

Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado

Daniel Venâncio Vieira^I; Fernando Pelisser^I; Marcos Marques da Silva Paula^I; Gihad Mohamad^I; Ana Cecília Vieira da Nóbrega^{II}

^I Universidade do Extremo Sul Catarinense, Av. Universitária 1.105. CEP: 88805-350, Criciúma, SC.

e-mail: vieira.engenharia@gmail.com; fep@unesc.net; mms@unesc.net; gihad@unesc.net

^{II} Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

e-mail: acvn@digizap.com.br

RESUMO

A corrosão é um fenômeno que afeta toda a sociedade, atribuindo-se uma grande importância sócio-econômica aos seus efeitos. Na área da engenharia, existem diversas consequências do processo corrosivo, como ocorre no aço de reforço das estruturas de concreto. Na intenção de oferecer segurança e durabilidade às estruturas, empresas do ramo químico e de produtos para construção civil disponibilizam no mercado diferentes formas de proteção à corrosão. Este trabalho apresenta análises de medidas de potencial realizadas em amostras de concreto armado, com diferentes relações água/cimento, produzidos com e sem inibidores de corrosão e expostos a dois ambientes com cloretos: em campo, exposto às intempéries da atmosfera marinha do litoral sul de Santa Catarina; em laboratório, a um processo cíclico de aceleração da corrosão através de imersão parcial (solução contendo cloretos) e secagem em estufa. Nas duas situações, foram mantidas as amostras por um período de 63 dias. A corrosão por cloretos em laboratório mostrou-se o sistema mais agressivo e eficiente para avaliar o potencial de corrosão. Os resultados buscaram caracterizar a eficiência dos inibidores de corrosão utilizados, que foram denominados de inibidor A, inibidor B e inibidor C e, ao fim das análises, foi possível classificá-los quanto ao desempenho em ambientes contaminados por cloretos em: Inibidor B > Inibidor C > Inibidor A. A redução da relação água/cimento (0,45) melhorou o desempenho do concreto de referência e dos três tipos de inibidores de corrosão utilizados. Evidenciou-se modificação das propriedades mecânicas dos concretos com inibidores, o que pode conduzir ao desenvolvimento de concretos mais impermeáveis e duráveis.

Palavras-chaves: Aditivos químicos, Inibidores de corrosão, estruturas de concreto.

Corrosion inhibitors study in steel-reinforced concrete

ABSTRACT

Corrosion is a phenomenon that affects the whole of society, such that great socioeconomic importance is attributed to its effects. In the area of the engineering, numerous consequences of the corrosive process exist, like that which occurs in steel reinforcement of concrete structures. With the intention of providing structural safety and durability, the chemical industry and companies that supply construction products market different forms of protection against corrosion. This work presents analyses of measurements of corrosive potential conducted on samples of steel-reinforced concrete, with different water/cement ratios, fabricated with and without corrosion inhibitor and exposed to two environments containing chloride: in the field, exposed to the unpredictable weather of the marine environment of the southern coastal region of Santa Catarina; and in the laboratory, exposed to a cyclical process of corrosion acceleration through partial immersion (solution containing chloride) and drying in a heater. The specimens were maintained for a period of 63 days in the respective environments. Corrosion by chloride solution in the laboratory proved to be the most aggressive and efficient system for evaluating corrosive potential. The results aimed to characterize the efficiency of the corrosion inhibitors used, denominated inhibitor A, inhibitor B and inhibitor C. After completing the analyses, it was possible to classify these regarding their performance in environments contaminated by chloride: inhibitor B > inhibitor C > inhibitor A. Reduction in the water/cement ratio (0.45) improved the performance of the reference concrete and the three types of corrosion inhibitors studied. Modification of the mechanical properties of the concretes with corrosion inhibitors was verified, which could lead to the development of more impermeable and durable concrete.

Keywords: Chemical Additive, corrosion inhibitors, concrete structures.

1 INTRODUÇÃO

A versatilidade do concreto como material de construção é incomparável. Seus constituintes básicos são encontrados em praticamente todas as partes do mundo, além de seu processo de produção ser um método relativamente simples, que possibilita uma grande variabilidade de formas, aspectos estéticos e em geral uma boa durabilidade. Essa versatilidade faz do concreto o material de construção mais utilizado em todo mundo. No entanto, quando se deseja que o concreto resista à tração, é incorporado ao sistema o aço, dando origem ao material compósito denominado concreto armado. O problema é que ao imergir o aço no concreto, se tem todas as condições necessárias a formação de uma pilha eletroquímica: ânodo, cátodo, eletrólito e circuito metálico, fazendo com que os processos corrosivos ocorram se não controlados adequadamente.

De acordo com o Comitê 201 do ACI apud Mehta e Monteiro [1], a durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como a sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração; isto é, o concreto durável conservará a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização quando exposto ao meio ambiente para o qual foi condicionado em projeto.

Conforme Selinger (1992) apud Oliveira [2], a interação das estruturas de concreto com o meio ambiente se dá em função de suas características físicas: absorção, porosidade, permeabilidade; e químicas, que dependem principalmente da composição do cimento e adições. Estas características permitirão uma maior ou menor capacidade de interação com os agentes agressivos presentes no meio ambiente.

Dal Molin e Andrade (1995) apud Lima [3], realizaram um grande levantamento de danos em estruturas de concreto armado no Brasil, demonstrando que as obras vêm apresentando uma degradação precoce. E ao processo de corrosão fica a responsabilidade por uma parcela de danos, com índices de ocorrência variando entre 27% e 64%.

Este trabalho apresenta resultados e análises de medidas de potencial realizadas em amostras de concreto armado, com diferentes relações água/cimento, produzidos com e sem inibidor de corrosão e expostos a dois ambientes agressivos à cloratos: em campo, exposto às intempéries da atmosfera marítima do litoral sul de Santa Catarina (em uma plataforma de pesca); em laboratório, a um processo cíclico de aceleração da corrosão através de imersão parcial (solução contendo cloratos dissolvidos) e secagem em estufa dos corpos-de-prova. Nas duas situações, em campo (ambiente natural) e em ambiente de laboratório (ciclo de aceleração), foram mantidos os corpos de prova por um período de 63 dias.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Tipo de Concreto

Para essa pesquisa foram moldados corpos-de-prova de concreto reforçado com aço, simulando estruturas de concreto armado. Essas amostras foram expostas a um ambiente natural (em uma plataforma de pesca no litoral sul do estado de Santa Catarina, Figura 1) e a um ciclo de imersão/emersão em laboratório (Figura 2), portanto caracterizados nas duas situações como ambiente de agressividade muito forte (Classe IV – NBR 6118 [4]).



Figura 1: Ambiente de exposição natural (de acordo com MEIRA *et al.* [5] a deposição de cloretos a 10m do mar na região oscila em média entre 400 a 600mg/m²/dia – Temperatura média anual entre 20 e 30°C / Umidade relativa média anual entre 60 e 80%).



Figura 2: Ambiente de exposição de laboratório.

Conforme preconiza a norma NBR-6118 [4], dado o elevado risco de deterioração imposto pelo ambiente, a relação água/cimento a ser utilizada neste caso (concreto armado) é de 0,45 e uma camada de cobrimento mínima da armadura de 45 milímetros.

