



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA



**AVALIAÇÃO DO TEOR CRÍTICO DE CLORETOS EM
CONCRETO ARMADO COM ADIÇÃO DE SÍLICA E
METACALIM ATRAVÉS DOS ENSAIOS ACELERADOS
INDUZIDOS POR CAMPO ELÉTRICO E MAGNÉTICO**

KÁTIA DIAS NERI

Orientadores
Prof. Dr. Gibson Rocha Meira
Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2015

KÁTIA DIAS NERI

**AVALIAÇÃO DO TEOR CRÍTICO DE CLORETOS EM CONCRETO ARMADO
COM ADIÇÃO DE SÍLICA E METACAULIM ATRAVÉS DOS ENSAIOS
ACELERADOS INDUZIDOS POR CAMPO ELÉTRICO E MAGNÉTICO**

**Tese apresentada a Universidade Federal
de Campina Grande, como parte dos
requisitos para obtenção do grau de doutor
em Engenharia Química.**

Campina Grande – PB

Abril de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- N445a Neri, Kátya Dias.
Avaliação do teor crítico de cloretos em concreto armado com adição de sílica e metacaulim através dos ensaios acelerados induzidos por campo elétrico e magnético / Kátya Dias Neri. – Campina Grande, 2015.
162 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
- "Orientação: Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar, Prof. Dr. Gibson Rocha Meira".
Referências.
1. Teor Crítico de Cloretos. 2. Corrosão - Concreto Armado. 3. Adição de Pozolanas. I. Vilar, Eudésio Oliveira Vilar. II. Meira, Gibson Rocha. III. Título.
- CDU 661.833'032.1(043)

KÁTIA DIAS NERI

**AVALIAÇÃO DO TEOR CRÍTICO DE CLORETOS EM CONCRETO
ARMADO COM ADIÇÃO DE SÍLICA E METACAULIM ATRAVÉS
DOS ENSAIOS ACELERADOS INDUZIDOS POR CAMPO ELÉTRICO
E MAGNÉTICO**

Campina Grande, 17 de Abril de 2015

Prof. Gibson Rocha Meira (IFPB-JP)
Dr. pela Universidade Federal de Santa Catarina ,UFSC, Brasil
Orientador

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (UFCG)
Dr. pela Université de Rennes I, França
Orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro (UFPE)
Dr. pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil.

Prof. Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB)
Dr. pela Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Brasil.

Prof. Jose Jailson Nicácio Alves (UFCG)
Dr. pela Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Prof. André Luiz Fiquene de Brito (UFCG)
Dr. pela Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Brasil.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE
DA ALUNA KÁTYA DIAS NERI**

TÍTULO: Avaliação do Teor Crítico de Cloretos em Concreto Armado com Adição de Sílica e Metacaulim através dos Ensaio Acelerados induzidos por Campo Elétrico e Magnético

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. André Luiz Figueira de Brito (Doutor)

A. L. F. B.

(Presidente da Sessão)

Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)

Eudésio Vilar

(Orientador)

Prof. Gibson Rocha Meira (Doutor)

Gibson Rocha Meira

(Examinador Externo)

Prof. José Jailson Nicácio Alves (Doutor)

J. N. A.

(Examinador Interno)

Prof. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro (Doutor)

Arnaldo M. P. Carneiro

(Examinador Externo)

Prof. Sérgio André Fontes Azevedo (Doutor)

Sérgio Azevedo

(Examinador Externo)

CONCEITO

Aprovado

Aprovado

APROVADO

APROVADA

APROVADA

APROVADO

Campina Grande, 17 de abril de 2015

**Tudo é do Pai
Toda honra e toda glória
É dele a vitória
Alcançada em minha vida.
(Pe. Fábio de Melo)**

Ao Pai, ao Filho e ao Espírito Santo que abençoaram meus pais Antonio Domingos Neri e Maria de Lourdes Dias Neri, pelos ensinamentos, amor e dedicação. As minhas irmãs Milene, Kalina e Kilma que contribuíram na realização desta meta. Ao meu esposo Jucerlândio, pela compreensão e apoio emocional nos momentos mais difíceis. E a todos os meus familiares e amigos que incentivaram na minha caminhada, em memória ao colega de trabalho Caio Matheus e aos amigos Maria Araújo e José.

AGRADECIMENTOS

“Nada te Perturbe, nada te assuste, tudo passa. Deus não muda. A paciência tudo alcança. Quem a Deus tem nada falta. Só Deus basta”

(Santa Teresa Dávilla)

Ao meu Senhor Jesus Cristo, primeiramente por ter me dado a vida, pelo amor e proteção incondicional, pela esperança de ter sempre um dia melhor e pelo encorajamento de buscar o aprimoramento.

Ao meu orientador Dr. Gibson Rocha Meira e co-orientador Dr. Eudésio Oliveira Vilar, que contribuíram de maneira significativa na minha formação profissional.

À professora Dr^a. Verônica Evangelista pelo apoio e incentivo.

Aos meus colegas de trabalho do laboratório de Engenharia Eletroquímica Danielle, Carlos, Pedro, Márcia, Emanuele, Juliana, Etimógenes e Caio Matheus (em memória) pelo apoio e incentivo.

Às minhas amigas Clarice, Amanda, Aline Cadigena, Janaina, Adna e Carolina Nicácia pelas horas de descontração e a Fernando Vital coordenador do curso de Biomedicina da Faculdade Mauricio de Nassau pelo apoio e incentivo.

Aos colegas Helton, Pablo e Valdith pela contribuição direta na realização deste trabalho.

A todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram com este trabalho e não tenham sido aqui citadas.

RESUMO

O íon cloreto é um dos agentes mais agressivos no processo corrosivo em concreto armado. A chegada de cloretos nas proximidades da armadura, por si só, não representa o início do processo de corrosão. Assim, é necessário que esses íons estejam em quantidades suficientes para desencadear o processo corrosivo, denominado teor crítico de cloretos. Neste trabalho, estuda-se o comportamento de estruturas de concreto com relações água/aglomerante 0,4; 0,5 e 0,6 com adição de sílica ou metacaulim submetidos ao ataque químico em solução com cloreto de sódio (NaCl), 1M em ensaios acelerados induzidos por campo elétrico e novo ensaio proposto com aplicação do campo magnético, com objetivo de avaliar o teor crítico de cloretos no concreto com adição de pozolanas. Foram realizadas medidas de polarização linear e impedância eletroquímica para avaliar o início do processo de corrosão. Uma vez identificado o início da corrosão, foram realizadas determinações de pH, teores de cloretos totais e livres por titulação potenciométrica, e o teor crítico $[Cl^-]/[OH^-]$ em amostras próximas à armadura. Observou-se inicialmente no ensaio de resistência a compressão, o índice de vazios e a absorção em água que a relação água/aglomerante e o tipo de pozolana são fatores determinantes para durabilidade do concreto. Os concretos com adição de pozolanas apresentaram ganho de resistência superior ao concreto referência, e conseqüentemente diminuíram o índice de vazios e absorção de água. Para o ensaio acelerado de migração de penetração de cloretos, com aplicação de campo elétrico dos concretos a/agl. 0.4 e 0.5, com adição de pozolanas, aumentaram o tempo de ensaio e reduziram a densidade de corrente de corrosão (taxa de corrosão) em relação aos concretos de referência. Conseqüentemente apresentou-se uma retenção de cloretos que resultou em valores de teores de cloretos livres e totais baixos e alta relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$. Para o concreto a/agl. 0.6, as adições pozolânicas promoveram uma ação positiva no efeito físico dos Cps, porém quimicamente a ação foi negativa, que possivelmente provocou a saída precoce dos Cps nos ensaios acelerados de migração dos cloretos. Para os ensaios acelerados de indução de cloretos com aplicação do campo magnéticos, obteve-se o mesmo comportamento que o elétrico nos concretos a/agl. 0.4 e 0.5 com retenção de cloretos livres e totais em concretos com adição. Apresentou mesmo perfil crescente da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$. Porém, o ensaio magnético apresentou melhor desempenho que o elétrico, pois sua sensibilidade detectou teores de cloretos livres e relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ menores.

Palavras-chave: Teor crítico de cloretos; ensaios acelerados de cloretos; corrosão em concreto armado; adição de pozolanas.

ABSTRACT

The chloride ion is one of the most aggressive agents in the corrosive process in reinforced concrete. The arrival of chlorides in the vicinity of the armature by itself, does not represent the start of the corrosion process. Thus, it is necessary that these ions are in amounts sufficient to initiate the corrosion process, called critical chloride content. In this work, we study the behavior of concrete structures with water / binder 0.4; 0.5 and 0.6 with the addition of silica or metakaolin subjected to chemical attack in solution with sodium chloride (NaCl), 1M in accelerated testing induced electric field and proposed new test with application of magnetic field, to evaluate the critical chloride content in concrete with addition of pozzolans. Linear polarization measurements were performed and impedance spectroscopy to assess the beginning of the corrosion process. Once identified the onset of corrosion, pH determinations were made, total amount of chlorides and free by potentiometric titration, and the critical content $[Cl^-] / [OH]$ in the next armature samples. It was observed initially in compression strength test, the void ratio and water absorption in the water / binder and the type of pozzolan are factors that determine the durability of the concrete. The actual gain with the addition had superior strength to concrete reference, and consequently decreased void ratio and water absorption. For the accelerated test of chlorides penetration of migration, with electric field application of concrete water / binder. 0.4 and 0.5, with the addition of pozzolans, increased testing time and reduced the corrosion current density (corrosion rate) compared to the reference concrete. Consequently presented a chloride retention values which resulted in low levels of free and total chloride ion and high ratio $[Cl^-] / [OH]$. For the concrete water / binder. 0.6, the pozzolanic additions promoted a positive action on the physical effect of Cps but chemically action was negative, which possibly caused the early exit of Cps the accelerated migration of chlorides trials. For accelerated testing of induction chlorides with application of magnetic field, got up the same behavior as the electric concrete in water / binder. 0.4 and 0.5 with holding free and total chlorides in concrete with added. Presented even growing profile of the ion ratio $[Cl^-] / [OH]$. However, the magnetic test showed better performance than the electric, because its sensitivity levels provided free of chlorides and ionic ratio $[Cl^-] / [OH]$ lower, and the total amount of chlorides close to the normative values.

Keywords: critical content of chlorides; chlorides accelerated tests; corrosion in reinforced concrete; addition of pozzolans.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Processo de corrosão	5
Figura 2 –	Diagrama de equilíbrio termodinâmico	6
Figura 3 –	Modelo de Vida útil proposto por TUUTTI	7
Figura 4 –	Modelo de corrosão das armaduras de Tuutti (1982), adaptado por Figueiredo e Meira (2011)	8
Figura 5 –	Modelo da célula de corrosão no concreto	10
Figura 6 –	Efeito do campo magnético sobre as moléculas de água. (a) moléculas de água sem campo magnético. (b) moléculas de água com aplicação do campo magnético. (c) quebra dos clusters com aplicação do campo magnético	23
Figura 7 –	Relação geométrica entre os vetores no concreto armado exposto ao campo magnético	24
Figura 8 –	Esquema da Força de Lorentz: (a) no concreto armado. (b) relação geométrica entre os vetores	25
Figura 9 -	Quebra dos clusters com aplicação do campo magnético facilitando a difusão do íons cloreto. (Su e Wu, 2003), adaptado pelo autor	25
Figura 10 –	Trajetória da partícula	26
Figura 11 –	Representação do método de ensaio para medir o potencial de corrosão	33
Figura 12 –	Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente	35
Figura 13 –	Circuito equivalente proposto por Nyquist para o caso do concreto armado	36
Figura 14 –	(A) Circuito equivalente simples do tipo Randles e; (B) Circuito Randles modificado com duas constantes de tempo	37
Figura 15 –	(A) Diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e; (B) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior	37
Figura 16 –	Diagrama de Nyquist	38
Figura 17 –	Esquema da influência de parâmetros relacionados com a qualidade do concreto e umidade ambiental sobre o conteúdo crítico de íons de cloreto	45
Figura 18 –	Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto	46

Figura 19 –	Fluxograma geral da pesquisa	48
Figura 20 –	Montagem experimental para anodização	52
Figura 21 –	(a) Limpeza das armaduras (b) Delimitação da área de exposição	52
Figura 22 –	Corpos de provas prismáticos (a) (b) Corpo de prova com sensor Ag/AgCl	53
Figura 23 –	Representação esquemática de indução de íons de cloretos em ensaio elétrico	54
Figura 24 –	Representação esquemática de indução de íons de cloretos em ensaio magnético	55
Figura 25 –	Montagem experimental para as técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica. Temperatura = $26\pm 1^{\circ}\text{C}$	56
Figura 26 –	Polarograma (Diagrama de Nyquist)	57
Figura 27 –	Rompimento do corpo de prova	58
Figura 28 –	(a) Máquina de corte: fatiamento do CP (b) pulverização e peneiração das amostras de concreto	59
Figura 29 –	Gráfico com os resultados da resistência a compressão (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias	61
Figura 30 –	Gráfico com os resultados da absorção de água (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias	62
Figura 31 –	Gráfico com os resultados do índice de vazios (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias	63
Figura 32 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP REF 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	65
Figura 33 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP REF 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	65
Figura 34 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP SIL 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	66
Figura 35 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP SIL 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	66
Figura 36 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP MET 0,4 I, II e III, medidas	67

em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Figura 37 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP MET 0,4 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	67
Figura 38 –	Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,4	68
Figura 39 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP REF. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	69
Figura 40 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP REF. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	69
Figura 41 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP SIL. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	70
Figura 42 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para concretos CP SIL. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	70
Figura 43 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP MET. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	71
Figura 44 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP MET. 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	71
Figura 45 –	Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,5	72
Figura 46 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP REF. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	73
Figura 47 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP REF. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	73
Figura 48 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP SIL. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	74
Figura 49 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP SIL. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	74

Figura 50 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP MET. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	75
Figura 51 –	Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos CP MET. 0,6 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	75
Figura 52 –	Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,6	76
Figura 53 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4 REF I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	77
Figura 54 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4 REF I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	78
Figura 55 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4 MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	78
Figura 56 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4 MET I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	79
Figura 57 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4 SIL I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	79
Figura 58 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,4SIL. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	80
Figura 59 –	Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do CP a/agl. 0,4 – campo magnético	81
Figura 60 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético) CP 0,5 REF. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	81
Figura 61 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,5 REF. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	82
Figura 62 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,5	82

MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Figura 63 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,5 MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	83
Figura 64 –	Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético) CP 0,5 SIL. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	83
Figura 65 –	Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). CP 0,5 SIL. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO ₄	84
Figura 66 –	Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,4 – campo magnético	85
Figura 67 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 REF I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	86
Figura 68 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 REF II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	87
Figura 69 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 REF III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	87
Figura 70 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 MET I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	88
Figura 71 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 MET II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	88
Figura 72 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 MET III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	89
Figura 73 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 SIL I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	89
Figura 74 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 SIL II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	90

Figura 75 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,4 SIL III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	90
Figura 76 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 REF I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	91
Figura 77 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 REF II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	92
Figura 78 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 REF III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	92
Figura 79 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 MET I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	93
Figura 80 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 MET II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	93
Figura 81 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 SIL I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	94
Figura 82 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 SIL II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	94
Figura 83 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,5 SIL III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	95
Figura 84 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 REF I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	96
Figura 85 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 REF II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	96
Figura 86 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 REF III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	97
Figura 87 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 MET I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	97

