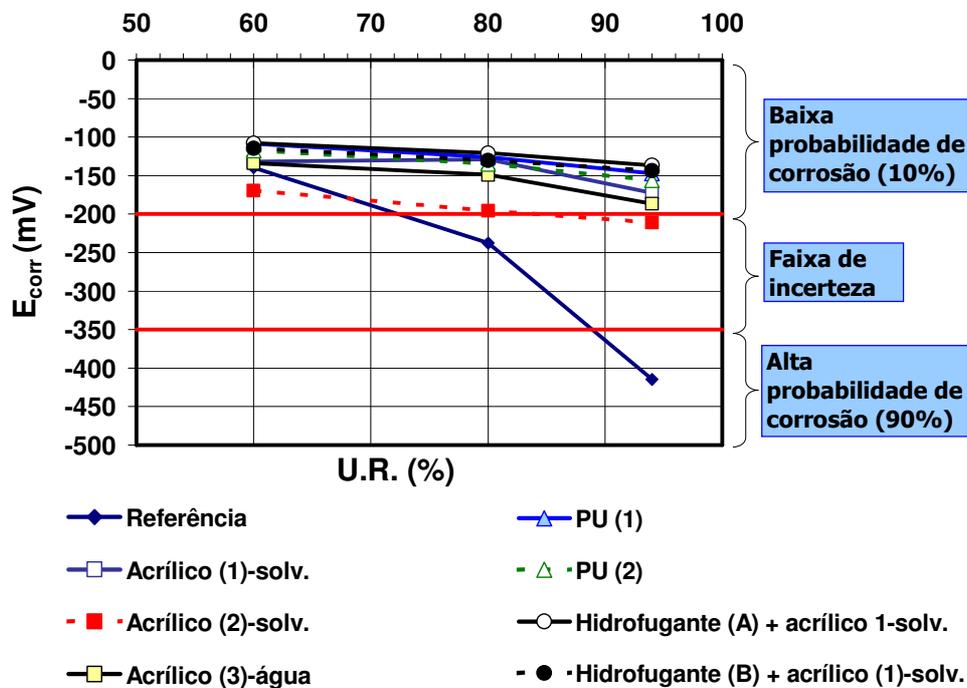


Figura 5-54 – Potencial de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

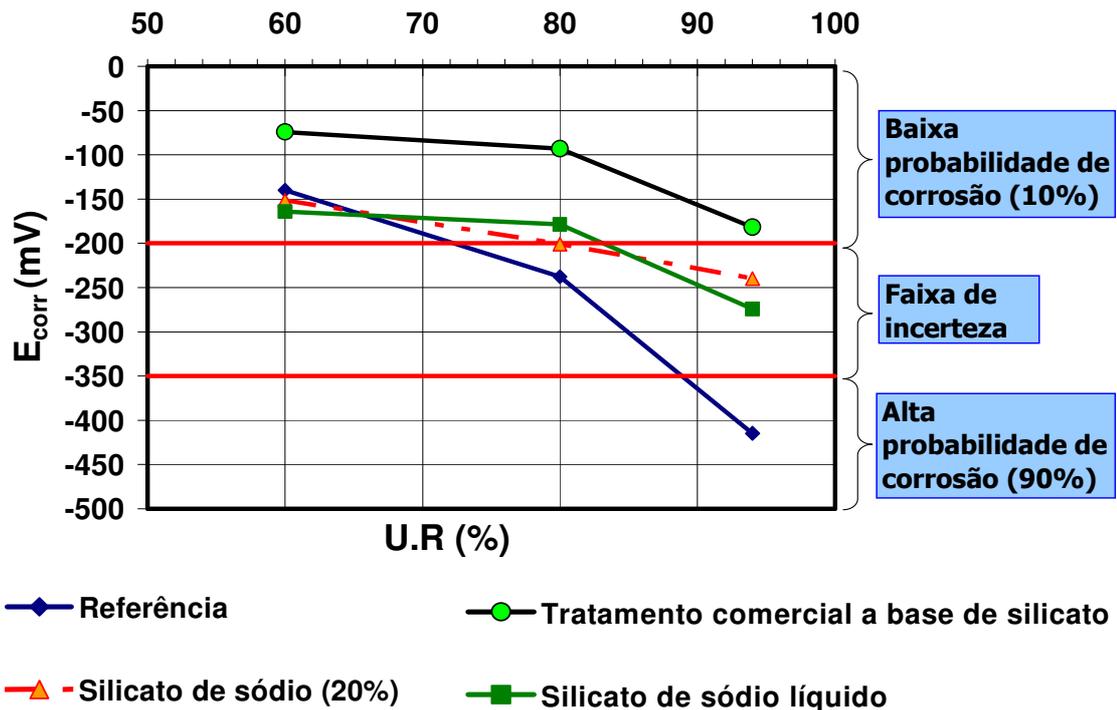


Figura 5-55 – Potencial de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (concreto previamente contaminado) - (potencial relativo ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre).

5.5.2 Taxa de corrosão

A Figura 5-56, Figura 5-57 e Figura 5-58 apresentam os resultados de taxa de corrosão para a série de corpos-de-prova sem adição de cloretos na moldagem. Em concordância com os resultados de potencial de corrosão, estes resultados indicam que as armaduras de todas as séries de corpos-de-prova protegidos encontram-se passivas até o período de ciclagem de 280 dias. Desse modo, a partir destas leituras não é possível efetuar comparação entre os produtos. Contudo, o fato de a taxa de corrosão da série de referência ter chegado a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (taxa de corrosão moderada) evidencia a capacidade de proteção dos sistemas de proteção.

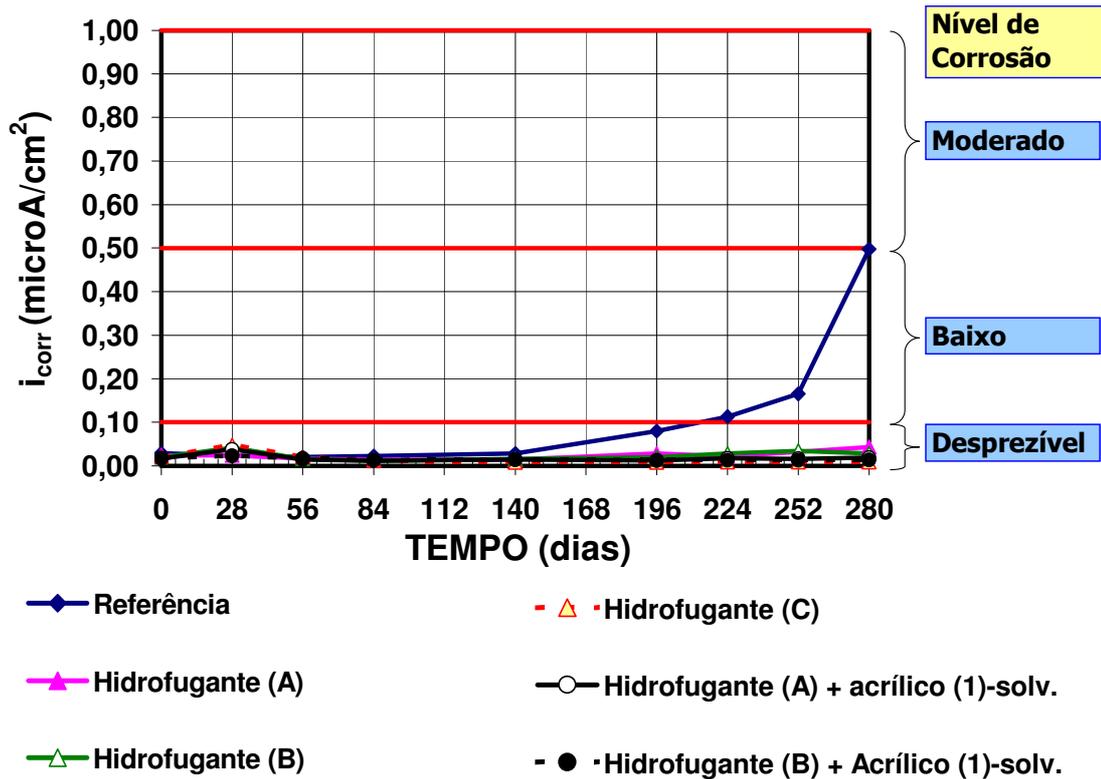


Figura 5-56 - Taxa de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos.