O cimento utilizado foi do tipo Portland CII-Z/32, pelo fato de ser um dos tipos de cimento mais empregados na região. Os agregados foram areia média com diâmetro máximo de 4,8mm e módulo de finura de 3,20 e brita 1, com diâmetro máximo de 19mm e módulo de finura de 6,54.

2.2 Inibidores de Corrosão

Foram estudados três tipos de inibidores de corrosão, disponíveis no mercado nacional. Destaca-se, no entanto, que ao publicar os resultados do presente trabalho, os inibidores foram denominados de inibidor A, inibidor B e inibidor C. A composição básica de cada produto avaliado, bem como sua forma de aplicação e dosagem, são apresentadas na tabela 1. Seja aditivado ou por impregnação, os inibidores de corrosão analisados, se integram na superfície do aço protegendo-o contra ataques de agentes agressivos, como cloretos e sulfatos. De acordo com informações dos fabricantes, a reação química com a proteção natural do aço proporciona uma barreira contra a penetração de cloretos. Apesar de lenta a reação desses produtos mantém os níveis de corrosão abaixo dos valores permitidos. À medida que a corrosão é inibida, os problemas de formação de produtos expansivos vão sendo suprimidos.

Tabela 1: Inibidores de corrosão (composição básica e características de aplicação).

	INIBIDORES	INIBIDOR A	INIBIDOR B	INIBIDOR C
PROPRIEDADES	Composição básica	Nitrito de cálcio	Inibidores orgânicos e inorgânicos com inibição de reações anódicas e catódicas (Sika Ferrogard® 901)	Impregnação aquosa (Sika Ferrogard® 903)
	Campo de aplicação	ambientes marinhos; estacionamentos e garagens; pontes e viadutos;		
	Forma de aplicação	aditivo líquido na água de amassamento	aditivo líquido na água de amassamento	impregnante líquido por pintura

2.3 Materiais e Métodos

O acompanhamento do processo corrosivo do aço, imerso no concreto dos corpos-de-prova, foi observada continuamente através da técnica de medidas de potenciais. O eletrodo adotado nos ensaios foi o eletrodo de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO₄). Algumas empresas especialistas, da área de equipamentos para laboratório, fornecem eletrodos para ensaios de medidas de potencial, produzidos segundo especificações da norma ASTM C876-91 [6]. O equipamento utilizado é constituído de uma meia-célula de referência de cobre-sulfato de cobre, um voltímetro de alta impedância e cabos conectores, como pode ser observado na Figura 3.



Figura 3: CPV-4 (equipamento de medidas de potencial).

2.4 Composições dos Concretos

A NBR 6118 [4] estabelece, para estruturas de concreto armado, classes de agressividade ambiental. Para cada tipo de ambiente são especificados valores de relação água/cimento máxima, classe de resistência mínima do concreto e cobrimento nominal mínimo das armaduras. No presente trabalho foram adotados valores de relação água/cimento extremos, mínimo e máximo, especificados pela norma NBR-6118 (de 0,45 e 0,65) e um cobrimento médio de 46 mm de espessura. As composições do concreto podem ser observadas na tabela 2. Os mesmos foram realizados considerando uma plasticidade medida pelo abatimento do tronco de cone de 100±20 mm, conforme procedimento prescrito na NBR NM 67 [7].

Os aditivos inibidores foram selecionados a partir de sua disponibilidade e corrente utilização no mercado brasileiro. Os fabricantes recomendam valores específicos de concentração mínima e máxima, dessa forma conseguem garantir a formação de uma película protetora em toda a área do aço e evitar resultados contrários devido à elevada concentração. Neste estudo, adotaram-se para inibidores aditivados na água de amassamento, concentrações indicadas pelo fabricante com diferentes valores de relação água/cimento, conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2: Composições das misturas.

Dosagem	Traço*	Rel. A/C	Inibidor	Concentração de inibidor por volume de concreto (l/m ³)	Quantidade de corpos-de-prova (unid.)
1	1 : 1,48 : 2,03	0,45	Referência	---	10
			Inibidor C	0,64 l/m ² concreto (3 demãos) *	10
2	1 : 2,80 : 3,11	0,65	Referência	---	10
			Inibidor C	0,64 l/m ² concreto (3 demãos) *	10
3	1 : 1,48 : 2,03	0,45	Inibidor A	30,0	10
4	1 : 2,80 : 3,11	0,65	Inibidor A	30,0	10
5	1 : 1,48 : 2,03	0,45	Inibidor B	22,3	10
6	1 : 2,80 : 3,11	0,65	Inibidor B	14,6	10
*O teor de argamassa (α) estabelecido para os traços é de 0,55.				Total de Amostras	80 unidades
**Obs. Inibidor aplicado por impregnação na superfície do concreto.					

2.5 Amostras para Medidas de Potencial

A geometria dos corpos-de-prova confeccionados foi adotada mediante pesquisas na literatura disponível. Diversos pesquisadores [8, 9, 10, 11] realizaram medidas de potencial em corpos-de-prova de concreto armado, viabilizando e confirmando a possibilidade de leituras precisas e de pouca variação. Neste trabalho também foram adotados corpos-de-prova de concreto armado.

Os corpos-de-prova foram confeccionados em forma cilíndrica, nas dimensões de 100 mm (diâmetro) x 170 mm (altura). Não existem ainda normas que estabeleçam o formato de corpos-de-prova de concreto armado para ensaios de corrosão através de medidas de potencial, dessa forma a geometria dos corpos-de-prova utilizada nesta pesquisa fez-se devido à disponibilidade de moldes e material na produção de elementos para a introdução dos segmentos de barra. O aço utilizado nos corpos-de-prova possui 8 mm de diâmetro e 160 mm de comprimento. Para focalizar a atuação dos agentes agressivos, a barra foi protegida parcialmente por uma pintura com tinta epóxi a base de alcatrão de hulha, delimitando a região de exposição a 30 mm de comprimento, como pode ser observado nas Figuras 4 e 5.

Conforme prescrições da norma NBR 6118 [4] para pilares, vigas e lajes, expostos a um ambiente de grande agressividade, o cobrimento nominal mínimo é de respectivamente 50 mm, 50 mm e 45 mm. Seguindo as condições estabelecidas pela norma, neste trabalho foi adotado um cobrimento de 46 mm.

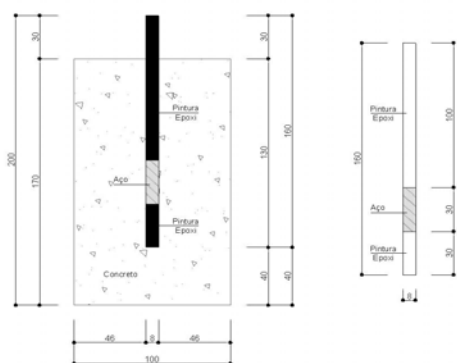


Figura 4: Detalhe construtivo das amostras.



Figura 5: Barras de aço após a pintura.

2.6 Preparação das Barras

Estabelecidas às dimensões dos corpos-de-prova, deu-se início a fase de preparação das barras. As mesmas foram cortadas com serra manual, nas medidas especificadas na Figura 4. Na seqüência foi efetuado um procedimento de limpeza específico, de modo a conferir a todas as barras uma superfície livre de óxidos e outras impurezas que pudessem mascarar os resultados.