Figura 88 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 MET II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	98
Figura 89 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 MET III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	98
Figura 90 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 SIL I, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	99
Figura 91 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 SIL II, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	99
Figura 92 –	Diagrama de Nyquist do CP a/agl 0,6 SIL III, com medidas antes do início do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	100
Figura 93 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,4 REF I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	101
Figura 94 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,4 MET. I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	101
Figura 95 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,4 MET. II ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	102
Figura 96 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,4 SIL. I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	102
Figura 97 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,4 SIL. II ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	103
Figura 98 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,5 REF. I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	104
Figura 99 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,5 SIL. I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	104
Figura 100 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,5 MET. I ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	105

Figura 101 –	Diagrama de Nyquist do CP 0,5 MET. II ÍMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz	105
Figura 102 –	Monitoramento entre o tempo de ensaio elétrico para cada tipo de concreto (a/c) com e sem adição de pozolanas	107
Figura 103 –	pH medido dos ensaios elétricos dos concretos a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)	108
Figura 104 –	pH lixiviado dos ensaios elétricos dos concretos a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)	108
Figura 105 –	pH medido dos ensaios magnéticos dos concretos a/agl. (0.4 e 0.5)	109
Figura 106 –	pH lixiviado dos ensaios magnéticos dos concretos a/agl. (0.4 e 0.5)	109
Figura 107 –	Concentração de cloretos totais, em massa de cimento dos CP's a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação de campo elétrico	110
Figura 108 –	Concentração de cloretos totais, em massa de cimento dos CP's a/agl. (0.4, e 0.5), com aplicação de campo magnético	111
Figura 109 –	Concentração de cloretos totais, em massa de concreto dos CP's a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação de campo elétrico	112
Figura 110 –	Concentração de cloretos totais, em massa de concreto dos CP's a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação de campo magnético	112
Figura 111 –	Concentração de cloretos livres em cimento dos CP's a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação do campo elétrico	113
Figura 112 –	Concentração de cloretos livres em cimento dos CP's a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação do campo magnético	114
Figura 113 –	Concentração de cloretos livres em concreto dos CP's a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação do campo elétrico	114
Figura 114 –	Concentração de cloretos livres em concreto dos CP's a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação do campo magnético	115
Figura 115 –	Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em concreto dos CP's a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação do campo elétrico	116
Figura 116 –	Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em concreto dos CP's a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação de campo magnético	117
Figura 117 –	Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em cimento dos a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6), com aplicação do campo elétrico	118
Figura 118 –	Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em cimento a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação de campo magnético	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Classificação do concreto com relação à habilidade de resistir à penetração de cloretos	16
Tabela 02 – Ensaio de migração de cloretos	20
Tabela 03 – Valores de referências da densidade de corrosão	32
Tabela 04 – Critério de avaliação através da medida de potencial de corrosão da armadura, tendo como referência diversos tipos de eletrodos	33
Tabela 05 – Correlação entre os processos físicos e os elementos do circuito	39
Tabela 06 – Valores Ccrit. em condições de exposição ao ar livre ou em estruturas reais	41
Tabela 07 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço diretamente imerso em condições de laboratório	42
Tabela 08 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço incorporado no concreto em laboratório	43
Tabela 09 – Teor limite de cloretos (% em relação à massa de cimento)	47
Tabela 10 – Mesclas de concreto a serem empregadas	49
Tabela 11 – Dosagens dos concretos para ensaio	51
Tabela 12 – Média do potencial de corrosão, média do tempo de ensaio acelerado de indução de cloreto e média do Rp dos CP's a/agl. 0,4 (elétrico)	68
Tabela 13 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado e média do Rp dos CP's a/agl. 0,5 (elétrico)	72
Tabela 14 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado e média do Rp dos CP's a/agl. 0,6 (elétrico)	76
Tabela 15 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado e média do Rp dos CP's a/agl. 0,4 (magnético)	80
Tabela 16 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado e média do Rp dos CP's a/agl. 0,5 (magnético)	84
Tabela 17 – Resistências médias dos CP's a/agl 0.4 impedâncias eletroquímicas (elétrico)	91
Tabela 18 – Resistências médias dos CP's a/agl 0.5 impedâncias eletroquímicas (elétrico)	95
Tabela 19 – Resistências médias dos CP's a/agl 0.6 impedâncias eletroquímicas	100

(elétrico)

Tabela 20 – Resistências médias dos CP's a/agl 0.4 impedâncias eletroquímicas 103
(magnético)

Tabela 21 – Resistências médias dos CP's a/agl 0.5 impedâncias eletroquímicas 106
(magnético)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$[Cl^-]/[OH^-]$	–	Relação iônica de cloretos e hidroxila
ΔG	–	Varição de energia livre Gibbs
ΔH	–	Varição de entalpia
ΔS	–	Varição de entropia
a/agl	–	Relação água/ aglomerante
AASHTO	–	American Association of state Highway and Transportation Officials
Ag/AgCl	–	Eletrodo prata cloreto de prata
ASTM	–	American Standard Test Method
C ₃ A	–	Aluminato tricálcico
Ω	–	Ohms
Ccrit	–	Teor crítico de cloretos
Cdl	–	Capacitor
CP	–	Corpo de prova
C-S-H	–	Silicato de cálcio hidratado
Dns	–	Coefficiente de difusão no estado não estacionário
Ds	–	Coefficiente de difusão no estado estacionário
Ecorr	–	Potencial de corrosão
EIE	–	Técnica de impedância
EM 206	–	Comitê Européen de Normalization
ENH	–	Eletrodo padrão de hidrogênio
Icorr	–	Densidade de corrente de corrosão
LPR	–	Técnica de polarização linear
MET	–	Corpo de prova com metacaulim
pH	–	Potencial hidrogeniônico
REF	–	Corpo de prova referência
Rp	–	Resistência de polarização
Rt	–	Resistor
SIL	–	Corpo de prova com sílica
T	–	Tesla
UR	–	Unidade relativa do ar
V	–	Voltagem
Z	–	Impedância

SUMÁRIO

Capítulo 1	1
1 Introdução e Justificativa.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
Capítulo 2	5
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Corrosão das armaduras.....	5
2.2 Iniciação e propagação da corrosão.....	7
2.3 Corrosão da armadura por íons cloretos	9
2.4 Mecanismos de penetração de íons cloreto.....	11
2.5 Teor Crítico de Cloretos	12
2.6 Parâmetros que influenciam no teor crítico de cloretos	13
2.7 Métodos aplicados para induzir o transporte de cloretos em concretos	13
2.7.1 Métodos de longa duração (penetração natural).....	14
2.7.1.1 Célula de difusão em estado estacionário.....	15
2.7.1.2 AASHTO T259 (<i>Salt Ponding Test</i>).....	15
2.7.1.3 AASHTO T277 ou ASTM C1202 (Teste de penetração rápida de cloretos)	16
2.7.1.4 Ensaio de migração.....	18
2.7.1.4.1 Elétrico	18
2.7.1.4.2 Magnético	21
2.8 Efeitos das adições minerais na corrosão das armaduras	26
2.9 Técnicas utilizadas para o monitoramento da despassivação do aço	30
2.9.1 Polarização linear	31
2.9.2 Potencial de corrosão.....	32
2.9.3 Impedância eletroquímica	33

2.10 Apresentação do teor crítico de cloretos	38
Capítulo 3	48
3 Programa Experimental	48
3.1 Variáveis de estudos	49
3.2 Características dos materiais empregados	50
3.3 Preparação dos corpos de prova para os ensaios	51
3.4 Método acelerado de indução da corrosão por cloretos, com aplicação de campo elétrico.....	53
3.5 Método acelerado de indução da corrosão por cloretos, com aplicação de campo magnético	54
3.6 Potencial de Corrosão Eletroquímico	55
3.7 Ensaio de Polarização linear.....	56
3.8 Impedância eletroquímica.....	57
3.9 Rompimentos dos corpos de provas despassivados	58
3.10 Ensaio complementares	58
3.10.1 Determinação do teor de hidroxila [OH ⁻].....	59
3.10.2 Determinação dos teores dos cloretos totais, livres e a relação iônica [Cl ⁻]/[OH ⁻].....	59
Capítulo 4	61
4 Apresentação e discussão dos resultados.....	61
4.1 Resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e índice de vazios	61
4.2 Avaliação da corrosão da armadura.....	64
4.2.1 Monitoramentos eletroquímicos para os ensaios acelerado de migração da penetração de cloretos, com aplicação do campo elétrico e campo magnético	64
4.2.1.1 Polarização Linear	64
4.2.1.1.1 Polarização linear dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo elétrico.....	64
4.2.1.1.2 Polarização linear dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo magnético	77

4.2.1.2 Impedância Eletroquímica	85
4.2.1.2.1 Impedância eletroquímica dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo elétrico.	86
4.2.1.2.2 Impedância eletroquímica dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo magnético	101
4.3 Tempo de ensaio acelerado empregado na indução da corrosão por íons cloretos, com aplicação dos campos elétrico e magnéticos	106
4.4 pH (Potencial hidrogeniônico).....	107
4.5 Teor crítico de cloretos totais	110
4.6 Teor de Cloretos Livres	113
4.7 Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$	116
Capítulo 5	120
5 Considerações Finais	120
5.1 Sugestão para futuros trabalhos	123
5.2 Referências bibliográficas	124
ANEXO I.....	135
ANEXO II.....	138

Capítulo 1

1 Introdução e Justificativa

Os íons cloretos possuem posição importante no processo corrosivo do concreto armado, mas a simples chegada desses íons não acarreta o início do processo de corrosão. Em virtude desse fato, faz-se necessário uma quantidade mínima de íons para desencadear o processo corrosivo (GOUDA, 1970; HAUSMANN, 1967). Essa quantidade é conceituada como teor crítico ou limite crítico de cloretos. Schiessl e Raupach (1990) a definem como a quantidade de cloretos necessária para romper o filme passivo do aço, dando início ao processo de corrosão. Porém, esse teor crítico depende de uma série de variáveis, como, por exemplo, a dosagem do concreto, o seu teor de umidade, a temperatura, o tipo de cátion, o teor de C_3A (aluminato tricálcico) no cimento, o teor e o tipo de minerais adicionados, o método de indução dos íons cloretos, a técnica de quantificar e representá-los, dentre outros. Essas variáveis afetam a ligação dos cloretos com compostos do cimento, o pH da solução presente nos poros do concreto e, conseqüentemente, o teor de Cl^- livres para despассивar o aço (ALONSO *et al.*, 2000). Dentre essas variáveis, as adições minerais, o pH da solução dos poros, o método de indução do cloreto e a técnica para determinação do íon possuem posição de destaque, as quais foram abordados nesta pesquisa, embora as demais tenham a sua parcela de influência.

O teor de adições minerais empregado em substituição ao cimento se relaciona diretamente com o pH da solução dos poros do concreto, portanto, com o teor crítico de cloretos. Sabe-se o efeito benéfico que as adições minerais promovem no sentido de refinar os poros, o que diminui a interconexão na pasta cimentícia, e reduz, assim, a porosidade e permeabilidade, conseqüentemente, a entrada de agentes agressivos no concreto. Dessa forma, as adições estão cada vez mais frequentes na produção de concretos de maior desempenho. Se, por um lado, elas limitam as condições de transporte dos agentes agressivos, por outro, podem reduzir o teor de cloretos necessário para desencadear o processo de corrosão.

Os métodos de introdução dos íons cloretos no concreto também interferem no teor crítico. Em muitos trabalhos, pesquisadores adicionam os cloretos à massa de concreto, isto é, no momento do preparo do traço, para em seguida avaliar o teor de cloretos. Quando isso acontece, espera-se que um teor maior de cloretos seja tolerado antes do início da corrosão (BRE, 1982, *apud* GLASS e BUENFELD, 1997), devido à sua maior facilidade de ligação.

No entanto, há de se observar que a presença de cloretos, desde o início, pode conduzir a formação menos eficiente da película passivadora, facilitando a despassivação com menores teores de cloretos (LAMBERT *et al.*, 1991). Devido a essas observações, vários pesquisadores preferem induzir os cloretos em amostras curadas, através dos métodos de penetração, ou seja, os íons cloretos são transportados por meio de mecanismos: de absorção capilar, difusão iônica, permeabilidade e migração iônica. De acordo com Viedma *et al.* (2006), esses métodos de penetração são divididos em dois grupos: métodos naturais e métodos acelerados. Para Isaia (1995), os métodos naturais são procedimentos que consomem bastante tempo, por esta razão, a maioria dos ensaios utilizam os métodos acelerados com aplicação de campo elétrico, que demanda pouco tempo em relação aos naturais. Esses métodos acelerados vêm sendo ponto de partida para vários trabalhos, com o objetivo de aperfeiçoar ou encontrar métodos mais rápidos e de menor custo. Porém os ensaios elétricos demandam custo significativo, devido ao consumo de energia, pode mascarar os resultados devido aplicação de uma voltagem alta, podendo provocar um efeito joule na amostra.

Nessa pesquisa, objetivou-se aplicar um novo método de introdução acelerada dos íons cloretos em concreto armado, através de um campo magnético externo. Ao confrontar os resultados obtidos com método de indução elétrica com o magnético, espera-se que o mesmo apresente melhor desempenho em termos quantitativos referentes as concentrações dos cloretos e menor tempo na duração do ensaio acelerado.

Outro fator bastante discutido nesse meio é a forma ideal de expressar o teor crítico, podendo ser quantificados em cloretos totais em relação a massa de cimento, cloretos livres em relação a massa de cimento ou através da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$. Elevado número de trabalhos apresenta o teor crítico, expresso em cloretos totais em relação à massa do cimento, como afirma Angst (2009). A principal razão para isso é o fato de que a medição do teor de cloreto total é relativamente simples e bastante documentada em normas. Outros pesquisadores, como Hope *et al.* (1986) e Kayyali (1995), afirmam que os cloretos livres são os principais responsáveis da despassivação do aço e adotam estes como os únicos responsáveis pela corrosão do aço, pois os mesmos explicam que os cloretos combinados estão retidos na estrutura química ou física, não possuindo mobilidade, e conseqüentemente apenas os cloretos livres conseguem transitar no meio concretado e chegar na superfície do aço, desencadeando o processo corrosivo. Outra forma de expressar o teor crítico de cloretos relaciona com a concentração de íons cloretos com o pH da solução dos poros $[Cl^-]/[OH^-]$. Hausmann (1967) foi o primeiro a determinar o teor crítico de cloretos, utilizando uma solução sintética da fase líquida do concreto, o qual obteve uma relação $[Cl^-]/[OH^-] > 0,6$.

Diante da esfera de variabilidade apresentado, com reflexos das particularidades de cada estudo, a tendência é que sejam adotados valores conservadores (GLASS e BUENFELD, 1977), na tentativa de atender a grande maioria dos casos. No entanto, o estudo de situações específicas pode conduzir a adoção de limites que, independentemente, de menores ou maiores, sejam mais precisos em função das características particulares de cada caso, em que um conjunto próprio de variáveis age de forma simultânea.