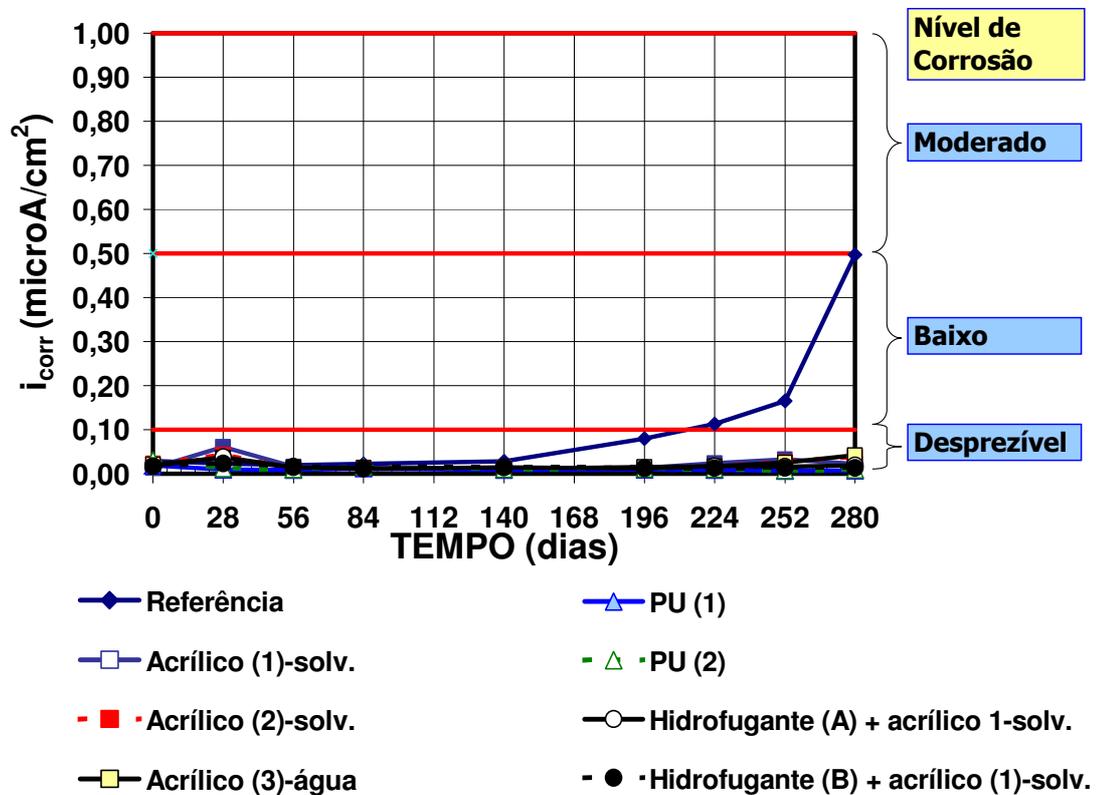


Figura 5-57 - Taxa de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos.

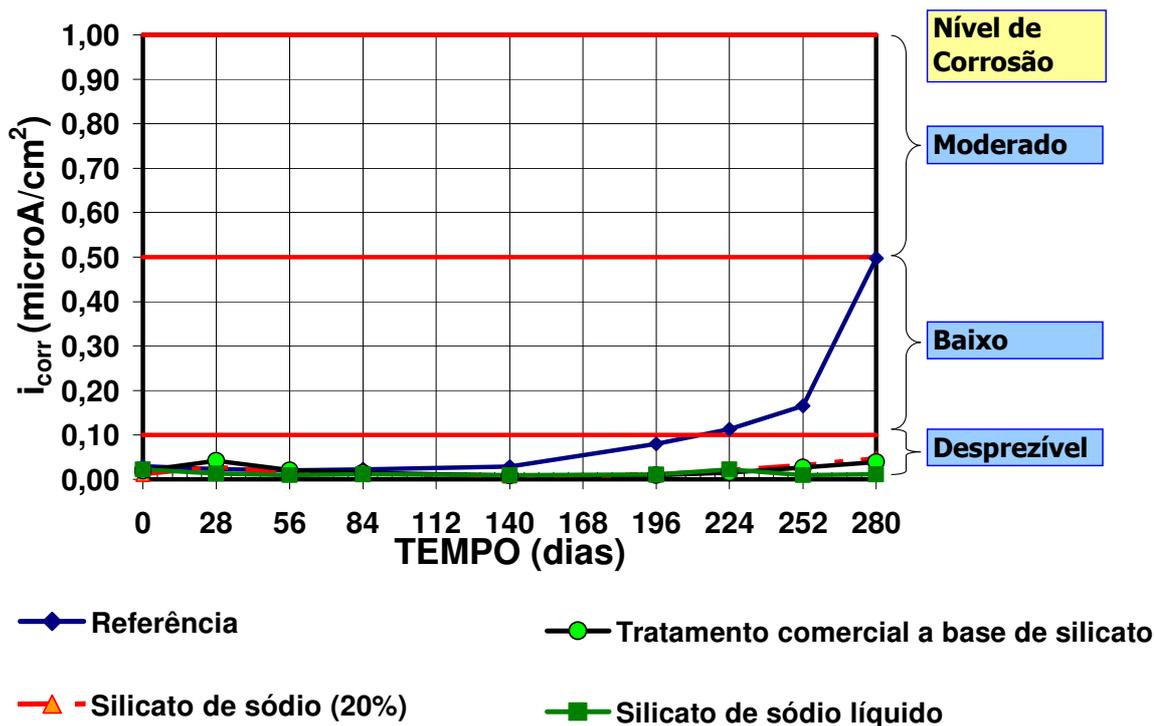


Figura 5-58 – Taxa de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros.

A Figura 5-59, Figura 5-60 e Figura 5-61 apresentam os resultados de taxa de corrosão para os corpos-de-prova previamente contaminados com cloretos (1% em relação a massa de cimento), nos patamares de umidade relativa empregados (60%, 80% e 94%). Seguindo a mesma tendência dos resultados de potencial de corrosão, em nenhum caso de concreto protegido as taxas de corrosão medidas ultrapassaram o valor de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, acima do qual a taxa de corrosão deixa de ser considerada desprezível em termos de vida útil de estruturas de concreto armado. Também em conformidade com os dados de potencial de corrosão, a série de referência só apresentou velocidade de corrosão significativa com a umidade relativa de 94%, indicando que realmente existe um teor limite de umidade relativa do ar (entre 80% e 94%) acima do qual a corrosão de armaduras começa a apresentar valores acima de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

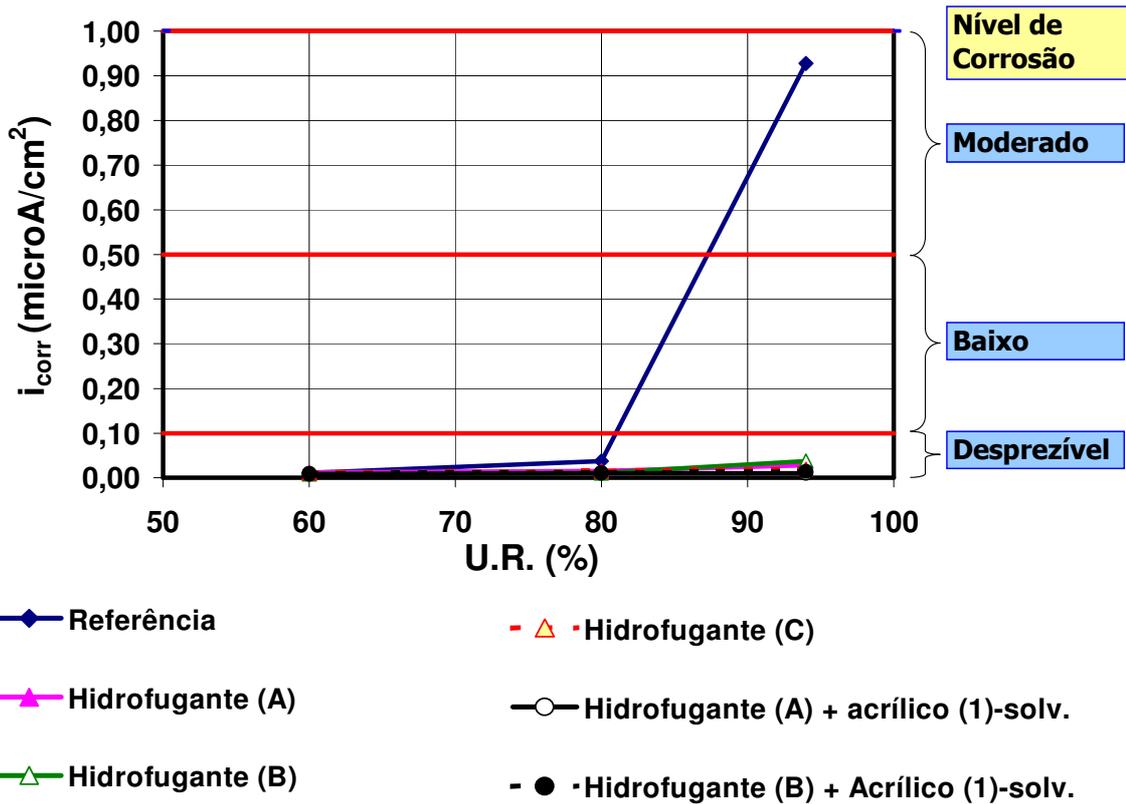


Figura 5-59 – Taxa de corrosão (mV) para os hidrofugantes de superfície e sistemas duplos (concreto previamente contaminado).