O procedimento de limpeza foi realizado conforme descrito na norma ASTM C-1152 [12], e se constitui dos seguintes passos: i) imersão das barras em solução de ácido clorídrico e hexametilenotetramina por 10 min; ii) lavagem em água corrente e escovação das barras para retirada das impurezas restantes; iii) banho das barras em acetona; iv) secagem final das barras com ar quente. Após a limpeza as barras foram levadas à bancada para pintura com tinta epóxi a base de alcatrão de hulha (Figura 5).

2.7 Descrição dos Ensaios

As amostras foram expostas a dois tipos de ambientes agressivos, similares quanto a possuir cloretos: a) Ambiente de laboratório acelerado por ciclos de secagem e imersão parcial, em solução de 3,5% de cloreto de sódio (NaCl); b) Ambiente natural, *in situ*, em uma plataforma de pesca, no litoral Sul do estado de Santa Catarina, exposto às intempéries da orla marítima (de acordo com MEIRA *et al.* [5] a deposição de cloretos a 10m do mar na região oscila em média entre 400 a 600 mg/m²/dia – podendo levar a concentrações médias totais de 0,075% a 0,120% em relação a massa de cimento aos 63 dias mediante a variação da relação água/cimento). De acordo com Meira [5] o respectivo ambiente apresentou uma temperatura média anual entre 20 e 30°C e uma umidade relativa média anual entre 60 e 80%. Para cada tipo de inibidor utilizado, cinco corpos-de-prova de concreto armado foram confeccionados. A mesma quantidade foi estabelecida para as amostras de referência (branco). O organograma apresentado na Figura 6 mostra a disposição de amostras para cada ambiente.

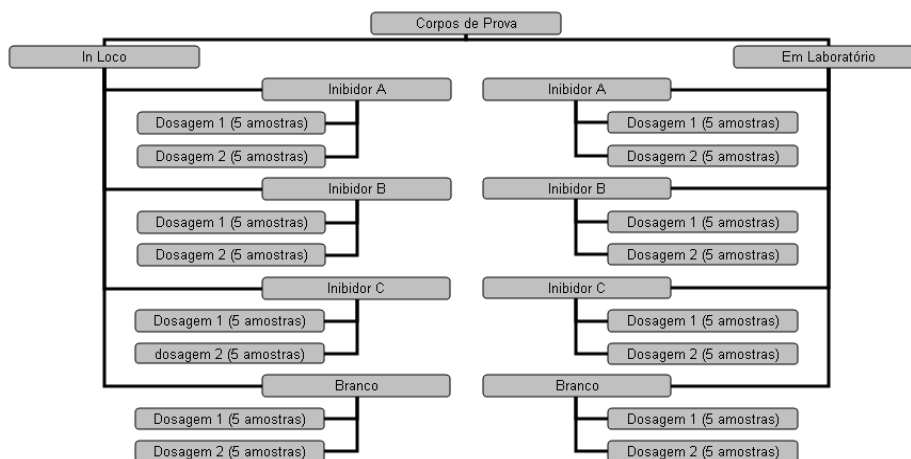


Figura 6: Organograma de disposição dos corpos-de-prova.

2.7.1 Ensaios Acelerados com Cloretos

Atualmente, não existem normas que prescrevam condições para os ciclos dos ensaios acelerados com cloreto. Devido a este fato, adotou-se neste trabalho uma seqüência com base em outras pesquisas já

desenvolvidas e que obtiveram resultados satisfatórios. Diversos tipos de ensaios são realizados com o uso de ciclos de imersão em solução de cloreto: resistência de polarização (R_p), medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), taxa de corrosão (I_{corr}) e curvas de polarização (C_p) [8, 13, 14, 15], porém, buscou-se na literatura, pesquisas onde a condição de exposição e o tipo de ensaio realizado fossem coerentes com o propósito deste trabalho.

A seqüência do ciclo acelerado de corrosão adotado segue a linha apresentada por Lima [8]. A cura dos corpos-de-prova foi realizada por imersão em água, durante 14 dias. Após o período de cura, são então realizadas as primeiras medidas de potencial e iniciado os ciclos de secagem e imersão. A secagem, realizada em estufa, segue por 4 dias e logo após os corpos-de-prova sofrem imersão parcial por três dias em uma solução contendo 3,5% de cloreto de sódio; essa seqüência foi mantida durante 3 meses.

De acordo com Lima [8], em seus estudos, este ciclo foi satisfatório, por provocar a ocorrência de corrosão em pouco tempo, alcançando níveis de taxa acima de 1 uA/cm^2 , quando a corrosão é considerada severa. A Figura 7 mostra o ciclo de corrosão utilizado por Lima [8] e adotado como referência para essa pesquisa. O acompanhamento da corrosão nos corpos-de-prova realizou-se, ao término da fase de imersão em cada ciclo, com a observação do potencial.

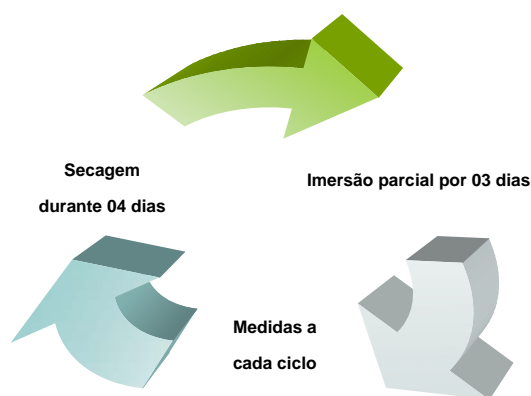


Figura 7: Ciclo de ensaios acelerados de corrosão.

2.7.2 Ensaios de Corrosão em Campo

Os corpos-de-prova foram expostos ao ambiente marinho, em uma plataforma de pesca, o tempo de exposição perdurou por três meses. Optou-se por esse tipo de exposição, pois em um ambiente natural, de acordo com Gentil [16], os ensaios são realizados sob condições análogas as de serviço, permitindo, portanto, uma avaliação mais correta da ação do meio corrosivo sobre o material. Gentil [16] ainda destaca a ação de agentes aceleradores e retardadores nesse tipo de exposição: atmosfera, temperatura, umidade, composição, agentes poluentes, ventos, irradiação solar, chuva; e na água: aeração, velocidade, temperatura, composição, impurezas e crescimento biológico.

Os ensaios em campo seguiram a mesma linha descrita anteriormente, com célula de cobre sulfato de cobre e medidas seqüenciais. A quantidade de amostras ensaiadas foi a mesma nos dois ambientes, em laboratório e in situ, como exemplificado no organograma da Figura 6. As medidas de potencial foram realizadas, após o término da cura e semanalmente durante um período de 63 dias.

3 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1 Resistência à Compressão

Para que os inibidores de corrosão sejam utilizados adequadamente, é necessário que se conheça a sua influência sobre as propriedades nos estados fresco e endurecido dos concretos com eles confeccionados. De nada adianta minimizar as taxas de corrosão prejudicando as propriedades fundamentais do concreto. As resistências à compressão axial aos 28 dias, comparativamente, para o concreto referência e aditivado com os inibidores de corrosão A e B, nas relações água/cimento 0,45 e 0,65, podem ser observadas na Figura 8. Pode-se verificar, como já esperado, que a resistência à compressão axial dos concretos com relação água/cimento 0,45 é maior que os de relação água/cimento 0,65. Segundo Mehta [1], isto se dá através de um natural enfraquecimento da matriz devido ao aumento da porosidade com o aumento da relação água/cimento.