Nesse cenário, insere-se o estudo proposto, o qual busca determinar o teor crítico de cloretos, avaliando a influência no pH da solução dos poros do concreto, com adição de sílica ativa e metacaulim com substituição de 10% do cimento, concretos com relação à água/aglomerante 0,4; 0,5; e 0,6, e à capacidade de fixação dos cloretos. Essa fixação se dá na matriz de concreto, através da aplicação de dois métodos acelerados. No método elétrico, proposto por Castellote *et al.* (2002) e conhecido como método multirregime, aplica-se uma diferença de potencial e a proposta de um novo método de indução com aplicação de um campo magnético, nos quais empregam uma polarização externa através de ímãs de neodímio com forte intensidade de campo e monitoramento do potencial de corrosão.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar a influência das características dos materiais aplicados (sílica e metacaulim) no teor crítico de cloretos, através da aplicação de um método proposto de indução da corrosão por cloretos acelerado, o magnético, contrapondo os resultados obtidos com método de indução da corrosão por cloretos, o elétrico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento eletroquímico das armaduras, considerando as adições empregadas;
- Comparar o comportamento eletroquímico das armaduras através das técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica;
- Avaliar o comportamento do pH da solução dos poros do concreto em função das adições empregadas e sua influência no teor crítico de cloretos;
- Quantificar o teor crítico em massa de cloretos totais em cimento, livres e relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$;
- Propor o método de indução acelerada da corrosão utilizando o campo magnético, em relação ao teor crítico de cloretos e a sua operacionalidade.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Corrosão das armaduras

A corrosão do aço pode ser definida como um processo de deterioração do material devido à ação química ou eletroquímicos do meio ambiente, resultando na perda de massa do material (SOUSA, 2014).

De uma forma geral, a corrosão é definida por Gentil (1996) como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. O autor ainda diz que, em alguns casos, a corrosão pode ser admitida como sendo o inverso do processo metalúrgico, conforme demonstra a Figura 1, em que o material possui a necessidade em atingir o seu estado de menor energia (entalpia), que é o seu estado mais estável. Um exemplo de corrosão ocorre quando uma peça de aço corrói o ferro, seu principal componente, e retorna a forma de óxidos e hidróxidos de ferro, ou seja, volta a sua condição original de minério de ferro, que é a forma mais estável de ferro na natureza.

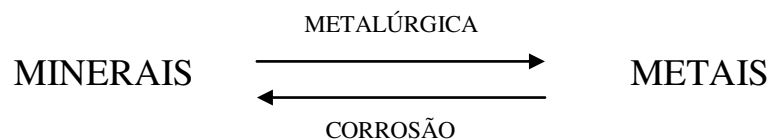


Figura 1-Processo de Corrosão (GENTIL 1996).

Andrade (1992) correlacionou o processo corrosivo com a energia de Gibbs, dizendo que a corrosão é o processo inverso pelo qual o metal volta ao seu estado natural, sendo acompanhado de uma redução dessa energia. O desenvolvimento das reações de redução ou oxidação e sua estabilização dependem do nível de energia associado ao sistema; a energia livre de Gibbs (expressa pela equação 1.0) está relacionada com as propriedades termodinâmicas de entalpia e entropia numa dada temperatura.

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1.0)$$

Em que:

ΔG : variação de energia livre química de uma dada reação.

ΔH : variação de entalpia

T : temperatura em Kelvin

ΔS : variação de entropia

A corrosão do concreto armado é um processo destrutivo e de natureza eletroquímica. Porém, esse processo é muito lento devido às propriedades físicas e químicas do concreto. Admite-se que a armadura esteja protegida quando presente no ambiente concretado, devido à ação da capa de cobrimento do concreto que forma uma barreira física à penetração de agentes externos e principalmente por uma proteção química que proporciona uma alta alcalinidade na solução dos poros. Isso decorre da formação de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, durante o processo de hidratação do cimento, com um pH em torno de 12,5 (GENTIL, 2006). As condições alcalinas do concreto proporcionam a formação de uma película passivadora sobre a superfície do aço. Essa película, conforme Neville (1997), forma-se logo após o início da hidratação do cimento e cuja composição vai do Fe_2O_4 (magnetita) ao Fe_2O_3 (maghemita).

A formação e estabilidade da camada passivadora sobre a superfície do aço dependem do pH do eletrólito em torno da armadura. No diagrama de Pourbaix, analisa-se as condições de equilíbrio do metal, através das condições de pH do eletrólito e o potencial da armadura (Figura 2).

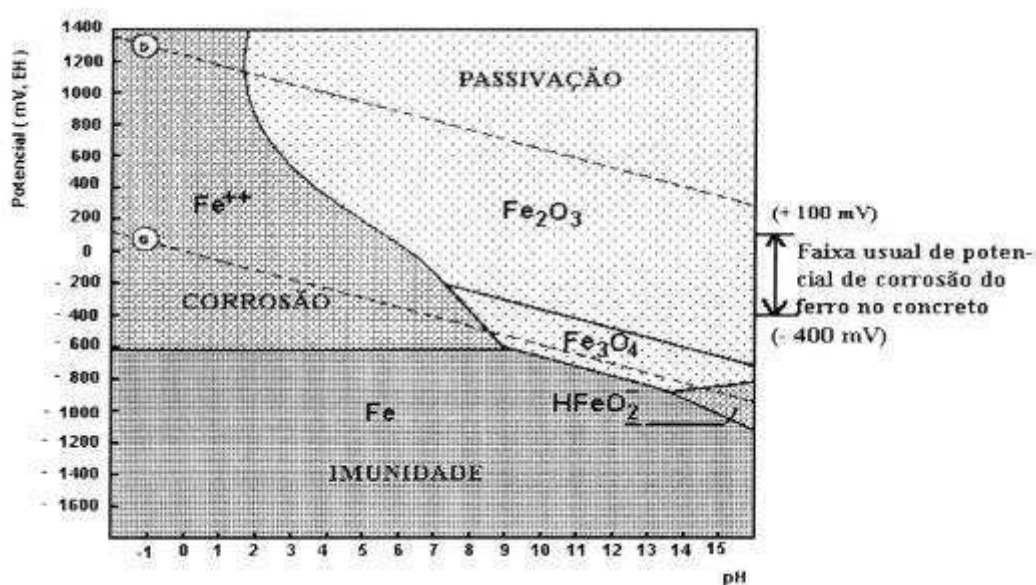


Figura 2– Diagrama de equilíbrio termodinâmico. Sistema Fe -H₂O a 25° POURBAIX, 1961)

O diagrama está dividido em três zonas: imunidade, passivação e corrosão. Na zona de imunidade, o metal não se corrói, permanecendo estável para qualquer o valor de pH. A zona definida como passivação representa as condições em que são formados os estados passivantes, que atuam como uma barreira, impedindo a oxidação posterior. No estado de corrosão, o pH e o potencial eletroquímico estabelecem condições termodinâmicas para que os óxidos da capa passiva não sejam mais estáveis.

No instante que essa camada é rompida, dá início ao processo de corrosão na armadura do concreto. De acordo com Bakker (1988), o rompimento dessa camada ocorre em função da penetração de agentes agressivos que atuam, principalmente, através dos seguintes mecanismos: a redução do pH do concreto para valores menores que 9,0 se dá através da ação do gás carbônico presente na atmosfera (carbonatação); e a presença do íon cloreto Cl^- em quantidade suficiente para romper localmente a barreira da camada passivadora.

2.2 Iniciação e propagação da corrosão

Diversos autores, entre eles Andrade (1992), Fortes (1995) e Cascudo (1997), defendem o mecanismo de corrosão do aço no concreto pelo modelo proposto por Tuutti (1982), conforme Figura 3. O autor divide o processo corrosivo em duas fases: iniciação e propagação. A primeira vai da execução da estrutura até o agente agressivo, alcançando a armadura e despассивando-a; a segunda fase consiste no desenvolvimento da corrosão até um limite inaceitável.

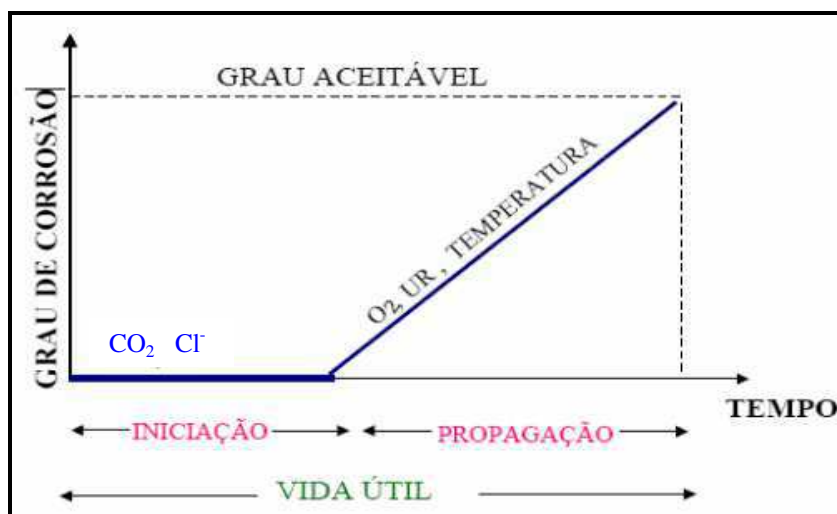


Figura 3– Modelo de Vida útil proposto por TUUTTI (1982)

A fase chamada iniciação é o período em que os agentes agressivos provocam a corrosão das armaduras. Esses agentes são os dióxidos de carbono (CO_2) e os íons cloretos (Cl^-) que penetram desde o exterior, avançando progressivamente até a armadura e, quando alcançam um teor crítico, provocam rompimento de sua película protetora. De acordo com Ribeiro (2014), durante essa fase, os danos apresentados pela estrutura são geralmente imperceptíveis.

Já a fase de propagação é o período em que acontece a intensificação do processo de corrosão, principalmente, pela presença de oxigênio, umidade e temperatura. Segundo Helene (1993), nesse período temos duas situações. A primeira é que esse período vai até o momento em que aparecem manchas na superfície do concreto, ou ocorrem fissuras no concreto de cobrimento, ou ainda quando há o destacamento do concreto no cobrimento. A esse período associa-se a vida útil de serviço ou utilização. Na segunda, o período de tempo vai até a ruptura e colapso parcial ou total da estrutura. A esse período de tempo associa-se a chamada vida útil total que corresponde ao período de tempo, no qual há uma redução significativa da seção resistente da armadura ou uma perda importante da aderência armadura/concreto.

Figueiredo e Meira (2011) propuseram um ajuste ao modelo de Tuutti (1982), introduzindo uma fase intermediária entre a fase de iniciação e de propagação, chamada de fase de despassivação apresentada na Figura 4. Essa nova fase que os autores propõem ocorre a partir do momento em que o aço é despassivado, e é quando ocorrem reações eletroquímicas em sua superfície, demandando certo tempo para que, de fato, o processo de corrosão inicie e ocorra de forma consistente. A proposta do modelo passa a ter três fases: iniciação, despassivação e propagação.

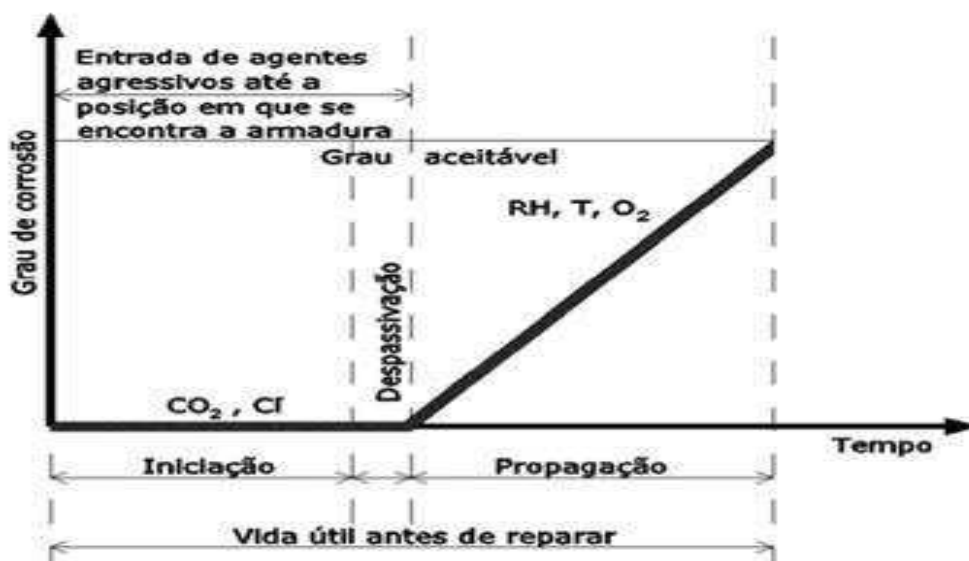


Figura 4 - Modelo de corrosão das armaduras de Tuutti (1982), adaptado por Figueiredo e Meira (2011)

2.3 Corrosão da armadura por íons cloretos

No concreto, o aço de reforço permanece passivo devido à alta alcalinidade da pasta cimentante, porém ao ser atacada por íons agressivos, esta película passiva é rompida, ocasionando a despassivação. Hussain *et al.* (1995) observaram que, em concreto normais livres de carbonatação e contaminações de cloretos, o aço permaneceu passivo, devido à alta alcalinidade da solução aquosa dos poros. Contudo, a passivação do aço é rompida quando há uma quantidade suficiente de cloreto na solução dos poros indicando que a passivação depende da concentração de $[OH^-]$ na solução dos poros. Wee *et al.* (2000) verificaram que a permeabilidade a cloretos do concreto depende basicamente da sua característica microestrutural e da condutividade da solução aquosa dos poros. A concentração de OH^- , na solução dos poros, depende além do cimento contido na mistura, a alcalinidade depende da proporção da mistura utilizada no concreto.

A introdução do cloreto no concreto pode ocorrer durante a manufatura (como contaminante do cimento, com a água de amassamento se são utilizadas águas com sais, como aditivo de cura, etc.) ou pode-se dar a partir do meio externo (maresia, sais de degelo ou efluentes industriais).

Na literatura são apresentados três mecanismos, que explicam o rompimento da película passivadora pela ação dos cloretos: mecanismo de migração iônica através do filme passivo, mecanismo de ruptura mecânica e o mecanismo de adsorção, mas ainda não há um consenso científico sobre o real mecanismo de despassivação, pela ação desses íons. É importante resaltar que esses mecanismos são descritos, considerando o sistema metálico puro sem a presença de defeitos. Fato contestado por Cascudo (1997), que considera que os cloretos penetram no filme de óxidos passivos que envolvem o aço, através de seus poros ou defeitos, sendo que eles podem dispersar-se coloidalmente no filme, tornando-se mais fácil a sua penetração. Sousa (2014) também relata que a corrosão por cloretos ocorre em uma área restrita, geralmente em sítios preferenciais, que são defeitos presentes no filme passivo. Outra corrente defendida por Galvele (1976) é o mecanismo denominado de acidificação localizada. Esse mecanismo é baseado na ocorrência de acidificação local na superfície metálica, ou seja, a ação dos cloretos promove áreas localizadas de menor pH, que desestabilizam o filme passivo, produzindo a corrosão por pites.

Após o rompimento da película do aço, dá-se início o processo de propagação da corrosão na presença de cloretos que envolvem a dissolução do metal, na região anódica

(potenciais mais positivos) e redução na região catódica (potenciais menores), conforme a Figura 5.