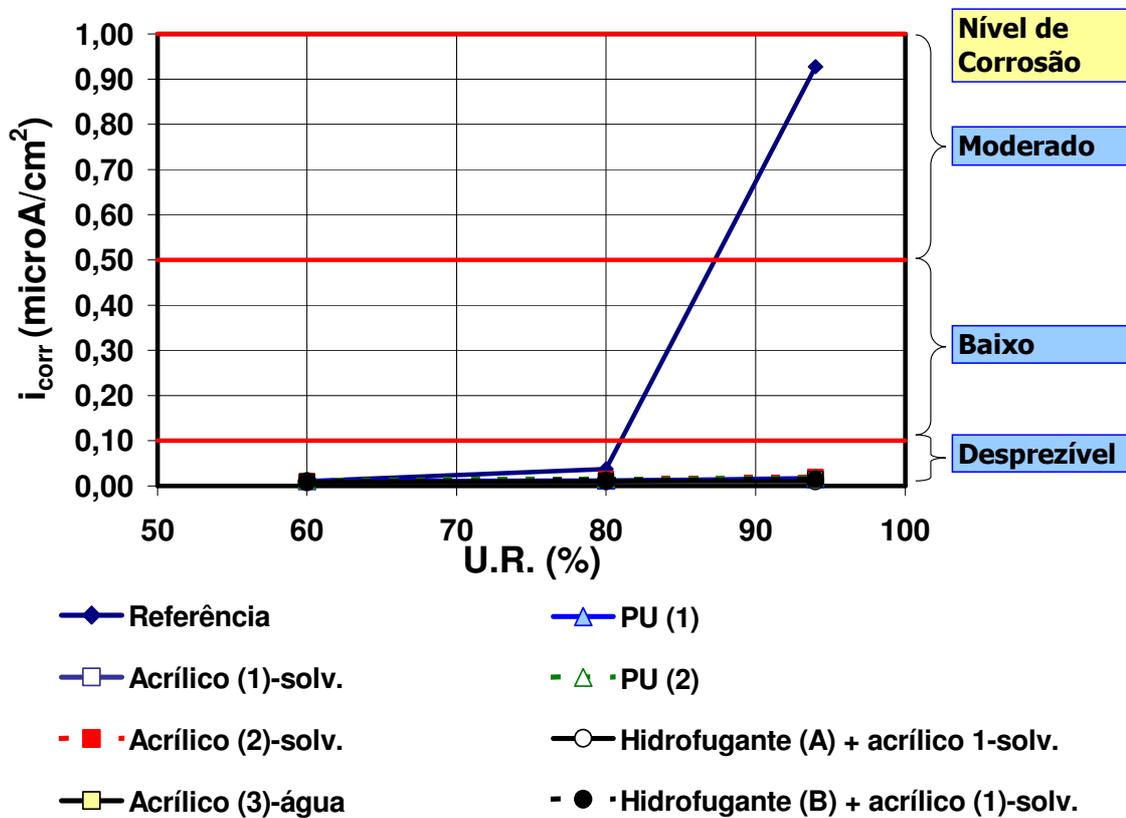


Figura 5-60 – Taxa de corrosão (mV) para os formadores de película e sistemas duplos (concreto previamente contaminado).

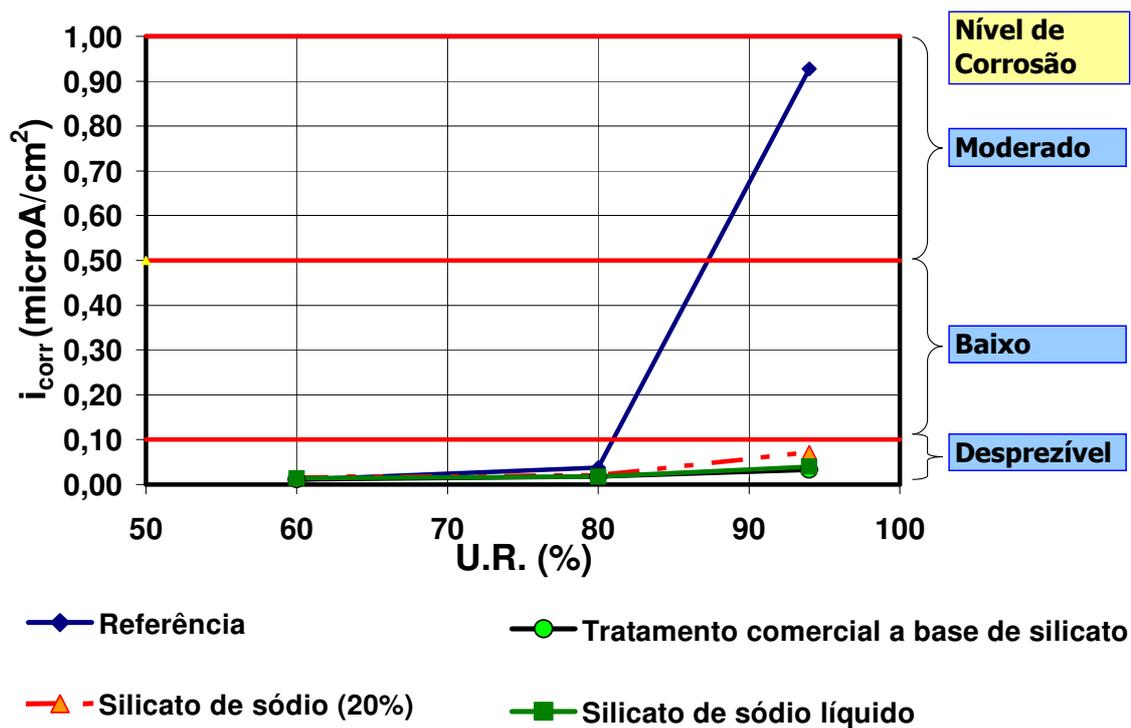


Figura 5-61 – Taxa de corrosão (mV) para os bloqueadores de poros (concreto previamente contaminado).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES PROPRIAMENTE DITAS

Para especificar um sistema de proteção superficial para um determinado caso prático, é fundamental conhecer o mecanismo de penetração da umidade ou de cloretos que estará incidindo na estrutura a ser protegida. A água pode penetrar contaminada com cloretos ou não, por sucção capilar ou por pressão de água. Além disso, no concreto com determinado teor de umidade ou saturado, os íons cloretos podem se transportar por difusão. Sendo estas as principais formas de contaminação de uma estrutura pelos íons cloretos, que foi foco deste trabalho.

A seguir são tratadas as considerações finais relativas a alguns tópicos de estudo do trabalho.

6.1.1 Quanto à comparação entre produtos e categorias de sistemas de proteção

Absorção:

Em ambientes contaminados por cloretos, o caminho para o sucesso em termos de durabilidade quanto à corrosão de armaduras é a restrição do ingresso de água no concreto. Isto porque para que haja corrosão por ataque por cloretos, primeiramente o concreto precisa estar contaminado por este íon, que só penetra no concreto se dissolvido na água. Além disso, se considerarmos o caso de a estrutura já estar contaminada, ou seja, a despassivação das suas armaduras já tenha ocorrido, é o acesso de água que controla a cinética das reações que compõem o processo de corrosão de armaduras.

Todos os sistemas de proteção deste estudo apresentaram capacidade de reduzir significativamente o transporte de água por sucção capilar através do concreto. Contudo, o grau de proteção oscilou bastante em função do tipo de material e de solvente empregado no seu veículo.

Entre os hidrofugantes de superfície e os formadores de película, os produtos que têm a água como solvente apresentaram menor eficiência em barrar o ingresso de água para o interior do concreto.

Entre os sistemas simples, os formadores de película a base de poliuretano alifático foram os que apresentaram a maior capacidade de impedir o ingresso de água, apresentando eficiência da mesma magnitude da apresentada pelos sistemas duplos formados por uma camada de hidrofugante base silano/siloxano seguida de uma de formador de película base acrílico.