No entanto, observa-se na Figura 8 que o incremento na resistência à compressão com a adição de inibidor de corrosão foi mais efetivo na menor relação água/cimento, provavelmente devido à sua melhor qualidade da zona de transição e menor porosidade, de forma que o efeito da adição se torna mais significativa. A interação do inibidor de corrosão com a pasta de cimento, sua hidratação e os compostos formados na zona de transição podem, isoladamente ou em conjunto, ser responsáveis pelo aumento da resistência à compressão. É conhecido que os aditivos químicos alteram a cinética de hidratação do cimento, que naturalmente apresenta uma estrutura complexa, de formação irregular e com uma estrutura pouco cristalina. O fenômeno de hidratação é governado pela dissolução/precipitação do cimento, e sua velocidade inicial é fortemente influenciada pela concentração de cálcio na dissolução, e de fundamental importância para porosidade da microestrutura da pasta de cimento hidratada. No entanto, ensaios de caracterização micro-estrutural, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) se fazem necessários para melhor entender este processo.

Na relação água/cimento 0,45, a resistência é aumentada em torno de 50% com a adição do inibidor A (Figura 8). No entanto, na relação água/cimento 0,65, os resultados observados demonstram uma menor variação dos valores de resistência, havendo um incremento de 19% para a adição do inibidor de corrosão B. Os resultados ratificam Freire [17], quando este diz que várias referências colocam que as resistências à compressão dos concretos fabricados com nitrito e nitrato de cálcio, respectivamente, geralmente são maiores quando comparadas com concretos de referência. Os aditivos à base de nitrato de cálcio são naturalmente aceleradores do processo de hidratação do cimento, que depende da taxa de concentração de cálcio em solução para iniciar a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto da hidratação do cimento Portland e responsável pelas suas propriedades mecânicas. Este fato também pode estar associado a concentração final de cálcio na mistura, que pode contribuir para elevação da relação molar Ca/Si do C-S-H, formando uma pasta de maior densidade ou com maior concentração de C-S-H por unidade de volume [18].

Os resultados de abatimento (Figura 9) estão de acordo com os reportados por Alonso apud Freire [17] que dizem que o nitrito de cálcio, base do inibidor A, melhora a consistência do concreto.

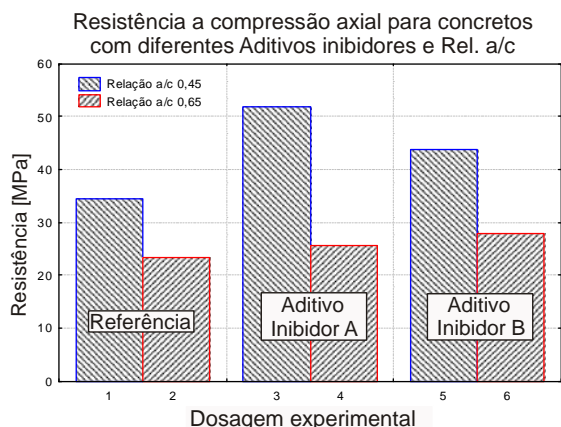


Figura 8: Resistência à compressão aos 28 dias.

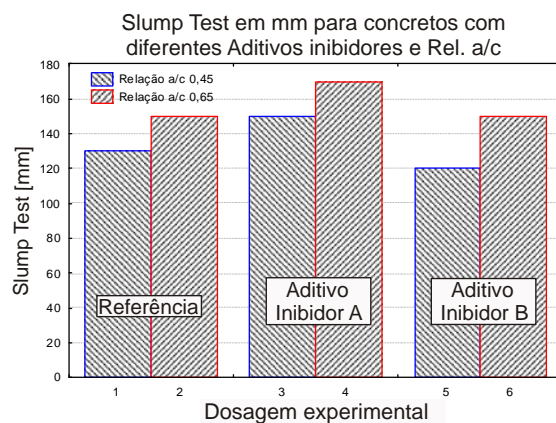


Figura 9: Ensaio de abatimento.

3.2 Módulo de Elasticidade

Os resultados dos módulos de elasticidade dos concretos (aos 28 dias), para o concreto referência e aditivado com os inibidores A e B para relações água/cimento 0,45 e 0,65, podem ser verificados na Figura 10. Verifica-se que, embora as adições dos inibidores tenham aumentado a resistência à compressão aos 28 dias, há uma tendência de redução do módulo de elasticidade com os inibidores (Figura 10). Estes resultados indicam um comportamento diferenciado do concreto, que merece atenção, pois se para um dado valor de resistência à compressão, o módulo de deformação for reduzido, sem prejuízo desta, maior será a capacidade da estrutura de absorver deformações sem a propagação normal de fissuras no concreto frágil.

Pode-se constatar, através de análise estatística realizada utilizando a análise de variância (ANOVA), que o tipo de inibidor reduz o módulo de elasticidade de forma significativa (95% interv. confiança), e que o inibidor A e B não apresentam diferença significativa entre os mesmos, sendo que para esta última análise foi utilizado o teste de Duncan (coeficiente estatístico entre: referência e A = 0,013/significativo; referência e B 0,028/significativo; entre A e B = 0,135/não significativo). Desta maneira fica evidenciada a modificação da micro-estrutura do cimento hidratado em presença de aditivo à base de nitrito de cálcio (A) e compostos orgânicos e inorgânicos (B), podendo ter sido ocasionada pela alteração da cinética de hidratação do cimento.

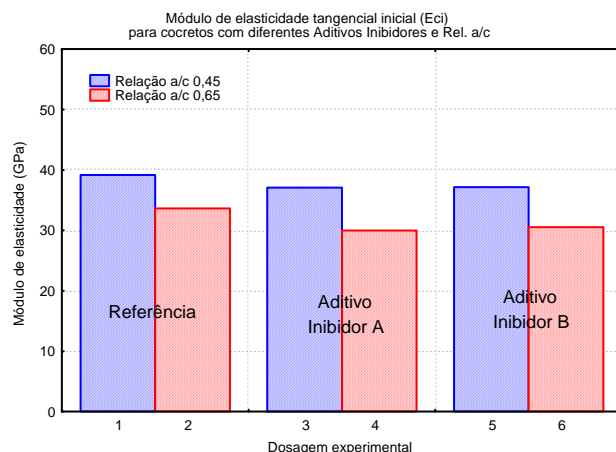


Figura 10: Módulo de elasticidade aos 28 dias.