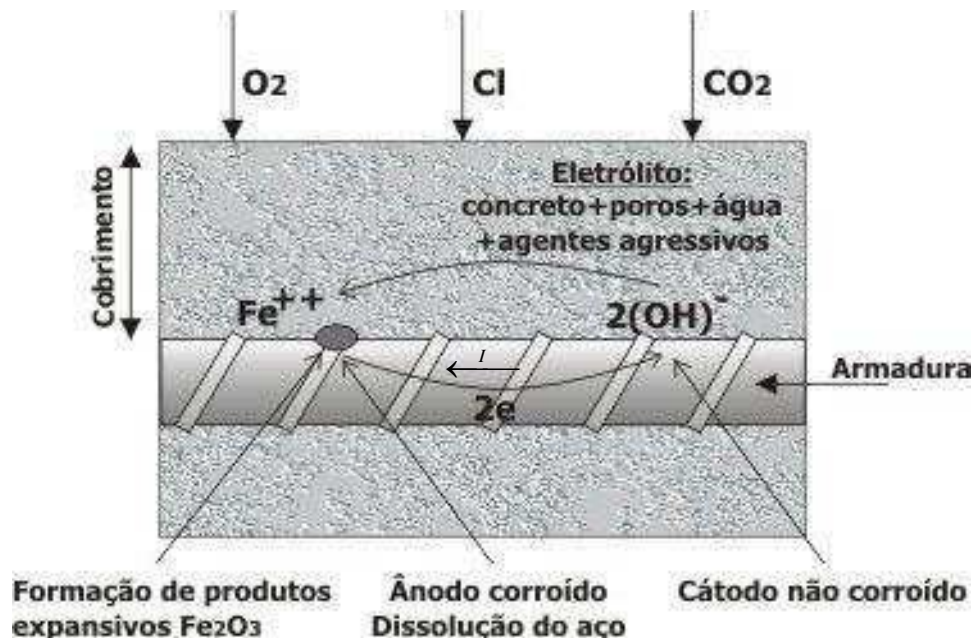


Figura 5- Modelo da célula de corrosão no concreto - adaptado por Andrade (2001)

As reações que ocorrem são as seguintes (CASCUDO, 1997): na *zona anódica*, ocorrem as reações de oxidação do ferro, com perda de elétrons e redução de massa (equação 2.0); na *zona catódica*, ocorre a redução do oxigênio, sem perda de massa do aço (equação 2.1). Normalmente os elétrons migram via contato direto metal-metal, isto é, através da corrente interna produzida na armadura, e os íons por dissolução e migração, via solução.

Segundo Helene (1993), as reações na pilha de corrosão ocorrem da seguinte forma: os íons hidroxila formados pela reação de oxidação na área catódica deslocam-se através do eletrólito para a área anódica, combinando-se com os íons Fe^{++} disponíveis na superfície do metal, originando os produtos de corrosão, cuja reação básica é apresentada na equação (2.2). Essa equação representa a reação que forma o hidróxido de ferro ($Fe(OH)_2$), um dos produtos da corrosão. No entanto, através de reações similares, são formados também compostos expansivos como o hidróxido de ferro expansivo ($2Fe(OH)_3$) e o óxido de ferro hidratado ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$).

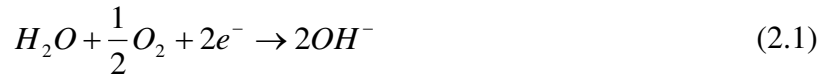
O $Fe(OH)_3$ é menos solúvel que o $Fe(OH)_2$ e se precipita na superfície do aço sob a forma de óxido de ferro γ - Fe_2O_3 , precipitado de cor marrom chamado *ferrugem* (equação 2.3).

Simplificadamente, as reações que ocorrem na presença dos íons cloreto são as seguintes:

- Zona anódica: reação de dissolução do ferro – oxidação.



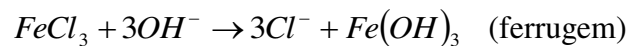
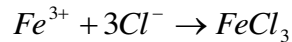
- Zona catódica: reação de redução do oxigênio.



- Pilha de corrosão: os produtos de corrosão são vários, entre eles hidróxido ferroso.



- Precipitação:



2.4 Mecanismos de penetração de íons cloreto no concreto

A penetração de íons cloreto não é visível, não reduz a resistência do concreto e não altera a sua aparência superficial (KROPP *et al.* 1995). Porém, os íons cloreto, que ingressam para o interior do concreto, são responsáveis pelo aumento da condutividade elétrica do eletrólito, facilitando a corrosão das armaduras. A taxa de penetração de cloreto, através do concreto, depende de diversos fatores que incluem o local onde essa estrutura de concreto se encontra, tais como: o clima e a situação de contato com o cloreto, a água e o oxigênio que são os que contribuem para a propagação da corrosão (MEDEIROS e HELENE, 2008).

A penetração dos cloretos na camada de revestimento se dá através dos mecanismos de penetração da água e do transporte de íons. Os quatro mecanismos de penetração tradicionalmente referidos na literatura são os seguintes:

A absorção capilar em geral é o primeiro passo de penetração de íons cloreto na superfície do concreto. Nesse caso, quanto menor forem os poros do concreto maior será a ação capilar, devido à ação da tensão superficial das substâncias líquidas contaminadas. Esse processo é intensificado pela afinidade dos poros do concreto com a água (hidrofílico), ou seja, “a molhabilidade” do poro. Concretos com poros mais delgados, apesar de apresentarem

forças de sucção mais intensas, segundo Cascudo (1997), apresentam absorção total de massa menor.

Difusão iônica é quando ocorre a busca de equilíbrio através da diferença de concentração de cloretos entre o exterior e interior do concreto, promovendo a movimentação dos íons. Segundo Zhang e Gjorv (1994), a sucção capilar pode dominar a penetração da camada superficial do concreto que é muito porosa e somente parcialmente saturada. Entretanto, se a porosidade for muito pequena ou o concreto for muito úmido, o mecanismo de difusão pode dominar a penetração de íons cloreto.

A permeabilidade ocorre sob pressão externa. Segundo Cascudo (1997), isso ocorre apenas em situações especiais, como na contenção de solos, no contato direto com a ação de águas correntes e estruturas semi-enterradas.

A migração iônica é outro mecanismo existente, que ocorre por afinidade dos íons (carga negativa) a campos elétricos, como o processo de corrosão eletroquímico da armadura (CASCUDO, 1997). Através da corrente elétrica gerada na corrosão ou através de campos elétricos externos, os cloretos podem também ser induzidos a movimentar-se pela rede de poros do concreto.

Ann e Song (2007) comentam que o ingresso de íons cloretos é regido basicamente pelas leis de difusão (Leis de Fick), mas o início do mecanismo aparece por absorção ou sucção capilar (Lei de Jurin), na camada superficial do concreto. A água contendo cloretos é rapidamente absorvida para o interior do concreto, e há então alguns movimentos de capilaridade através dos poros, seguidos pela difusão. Somente nos casos em que há um gradiente de pressão de água, é que acontece a permeabilidade (Lei de Darcy).

2.5 Teor Crítico de Cloretos

De acordo com Sanjua (1999), a microestrutura dos cloroaluminatos tem um papel importante na fixação dos cloretos, se a concentração de cloreto aumentar acima da capacidade ligante do concreto, então o íon Cl^- não será mais fixado e tornar-se-á apto a iniciar o processo de corrosão. Esse modelo simples originou o conceito de teor limite de cloreto, o qual é definido como a concentração de cloreto na interface aço/concreto que resulta em uma taxa corrosão significativa, levando a deterioração por corrosão induzida Schiessl (1983). Ann e Song (2007) definem o teor crítico de cloretos como o teor mínimo de cloretos capaz de romper a camada passiva do aço, dando assim o início da corrosão no aço.

Angst *et al.* (2011) afirmaram que esse valor crítico corresponde ao teor de cloreto medido na profundidade do aço na transição, a partir da fase de iniciação e a fase de propagação da corrosão do aço, ou seja, o teor de cloreto está associado à despassivação do aço. Geng C. *et al.* (2010) defendem que o teor crítico de cloretos é um fator importante e fundamental para prever e detectar a vida útil de uma estrutura concretada, exposta a ambientes com cloretos.

2.6 Parâmetros que influenciam no teor crítico de cloretos

Numerosos trabalhos são encontrados na literatura quantificando o teor crítico de cloretos em concreto armado, mas os valores medidos abrangem uma faixa extremamente ampla. De acordo com Angst (2009), as razões para o amplo intervalo são os parâmetros físicos e químicos, como: interface aço-concreto, potencial eletroquímico do aço, concentração de íons hidroxila na solução dos poros, condições e composição química do aço, relação água/cimento, resistividade elétrica do concreto, tipo de cimento, grau de hidratação, temperatura, fonte de cloreto, tipo de cátion que acompanha o íon cloreto, e misturas minerais. Outros fatores que também interferem nos valores do teor crítico são os ensaios aplicados para penetração do íon cloreto, método aplicado para detecção do início da corrosão e o método de apresentação do teor crítico.

Os subitens a seguir relatam os métodos aplicados para indução do transporte de cloretos, o efeito das adições minerais, as técnicas de monitoramento e o formato de quantificar os íons cloretos, fatores que interferem nos valores do teor crítico dos cloretos em concretos armados, os quais iremos abordar nesta pesquisa, embora os demais tenham a sua parcela de influência.

2.7 Métodos aplicados para induzir o transporte de cloretos em concretos

A procura de um teste simples, rápido e barato que consiga penetrar concretos em uma idade precoce, objetivando prever o tempo de início da corrosão do aço em concreto exposta à contaminação de íons de cloreto, é bastante almejada. Isto, no entanto, não é fácil. A taxa de penetração do íon cloreto no concreto não é facilmente quantificada. As taxas de penetração em concreto dependem de muitos fatores, tais como a geometria dos poros, a reação química, as condições ambientais (variação de temperatura e umidade) e as imperfeições, tais como fissuras e outros. Devido à importância do tema, muitos autores buscam um método que

avaliar corretamente, e, em menor tempo, a penetração de cloretos suficiente para desencadear o processo corrosivo no concreto armado. Desde então, têm havido novos avanços na melhoria dos métodos de ensaio. Nesse estudo, é proposto um novo método de indução acelerado, utilizando um campo magnético, contrapondo os resultados obtidos com método de indução elétrica, desenvolvido por Castellote *et al.* (2002). Antes de apresentá-los foi realizado um levantamento na literatura dos métodos de resistência da penetração dos cloretos em concretos, pois esses métodos serviram de base para pesquisadores desenvolverem métodos de indução acelerado de cloretos para concretos armados, objetivando verificar não somente o coeficiente de difusão, como também o tempo de vida útil. Ou seja, é uma forma também de avaliar a capacidade do concreto em proteger a armadura dos agentes agressivos, quantificando o teor crítico de cloretos.

De acordo com Viedma *et al.* (2006), existem dois métodos utilizados para resistência de penetração de cloretos do concreto, argamassa ou pasta: o natural e de migração. Eles são divididos em dois principais grupos: métodos naturais e métodos acelerados.

Os métodos para determinação do coeficiente de difusão natural, segundo Isaia (1996), são procedimentos que consomem bastante tempo. Por essa razão, a maioria dos ensaios utiliza os métodos acelerados de migração que aplicam um campo elétrico entre as faces de um corpo-de-prova.

Stanish *et al.* (1997) realizaram uma revisão da literatura para a síntese o estado da arte pertinente para testar a penetração de cloretos ao concreto. E concluíram que o transporte de íons cloretos em concreto é bastante complicado, por ser um fenômeno de multi-mecanismos. Também relataram que cada ensaio possui suas limitações, conseqüentemente, suas vantagens e desvantagens. Alguns métodos mais aplicados e encontrados na literatura estão descritos a seguir em que são apontadas vantagens e desvantagem em sua utilização.

2.7.1 Métodos de longa duração (penetração natural)

Existem dois tipos de métodos de penetração naturais: difusão em condições estacionária e difusão em condições não estacionária, que envolve o *ponding* ou imersão da amostra. O teste foi padronizado como AASHTO T 259, que envolve a análise do teor de cloreto em diversas profundidades da amostra.

Tais métodos são descritos a seguir:

2.7.1.1 Célula de difusão em estado estacionário

Denominada como célula de difusão em estado estacionário, é onde a amostra é utilizada para separar uma solução da espécie iônica em estudo, no caso: o cloreto, e uma solução livre de cloretos. Page *et al.* (1981) apresentaram essa célula de difusão, em que foi adicionada nos dois reservatórios uma solução saturada de cal, para garantir a quantidade de hidróxido de cálcio na amostra durante o experimento, bem como o controle da concentração de cloretos, através de medições periódicas até uma condição de estado estacionário ser alcançada.

2.7.1.2 AASHTO T259 (*Salt Ponding Test*)

É um teste normalizado com longo tempo de ensaio, que mede a concentração do cloreto em concreto. O teste é realizado com vigas de dimensões 300 x 300 x 750 mm que, depois de curadas, são armazenadas em ambiente seco (50% UR) por 28 dias. Após esse período de condicionamento e, com os lados das vigas selados, a superfície superior entra em contato com uma solução de 3% de cloreto de sódio por 90 dias, enquanto o lado inferior continua em contato com ambiente seco (50% UR). O perfil de penetração dos cloretos é determinado em profundidade progressiva de camada de 0,5 polegadas.

Esse método é bastante questionado, primeiramente devido ao longo tempo exigido, de acordo com a AASHTO T-259:1980, no mínimo, 3 meses. Segundo, porque a média de cada 0,5 polegada é verificada, resultando um perfil não linear do cloreto. Por último, de acordo com Gjorv e Sarai (1995), o coeficiente de difusão assim obtido só é válido para um tipo particular de solução salina. Stanish *et al.* (1997) também observaram as deficiências do método, confirmaram as arguições de Gjorv e Zhang (1995) e apontaram mais uma imperfeição: ao utilizarem concretos de alta qualidade (adições de minerais), tiveram dificuldades em desenvolver o perfil do cloreto. Isto conduziu a uma necessidade de estender a duração do ensaio para que este desenvolva um perfil de penetração.

A NT Build 443, de acordo com Stanish *et al.* (1997), desenvolveu uma nova metodologia, com a finalidade de superar algumas das deficiências do ensaio AASHTO T-259. A primeira diferença consiste na condição de umidade inicial da amostra. Em vez de seco por 28 dias, as amostras são saturadas para prevenir qualquer absorção inicial. Apenas uma face não é selada e é colocada em contato com a solução de 2,8M NaCl. O perfil do

cloreto é determinado em profundidades sucessivas de 0,5 mm, a dimensão da difusividade é determinada pelo ajuste da segunda lei de Fick. O tempo de duração do ensaio depende da qualidade do concreto.

2.7.1.3 AASHTO T277 ou ASTM C1202 (Teste de penetração rápida de cloretos)

Whiting (1981) desenvolveu pela primeira vez o procedimento RCPT (AASHTO T277). Nesse ensaio, um disco da amostra de 5 cm de espessura e fixado entre dois recipientes foi colocado em uma solução de cloreto de sódio 3% e em outra solução de hidróxido de sódio 0,1 M foi aplicado um potencial de 60V de corrente DC, que passa através da amostra e a carga total foi registrada após 6h. Assim, a medida da corrente passa ao longo do tempo, permitindo calcular a carga elétrica que atravessa a amostra durante todo intervalo de tempo do ensaio. Esse foi o parâmetro adotado por esse autor para medir a resistência de penetração de cloretos em concreto.

Teste de Permeabilidade rápida Cloreto (RCPT) é um método que grava a quantidade de carga, que passou através de uma amostra, para avaliar a sua permeabilidade. (AHMED, 2009). Porém, esse teste tem sido criticado por muitos cientistas e pesquisadores de todo o mundo, por causa da sua falta de bases científicas. As principais desaprovações são:

- A carga total passante arrasta não apenas os íons cloretos, mas todos os íons presentes na amostra. De acordo com Zngang e Gjorv (1994), na utilização de campo elétrico externo, além dos íons cloretos, todos os íons que se encontram na solução dos poros da amostra são induzidos a movimentar-se sob a ação do campo elétrico. Ao término do ensaio, integrar a curva de corrente *versus* tempo permite a calcular a carga total passante, que é classificada conforme a Tabela 01.

Tabela 01 – Classificação do concreto com relação à habilidade de resistir à penetração de cloretos, segundo Whiting (1981)

Carga Total Passante (Coulombs)	Penetração de cloretos no concreto
> 4000	Alta
2000 - 4000	Moderada
1000 – 2000	Baixa
100 - 1000	Muito baixa
< 100	Desprezível

Porém, essa tabela não especifica (quantifica) apenas os íons cloretos, e sim todos os íons em solução.