Os produtos bloqueadores de poros apresentaram resultados semelhantes entre si indicando capacidade de redução da absorção por sucção capilar da mesma ordem de grandeza dos hidrofugantes e acrílicos dispersos em água [Hidrofugante (A) e Acrílico (3)-água], que são os produtos menos eficientes entre os representantes dos hidrofugantes de superfície e formadores de película deste trabalho.

Apesar de os produtos dispersos em água, de forma geral, terem apresentado menor eficiência que os dispersos em solvente, é importante salientar que existe uma tendência mundial para o incentivo do uso de produtos ecologicamente corretos. Esta tendência é mais forte na Europa, mas é muito provável que venha se espalhar cada vez mais pelo mundo. Neste sentido, os produtos dispersos em solvente emitem mais VOC⁸ (Volatile Organic Compound) do que os dispersos em água e, por isso, são menos ecologicamente corretos.

A Tabela 6-1 apresenta uma classificação dos sistemas de proteção testados nestes trabalhos com relação ao critério de redução da absorção de água. Se considerarmos que o termo absorção citada nos requisitos do “German Committee for Reinforced Concrete” se referem à absorção por sucção capilar, pode-se dizer que todos os sistemas de proteção atendem a sua recomendação que prescreve que a absorção seja reduzida em pelo menos 50% em relação ao corpo-de-prova de referência.

Com relação ao critério de eficiência relativa à redução de absorção prescrito pelo National Cooperative Highway Research Program (NHRP Report 244), dos Estados Unidos, todos os produtos hidrofugantes e formadores de película atendem ao requisito de redução de 75% da absorção em relação ao

⁸ Sigla que se refere aos compostos orgânicos voláteis emitidos pelo sistema de proteção. Segundo UEMOTO, IKEMATSU e AGOPYAN (2006), estes compostos contribuem para a poluição atmosférica, afetam a saúde do trabalhador durante a fase de construção do edifício e reduzem a qualidade do ar presente no interior do edifício, prejudicando a saúde dos usuários.

concreto não tratado. Nenhum dos produtos do grupo dos bloqueadores de poros atendem ao requisito do NHRP Report 244.

O critério da EN 1504-2/04 estabelece um valor de absorvidade como limite a ser atendido por um sistema de proteção de superfície. Neste caso, o hidrofugante e o acrílico dispersos em água e os bloqueadores de poros não atenderam ao requisito deste documento.

Tabela 6-1 – Requisitos de redução de absorção X resultados dos produtos testados.

LIMITE	CRITÉRIO	SISTEMA DE PROTEÇÃO	RESULTADO
German Committee for Reinforced Concrete	50 % (Redução da absorção)	Hidrofugantes	Todos atendem
		Formadores de película (Acrílicos)	Todos atendem
		Formadores de película (Poliuretanos alifáticos)	Todos atendem
		Sistemas Duplo (Hidrofugante+formador de película)	Todos atendem
		Bloqueadores de poros	Todos atendem
National Cooperative Highway Research Program (NHRP Report 244) - USA	75 % (Redução da absorção)	Hidrofugantes	Todos atendem
		Formadores de película (Acrílicos)	Todos atendem
		Formadores de película (Poliuretanos alifáticos)	Todos atendem
		Sistemas Duplo (Hidrofugante+formador de película)	Todos atendem
		Bloqueadores de poros	Nenhum atende
EN 1504-2/2004 – Surface protection systems for concrete (Norma Europeia)	Absorvidade < 0,1 kg/m ² h ^{1/2}	Hidrofugantes	Apenas os produtos dispersos em água não atendem
		Formadores de película (Acrílicos)	Apenas os produtos dispersos em água não atendem
		Formadores de película (Poliuretanos alifáticos)	Todos atendem
		Sistemas Duplo (Hidrofugante+formador de película)	Todos atendem
		Bloqueadores de poros	Nenhum atende

Com exceção dos produtos bloqueadores de poros, todos os outros apresentaram capacidade de retardar o ingresso de água na condição de imersão. É importante destacar que nenhum dos sistemas de proteção que fizeram parte deste estudo apresentam propriedades impermeabilizantes, oferecendo apenas a capacidade de dificultar o ingresso de água e, por isso, é inadmissível o uso destes para substituir produtos de impermeabilização.

Por este motivo, conclui-se que os sistemas de proteção superficial aqui estudados não têm grande capacidade de barrar a penetração de água sob pressão, sendo indicados para a restrição da absorção de água de peças de

concreto com superfícies verticais ou inclinadas submetidas à água de chuva, por exemplo.

Difusão e migração:

No caso do ensaio clássico de migração segundo a ASTM C 1202/05, os resultados indicaram a existência de uma correlação considerável ($R^2 = 0,89$) entre os valores de carga passante e de profundidade de penetração de cloretos pelo método colorimétrico visual. Isto indica que, embora seja um ensaio qualitativo e que os resultados não se refiram exclusivamente ao transporte de íons cloretos, a variável de resposta deste ensaio está diretamente relacionada com a profundidade de penetração de cloretos no concreto.

Com base na determinação do coeficiente de difusão de cloretos proposto por Luping e Nilsson (1992), conclui-se que os formadores de película a base de poliuretano alifático e os sistemas de dupla proteção formados por hidrofugante (a base de silano/siloxano) e formador de película (a base de acrílico) são os sistemas de maior poder de redução do coeficiente de difusão de cloretos, entre os produtos estudados neste trabalho. A Tabela 6-2 ilustra esta afirmação.

Tabela 6-2 – Redução do coeficiente de difusão de cloretos (D) de cada categoria de produto testado (método de LUPING; NILSSON, 1992).

TIPO DE PROTEÇÃO	BASE DO PRODUTO	PERCENTUAL DE REDUÇÃO DE D
Hidrofugantes de superfície	Silano/siloxano	13% a 33%
Formadores de película	Acrílico	12% a 52%
	Poliuretano alifático	71% a 76%
Bloqueadores de poros	Silicato de sódio	15% a 43%
Sistema duplo (Hidrofugante + formador de película)	Silano/siloxano + acrílico	67% a 75%

Os resultados deixaram claro que a redução da absorção do concreto não é o único efeito dos hidrofugantes de superfície. Estes produtos também são capazes de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos.

O hidrofugante e o acrílico dispersos em água foram os que apresentaram a menor capacidade de redução do coeficiente de difusão de cloretos.

Os resultados confirmam a capacidade de redução do coeficiente de difusão de cloretos proporcionada pelo tratamento com bloqueadores de poros,

indicando que este produto realmente tampona os poros da camada superficial do concreto tratado.

É importante notar que existem formadores de película a base de acrílico com grande capacidade de reduzir o coeficiente de difusão de cloretos, apresentando resultados próximos aos dos sistemas duplos, por exemplo. Em contrapartida, alguns produtos desta natureza podem apresentar baixa capacidade de redução do coeficiente de difusão de cloretos, com resultados semelhantes aos apresentados pelos hidrofugantes de superfície e bloqueadores de poros de menor eficiência.

Com base nos valores de coeficiente de difusão de cloretos no estado estacionário, as conclusões são as mesmas citadas sobre o método de Luping e Nilsson (1992), contudo, os valores de coeficiente de difusão de cloretos são muito inferiores e a diferença entre a série de referência e o substrato tratado é mais acentuada como indicado na Tabela 6-3.

Tabela 6-3 - Redução do coeficiente de difusão de cloretos (D) de cada categoria de produto testado (Estado estacionário).

TIPO DE PROTEÇÃO	BASE DO PRODUTO	PERCENTUAL DE REDUÇÃO DE D
Hidrofugantes de superfície	Silano/siloxano	67% a 92%
Formadores de película	Acrílico	63% a 89%
	Poliuretano alifático	94% a 95%
Bloqueadores de poros	Silicato de sódio	64% a 88%
Sistema duplo (Hidrofugante + formador de película)	Silano/siloxano + acrílico	90% a 95%

Potencial de corrosão e taxa de corrosão:

Nesta parte do estudo, a ciclagem por umedecimento e secagem em solução de NaCl foi conduzida até 280 dias. Nenhum dos corpos-de-prova com superfície protegida teve suas barras despassivadas, contudo, as barras da série de referência despassivaram, entre 244 e 252 dias, indicando a eficácia dos sistemas de proteção. A continuidade da ciclagem é necessária para proporcionar a possibilidade de comparações entre os produtos, contudo, a conclusão dos trabalhos fez-se necessária devido a limitação de tempo para a conclusão desta tese.