3.3 Medidas de Diferença de Potencial

3.3.1 Medidas de Potencial em Ambiente Acelerado de Laboratório e Campo

Apesar do potencial de corrosão ser um dado meramente qualitativo na avaliação da corrosão (com seus valores não é possível extrair informações sobre a taxa de corrosão real da armadura), suas medidas evidenciam mais claramente uma possível iniciação de atividade de corrosão nas barras, através da detecção, ou não, da despassivação da armadura, como sugere a ASTM C-876 [6]. Porém foram utilizados nesta pesquisa a fim de avaliar o efeito entre os aditivos. Os potenciais de corrosão obtidos para os corpos-de-prova ao longo do tempo foram esboçados em gráficos do tipo potencial de corrosão versus tempo de envelhecimento, legendados de acordo com a exposição: campo ou laboratório, relação água/cimento: 0,45 ou 0,65 e concreto referência ou aditivado com inibidor A, B ou C.

A Figura 11 representa a evolução do potencial de corrosão em campo em função do tempo, para a relação água/cimento 0,45 nos concretos referência e aditivados com os inibidores de corrosão A, B e C. Essas leituras foram processadas ao final de cada ciclo do experimento. Para os dados de campo com relação água/cimento 0,45, observa-se que os potenciais de corrosão nas primeiras idades são elevados, o que contraria a idéia de que inicialmente o aço estaria passivado devido ao ambiente alcalino do interior da massa de concreto. Potenciais de -200 mV a -350 mV são reportados na literatura vigente para essas primeiras medidas. No caso do presente trabalho, este comportamento pode ser atribuído ao fato dos corpos-de-prova terem sido mantidos saturados nas primeiras idades, devido ao processo de cura úmida necessário para estabilização das propriedades do concreto, e não, erroneamente, a processos ativos de corrosão. A massa de concreto quando saturada não oferece a mesma resistência de quando seca, ou seja, a queda ôhmica que antes ocorria devido à resistência oferecida pela camada de concreto não ocorre mais, porém muitas interferências são observadas pela variação da umidade.

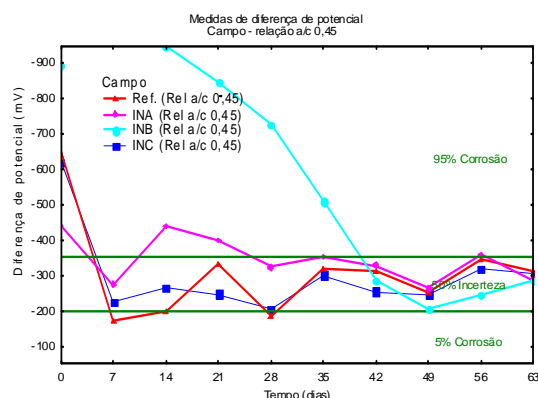


Figura 11: DDP em campo para relação a/c de 0,45.

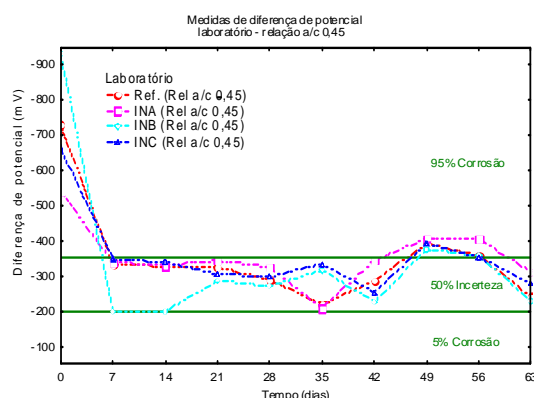


Figura 12: DDP em laboratório para relação a/c 0,45

Ratificando esta distorção dos resultados nas primeiras idades, Cascudo [18] alerta para o fato de que ao se trabalhar com camadas superficiais de concreto de alta resistividade, no caso da presença de frente

de cloretos ou elevado teor de umidade do concreto, há uma tendência à redução nos valores do potencial, tornando-os menos eletropositivos do que o são na realidade. Uma vez que, quando os poros do concreto estão saturados, os processos corrosivos são controlados por fenômenos de polarização catódica, não podendo ser usado como indicador de processos ativos de corrosão. Destaca-se, ainda, que reduções nos valores de potencial de corrosão nem sempre devem ser atribuídas à despassivação da camada protetora da armadura, uma vez que também podem ser devido a fenômenos de polarização catódica que ocorrem pela baixa quantidade de oxigênio disponível na interface aço/concreto em termos de poros saturados no concreto.

Assim, observando o comportamento do gráfico de potencial exposto na Figura 11, verifica-se que o inibidor de corrosão B apresentou comportamento atípico em relação aos outros sistemas. Para esse inibidor, em torno dos 40 dias de exposição, observa-se passagem da região ativa de corrosão para a região de incerteza, praticamente atingindo a região de passivação aos 49 dias de imersão e tornando a diminuir o potencial com o decorrer do tempo, até os 63 dias de monitoramento. Ao comparar o concreto com o inibidor de corrosão, por impregnação C com o referência, são os dois mais eficientes à relação água/cimento 0,45 em campo, e, apresentaram comportamento semelhante. No entanto, o concreto referência situou-se aos 7, 14 e 28 dias, na região de 5% de probabilidade de ocorrência do processo corrosivo. Assim, para situação de campo com relação água/cimento 0,45 o inibidor de corrosão C, mostrou-se semelhante ao concreto de referência, e estes mais eficientes que o inibidor de corrosão A, que se mostrou, até os 42 dias, mais eficiente que o inibidor de corrosão B.

Em relação ao período de iniciação da corrosão, ou seja, em que tempo de exposição os potenciais de corrosão atingem a região ativa de corrosão, conforme pode ser vista na Figura 11 para relação água/cimento 0,45 (com corpos-de-prova expostos em campo), observa-se que o referência e o concreto aditivado com o inibidor C não atingem, por outro lado, o concreto aditivado com o inibidor de corrosão A, a atinge em 10 dias e o concreto aditivado com o inibidor de corrosão B apenas deixa essa região aos 42 dias.

A Figura 12 representa a evolução do potencial de corrosão em laboratório em função do tempo, para as relações água/cimento 0,45 nos concretos referência e aditivados. De forma diferenciada em relação aos ensaios em campo, o inibidor de corrosão B apresentou menores potenciais de corrosão dentre todas as composições. Por outro lado, o concreto aditivado com o inibidor de corrosão A apresentou pior desempenho em termos de potenciais de corrosão, ratificando os resultados do campo. No que diz respeito ao período de iniciação da corrosão em laboratório para a relação água/cimento 0,45, verifica-se que o concreto aditivado com o inibidor de corrosão A ratifica seu pior desempenho entrando para região ativa a partir dos 42 dias; seguidos em períodos bem próximos para o referência, 46 dias, concreto aditivado com o inibidor de corrosão C, 47 dias e concreto aditivado com o inibidor de corrosão B, 48 dias. O fato do período de iniciação mais longo ter sido para o concreto aditivado com o inibidor de corrosão B, ratifica sua eficiência. Observa-se que após 56 dias, há a tendência novamente ao aumento do potencial de corrosão, como se após a corrosão estivesse novamente se formando à camada passivante.

Na Figura 13, pode ser observada a evolução do potencial de corrosão em campo dos concretos em função do tempo para a relação água/cimento 0,65. Observa-se nesse caso que em geral o concreto aditivado com o inibidor de corrosão B apresentou os menores potenciais de corrosão.