- A alta voltagem aplicada conduz a um aumento de temperatura, alterando a mobilidade dos íons. Gowripalan *et al.* (1992) observaram aquecimento de 10°C nas amostras com relação a/c 0,35, contendo sílica ativa durante o ensaio. Andrade (1993) observou que aplicação de 60 V produz calor excessivo, gerando um fator erro no ensaio. Esse autor concluiu que concretos bastante porosos tendem, pela alta temperatura, a aumentar ainda mais a carga passante em comparação com concretos menos porosos.
- O ensaio não considera a quantidade de cloretos que penetra, e são fixados pelo produto de hidratação do cimento. Esse método informa apenas um único parâmetro, carga passante total, como se observa na Tabela 01, e não indica o teor de Cl específico. Por este motivo, não se tem como distinguir cloretos livres e totais presentes na amostra.
- Um fator bastante criticado por pesquisadores do método ASTM C1202 é que a tabela de classificação do concreto, com relação à habilidade de resistir à penetração de cloretos, segundo Whiting (1981), não aborda amostras com adição de minerais. Halamickova *et al.* (1995) observaram essa lacuna e trabalharam com concretos com misturas minerais. Apontaram ainda uma boa relação linear entre o coeficiente de difusão em estado estacionário e o raio do poro. Com isso, concluíram que o coeficiente de difusão de estado estacionário, a partir de ACMT, depende, principalmente, da microestrutura da espécie, e pode ser considerado como a representação verdadeira da capacidade de penetração de íons cloreto no concreto. Para os concretos sem adição mineral, ocorreram boas correlações entre a carga passante inicial, corrente inicial e taxa de migração de cloreto, mas as correlações foram pobres para concretos contendo misturas minerais. De acordo com os autores, isso ocorre devido às misturas ainda estarem reagindo (hidratação) com o cimento, durante o teste de penetração.

Streicher e Alexander (1995) comprovaram que realmente o teste rápido, proposto por Whiting (1981), não possui boa correlação com as medidas de coeficiente de difusão, afirmando que o ensaio não mede resistência à penetração de cloretos. Além disso, observou a

deficiência do ensaio em avaliar concreto com adições. Fator também relatado por Scanlon e Sherman (1996), que conflitaram o teste de penetração rápida de cloretos RCPT com o AASHTO T259 e afirmaram que a relação generalizada, encontrada por Whiting, não era válida para concretos com adição mineral.

Patrick *et al.* (1999) também compararam o teste AASHTO T-259 com o teste rápido de cloretos com o RCPT. Com a comparação, esses autores propuseram as seguintes modificações para os dois procedimentos básicos de teste: encurtar o procedimento RCPT a 30 min. para eliminar o efeito de aquecimento da amostra; eliminar a condição parcialmente saturada da amostra para tornar o processo de difusão dominante; modificar a concentração da solução de ataque; e modificar o método de análise dos dados, de modo a incluir o cálculo do coeficiente de difusão de acordo com a segunda lei de Fick e a profundidade de penetração, utilizando um método de perfil preciso de moagem. Os autores observaram que o método RCPT (AASHTO T277) e o teste (AASHTO T259) obtiveram uma fraca correlação, quando os testes foram conduzidos na forma convencional. Porém, o teste (AASHTO T259) aos 90 dias obteve melhor resultado com a utilização de uma profundidade de penetração, em vez de um teor de cloreto integrante e através da limitação do processo de transporte apenas para difusão. A modificação do teste de cloreto rápido, encurtando o tempo de teste de 30 minutos não melhorou a correspondência com outros métodos de ensaio para o intervalo de concretos estudados.

Apesar das várias críticas, o ensaio ASTM-1202 é uma forma mais rápida de avaliar a qualidade do concreto. De acordo com Ribeiro e Cunha (2014), os ensaios AASHTO T-277 ou ASTM-1202 que antes eram apenas utilizados para avaliar a penetrabilidade dos íons cloreto, por meio da avaliação da carga passante, hoje são bastante utilizados por diversos pesquisadores em ensaios de migração para avaliar a resistência do concreto à penetração dos íons cloretos.

Um dos objetivos do ensaio de indução da penetração dos cloretos em amostras curadas com aplicação do campo magnético é diminuir o efeito joule provocado pela aplicação de uma alta voltagem que pode mascarar os resultados.

2.7.1.4 Ensaio de migração

2.7.1.4.1 Elétrico

Os ensaios de migração vieram dos estudos de vários pesquisadores com o propósito de eliminar algumas das imperfeições dos métodos RCPT (AASHTO T277) e o (AASHTO T259). O método consiste na aplicação de um campo elétrico externo, porém com intensidade mais baixa que aquela aplicada no RCPT, com objetivo de atenuar os efeitos de aquecimento da amostra. Outro diferencial é na forma da coleta dos dados dos íons cloretos (quantitativamente) com objetivo de avaliar o fluxo do íon cloreto, ou seja, calcular o coeficiente de difusão.

Com base nos ensaios de permeabilidade a concretos, vários pesquisadores iniciaram estudos aplicando um campo elétrico externo em concretos armados com objetivo de acelerar a despassivação da armadura e assim quantificar o teor crítico de cloretos e conseqüentemente calcular sua vida útil. Angst *et al.* (2009) fizeram um levantamento bibliográfico e constataram que o método de introdução de cloretos em amostras era de 46% por misturas, e 54% introduzido externamente, em que 65% são por métodos de capilaridade e difusão, 23% difusão total e apenas 12% por migração. Mais recentemente tem ocorrido uma procura crescente por métodos rápidos e confiáveis para testar a penetração de íons cloreto em concreto armado. Nas últimas décadas, os testes de migração, utilizando campo elétrico, tornaram-se muito popular devido a seu poder de acelerar a entrada de cloreto em concreto. Consistem, ainda, na aplicação de uma diferença de potencial, fazendo com que os íons cloretos migrem através da amostra em direção ao pólo positivo. A Tabela 02 mostra alguns estudos realizados, utilizando o ensaio acelerado de migração como método de indução de cloretos para determinar sua permeabilidade ou teor crítico.

Há na literatura um número vasto de trabalhos utilizando o ensaio de migração, todos baseados na indução do movimento dos íons sob a ação de um campo elétrico externo, o que diferenciam é que o campo elétrico pode ser utilizado para determinar a resistividade do concreto, calculando o coeficiente de difusão do íon cloreto. Outro aspecto é que o campo elétrico também pode ser aplicado como método de indução dos íons cloretos em concretos armados, com objetivo de detectar o início da despassivação da armadura e quantificar o teor crítico de cloretos.

Castellote *et al.* (2001) desenvolveram um método chamado multirregime que permite a determinação do D_s e D_{ns} em ensaio de migração. Esses, no ano de 2002, foram os primeiros pesquisadores a quantificarem o teor crítico de cloretos em concreto armado, usando o mecanismo de migração.

Tabela 02 - Ensaios de migração de cloretos

Referência	Ano	Método aplicado para penetração de cloretos	Relação a/c	Cloretos
Lambert.	1993	Migração (50 V)	Concreto (0,45 – 0,55) com sílica e cinza.	(0,2 – 0,8)%
Streicher e Alexandre.	1995	10V Migração entre células (ambas com 5M NaCl)	Concreto (0,83;0,55; 0,34)	(0 – 5)M
Zhang e Gjørsv.	1995	Migração de células com potenciais de 6, 9 e 12 V. Solução 0,3M NaCl.	Concreto 0,5	-
Thomas e Bamforth.	1999	Migração entre células. 12V. Soluções (1M NaCl e 0,3M NaOH)	C (0,5 e 0,6)	-
Castellote <i>et al.</i>	2001	Migração (12V)	-	-
Castellote <i>et al.</i>	2002	Migração 12V	Concreto armado (0,37) Cimento Portland	Cl ⁻ /OH ⁻ (1,8-2,0)
C.C. Yang E S.W. Cho.	2003	Migração de células 24V. Solução NaOH 0,3M e 3% NaCl.	Concreto (0,35 e 0,45)	-
Oliver <i>et al.</i>	2004	Migração 5V. Solução 0,5M NaCl	Concreto armado (0,7;0,5;0,3)	(0,6 – 0,85)%
D. Trejo e P.J. Monteiro.	2005	Migração (20V)	Argamassa e concreto (0,5)	(0,05-0,15)%
Garcés <i>et al.</i>	2006	Migração 10 a 35 V. Solução 3% NaCl	Concreto armado 0,1	(1,5 – 3,5)%
Diaz <i>et al.</i>	2006	Migração de células 12 V. Solução de 0,01M NaOH e 0,5M NaCl.	Concreto 0,45.	(0-160)mM
Ribeiro <i>et al.</i>	2012	12V Migração entre células	Concreto (0,5) com adições	(0 – 0,14)M
Chen <i>et al.</i>	2012	Migração de células 24V	Concreto (0,35;0,45;0,55;0,65)	(0,2 – 2)%
Aponte <i>et al.</i>	2012	Migração 12V. Solução NaCl.	Concreto 0,45 e 0,60	-

(-) não informa no trabalho

Posteriormente Yang e Cho (2004) também fizeram uma relação entre a taxa de migração de cloreto e a corrente elétrica aplicada ao concreto em condições estacionárias, utilizando o teste de migração acelerada. Esses autores trabalharam com cimento Portland comum para produção dos concretos com relação a/c (0,35, 0,45, 0,55, e 0,65) e com adição de mineral (cinzas e escórias). Neste estudo, foi exposta uma versão modificada do método RCPT, com aplicação de 24 volts e com 9 horas de duração. Nos resultados, ocorreu uma boa correlação entre a taxa de migração de cloretos e a corrente inicial do concreto sem adição, mas não ocorreu nenhuma correlação entre a taxa de migração do cloreto e a corrente inicial para concretos contendo misturas minerais. Eles concluíram que concretos contendo minerais precisam ser usados com cautela para esse tipo de método.

Diaz *et al.* (2006) trabalharam com esses objetivos, aplicaram um potencial de 12V na célula de permeação montada (produzida), de acordo com ASTM C1202. Eles apresentaram uma nova abordagem baseada na técnica de espectroscopia de impedância, em que a mesma detecta pequenas mudanças estruturais na amostra, devido às reações entre cloreto e cimento. Com isso, concluíram que o método proposto permite a obtenção de informações em tempo real da variação do coeficiente de difusão com o tempo, porque as medições de impedância podem ser automatizadas. Esse método pode ser aplicado como independente ou técnica sobreposta à migração clássica ou testes de difusão.

2.7.1.4.2 Magnético

A literatura já reconhece o papel positivo do campo magnético em água e em soluções eletrolíticas nas áreas da química, física, biológica e na agricultura.

Na indústria, esse método é bastante utilizado para evitar as incrustações nas tubulações provinadas das caldeiras. Ao aplicar uma campo magnético nas tubulações ao qual passava a água, constatou-se a não formação da incrustação nas paredes das tubulações, certificando que o campo magnético modifica as propriedades físico-química da água.

Na biologia, Ossenkopp e Kavaliers (1987 *apud* PORTO 1998) realizaram experimentos com ratos machos expostos a campo magnético de baixa frequência, resultando em alterações dos efeitos analgésicos de determinadas classes de narcóticos. Os resultados demonstraram um claro efeito de inibição da analgesia por morfina nos ratos expostos ao campo magnético em relação ao grupo de controle.

Na agricultura, Lin e Yotvat (1990) expuseram água que seria utilizada na irrigação a um campo magnético controlado e verificaram um aumento na produção de melões e no teor de açúcar das frutas. Atribuiu também a alteração físico-química da água.

Na pesquisa na área da construção civil, alguns trabalhos utilizaram o campo magnético no tratamento da água para fabricação do concreto. Wulachoufuski e Alnanina (1962 *apud* SANTOS, 2006) iniciaram o estudo da água tratada magneticamente em concreto e observaram as modificações benéficas na propriedade de resistência a compressão. Lazarenko & Zhuravlev (1985) observaram que a água tratada com campo magnético, utilizada na confecção dos concretos, melhora a qualidade do mesmo, aumenta a resistência à compressão e à densidade. A porosidade do concreto e a absorção de água são menores, levando uma diminuição no tempo de solidificação. Su e Wu (2003) também confirmaram o efeito positivo da água tratada, com o aumento de 10% da resistência a compressão. Os autores atribuíram esse fato ao comportamento eletricamente da molécula de água que é polar com possíveis efeitos dos polos magnéticos dos ímãs, que alinhariam as moléculas da água, alterando seu comportamento. Afshin *et al.* (2010) obtiveram um aumento de 18% da resistência a compressão e redução de 28% do teor de cimento para os traços de 0,35; 0,4; 0,45 e 0,5, utilizando a água magnetizada. Os autores atribuíram esse fato às modificações físico-química que a molécula de água sofre ao passar por um campo magnético, que provoca a redução da tensão superficial, causando maior aderência da água com o cimento, consequentemente aumenta o poder de hidratação que resulta em maior resistência mecânica.

Muitos pesquisadores buscam explicar como o campo magnético altera as propriedades da água. O modelo proposto por Samoylov's (1990 *apud* BELOVA, 1972) é o mais aceito pela comunidade científica, que afirma e comprova através de fração de raio-x que a água no estado líquido ao atravessar um campo magnético, sua estrutura torna-se similar aos cristais de gelo, assumindo uma forma mais organizada e com presença de vazios. A água por ser uma substância polar tende a ser atraída uma molécula com outra devido às ligações de hidrogênio, formando aglomerados denominados de *cluster* que contém cerca de 100 moléculas de água. Fisico-quimicamente, o campo magnético enfraquece ou quebra as ligações de hidrogênio. Fato relatado por Su e Wu (2002) a presença de um campo magnético orienta as moléculas e pode ocorrer a quebra dos *clusters* em menores tamanhos, consequentemente a atividade da água melhora, isto é, a penetração das partículas da água ocorre com maior facilidade. Conforme demonstra a Figura 6.

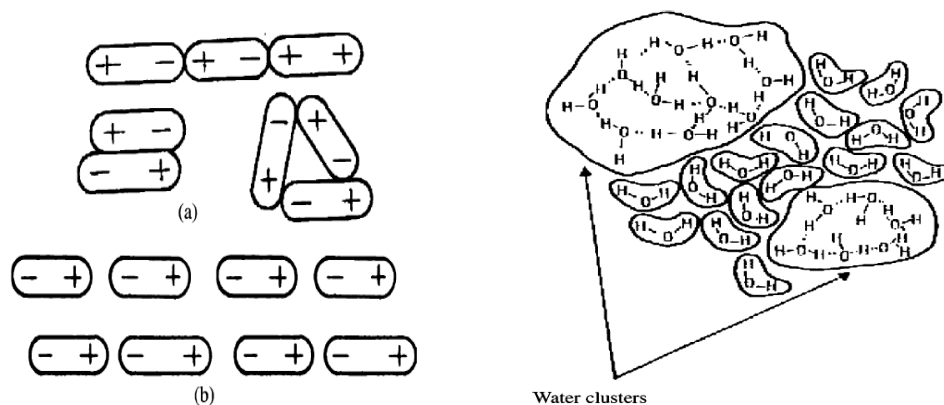


Figura 6 - Efeito do campo magnético sobre as moléculas de água. (a) moléculas de água sem campo magnético. (b) moléculas de água com aplicação do campo magnético. (c) quebra dos clusters com aplicação do campo magnético. (Su e Wu, 2003)

Murad *et al.* (2006), através de simulações com campo magnético, certificaram que os clusters tornaram-se mais fracos (interação entre clusters) e ocorreu um aumento da taxa de transporte das moléculas de água. Em 2008, Toledo *et al.* observaram experimentalmente que a energia de interação interclusters das ligações de hidrogênio foram enfraquecidas, entretanto as intraclusters das ligações de hidrogênio foram reforçadas, e a competição originou clusters de moléculas de água menores.