6.1.2 Quanto à eficácia da proteção de superfície sobre estruturas já contaminadas por cloretos

Potencial de corrosão e taxa de corrosão:

Os resultados de monitoramento da corrosão de armaduras em corpos-de-prova previamente contaminados com cloretos (1% de cloretos, em relação à massa de cimento, adicionado no concreto no momento da moldagem) e submetidos a diferentes patamares de umidade relativa deixou claro que um sistema de proteção de superfície para concreto tem a capacidade de intervir na cinética das reações de corrosão pela restrição do acesso de umidade no entorno das barras, mesmo que a estrutura esteja altamente contaminada com cloretos. Desta forma, fica provado que a proteção de superfície é capaz de controlar a velocidade de corrosão em casos onde a contaminação da estrutura por cloretos já ocorreu.

Porém, é fundamental lembrar que a vida útil do sistema de proteção é muito inferior ao da estrutura a qual ele estará protegendo, necessitando de manutenção periódica de acordo com cada caso. Além disso, para apresentar vida útil adequada, o sistema de proteção precisa ser corretamente especificado em função do ambiente em que ele vai ser inserido, sendo necessário avaliar outros aspectos (além da eficiência de reduzir o ingresso de umidade), tal como exposição à radiação UV.

6.1.3 Quanto à metodologia para determinar o grau de proteção conferido por um sistema de proteção de superfície para ambiente marítimo

Uma metodologia para determinar o grau de eficiência de um sistema de tratamento de superfície destinado à proteção do concreto armado inserido em um ambiente marítimo é algo mais complexo do que o simples estudo da penetração de cloretos no concreto.

É preciso pensar em todos os agentes que podem influenciar no processo de deterioração. Fatores como o efeito da radiação ultravioleta, a carbonatação, o ataque por sulfatos e a sinergia entre os mecanismos de ataque devem ser considerados quando for o caso. Foi por este motivo que a palavra “contribuição” foi colocada no título deste trabalho, para enfatizar que o intuito não foi solucionar todas as questões relacionadas à proteção do concreto armado submetido a ambientes marítimos.

Desse modo, este trabalho foi focado na penetração de água e de íons cloretos no concreto, sem esquecer nem considerar menos importante outros aspectos.

De forma geral, pode-se dizer que a seleção de um sistema de proteção pode seguir uma ou mais das técnicas a seguir:

Comparação: este procedimento consiste em comparar o sistema de proteção que se pretende avaliar com um outro sistema de eficiência já reconhecida por experiência prática.

Limites estabelecidos: Neste caso o sistema de proteção é avaliado com base em requisitos objetivos (quantitativos) ou subjetivos, como mudança de coloração.

Previsão de vida útil: Esta técnica consiste em aplicar modelos matemáticos para a estimativa do comportamento do sistema de proteção com o passar do tempo em serviço.

Todas estas técnicas de seleção foram usadas neste trabalho e devem ser empregadas como ferramentas na escolha de um sistema de proteção. Porém, a esta última deve ser dada atenção especial, uma vez que ela permite a estimativa do ganho direto que o sistema de proteção pode resultar. Por este motivo, sempre que exista conhecimento e modelos matemáticos desenvolvidos é muito importante avaliar o sistema de proteção por previsão de vida útil.

Neste trabalho foi desenvolvido um raciocínio neste sentido quanto à penetração de cloretos. Desse modo, foi elaborado um raciocínio (baseado na segunda lei de Fick) para facilitar a interpretação e proporcionar a possibilidade de comparar o ganho de vida útil proporcionado pelo sistema de proteção de superfície. Este tipo de raciocínio é recomendado por este autor para estudar a capacidade de redução da penetração de cloretos proporcionada por um sistema de proteção de superfície para o concreto armado. O detalhamento deste procedimento está apresentado no Capítulo 5 desta tese.

A relação entre os valores de coeficiente de difusão de cloretos obtidos pelos dois procedimentos de migração empregados e os resultados de coeficiente de difusão obtidos a partir do ensaio de difusão no estado não estacionário foi alta, com $R^2 > 0,80$. Contudo, os valores obtidos pelo método

de difusão no estado não estacionário resultaram em dados de coeficiente de difusão entre os valores dos dois experimentos de migração, ou seja, pode-se dizer que o procedimento de Luping; Nilsson (1992) (Procedimento 2) superestima e o procedimento no estado estacionário usado nesta tese (Procedimento 3) subestima os valores de coeficiente de difusão de cloretos. Esta é uma consideração importante e precisa ser levada em consideração na execução de trabalhos futuros e na interpretação de resultados obtidos a partir destes métodos de ensaio.

Para o estudo da eficiência de sistemas de proteção superficial para o concreto armado submetido a ambientes marítimos, um dos parâmetros fundamentais a serem estudados é a capacidade de restrição da penetração de água proporcionada pelo tratamento. Isso é justificado pelos dois efeitos que a penetração de água no concreto tem sobre a durabilidade de uma estrutura de concreto armado exposta a ambientes contaminados com cloretos.

Efeito 1 (influência no período de iniciação) – estrutura não contaminada por cloretos – os íons cloreto penetram no concreto usando a água como veículo, ou seja, quanto mais difícil for a penetração de água no concreto menor sua susceptibilidade a contaminação por íons cloretos.

Efeito 2 (influência no período de propagação) – estrutura contaminada por cloretos – a corrosão de armaduras é um processo eletroquímico e, por isso, precisa de um eletrólito para se desenvolver. Deste modo, qualquer tratamento que tenha a capacidade de restringir o acesso de água para o interior do concreto interfere na cinética do processo de corrosão.

Além disso, toda metodologia desenvolvida para comparar um concreto protegido com um não protegido e que os corpos-de-prova sejam submetidos ao contato com a água deve preconizar que o concreto do substrato tenha um alto grau de hidratação. Isto é importante para minimizar o efeito de cura adicional que o ensaio ocasionaria de forma diferenciada para o concreto tratado e não tratado, já que a penetração de água é altamente influenciada pela aplicação dos produtos de proteção. Este foi um cuidado tomado neste estudo e recomendado para trabalhos futuros a serem desenvolvidos sobre este tema.

Uma contribuição importante deste trabalho para a metodologia de estudo da eficiência de sistemas de proteção quanto à corrosão de armaduras a partir do monitoramento de parâmetros eletroquímicos foi a proposição de alterações da configuração dos corpos-de-prova tradicionalmente usados para estudos de corrosão em concreto armado. A idéia principal é tornar possível o contato elétrico do eletrodo de referência e contra-eletrodo com a barra (eletrodo de trabalho). No caso do concreto com a superfície tratada, o contato através da superfície externa do concreto, como é tradicionalmente feito em estudos de corrosão em concreto, fica impossibilitado. Desse modo, propõe-se que o contra-eletrodo seja posicionado internamente ao corpo-de-prova e seja colocado um tubo de acesso interno para o eletrodo de referência. A configuração do corpo-de-prova proposto encontra-se detalhada na metodologia deste trabalho.

6.1.4 Outras constatações importantes

Umidade relativa X Corrosão de armaduras

O estudo do concreto contaminado com cloretos (1% de cloretos em relação à massa de cimento) submetido a diferentes níveis de umidade relativa indicou que existe um patamar de umidade relativa no qual a velocidade de corrosão começa a ser considerável (acima de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Este patamar fica entre 80% e 94% para o concreto usado como substrato neste estudo. Este é um tema interessante de ser estudado mais detalhadamente a partir de um programa experimental específico com diferentes concretos e mais patamares de umidade relativa. Este tópico fica como sugestão de trabalho a ser desenvolvido no futuro.

Espessura do revestimento X Eficiência da proteção

Neste estudo ficou claro que quanto maior o revestimento do concreto, maior é o efeito protetor do tratamento de superfície. Isto foi demonstrado a partir da determinação do coeficiente de difusão de cloretos e da estimativa do tempo de vida útil de projeto, para concreto protegido e não protegido, para diferentes espessuras de revestimento da armadura. Este cálculo de vida útil se baseia na segunda lei de Fick da difusão no estado não estacionário e está detalhado neste trabalho.

Ensaio de migração: Número de fatias para ensaio de migração

Para a realização dos ensaios de migração de cloretos foi feita uma pesquisa sobre a influência do corte de mais de uma fatia de corpos-de-prova cilíndricos de concreto ($\phi 100$ mm x 200 mm) para os ensaios de migração de procedimento 1 (ASTM C 1202/05) e 2 (método de Luping e Nilson, 1992). A extração de apenas 1 (uma) fatia é uma prática geral entre os pesquisadores da área, que justificam este procedimento pela possível diferença de compacidade de diferentes camadas de um mesmo corpo-de-prova. Este trabalho concluiu estatisticamente que é plenamente possível extrair até 3 fatias de 50 mm de espessura para a realização de ensaios de migração sem perder confiabilidade dos resultados. Este trabalho foi transformado em um artigo que está submetido para publicação na revista “Materials and Structures” e é o Anexo E desta tese.