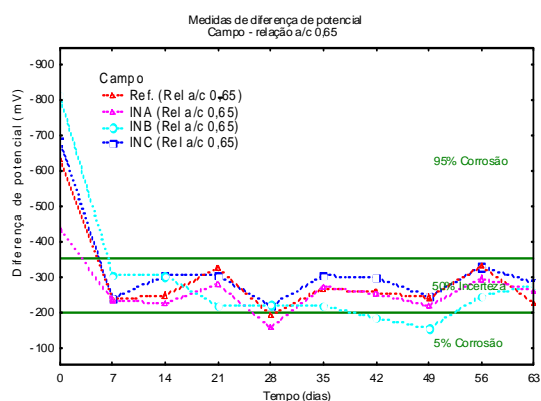


Figura 13: DDP em campo para relação a/c 0,65

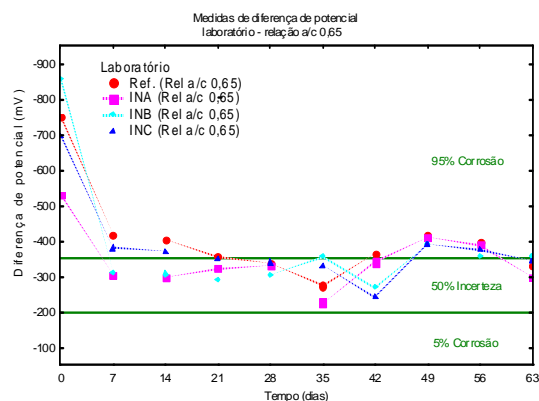


Figura 14: DDP em laboratório para relação a/c 0,65

Na Figura 14 é perceptível que o concreto com inibidor A, apresentou em média, maiores potenciais de corrosão. Nota-se, novamente, que para a maior relação água/cimento os inibidores de corrosão geraram melhores resultados que o concreto referência, ratificando os dados de campo.

A Figura 15 representa a evolução do potencial de corrosão em laboratório em função do tempo. Observa-se que comparando todos os sistemas expostos ao campo, o melhor comportamento em relação ao potencial de corrosão é para o concreto aditivado com o inibidor de corrosão B a uma relação água/cimento 0,45. A composição menos eficiente do ponto de vista eletroquímico da corrosão é o concreto de referência a uma relação água/cimento 0,65. Estes resultados estão de acordo com o esperado em termos de relação água/cimento e aditivo inibidor, mostrando a aplicação da técnica de potenciais de corrosão para a determinação da corrosão por cloretos em concreto armado. Adicionalmente, observou-se na Figura 15, que à medida que se aumenta a quantidade de cloretos no meio agressivo, por aumento dos ciclos de secagem e molhagem, há uma tendência à redução no potencial de corrosão, em função do aumento da relação cloreto/inibidor de corrosão. No entanto esse comportamento só foi observado acima dos 40 dias para os sistemas em estudo.

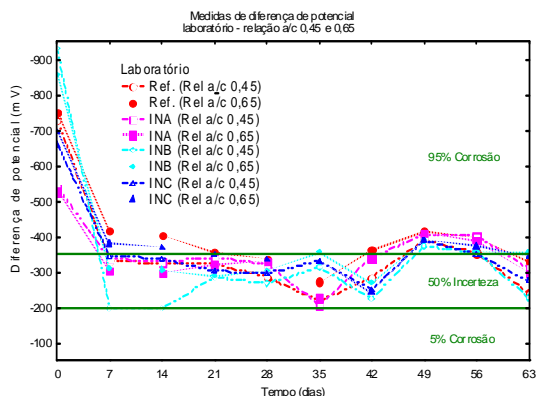


Figura 15: DDP em laboratório para relações a/c 0,45 e 0,65.

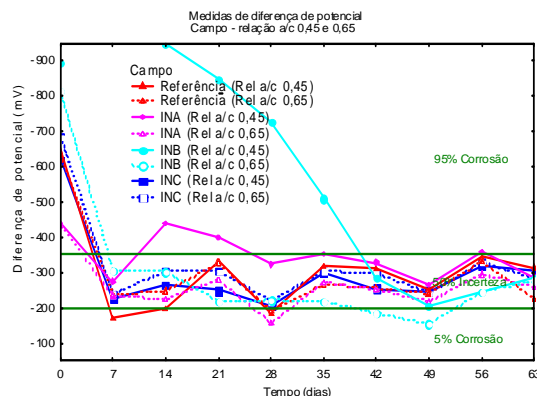


Figura 16: DDP em campo para relações a/c 0,45 e 0,65.

A Figura 16 apresenta a evolução do potencial de corrosão em campo para as relações água/cimento 0,45 e 0,65, e mostra que até os 14 dias de exposição, o concreto referência, apresentou maiores potenciais, já para idades maiores, o concreto aditivado com inibidor de corrosão B tanto na relação água/cimento 0,65 quanto 0,45 apresentaram melhores resultados, sendo que entre estas, os maiores potenciais de corrosão foram observados para relação água/cimento 0,65.

A Figura 17 representa a evolução do potencial de corrosão em campo e laboratório em função do tempo para o concreto referência. Pode-se verificar no gráfico que o concreto de referência apresenta menores potenciais de corrosão em laboratório com relação água/cimento de 0,65. Esse comportamento já era esperado devido aos maiores poros facilitarem a entrada do oxigênio e íons cloreto. O sistema agressivo simulado em laboratório se mostrou mais eficiente para iniciar a corrosão do que em campo, este último provavelmente limitado às questões ambientais. O mesmo comportamento é observado no caso das composições com inibidores A, B e C conforme apresentado nas Figuras 18, 19 e 20.

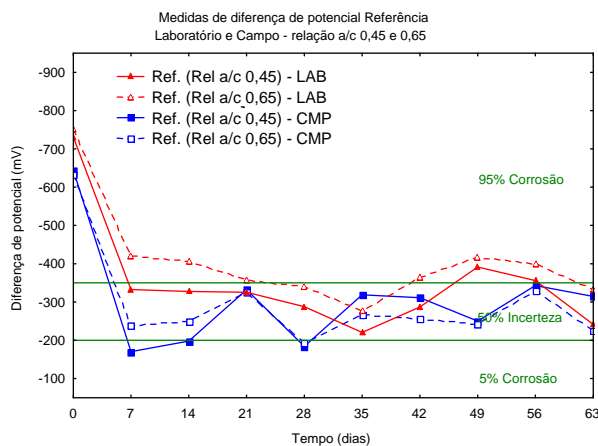


Figura 17: DDP em Laboratório e em campo, concreto referência.

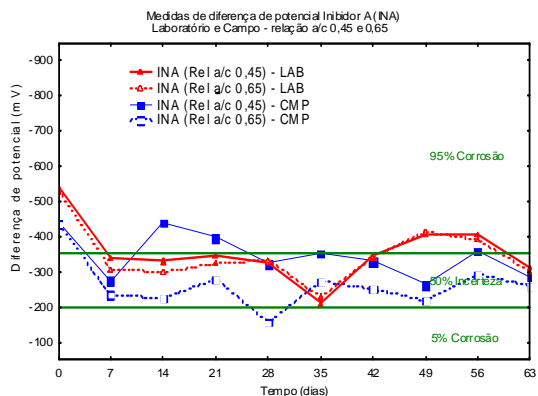


Figura 18: DDP em laboratório e em campo com inibidor A.