Chang e Weng (2008) realizaram um estudo numérico (simulação de dinâmica molecular) sobre a influência do campo magnético com intensidade de 1 e 10T em água líquida e em solução de NaCl de concentração de 1M e 5M. Eles comprovaram que os coeficientes de difusão do Na^+ e Cl^- aumentaram com aplicação do campo magnético, independente da concentração da solução. O comportamento estrutural da solução NaCl 1M foi dominada pelas moléculas de água, devido ao aumento do número de ligações de hidrogênio dentro da água. Já na solução de NaCl 5M, quem predominou na estrutura da solução foi os íons, conseqüentemente, a maior mobilidade dos íons com a intensidade do campo provocou uma redução do número médio das ligações de hidrogênio na solução.

Guo *et al.* (2011) utilizaram um simulador *Molecular dynamics* (MD) com base numérica da força de Lorentz.

$$\vec{F} = q.\vec{V} \times \vec{B} \tag{3.0}$$

Eles observaram ainda que o campo magnético enfraquece as ligações entre íons e a água. Ao analisarem a solução eletrolítica de NaCl (aq) exposta a um campo magnético,

verificaram um desequilíbrio, que aqui pode ser interpretado como um aumento da anisotropia das moléculas de água, facilitando a difusão dos íons por entre as mesmas, pois a interação solvente e soluto tendem enfraquecer. Ademais, atribuíram o ocorrido ao aumento da mobilidade dos íons, devido à força de Lorentz que perturbou o equilíbrio dos agregados iônicos. Faigle e Barboza (2002 *apud* PORTO, 2007) estudaram a influência de diferentes intensidades de campos magnéticos sobre a formação e nucleação de carbonato de cálcio (CaCO_3). Os autores observaram que os íons Ca^{+2} e CO_3^{2-} sofrem o efeito do campo magnético e são deslocados de suas “trajetórias”, de modo que as partículas com cargas positivas e negativas tendem a ir para direções opostas, dificultando assim a nucleação e crescimento dos cristais (efeito devido à Força de Lorentz: força exercida sobre uma partícula carregada em movimento).

O tratamento magnético da água é um recurso simples no qual a água passa através de um campo magnético e altera alguns de suas propriedades. Com base nos indícios relatados até aqui e procurando minimizar os efeitos indesejáveis do método de indução acelerada do cloreto por indução eletromagnética, nossa pesquisa propôs um novo ensaio acelerado de indução de cloretos, ou seja, um ensaio de corrosão em concreto armado, com aplicação de um campo magnético gerado por dois ímãs de neodímio, conforme pode ser observado na Figura 7. Utilizamos o ímã de neodímio, devido ao seu baixo custo e principalmente ao seu grande potencial magnético, devido a sua composição química, pois o mesmo é composto por neodímio, ferro e boro, cuja a representação é $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Através da regra da mão direita, mostra-se a relação entre os vetores F (força), V (velocidade) e B (campo magnético) no Cp.

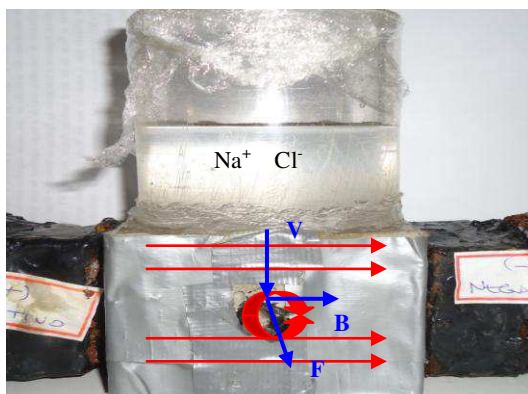


Figura 7- Direção assumida entre os vetores de velocidade de difusão do cloreto, V, campo magnético, B, e Força perpendicular, F, no concreto armado exposto ao campo magnético.

Fisicamente a alteração que ocorre na água e na solução de NaCl se deve ao princípio da força de Lorentz, uma vez que existem íons H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+ livres (partículas carregadas)

na água, sofrendo influência de um campo magnético, gerado por exemplo por ímãs de neodímio, que influencia sua mobilidade iônica ou velocidade de difusão que no presente modelo não só estaria influenciada pelo gradiente de concentração (segunda lei de Fick) mas também potencializada pelo efeito da força do campo magnético. A Figura 8 procura ilustrar este efeito mostrando os vetores envolvidos podendo influir na corrosão (acelerada) da armadura.

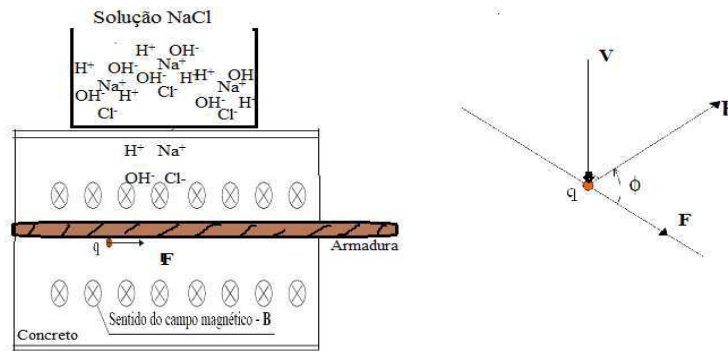


Figura 8- Esquema mostrando o efeito da Força de Lorentz:
(a) no concreto armado. (b) relação entre os vetores

A Figura 8 (a) apresenta-se uma carga q , no caso desta pesquisa trata-se do íon cloreto Cl^- que foi lançada com uma velocidade v ao concreto armado (reator preenchido com solução de 1M NaCl), sempre perpendicular ao sentido do campo magnético B (produzido por dois ímãs de neodímio), o que produz uma força F também perpendicular à velocidade v . É igualmente provável que a quebra dos clusters de moléculas de água (presentes nos poros do concreto) discutidos anteriormente acelerem a difusão dos íons cloretos como mostra Figura 9 adaptada pelo autor.

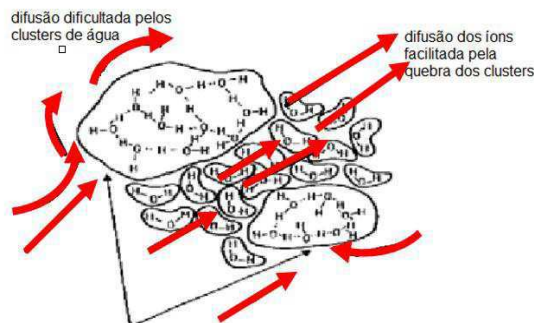


Figura 9- Quebra dos clusters com aplicação do campo magnético facilitando a difusão do íons cloretos.
(Su e Wu, 2003), adaptado pelo autor.

A Figura 8 (b) mostra a relação e direção entre os vetores \mathbf{F} , \mathbf{v} e \mathbf{B} , de forma que é possível perceber que \mathbf{F} é normal ao plano formado por \mathbf{v} e \mathbf{B} .

De acordo com Halliday (1996), existe uma força impulsionando a partícula para baixo, por tratar-se de uma carga negativa, e existe outra força centrípeta $F = \frac{qB}{2\pi m}$ no sentido do fluxo levando a partícula para frente, a partícula passa a ter uma trajetória helicoidal, como mostrado pela Figura 10.

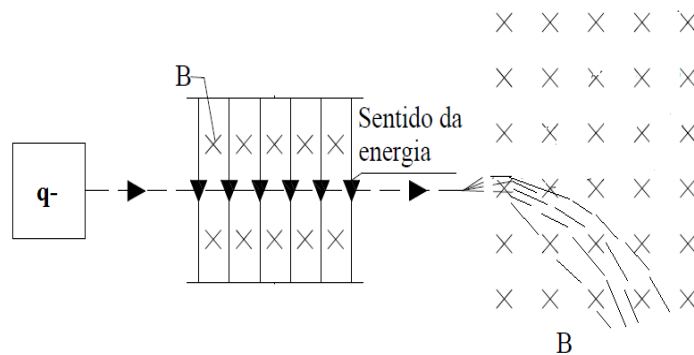


Figura 10 – Trajetória da partícula – (HALLIDAY, 1996) - adaptado pelo autor

Com base nos estudos com campo magnético em água, soluções eletrolíticas aquosas e conceitos físicos, atribui-se que o fluido iônico $\text{NaCl}_{(aq)}$ submetido à influência de um campo magnético uniforme, a velocidade de migração dos cloretos sofre ação de uma força $\vec{F} = q\vec{V} \times \vec{B}$ que atua como resultante a centrípeta $F_{cp} = \frac{m.V^2}{R}$, desencadeando o processo de corrosão no concreto armado.

Não foi encontrada na literatura nenhuma aplicação de campo magnético com propósito de indução de cloretos em concretos armados, tornando assim, o estudo inédito em ensaios de indução acelerado de cloretos em concreto armado. Sua metodologia será apresentada no capítulo 3.

2.8 Efeitos das adições minerais na corrosão das armaduras

A produção de cimento Portland constitui um processo que requer grande quantidade de energia, e responde por uma parcela significativa da emissão do CO_2 . A incorporação de cinzas volantes, sílica ativa, metacaulim, escoria de alto forno e outros, como uma

substituição parcial do cimento Portland, em concreto, é uma alternativa para aumentar a sua sustentabilidade e reduzir seu impacto ambiental. Consequentemente a adição aumenta a durabilidade da estrutura do concreto, uma vez que a durabilidade é um fator fundamental para a sustentabilidade (SHI *et al.*, 2012). A reação desses materiais minerais com portlandita e hidróxido de cálcio, no momento da hidratação do cimento, gera o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), um gel rígido constituído por partículas muito pequenas, que são os principais elementos responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada.

De acordo com Choi *et al* (2006), em geral, o uso de materiais minerais, tais como: cinzas volantes, metacaulim, sílica e escórias de alto forno, melhora a durabilidade do concreto. Um dos diversos fatores que colabora para essa melhora, segundo Yang (2003), é o tamponamento dos poros, isto é, a reação química dos minerais com o cimento provoca também um fenômeno físico, fechando mais os poros, consequentemente deixa a matriz concretada mais compactada, dificultando a penetração de agentes corrosivos.

Lu *et al.* (2002) constataram o alto poder dos minerais em estruturas concretadas que proporcionaram o aumento da durabilidade, e contribuíram com esse efeito para o aumento das ligações dos cloretos na estrutura concretada. Choi *et al.* (2006) confirmaram que a incorporação de minerais melhora a durabilidade do concreto, devido à redução da permeabilidade. Manera *et al.* (2008) utilizaram misturas minerais, e observaram uma diminuição da permeabilidade do cloreto, que refletiram na elevação dos valores do teor crítico de cloretos, devido ao tamponamento dos poros. Assim, confirma-se que as adições minerais melhoram a durabilidade do concreto.

Wong *et al.* (1999) trabalharam com amostras de argamassa e concluíram que a substituição de cimento por 15% de cinzas volantes aumentou a resistência à fratura. Mangat *et al.* (1994) investigaram a substituição parcial do cimento por cinzas volantes pulverizadas, escórias de alto forno e microssílica. Concluíram que todos foram eficazes em relação ao aumento da resistência à corrosão em concreto armado. Certificaram ainda que a adição de microssílica diminui o tamanho dos poros na pasta concretada, diminuindo significativamente a penetração do cloreto.

Dhir *et al.* (1997), utilizando o método de equilíbrio, observaram que a capacidade de ligações químicas dos cloretos com a pasta de cimento aumenta com adição de 50% de cinzas volantes. Esse aumento das ligações dos cloretos pode ser atribuído principalmente ao alto teor de alumina das cinzas volantes, que resulta na formação de mais sal de Friedel, consequentemente interfere nos valores do teor crítico de cloretos. O aumento na ligação de cloreto poderia também ser atribuído à produção de mais gel durante a hidratação, a qual

resulta numa melhor adsorção física de cloreto, segundo Kayyali *et al.* (1995). Arya *et al.* (1990) também descobriram que a substituição parcial do cimento por cinzas volantes tem um efeito positivo sobre as ligações de cloretos a amostras expostas em ambiente de cloro.

Thomas *et al.* (1996) relataram que o limite crítico de cloreto diminuiu com o aumento de cinzas volantes expostas em ambiente marinho. Esses limiares obtidos foram de 0,7%, 0,65%, 0,5% e 0,2% de cloreto (por massa cimento) para o concreto, com 0%, 15%, 30% e 50%, cinzas volantes, respectivamente. Observaram que os concretos com maior adição de cinzas volantes obtiveram os menores valores de teor crítico, isto devido a maior resistência a penetração de cloretos. Enquanto Alonso *et al.* (2002) relataram valores limites superiores, respectivamente ao substituir cimento com cinzas volantes.

Para uma mistura de concreto com relação a/c de 0,37, com substituição de cimento de 35% de cinzas volantes e sílica de 27%, observaram uma redução do coeficiente de difusão do cloreto e também redução do pH da água dos poros. Page *et al.* (1986), Diamond (1981) e Kawamura *et al.* (1988) também relataram a redução do pH na solução de poro com adição de cinzas volantes. Saraswathy e Song (2007) investigaram o efeito da mistura das cinzas volantes em concreto armado e concluíram que a resistência à corrosão ao concreto armado com adição das cinzas volantes melhorou significativamente o desempenho de corrosão de concreto, até um nível de substituição crítico (20-30%).

Um material também bastante utilizado é a sílica. Porém, alguns pesquisadores observaram que adição da sílica reduz o pH da solução dos poros, devido às reações pozolânicas que ocorrem. Ao quantificar o teor crítico pela relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$, podem gerar valores discrepantes, afirma Petersson (1995). Dotto *et al.* (2004) observaram que a adição de pó de sílica levou a significativa melhorias no desempenho de corrosão do concreto, bem como na resistência à compressão. Manera *et al.* (2008) compararam amostras com cimento portland com amostras contendo sílica e observaram que os valores do teor crítico de cloretos com sílica foram menores que o referência.

Outro material bastante utilizado é a escória de alto forno. Arya *et al.* (1995) certificaram que a adição da escória melhorou tanto a parte química como física e paralelamente ocorre a diminuição do pH da solução de poro. Porém, o efeito da substituição parcial do cimento por escória de alto forno com relação ao valor do teor crítico de cloretos ainda é controversa. Segundo Talbot (1995), a diminuição da penetração de cloreto em concretos com adições minerais é, em parte, devido ao refinamento da estrutura dos poros e em parte devido a menor relação C/S do C-S-H formado, que propicia a inclusão dos íons Na^+ e K^+ na sua estrutura. Assim, há uma redução na quantidade de álcalis na solução dos poros e,

portanto, um menor pH. Dhir *et al.* (1997) relataram baixos valores do limite de cloretos para concretos com substituição parcial do cimento com escória de alto forno. Oh *et al.* (2003) relataram valores limite superior ou similar, respectivamente, quando a substituição de cimento com escória. Cheng *et al.* (2005) investigaram o comportamento de corrosão do concreto armado com vigas sujeitas a cargas sustentadas (37% e 75% do carga máxima) e 3,5% de solução de NaCl. Com isso, encontraram o concreto de escória para expor mais baixa taxa de corrosão para uma dada percentagem de redução em rigidez à flexão (em relação ao controle).