Baseado neste estudo, adotou-se a extração de duas fatias centrais de 50 mm de espessura de cada corpo-de-prova cilíndrico ($\phi 100$ mm x 200 mm). O resultado disso foi a otimização do número de corpos-de-prova moldados, reduzindo o número inicial pela metade. É importante destacar que o adensamento destes corpos-de-prova foi com mesa vibratória. Outro tipo de adensamento pode vir a causar diferenças de compacidade entre camadas e deve ser avaliado com um novo estudo similar.

Ensaio de migração: Efeito Joule

Neste trabalho foram conduzidos três ensaios de migração, cada um com uma voltagem aplicada distinta. Ao longo destes ensaios a temperatura das células de migração foi medida. O aquecimento das células devido ao fluxo de íons é chamado de efeito Joule. Como o fluxo de íons é diferente de uma célula para outra, o efeito Joule tende a ser diferente para cada célula de migração, ou seja, durante o ensaio umas células de migração aquecem mais que outras. Como a temperatura apresenta influência direta na migração e difusão de íons, este aquecimento diferenciado é indesejado em qualquer ensaio de migração. Esta é uma das principais críticas feitas sobre o ensaio de migração da ASTM C 1202/05 que recomenda a aplicação de 60 V.

Neste trabalho foi demonstrado que para os materiais testados nesta tese a redução da voltagem aplicada para valores menores ou iguais a 30 V é

suficiente para tornar o aquecimento diferenciado das células de migração insignificante.

6.2 TRANSFERÊNCIA DOS RESULTADOS AO MEIO

Esta é uma das fases de grande importância da pesquisa, uma vez que não adianta produzir um estudo sem que ele seja divulgado para auxiliar o avanço da ciência e para o emprego destes resultados em aplicações práticas.

A produção científica desta pesquisa até o presente momento é composta por 11 artigos, que estão publicados ou em avaliação pelos comitês editoriais dos respectivos meios de divulgação, como está ilustrado na Tabela 6-4.

Considera-se que também faz parte da formação do doutorando a sua produção científica de uma forma geral. Desse modo, decidiu-se também apresentar neste trabalho a relação de artigos publicados de outros temas durante o tempo de permanência do aluno no programa de doutorado do PCC-POLI-USP. A Tabela 6-5 apresenta a relação destes trabalhos.

Tabela 6-4 – Produção bibliográfica relacionadas ao tema de pesquisa.

n.	Título do artigo:	Local da publicação:	Estado atual:
1	Proteção superficial para o concreto armado: Variáveis de aplicação	VIII Congresso de Patologia de la Construcción (2005)	PUBLICADO
2	Hidrofugantes de superfície: uma opção para proteção de estruturas de concreto armado	47º Congresso Brasileiro do Concreto (2005)	PUBLICADO e APRESENTADO NO EVENTO
3	Hidrofugantes de superfície: Estudo da capacidade de barrar o ingresso de água no concreto	Revista Teoria e Prática na Engenharia Civil (Rio Grande do Sul) – (ISSN 1677-3047) (2006)	PUBLICADO
4	Ensaio de migração de íons cloretos na tecnologia de concreto – Limitações e cuidados na interpretação	Congresso Latino Americano de Corrosão (ABRACO – Associação Brasileira de Corrosão) (2006)	PUBLICADO e APRESENTADO NO EVENTO
5	Proteção Superficial para o Concreto Armado: Estudo da sua Capacidade de Redução na Penetração de Íons Cloretos	48º Congresso Brasileiro do Concreto (2006)	PUBLICADO e APRESENTADO NO EVENTO
6	Elevação do tempo de vida útil pelo uso de sistemas de proteção superficial sobre o concreto armado	II Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (2006)	PUBLICADO
7	Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete	Revista Materials and Structures (ISSN 1359-5997) (2007)	PUBLICADO
8	Tratamento da superfície do concreto com silicato de sódio: Influência nas propriedades de transporte de água e de cloretos	49º Congresso Brasileiro do Concreto	PUBLICADO
9	Protection of reinforced concrete in marine environment: Influence in the chloride diffusion coefficient and in the Capillary water absorption	Revista Construction and Building Materials (ISSN 0950-0618)	EM AVALIAÇÃO
10	Chloride migration test: Influence of the position of the slice tested	Revista Materials and Structures (ISSN 1359-5997)	EM AVALIAÇÃO
11	Service life predictions for concrete with silicate treatment	Advances in Cement Research	EM AVALIAÇÃO

Tabela 6-5 – Produção bibliográfica de outros temas.

n.	Título do artigo:	Local da publicação:	Estado atual:
1	Medidas preventivas para a Reação álcali-agregado (raa) no concreto	Revista Concreto (ISSN 1809-7197)	PUBLICADO
2	Marquises: por que algumas caem?	Revista Concreto (ISSN 1809-7197)	PUBLICADO
3	Influência da adição de metacaulim no controle da reação álcali-agregado (raa) do concreto	Conpat2007	PUBLICADO
4	O efeito do metacaulim na relação entre módulo de deformação e resistência à compressão de concretos	Conpat2007	PUBLICADO
5	Influência da adição de metacaulim no controle da reação álcali-sílica (RAS) do concreto	Revista e-mat	PUBLICADO
6	Influence of EVA and acrylate polymers on some mechanical properties of cementitious repair mortars	Revista Construction and Building Materials (ISSN 0950-0618)	EM AVALIAÇÃO
7	Determination of chloride diffusion coefficient by using migration test in concrete with high volume of fly ash and hydrated lime	Cement and Concrete Composites	EM AVALIAÇÃO

6.3 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estabelecer critérios de desempenho bem definidos para os produtos de proteção de superfície.
- Estudar a influência dos sistemas de proteção na formação de macro e micro-pilhas de corrosão.
- Estudar a relação entre a umidade relativa e a velocidade de corrosão para diferentes concretos.
- Estudar a resistência dos diferentes grupos de sistemas de proteção quanto à capacidade de resistir à incidência de raios UV.
- Investigar o comprometimento da aderência da película de proteção quando aplicada sobre uma superfície de concreto com hidrofugante de superfície previamente aplicado para compor um sistema duplo.
- Estudar a influência da concentração da solução de silicato de sódio na sua eficiência como proteção superficial para concreto armado.
- Estudar a alteração da porosidade da camada superficial tratada com solução de silicato de sódio.
- Estudar os compostos formados na camada superficial tratada com silicato de sódio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DULAIJAN, S. U.; MASLEHUDDIN, M.; AL-ZAHRANI, M. M.; AL-JURAFANI, E. A.; AL-IDI, S. H.; AL-MEHTHEL, M. Performance evaluation of cement-based surface coatings. In: Repair, Rehabilitation, and Maintenance of Concrete Structures, and Innovations in Design and Construction, 2000, Coréia. **Anais...** Coréia: ACI International, 2000. p. 321-336.
- ALMEIDA, A. E. F. de S. **Desempenho de revestimento de poliuretano vegetal, frente a outros polímeros, quanto à proteção do concreto em ambientes agressivos.** 2000. 183 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Arquitetura, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ALMEIDA, A. E. F. de S.; FERREIRA, O. P. Avaliação da corrosão de armaduras embutidas em corpos de prova de cimento portland revestidos com sistemas poliméricos. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 42, 2000, Fortaleza. **Anais...** Brasil: Ibracon, 2000. CD-ROM.
- ALMEIDA, A. E. F. de S.; FERREIRA, O. P. Desempenho de revestimento base poliuretano vegetal quanto a exposição ao intemperismo artificial. In: Jornadas Sudamericanas de Ingenieria Estructural, XXIX, 2000, Punta del Este. **Anais...** Punta del Este, 2000. CD-ROM.
- ALMUSALLAM, A.; KHAN, F. M.; MASLEHUDDIN Performance of concrete coatings under varying exposure conditions. **Materials and Structures**, v. 35, p. 487-494, 2002.
- ALONSO, C.; ANDRADE, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars. **ACI Materials Journal**, v. 87, n. 2, p. 130-137, 1990.
- AL-ZAHRANI, M.M.; AL-DULAIJAN, S.U.; IBRAHIM, M.; SARICIMEN, H.; SHARIF, F.M. Effect of waterproofing coatings on steel reinforcement corrosion and physical properties of concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, p. 127-137, 2002.
- AL-ZAHRANI, M. M.; MASLEHUDDIN, M.; AL-DULAIJAN, S. U., IBRAHIM, M. Mechanical properties and durability characteristics of polymer- and cement-based repair materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4-5, p. 527-537, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration.** ASTM C-1202. In: Annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, 2005.
- _____. **Standard test method for determining the apparent chloride diffusion coefficient of cementitious mixtures by bulk diffusion.** ASTM C-1556. In: Annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, 2004.
- _____. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens.** ASTM G1-99. In: Annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, 1999.