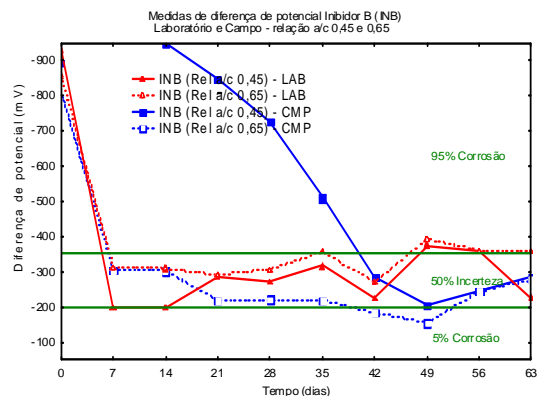


Figura 19: DDP em laboratório e em campo com inibidor B.

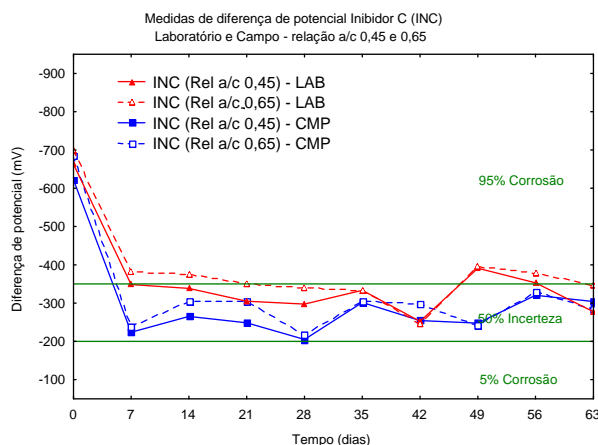


Figura 20: DDP em laboratório e em campo com inibidor C

No caso onde os sistemas atingem potenciais de corrosão na região onde há 95% de probabilidade de corrosão e depois tornam a se tornar mais eletropositivos, as oscilações apresentadas nos potenciais podem estar relacionadas com corrosão por pites, devido ao acesso da água e oxigênio na solução de poros, ocorrendo uma destruição do filme passivo pela ação dos íons Cl^- . Posteriormente, o sistema interno do concreto faz com que essa película passivante seja recomposta, devido à reserva alcalina natural da solução interna dos poros do concreto.

Destaca-se, no entanto, que tanto no caso dos ensaios acelerados de laboratório e prioritariamente no campo, talvez o tempo de envelhecimento não tenha sido suficiente para demonstrar maiores mudanças no comportamento da curva de potenciais de corrosão. No entanto foi verificada tendências de comportamento entre os inibidores utilizados conforme descrito no item abaixo

3.4 Síntese dos Resultados

A oitava semana de exposição é a que melhor demonstra a relação entre aditivos inibidores, ambiente e relação água/cimento, e que elucida o comportamento dos concretos.

O gráfico da Figura 21 corresponde à oitava semana (49 dias), na qual, através de análise estatística por análise de variância (ANOVA), constatou-se que o tipo de aditivo inibidor e a mudança de ambiente são as variáveis de maior influência no potencial de corrosão, apesar de ocorrer pequena variação em função das relações água/cimento. Analisando a Figura 21, onde são apresentados isoladamente valores médios para as variáveis do estudo, observamos o efeito significativo do ambiente agressivo e uma pequena diferença do efeito da relação água/cimento, onde a sua redução mostra um melhor comportamento no ambiente do laboratório e um comportamento diferenciado em campo. Deve-se considerar [18] que concretos de mais baixa relação a/c apresentam uma estrutura mais compacta, de alta resistividade. Essa estrutura menos porosa possui menos eletrólitos e dificulta, sobremaneira, o caminhamento iônico até a superfície do concreto (onde está o eletrodo de referência). Assim, os concretos de relação a/c 0,45 podem apresentar potenciais mais difíceis de serem avaliados.

As Figuras 21 e 22 mostram o efeito não significativo do aditivo tipo A (à base de nitrito de cálcio) e o efeito significativo do aditivo tipo B (com base orgânica e inorgânica) no índice do potencial de corrosão. Na Figura 22, fica mais nítida a influência do tipo de inibidor, mostrando que o inibidor B (INB) apresenta maiores valores de medidas de potencial, caracterizando um sistema mais eficiente e resistente à corrosão. A adição dos inibidores de corrosão B e C comprovam a eficácia em mitigar o processo corrosivo nas armaduras do concreto. O inibidor de corrosão C mostrou-se o mais uniforme em termos de comportamento, não tendo influência significativa a partir das mudanças da relação água/cimento ou do ambiente de exposição, devido as suas características de aplicação.

A adição do inibidor A mostrou-se problemática, inclusive, apresentando índices de potenciais de corrosão menores que o concreto de referência ao longo do tempo. Para os ensaios de campo, o inibidor A com relação água/cimento 0,65 apresentou-se com os melhores resultados para este aditivo. De forma geral, o aditivo tipo A não apresentou diferença significativa em relação ao concreto de referência e em alguns casos acelerou o processo corrosivo. Isso ocorreu, provavelmente, devido ao fato do inibidor não estar trabalhando em seu ponto ótimo. Complementarmente, estudos realizados por Berke e Hicks [23], ao analisar o efeito de inibidores de corrosão à base de nitrito de cálcio em ambientes agressivos de cloretos, demonstram que os resultados satisfatórios obtidos, permitem que o engenheiro projetista possa prever a durabilidade da estrutura de concreto em idades superiores a 100 anos em ambientes fortemente agressivos. Nóbrega [20] e Silva [21] explicam que os inibidores de corrosão para concreto apresentam um ponto ótimo de adição, de forma que acima ou abaixo dessa concentração tem-se comportamento inverso: aceleração do processo corrosivo em vez de mitigação. Esses resultados mostram a importância da análise criteriosa na especificação desse tipo de aditivo.

Deve-se considerar que há inibidores de corrosão anódicos, catódicos e mistos; e o potencial de corrosão do aço será deslocado de forma diferente, dependendo do inibidor utilizado [22]. Dessa forma, o potencial final pode ser deslocado anodicamente ou catodicamente dependendo da ação do inibidor em questão. Nem sempre potenciais de corrosão mais negativos são indicativos de maiores probabilidades de corrosão. Assim, tanto inibidores de corrosão catódicos quanto anódicos, diminuem a taxa de corrosão do concreto nas suas concentrações críticas [20, 21]. No entanto, os preceitos da ASTM C-876 [6] só podem ser aplicados aos inibidores de corrosão anódicos, como no caso do nitrito de cálcio, porque esses tornam o potencial de corrosão mais positivo, diferentemente dos inibidores catódicos de corrosão, que o tornam mais negativos. Análises mais criteriosas quanto à origem da eficiência dos aditivos B e C não puderam ser realizadas por falta de informações com relação a sua formulação.

Esse estudo foi limitado pela idade de avaliação e pelo tipo de análise, porém os resultados mostram o quanto complexo pode ser um sistema formado pelo cimento hidratado no concreto em relação às reações químicas com inibidores de corrosão, e mostra que uma aplicação inadequada de aditivos inibidores de corrosão pode levar a uma falsa idéia de melhora no desempenho e gastos desnecessários na aplicação do concreto. Assim, é imprescindível a realização de testes prévios à aplicação para garantir a sua eficiência.