O metacaulim também proporciona o aumento da durabilidade do concreto. Shekarch *et al.* (2010) confirmaram o papel benéfico do metacaulim; os resultados mostram que a substituição de metacaulim melhora diferentes aspectos das propriedades de transporte dos cloretos e a durabilidade. Ocorreu a redução da penetração de íons de cloreto, especialmente em níveis de substituição de 15%, que apresentou um aumento de 20% da resistência à compressão, enquanto que a penetração de água, a permeabilidade a gás, água absorção, resistividade elétrica e difusão iônica tiveram melhorias de até 50%, 37%, 28%, 450%, e 47%, respectivamente. Asbridge *et al.* (2001) estudaram o efeito do metacaulim em concreto; monitoraram o efeito do cloreto sob condições de estado estacionário e não-estacionário. Os resultados mostraram que o metacaulim reduziu a taxa de difusão de cloreto através da matriz de cimento hidratado, e também tende a aumentar a resistência ao transporte de cloreto da zona de transição pasta-agregado.

Xiaoqian e Zongjin (2001) relataram os resultados de um estudo da resistência à compressão em concreto incorporados com 0%, 5%, 10%, 15% de metacaulim. A resistência à compressão aumenta substancialmente em idade precoce, e existe também uma maior resistência a longo prazo. Portanto, o metacaulim é uma adição muito eficiente de melhoramento da resistência.

Anand *et al.* (2008) trabalharam com a substituição parcial do cimento portland por metacaulim com níveis de (5-20%), e certificaram que a substituição de até 15% de metacaulim em cimento portland melhorou as propriedades mecânicas. Além disso, ele obteve a menor taxa de corrosão em concreto armado.

Sabe-se que as adições minerais adicionadas na proporção certa ao concreto, melhoram a durabilidade do mesmo, o que deixa a questionar é seu efeito em termos de teor crítico de cloretos. Portanto, esta pesquisa busca avaliar não somente o comportamento das propriedades mecânicas que a sílica e o metacaulim promovem em estruturas concretas, mas

principalmente o efeito que as mesmas possam desenvolver nos valores do teor crítico de cloretos.

2.9 Técnicas utilizadas para o monitoramento da despassivação do aço

Várias são as técnicas empregadas para a constatação e avaliação da corrosão; e entre as mais utilizadas encontram-se as técnicas eletroquímicas.

Essas técnicas, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico apresenta maior confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas e não acarretarem sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação; além de poderem ser utilizadas tanto em laboratório como em campo.

Dentre as várias técnicas eletroquímicas, destacam-se a técnica de polarização linear (LPR), que, através das curvas de polarização, podem-se obter a densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão, resistência de polarização e a resistência ôhmica. E técnica de impedância.

As técnicas de resistência de polarização, potencial de corrosão e impedância eletroquímica, são as mais usuais; porém cada uma possui suas vantagens e desvantagens.

A técnica de potencial de corrosão consiste em medir a diferença de potencial de um eletrodo de trabalho (armadura) com um eletrodo de referência (ex. cobre sulfato de cobre), através de um voltímetro de alta impedância de entrada. Esse método apresenta resultados na forma de linhas equipotenciais sobre a estrutura de concreto armado, conhecida como mapeamento de potenciais.

Segundo Macdonald (1986), a espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou na interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido. Embora seja considerada uma técnica mais completa, ainda são poucos os trabalhos publicados, sendo necessário maior aprofundamento da técnica.

A técnica de polarização linear quantifica a velocidade de corrosão. Além de analisar a corrosão como um fenômeno eletroquímico, essa técnica apresenta maior confiabilidade e vantagem por ser rápida, e principalmente por não acarretar sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação. Nesta pesquisa foram utilizadas as técnicas de polarização linear, potenciais de corrosão e impedância, devido a sua praticidade e confiabilidade. As técnicas são descritas nos próximos subitens.

2.9.1 Polarização linear

Utiliza-se a técnica eletroquímica de resistência de polarização (R_p) ou técnica de polarização linear (LPR) para quantificar a velocidade de corrosão das armaduras do concreto. Tal resistência representa o processo de transferência de carga elétrica no metal, ante uma polarização imposta, sendo que se maior for a resistência, menor será sua intensidade de velocidade de corrosão. Portanto, essa é uma técnica que permite o cálculo de uma velocidade de corrosão instantânea de um metal.

De acordo com Wolyneec (2003), a resistência à polarização (R_p) de um sistema corrosivo é definida com a declive da curva de polarização do potencial elétrico da armadura, ou metal em função da intensidade da corrente de polarização ao potencial de corrosão da armadura, ou seja:

$$R_p = \lim_{\Delta I \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (4.0)$$

A equação (4.0) é conhecida como equação de Stern-Geary, e a R_p é designada como resistência de polarização. R_p é a inclinação da tangente à curva experimental, traçada no gráfico E versus Δi . A R_p também pode ser representada pela equação (4.1).

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 A i_{corr} (\beta_a \cdot \beta_c)} \quad (4.1)$$

Em que:

A= área da armadura

β_a e β_c = parâmetros de Tafel

$\beta_a \cdot \beta_c / 2,3 / (\beta_a + \beta_c) = B = 26\text{mV}$

De acordo com Stern-Geary, $\beta_a \cdot \beta_c / 2,3 / (\beta_a + \beta_c)$ é uma constante denominada B que, através de ensaios experimentais, foi estabelecido no valor de 26mV. Através da constante B e do valor de R_p , calcula-se a corrente de corrosão através da equação (4.2).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4.2)$$

Wolynec (2003) afirma que os valores de Rp tendem a diminuir conforme o avanço da corrosividade, ou seja, se a Rp diminui significa que a corrosividade do meio aumentou.

A densidade de corrente de corrosão, por sua vez, pode ser classificada em faixas que identificam o grau de importância da corrosão, conforme demonstra a Tabela 03.

Tabela 03 – Valores de referências da densidade de corrosão

Densidade de Corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nível de Corrosão
< 0,1	Desprezível
0,1 – 0,5	Baixo
0,5 – 1	Moderado
>1	Elevado

Fonte: Andrade e Alonso (2001)

2.9.2 Potencial de corrosão

O potencial eletroquímico de corrosão é uma grandeza que indica possibilidade a situação de corrosão ou passividade das armaduras, é uma técnica de fácil medida e por este motivo é bastante utilizada em laboratórios. Porém, esse potencial fornece informações qualitativas, isto é, não é possível obter resultados referentes à velocidade de corrosão da armadura, apenas uma situação de corrosividade ou passividade, devido a essa limitação devem ser utilizadas como complementação de outros ensaios e nunca de forma isolada ou absoluta, tal como afirma Oliveira (2000).

A medida determina a diferença de potencial elétrico entre a armadura e um eletrodo de referência, no qual se coloca em contato com a superfície do concreto. Essa medida tem a vantagem de ser uma técnica não destrutiva e fácil aplicação, empregando um equipamento de baixo custo.

Para que seja possível a medida do potencial de corrosão, é necessária a criação de uma pilha eletroquímica. Lima (1990) representa e escreve o método de ensaio para obter os potenciais, podendo ser ensaiado no laboratório ou “in loco”, conforme mostra a Figura 11. Observa-se que o ensaio consiste basicamente em:

Ânodo: eletrodo em que há oxidação (corrosão); nesse caso, armadura possui essa função.

Cátodo: eletrodo em que a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual os elétrons provocam a redução (eletrodo de referência).

Eletrólito: é o meio que permite a dissolução e transporte dos íons entre as regiões do ânodo e do cátodo. Nesse caso, a umidade presente nos poros do concreto possui essa função.

Circuito: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo, ou seja, permite fechar o circuito para obter os valores dos potenciais de corrosão na armadura (voltímetro).

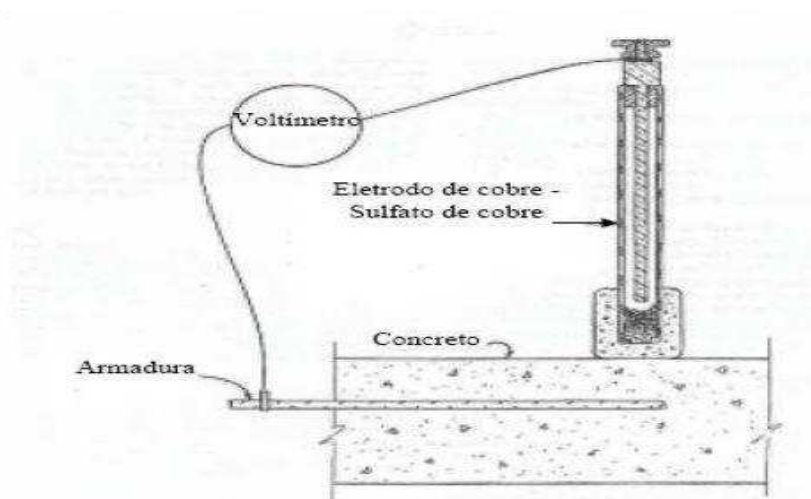


Figura 11- Representação do método de ensaio para medir o potencial de corrosão. Fonte: Lima (1990)

O critério de avaliação dos valores obtidos na medida de potencial de corrosão, está descrito conforme a norma ASTM C – 876 (1991), e indica a probabilidade de ocorrência da corrosão, conforme descrito na Tabela 04.

Tabela 04 – Critério de avaliação através da medida de potencial de corrosão da armadura, tendo como referência diversos tipos de eletrodos.

Tipo de eletrodo	Probabilidade de ocorrer à corrosão		
	< 10 %	10% - 90%	> 90%
ENH	> 0,118V	0,118 V a -0,032 V	< - 0,032 V
Cu/CuSO ₄ , Cu ⁺²	> - 0,200 V	-0,200 V a -0,350 V	< -0,350 V
Hg,Hg ₂ Cl ₂ /KCl (sol. Saturada)	> - 0,124 V	-0,124 V a -0,274 V	< -0,274 V
Ag,AgCl/KCl (1M)	> - 0,104 V	-0,104 V a -0,254 V	< -0,254 V

Fonte: Ribeiro, D, V; Cunha, M, P, T.pg. 186 (2014)

2.9.3 Impedância eletroquímica

Classificada como técnica não estacionária a impedância nos permite melhor compreensão dos processos eletroquímicos, pois parte do pressuposto que um determinado

circuito elétrico pode representar o comportamento do aço dentro do concreto. É conhecida como método de impedância eletroquímica ou método de impedância AC, tendo sido também proposto por Mansfeld (1988) o nome de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (WOLYNEC, 2003).

De acordo com Jambo e Fófano (2008), a impedância é como a resistência; é a medida da capacidade de um circuito elétrico resistir à passagem de corrente elétrica. No entanto, a impedância difere da resistência, pois não segue necessariamente a lei de Ohm; é dependente da frequência, e a corrente e dos potenciais alterados não estão em fase, como no resistor.

A técnica consiste na aplicação de uma perturbação ondulatória senoidal de pequena amplitude (5 a 20 mV), aplicada no eletrodo de trabalho inserido em um eletrólito (concreto). Compara-se, então, a perturbação inicial aplicada com a resposta do eletrodo de trabalho, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência. É de fundamental importância observar que a perturbação inicial é de um potencial $\Delta E(w) = \Delta E_{sen} \cos(wt)$ do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema, e a resposta do eletrodo é uma corrente $\Delta i(w) = \Delta i_{sen}(wt + \phi)$, também senoidal, sendo o ϕ a diferença da fase corrente e potencial. Sendo assim, a impedância representada por Z mede a relação entre ΔE e Δi . Considerando as perturbações pequenas, pode-se linearizar a relação entre o potencial e a corrente. Dessa forma, define-se matematicamente a impedância com a seguinte equação.

$$Z(w) = \frac{\Delta E(w)}{\Delta i(w)} \quad (5.0)$$

Em que:

$W = 2\pi f$, f é a frequência da onda senoidal aplicada.

$Z =$ número complexo. $Z = a - jb$, em que a é parte real e b é a parte imaginária. e j^2 é o número imaginário -1.

Variando-se a frequência de perturbação senoidal, tem-se, para cada valor de frequência, um valor de impedância (Z). Nesta pesquisa, optou-se por representar os valores de impedância graficamente por meio do diagrama de Nyquist, apresentado na Figura 12, em que Nyquist $Z = Z' + Z''$ consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, no qual se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos).

O dado de impedância representado no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante.

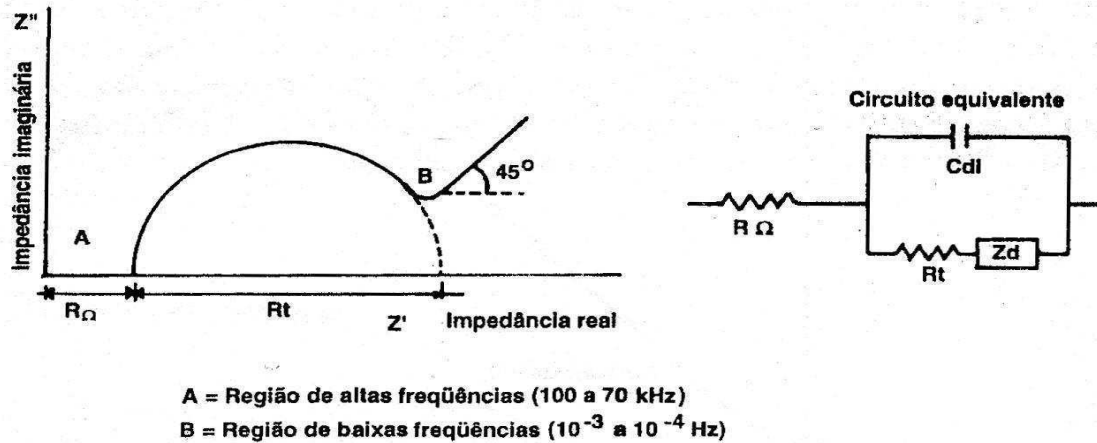


Figura 12 - Diagrama de Nyquist, com seu circuito equivalente. Silvermancl (1986 *apud* FREIRE, 2005).

O diâmetro do semicírculo formado é a resistência de transferência de carga R_t , equivalente à resistência de polarização R_{pl} . É uma técnica precisa, reprodutiva, não destrutiva e permite acompanhar a evolução de estado passivo ao ativo ao longo do tempo da armadura. Porém, a interpretação dos resultados e a necessidade de um circuito equivalente torna-se uma tarefa difícil em relação as demais técnicas.

Para poder aplicar a técnica é necessário decidir qual o circuito equivalente específico, e o qual ou quais elemento(s) elétrico(s) compõe(s) esse circuito. A Tabela 05 mostra a relação entre os elementos do circuito elétrico e o processo físico.