- _____. **Standard test method for half-cell potentials for uncoated reinforcing steel in concrete.** ASTM C-876. In: Annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, 1999.
- _____. **Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete.** ASTM C-1152. In: Annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, 2004.
- ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 724-742, 1993.
- ANDRADE, C.; WHITING, D. A comparison of chloride ion diffusion coefficients derived from concentration gradients and non-steady state accelerated ionic migration. **Materials and Structures**, v. 29, p. 476-484, 1996.
- ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. Non-steady-state chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests – Part I: Comparison between several methods of calculation. **Materials and Structures**, v. 33, p. 21-28, 2000.
- ANDRADE, C.; ALONSO, C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. **Construction and Building Materials**, v. 15, p. 141-145, 2001.
- ANDRADE, J. J. O.; DAL MOLIN, D. C. C. Considerações quanto aos modelos empregados para a previsão da vida útil das estruturas de concreto armado: despassivação por íons cloreto. **Revista Engenharia Civil**, n. 18, p. 31-44, 2003.
- ARAÚJO, A. **Estudo para o estabelecimento de metodologia de avaliação de vernizes na proteção ao concreto armado contra a penetração de agentes agressivos.** 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Argamassas e Concretos - ensaio de absorção de água por imersão.** NBR 9798. Rio de Janeiro, 1987.
- _____. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade.** NBR 9779. Rio de Janeiro. 1987.
- BASHEER, P. A. M.; BASHEER, L.; CLELAND, D. J.; LONG, A. E. Surface Treatments for Concrete: Assessment Methods and Reported Performance. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 7-8, p. 413-429, 1997.
- BARBUCCI, A.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. Organic coatings for concrete protection: liquid water and water vapour permeabilities. **Progress in Organic Coatings**, v. 30, p. 293-297, 1997.
- BARBUCCI, A.; DELUCCHI, M.; GORETTA, L.; CERISOLA, G. A. Electrochemical and physico-chemical characterization of fluorinated organic coatings for steel and concrete protection: influence of the pigment volume concentration. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 139-148, 1998.

- BATIS, G.; PANTAZOPOULOU, P.; ROUTOULAS, A. Corrosion protection investigation of reinforcement by inorganic coating in the presence of alkanolamine-based inhibitor. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 371-377, 2003.
- BATISTA, M. Siloxanos & silanos – Prefeitos hidrorrepelentes para toda situação. **Revista Recuperar**, v. 23, p. 14-19, 1998.
- BENTUR, A.; DIAMOND, S.; BERKE, N. S. **Steel Corrosion in Concrete – Fundamentals and Civil Engineering Practice**. London: E and FN SPON, 1997. 201 p.
- BERKE, N. S.; HICKS, M. C. Estimating the life cycle of reinforced concrete decks and marine piles using laboratory diffusion and corrosion data. In: CHACKER, V. **Corrosion forms and control of infrastructure**. Philadelphia: ASTM STP 1137, 1992. p. 207-231.
- BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete – Understanding, investigation and repair**. Londres: E & FN SPON, 1997.
- BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars - Part I. Strength, hydration and microstructure. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 865–879, 2002.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 70 p.
- CHAND, I.; BHARGAVA, P. K. Estimation of driving rain index for Índia. **Building and Environment**, n. 37, p. 549-554, 2002.
- DELUCCHI, M.; BARBUCCI, A.; CERISOLA, G. Crack-bridging ability and liquid water permeability of protective coatings for concrete. **Progress in Organic Coatings**, v. 33, p. 76-82, 1998.
- DINIZ, F. D.; GNECCO, C. Pintura para manutenção industrial. In: Pinturas e vernizes: Ciência e Tecnologia, 1993, São Paulo. **Anais**. São Paulo: Abrafati, 1993. p. 864-905.
- ENEVOLDSEN, J. N.; HANSSON, C. M.; HOPE, B. B. The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 7, p. 1373-1382, 1994.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **Products and systems for the protection and repair of concrete structures – Definition of conformity – Part 2: surface protection systems**. EN 1504-2 – 2004.
- _____. **Products and systems for protection and repair of concrete structures. Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity – Part 9: General principles for the use of products and systems**. ENV 1504–9. 1997.
- FIGUEIREDO, E. 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.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

- GEIKER, M.; GRUBE, H.; LUPING, NILSSON, L.; ANDRADE, C. Laboratory test methods. In: KROPP, J.; HILSDORF, H. K. **Performance criteria for concrete durability**. Londres: E & FN Spon, 1995. Capítulo 9, p. 213-257.
- GHODOUSI, P.; RAMEZANIANPOUR, A.; TAHERI, A.; PARHIZKAR, T.; GANJIAN, E. The use of surface treatment compounds to enhance durability of reinforced concrete. In: Concrete in the Service of Mankind – Concrete Repair, Rehabilitation and Protection, 1996, Escócia. **Anais...** Escócia: E & FN SPON, 1996. p. 353-360.
- GUIMARÃES, E. A.; NEPOMUCENO, A. A. Avaliação da capacidade protetora da resina de óleo de mamona contra os efeitos da penetração de íons cloreto sobre as armaduras de concreto. In: Latin American Region Corrosion Congress, 2., 1996, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: NACE, 1996. p. T139. CD-ROM.
- GUIMARÃES, E. A.; NEPOMUCENO, A. A. Avaliação da Capacidade Protetora da Resina de Óleo de Mamona Contra os Efeitos da Carbonatação Sobre as Armaduras de Concreto Armado. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 1996, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: Ibracon, 1996.
- GUIMARÃES, A. T. da C. **Vida útil de estruturas de concreto armado em ambientes marítimos**. 2000. 241 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- HELENE, P. R. L. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. São Paulo: FOSROC/PINI, 1992. 213 p.
- HELENE P. R. L., TERZIAN P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto**. São Paulo: PINI, SENAI, 1992. 189 p.
- HELENE, P. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. 231 p. Tese (Livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- HELENE, P. P. Protección y Mantenimiento de las Superfícies de Hormigón. In: CASANOVAS, X. **Manual de Diagnósis e Intervención en Estructuras de Hormigón Armado**. Espanha: Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics de Barcelona, 2000. Capítulo 12, p. 115-126.
- HISADA, M.; NAGATAKI, S.; OTSUKI, N. Evaluation of mineral admixtures on the viewpoint of chloride ion migration through mortar. **Cement and Concrete Composites**, n. 21, p. 443-448, 1999.
- HO, D. W. S.; MARK, S. L. Interactions between surface coatings and their concrete substrate. In: Repair, Rehabilitation, and Maintenance of Concrete Structures, and Innovations in Design and Construction, 2000, Coréia. **Anais...** Coréia: ACI International, 2000. p. 370-380.
- IBRAHIM, M.; AL-GAHTANI, A. S.; MASLEHUDDIN, M.; DAKHIL, F. H. Use of surface treatment materials to improve concrete durability. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v 11, n. 1, p. 36-40, 1999.