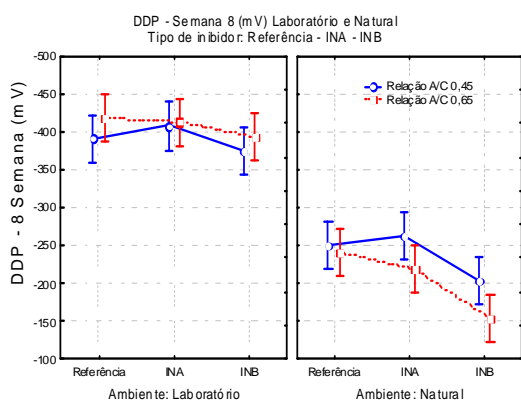


Figura 21: semana 8, DDP para inibidores aditivados distintos.

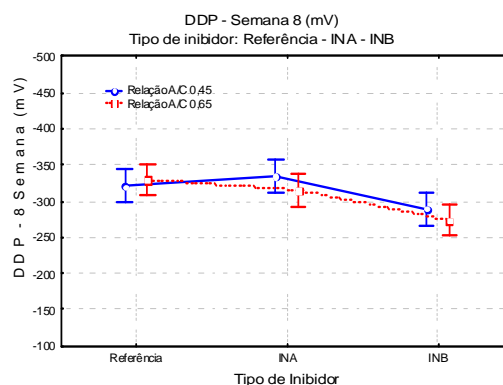


Figura 22: Semana 8, média entre ambientes.

4 CONCLUSÕES

O estudo avaliou, através da técnica de potenciais de corrosão, o efeito de aditivos químicos inibidores de corrosão no concreto.

As conclusões são comparativas e baseadas em tendências, sendo necessárias, para melhor quantificar o processo de corrosão, análises complementares como, por exemplo, curvas de polarização, medidas da resistividade do concreto, concentração de cloretos totais e concentração de cloretos diluídos.

Verificou-se que, apesar das intempéries do ambiente de respingos de maré, a simulação em laboratório mostrou-se mais agressiva e eficiente para avaliar os inibidores de corrosão no sistema aço-concreto.

Com relação aos inibidores A, B e C utilizados, concluiu-se que:

- Os concretos com aditivo inibidor tipo A apresentaram um desempenho comparativamente pior, em alguns casos até mesmo que os concretos de referência, quanto à corrosão por cloretos, mostrando-se sensível à concentração do produto e apresentando-se potencialmente suscetível ao erro durante a sua utilização;

- Com a técnica utilizada, foi possível classificar os aditivos inibidores estudados em ordem decrescente de desempenho quanto à tendência de corrosão no sistema aço-concreto em ambientes contaminados por cloretos em: Inibidor B > Inibidor C > Inibidor A;

- A redução da relação água/cimento (0,45) melhorou o desempenho do concreto de referência e dos três tipos de inibidores de corrosão utilizados.

Apesar dos inibidores de corrosão B e C mostrarem-se mais eficientes, a adição dos inibidores na água de amassamento (principalmente o A) aumentou a resistência à compressão do concreto e reduziu seu módulo de elasticidade de forma significativa, evidenciando uma possível modificação microestrutural da pasta de cimento formada. Tal fato pode conduzir ao desenvolvimento de concretos mais impermeáveis e duráveis.

Os resultados evidenciam a importância do uso cauteloso desses aditivos e da realização de testes antes da aplicação, principalmente se considerarmos a grande quantidade de fabricantes e seus produtos em constante evolução.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) pelo apoio financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] MEHTA, P. K., MONTEIRO, P.J.M., “*Concrete - Microstructure, Properties, and Materials*”, New York: McGraw-Hill, 3ªed., 2006, 659p.
- [2] OLIVEIRA, M.Q., “Estudo da eficiência dos silanos aplicados em estruturas de concreto armado com corrosão de íons cloreto”, Pernambuco: Escola Politécnica de Pernambuco, 2005.
- [3] LIMA, M.G., “*Ações do Meio Ambiente sobre as Estruturas de Concret*”, In: G.C. Isaia. (Ed.), *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*, Editora: IBRACON, São Paulo, v. 1, 2005, p.713-751.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). “*NBR 6118 – Projeto de estruturas de concreto: Procedimentos*”, Rio de Janeiro, 2003, 232.p.
- [5] MEIRA, G.R., ANDRADE, C., PADARATZ, I.J., BORBA, J.C., “Deposição de cloretos em zona de atmosfera marinha: comportamento sazonal e sua relação com estruturas de concreto”, In: *XI Encontro Nacional de Tecnologia no Ambiente Construído*, Florianópolis, 2006.
- [6] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), “*Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete: C 876: 1991*”, Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). “*NBR NM 67 – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone*”, Rio de Janeiro, 1998.
- [8] LIMA, R.C., et al., “*Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em Reparo de Estruturas de Concreto Armado*”, São Paulo: EPUSP, 2001.
- [9] ANN, K.Y., et al., “Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, pp. 530 - 535, 2006.

- [10] HOU, J., CHUNG, D.D.L., “*Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete*”, State University of New York: Composite Material Research Laboratory, Buffalo, 1999.
- [11] GLASS, G.K., HASSANEIN, A.M., BUENFELD, N.R., “Cathodic protection afforded by an intermittent current applied to reinforced concrete”, *Corrosion Science*, v. 43, pp. 1111-1131, 2000.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: G1/1999*”, Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards.
- [13] MOON, H.Y., SHIN, K.J., “Evaluation on steel bar corrosion embedded in antiwashout underwater concrete containing mineral admixtures”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, pp. 521-529, 2006.
- [14] CHAUSSADENT, T., *et al.*, “Effectiveness conditions of sodium monofluorophosphate as a corrosion inhibitor for concrete reinforcements”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 556-561, 2006.
- [15] NÜRNBERGER, U., BEUL, W., “Corrosion of stainless steel reinforcement in cracked concrete”, *Otto-Graf-Journal*, v. 10, 1999.
- [16] GENTIL, V., “*Corrosão*”, 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., 2003.
- [17] FREIRE, K.R.R., “*Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto*”. Dissertação de M.Sc. em Engenharia e Ciências dos Materiais – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Curitiba/PR, 2005.
- [18] RICHARDSON, I.G., GROVES, G.W., “The microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes”, *Journal of Materials Science*, v. 28, pp. 265–277, 1993.
- [19] CASCUDO, O., “*O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas*”, São Paulo, Editora Pini Ltda, 1994.
- [20] NÓBREGA, A.C.V., “*Estudo de inibidores de corrosão recomendados para concreto*” Dissertação de M.Sc. em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal/RN, 2004.
- [21] SILVA, D.R., “*Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade*”, Tese de D.Sc. em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Natal/RN, 2006.
- [22] GU, P., XIE, P., BEAUDOIN, J.J., “Obtaining Effective Half-Cell Potential Measurements in Reinforced Concrete Structures”, *Institute for Research in Construction (IRC): Construction Technology Update*, n. 18, 1998.
- [23] BERKE, N.S., HICKS, M.C., “Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor”, *Cement and Concrete Composites*, n. 26, pp. 191-198, 2004.