- JACOB, T.; HERMANN, K. Protección de las superficies de concreto: Impregnaciones hidrófobas. **Construcción y Tecnología**, p. 18-23, março, 1998.
- JONES, J. W. Method of Hardening and Polishing concrete floors, walls, and the Like. United States Patents. Tatent number: US 6,454,632 B1. 24 Setembro 2002.
- KAGI; D. A.; REN, K. B. Reduction of water absorption in silicate treated concrete by post-treatment with cationic surfactants. **Building and Environment**, v. 30, n. 2, p. 237-243, 1995.
- KAZMIERCZAK, C. de S. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação**. 1995. 168 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- KAZMIERCZAK, C. S.; HELENE, P. Testing concrete coatings resistance to CO₂ permeability. In: International Conference on Concrete Under Severe Conditions, 1995, Japão. **Anais...** Japão: E & FN Spon, 1995. v. 2, p. 984-992, v. 2.
- KAZMIERCZAK, C. S. Proteção Superficial do Concreto. In: ISAIA, G. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 2, p. 879-900.
- KIRCHHEIM, A. P.; PASSUELO, A.; MOLIN, D. C. D.; SCHNEIDER, I. A. H.; SILVA FILHO, L. C. P. Análise de sistemas de proteção superficial para concreto branco estrutural. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48., 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Ibracon, 2006. CD-ROM.
- KIRCHHEIM, A. P.; PASA, V. F.; DAL MOLIN, D. C.; SILVA FILHO, L. C. P. Análise Comparativa da Utilização de diferentes Sistemas de Proteção de Corrosão de Armaduras na Aderência entre Concreto Branco e Barras de Aço. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 47., 2005, Recife. **Anais**. Recife: Ibracon, 2005. CD-ROM.
- KIRCHHEIM, A. P. ; PASA, V. F. ; DAL MOLIN, D. C. D. ; SILVA FILHO, L. C. P. Avaliação de Revestimentos de Proteção do Aço no Controle da Corrosão das Armaduras em Concretos Brancos. In: Congresso Latinoamericano de Patología de la Construcción y X Congreso de Control de Calidad en la Construcción, VIII, 2005, Assunção. **Anais...** Assunção: CONPAT, 2005. CD-ROM.
- KROPP, J.; HILSDORF, H. K.; GRUBE, H.; ANDRADE, C.; NILSSON. Transport mechanisms and definitions. In: KROPP, J.; HILSDORF, H. K. **Performance Criteria for Concrete Durability**. Londres: E & FN Spon, 1995. Capítulo 2, p. 4-14.
- KROPP, J. Chloride in concrete. In: KROPP, J.; HILSDORF, H. K. **Performance Criteria for Concrete Durability**. Londres: E & FN Spon, 1995. Capítulo 6, p. 138-164.
- LIMA, E. Tratamento de estruturas em concreto aparente. **Revista Técnica**, n. 11, jul/ago, p. 22-24, 1994.
- LIMA, M. G. Ação do Meio Ambiente sobre as Estruturas de Concreto. In: ISAIA, G. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, p. 713-751.

- LIMA, M. G.; MORELLI, F. Mapa brasileiro de “chuva dirigida” – Algumas considerações. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 6, 2005.
- LUPING, T.; NILSSON, L. Rapid Determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field. **ACI Materials Journal**, v. 89, n. 1, p. 49-53, 1992.
- MAZER, W.; LECIONI, J. W.; LIMA M. G. Penetração de cloretos – Discussão sobre os modelos existentes envolvendo parâmetros ambientais. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48., 2006, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Ibracon, 2006. CD-ROM.
- MECK, E.; SIRIVIVATNANON, V. Field indicator of chloride penetration depth. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1113-1117, 2003.
- MEDEIROS, M. H. F.; GOMES, T. S.; HELENE, P. Hidrofugantes de superfície: Uma opção para proteção de estruturas de concreto armado. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 47., 2005, Pernambuco, **Anais...** Recife: Ibracon, 2005. CD-ROM.
- MEDEIROS, M. H. F.; BRUNO P. MORAES; HELENE, P. Ensaio de migração de íons cloretos na tecnologia de concreto – limitações e cuidados na interpretação. In: Congresso Latino Americano de Corrosão, 2006, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: Abraco, 2006. CD-ROM.
- MEDEIROS, M.; HELENE, P. Efficacy of Surface Hydrophobic Agents in Reducing Water and Chloride Ion Penetration in Concrete. **Materials and Structures**, v. 41,n.1, p. 59-71, 2008.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. Concrete: Structure, Properties, and Materials. New Jersey: Prentice Hall, 1993. 548 p.
- MOON, H. Y.; SHIN, D. G.; CHOI, D. S. Evaluation of the durability of mortar and concrete applied with inorganic coating material and surface treatment system. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 362-369, 2007.
- NEPOMUCENO, A. A. Mecanismo de transporte de fluidos no concreto. In: ISAIA, G. **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 2, p. 447-550.
- QUENARD, D.; SALLEE, H. Water vapour adsorption and transfer in cement-based materials: a network simulation. **Materials and Structures**, v. 25, p. 515-522, 1992.
- RAMOS, R. R. de C. M. **Avaliação de desempenho de sistemas destinados à proteção de concreto aparente**. 1991. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.
- REPETTE, W. L. **Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade**. 1997. 231 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- SAMSON, E.; MARCHAND, J.; SNYDER, K. A. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. **Materials and Structures**, v. 36, p. 156-165, 2003.

- SARAVANAN, K.; SATHIYANARAYANAN, S.; MURALIDHARAN, S.; AZIM, S. S.; VENKATACHARI, G. Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 160-167, 2007.
- SARICIMEN, H.; MASLEHUDDIN, M.; LOB, ASFAHA; EIDT, O. A. Evaluation of a surface coating in retarding reinforcement corrosion. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 7, p. 507-513, 1996.
- SENEVIRATNE, A.M.G.; SERGI, G.; PAGE, C.L. Performance characteristics of surface coatings applied to concrete for control of reinforcement corrosion. **Construction and Building Materials**, v. 14, p. 55-59, 2000.
- SHIELDS, M. A.; LEEK, D. S.; LAMBERT, P. Coatings for the protection of structural materials. **Construction Maintenance and Repair**, p. 2-9, Março/Abril, 1992.
- SITTER, W. R. Costs for service life optimization. The "Law of fives". In: Durability of concrete structures, 1984, Copenhagen. **Anais...** Copenhagen: CEB-RILEM, 1984. p. 18-20.
- SWAMY, R. N.; SURYAVANSHI, A. K.; TANIKAWA, S. Protective ability of an acrylic-based surface coating system against chloride and carbonation penetration in concrete. **ACI Materials Journal**, v. 95, n. 2, p. 101-111, 1998.
- TANAKA, D. K.; UEMOTO, K. L. ; WOLYNEC, S. . Corrosão de canos galvanizados por argamassa com aditivos. In: Seminário Nacional de Corrosão, 8., 1981, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Abraco, 1981. p. 47-58.
- THOMPSON, J. L.; SILSBEE, M. R.; GILL, P. M.; SCHEETZ, B. E. Characterization of silicate sealers on concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 10, p. 1561-1567, 1997.
- TOLÊDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; GEORGE L. England and Karen Scrivener Development of vegetable fibre–mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 2, p. 185-196, 2003.
- TRUC, O.; OLLIVIER, J.P.; CARCASSÈS, M. A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 217-226, 2000.
- UEDA, T.; TAKEWAKA, K. Performance-based Standard Specifications for Maintenance and Repair of Concrete Structures in Japan. **Structural Engineering International**, v. 4, p. 359-366, 2007.
- UEMOTO, K. L. **Influencia da formulação das tintas de base acrílica como barreira contra a penetração de agentes agressivos**. 1998. 178 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- UEMOTO, K. L.; AGOPYAN, V. Influence of latex paint compositions on concrete against chloride penetration. In: Repair, Rehabilitation, and Maintenance of Concrete Structures, and Innovations in Design and Construction, 2000, Korea. **Anais...** Korea: American Concrete Institute, 2000. p. 79-94.

- UEMOTO, K. L.; AGOPYAN, V.; VITTORINO, F. Concrete protection using acrylic latex paint: Effect of the pigment volume content on water permeability. **Materials and Structures**, v. 34, p. 172-177, 2001.
- UEMOTO, K. L. **Projeto, execução e inspeção de pinturas**. São Paulo: O Nome da Rosa Editora Ltda, 2002. v. 1, 101 p.
- UEMOTO, K. L.; IKEMATSU, P.; AGOPYAN, V. Impacto ambiental das tintas imobiliárias. In: SATTLER, M. A.; PEREIRA, F. O. R. **Construção e Meio Ambiente – Coletânea Habitare**. Porto Alegre: ANTAC, 2006. Capítulo 3, p. 59-95.
- VRIES, J.; POLDER, R. B.; BORSJE, H. Hydrophobic treatment of concrete as protection against chloride penetration. In: **Concrete in the Service of Mankind – Concrete Repair, Rehabilitation and Protection, 1996, Escócia. Anais...** Escócia: E & FN SPON, 1996. p. 185-194.
- VRIES, J.; POLDER, R. B. Hydrophobic treatment of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 11, n. 4, p. 259-265, 1997.
- ZEMAJTIS, J.; WEYERS, R. E. Concrete bridge service life extension using sealers and coatings in chloride-laden environments. In: **Concrete in the Service of Mankind – Concrete Repair, Rehabilitation and Protection, 1996, Escócia. Anais...** Escócia: E & FN SPON, 1996. p. 389-398.