Tabela 05: correlação entre os processos físicos e os elementos do circuito

Processo físico	Elemento de circuito
Transferência de carga	Resistores R_e e R_p
Dupla camada elétrica	Capacitor C_{dl}
Camada superficial dielétrica	Capacitor C
Adsoção	Pseudocapacitor, C_w e resistores, R
Transporte de massa	Pseudocapacitor, C_w e pseudorresistor, R_w

Fonte: Ribeiro, D, V; Cunha, M, P, T.pg. 196. (2014)

Existem vários modelos propostos de circuitos equivalentes baseados no diagrama de Nyquist na literatura para concreto armado. John *et al.* (1981) foram os primeiros pesquisadores a trabalharem com essa técnica e propuseram um circuito para amostras de

concreto imersas em água do mar. Macdonald *et al.* (1986) também propuseram um modelo baseado em linhas de transmissão aplicados em concreto armado. Dhouibi-Hachani *et al.* (1996) desenvolveram um modelo que, ao aparecer um semicírculo e um segmento de uma reta, indica que o aço está coberto por uma fina camada de produto corrosivo. No estado ativo de corrosão, aparecem dois semicírculos capacitivos. O primeiro, na região A, aparece nas altas frequências e representa o produto formado sobre a superfície do aço no concreto. O segundo, na região B, é um segmento da reta que aparece nas baixas frequências e representa a zona de transição ou interface concreto/aço, como mostra as Figuras 12e 13

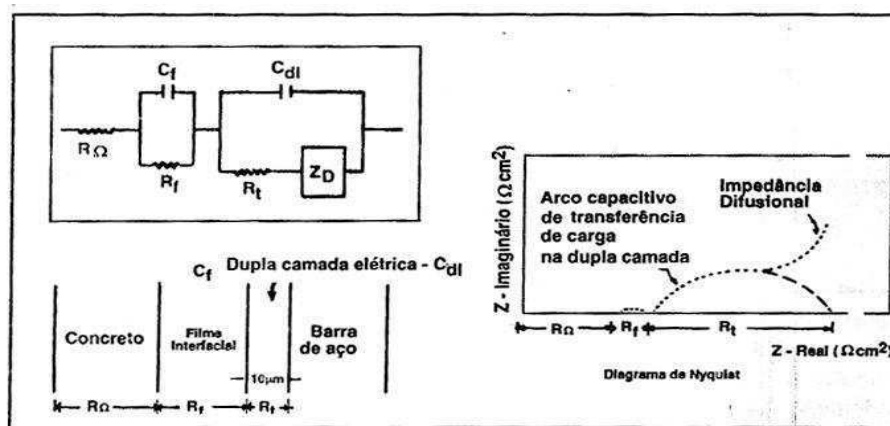


Figura 13 - Circuito equivalente proposto por Nyquist para o caso do concreto armado. Cascudo (1997)

Sagues *et al.* (1995), baseado no modelo proposto por Randles, introduziram outros elementos e fizeram com que o circuito de Randles tornasse o mais aplicado nos estudos de corrosão em concreto armado, conforme demonstrado na Figura 13. De acordo com Ribeiro e Cunha (2014), o resistor (R_e) representa a resistência da solução do filme do produto de corrosão, que também é conhecido como a resistência ôhmica. O capacitor (C_{dl}) é a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre eletrodo em corrosão e a solução (ou eletrólito); e o resistor (R_t) é a resistência à transferência de carga, que determina a taxa da reação de corrosão, e é uma medida da transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo. Em um sistema controlado por ativação, R_t é a parcela medida pela técnica de resistência de polarização, isto é, R_t equivale a R_p .

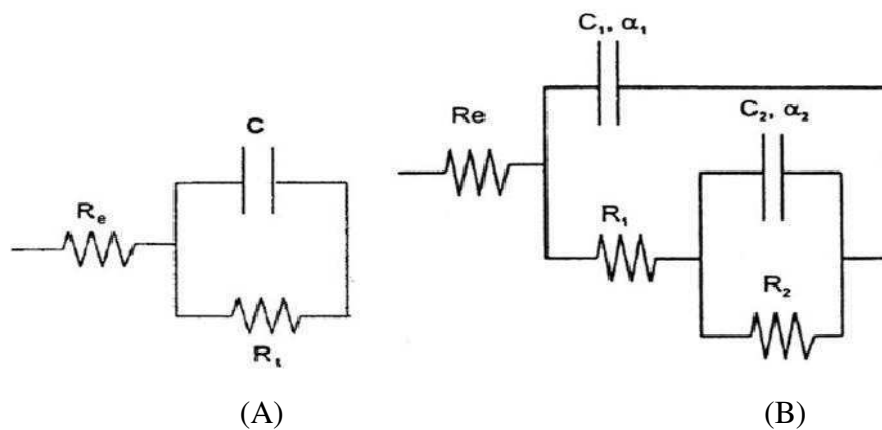


Figura 14- (A) Circuito equivalente simples do tipo Randles e; (B) Circuito Randles modificado com duas constantes de tempo. Ribeiro e Cunha (2014, p.198).

Cascudo (1997) comparou, pelo diagrama de Nyquist, o comportamento de um aço no estado passivo e ativo de corrosão. Concluiu que, no estado ativo de corrosão, os valores da impedância, na interface aço concreto, são significativamente menores em relação ao estado passivo. E que esses mesmos valores, no estado passivo, tendem a formar grandes arcos capacitivos deficientemente desenvolvidos, o qual conseqüentemente gera valores elevados de R_e . Observou também a formação de regiões de alta e baixa frequência, em que o primeiro arco não desenvolve por completo, sendo necessário fazer a extrapolação do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. É o diâmetro do semicírculo R_e e equivalente ao R_p (resistência de polarização). Ver Figura 15

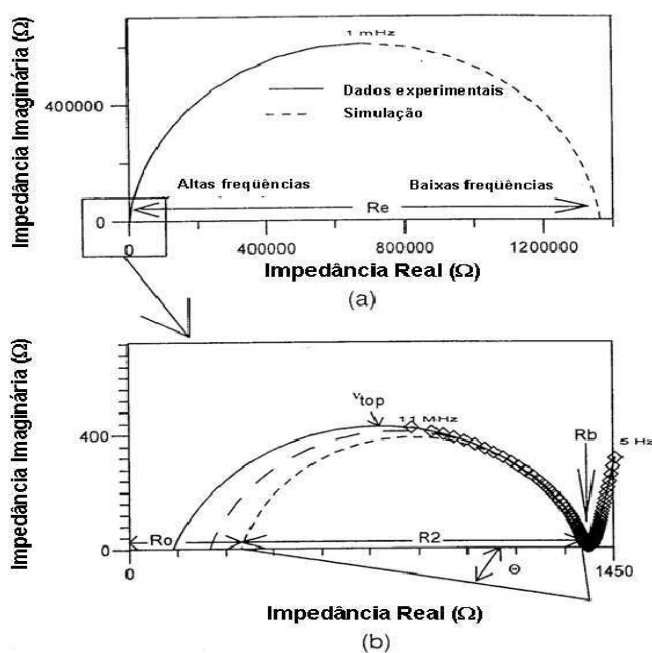


Figura 15 (A) Diagrama de Nyquist proposto para o concreto armado e; (B) ampliação da região de alta frequência do diagrama anterior. Ribeiro e Cunha (2014, p. 201).

Nesta pesquisa, as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas paralelas às medições de polarização linear, antes dos cp's entrarem em ensaios de indução de cloretos, durante e no final, com a confirmação da despassivação da armadura. Foi utilizado o circuito proposto por John *et al.* (1981) e os diagramas de Nyquist (Ver Figura 16) para interpretar os resultados de impedância eletroquímica. Essas medidas foram realizadas mediante aplicação de um sinal alternado de 10mV de amplitude, varrendo-se uma faixa de frequência de 1MHz a 2mHz , gerando um gráfico com 52 pontos.

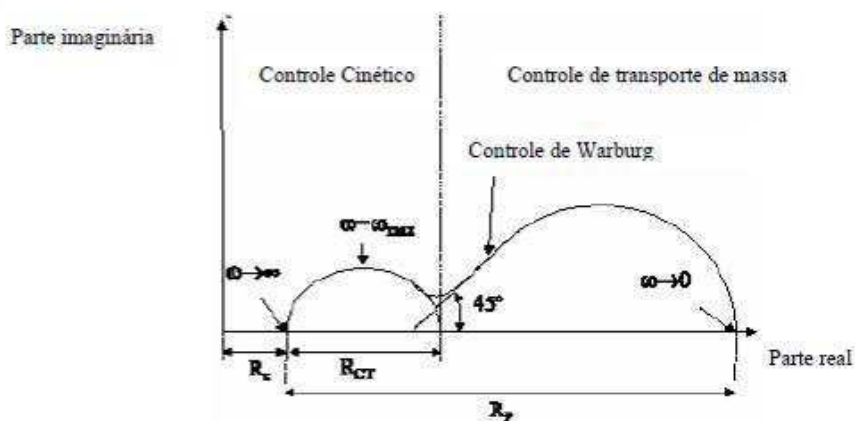


Figura 16 Diagrama de Nyquist – (Poupard *et al.*, 2004)

2.10 Apresentação do teor crítico de cloretos

Apesar de vários pesquisadores trabalharem com o teor crítico de cloretos, não existe um valor tabelado, devido ao grande número de parâmetros que influenciam a iniciação da corrosão. Não há um consenso na comunidade científica a respeito dos limites aceitáveis de cloretos para o concreto. Algumas normas ou recomendações apresentam valores orientativos para esses limites, como: 0,2% e 0,4% para concretos protendido e armado (em relação ao peso de cimento), de acordo com o EN 206 - *Comité Européen de Normalization*. A *Comisión Permanente del hormigón* - EH-88 adota um valor 0,4% para concreto armado (em relação ao peso de cimento), a *British Standard* limita o teor de cloretos de menos de 0,4% para concreto armado e 0,1% para concretos protendido.

Um fato bastante discutido no meio científico é a forma ideal de expressar o teor crítico. Podem ser quantificados em massa de cloretos totais em cimento, livres ou através da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$. Elevado número de trabalhos apresenta o teor crítico, expresso em

cloretos totais em relação à massa do cimento, como afirma Angst *et al.* (2009) que a principal razão é o fato de que a medição do teor de cloreto total é relativamente simples e bastante documentada em normas. Outros pesquisadores, como Hope *et al.* (1986) e Kayyali (1995), afirmam que os cloretos livres são os principais responsáveis da despassivação do aço e adotam os cloretos livre como os únicos responsáveis pela corrosão do aço, pois os mesmos afirmam que os cloretos combinados estão retidos na estrutura química, não possuindo mobilidade, e conseqüentemente apenas os cloretos livres conseguem transitar no meio concretado e penetrar no aço, desencadeando o processo corrosivo. Desta forma, o teor crítico de cloretos também é expresso pelo uso dos cloretos livres, tanto em relação à massa do cimento, do concreto ou da concentração da solução dos poros, Angst *et al.* (2011). Outra forma de expressar o teor crítico de cloretos relaciona a atividade de íons cloretos com o pH da solução dos poros $[Cl^-]/[OH^-]$. Hausmann (1967) foi o primeiro a determinar o teor crítico de cloretos, utilizando uma solução sintética de concreto, o qual obteve uma relação $[Cl^-]/[OH^-] > 0,6$. Gouda e Halaka (1970) encontraram uma relação linear entre o pH e o logaritmo da concentração de cloreto com uma inclinação de 0,83, o que resulta na relação constante $[Cl^-]^{0,83}/[OH^-]$. Andrade e Castellote (2000), também trabalhando com aço em soluções alcalinas com diversos teores de NaCl e CaCl₂, obtiveram valores limites para despassivação numa faixa de 0,25 e 0,8. Alonso (2000) encontrou valores entre 0,66 e 1,45 para a relação $[Cl^-]/[OH^-]$, através de boas correlações entre soluções e corpos de prova de argamassa contaminados com íons cloreto. Li e Sagues (2001) observaram que os valores de $[Cl^-]/[OH^-]$ aumentam com o pH mais elevado. Oh *et al.* (2003) obtiveram uma faixa 0,16 – 0,26 da relação $[Cl^-]/[OH^-]$, em concretos (0,35 a 0,55), com adição de sílica.

Trabalhos publicados por Glass *et al.* (1997) trazem uma discussão interessante sobre o teor limite de cloretos. Informam vários valores obtidos por diversos autores em condições diferentes: (i) estruturas concretadas ao ar livre e (ii) experimento em laboratório, usando argamassa, concreto, pastas e soluções. Desses valores, observa-se que a quantidade total de cloretos, expressa em relação à porcentagem de peso cimento, está na faixa de 0,17 – 2,5, variando aproximadamente 15 vezes. Outros pesquisadores afirmam que o principal fator controlador da despassivação é a relação $[Cl^-]/[OH^-]$. Neville (1997) afirma que a concentração de íons cloreto depende, também, da concentração de outros íons presentes. Para certa quantidade de $[Cl^-]$ quanto maior a concentração de $[OH^-]$, mais cloretos livres estarão presentes. Assim sendo, as várias técnicas utilizadas para realização desses trabalhos

justificam a variação dos valores obtidos, porém não inviabilizam a sua aceitação, por serem técnicas muito utilizadas no meio científico.

Outros pesquisadores, como Angst *et al.* (2009), também fizeram uma revisão na literatura sobre o valor crítico de cloretos, a partir de uma variedade de experimentos. Os autores apresentam nas Tabelas de 6 a 8 os vários valores que o teor crítico de cloretos pode ter de acordo com as condições que são expostas.

Na Tabela 06, são relatadas amostras submetidas em exposição ao ar livre. Entre os diversos parâmetros que afetam o teor crítico, ao analisar o tipo de cimento, observa-se que enquanto os concretos, moldados com cimento Portland sem adição, obtiveram uma faixa de teor crítico 0,1 – 1,96% massa de cimento; os concretos, moldados com cimento Portland com adição, obtiveram uma faixa menor do teor crítico: 0,2 – 1,5% dessa mesma. Esse fato é atribuído à adição de sílica e cinzas, que diminui a reserva alcalinidade da matriz cimentícia, e consequentemente necessita de menor quantidade de cloretos para despассивar o aço.

Já a Tabela 07 contém pesquisas executadas em laboratório com o aço imerso em solução, nas quais se observa a variação do teor crítico $[Cl^-]/[OH^-]$ em relação às condições do aço. O aço limpo e desengraxado obteve maior teor crítico: 0,02 – 1,7. Ao utilizar barras lisas, limpas, desengraxadas e polidas, a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ crítica de cloretos diminui (0,27 – 0,6), o que deixa o resultado do polimento do aço favorecendo a oxidação. Fato também observado ao utilizar aço pré-enferrujado, uma vez que obteve uma faixa menor (0,01 – 0,04). Nesse caso, por existir uma oxidação prévia na superfície do aço, sua faixa foi menor.

A Tabela 08 demonstra os experimentos em que o aço é incorporado no material cimentante em condições de laboratório. Ao analisar o tipo de cimento, observa-se que os concretos, moldados com cimento Portland com adição, obtiveram uma faixa menor do teor crítico: 0,2 – 2,5% de massa de cimento, em relação aos concretos moldados sem adição: 0,05 – 3,08% de massa de cimento. Fato atribuído à adição que diminui a reserva alcalina.

Tabela 06 – Valores Ccrit. em condições de exposição ao ar livre ou em estruturas reais

Ccrit. cimento	Detalhes experimentais							
	Total de Cl (%)	Cátion	Introdução do cloreto	Espécie e Relação a/c	Tipo de cimento	Condições do aço	Deteção da corrosão	Ano
0,2-1,4	Na	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Potencial	1975	Stratfuul <i>et al</i>
0,25-1,5	Na	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Potencial	1984	Vassie
0,1-0,19	Ca, Na	Mixture	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Polida	Polarização linear, impedância, inspeção visual e perda de peso.	1987	Hope e Ip
0,96-1,96	Ca	Mixture.	Concreto (0,6;0,75)	Cimento Portland	Limpas e desengorduradas	Perda de massa	1989	Treadaway <i>et al</i>
0,7	Água do mar	Cap. + Dif.	Concreto (0,32...0,68)	Cimento Portland	Não informa	Perda de massa	1996	Thomas <i>et al</i>
0,2-0,65	-	-	-	Cinzas	Não informa	Perda de massa	1996	Thomas <i>et al</i>
0,4-1,5	Água do mar	Difusão	Concreto (0,3...0,75)	Sílica ativa, Cimento resistente a sulfato.	Barras nervuradas	Potencial, polarização linear.	1998	Sandberg
0,2-0,4	Na	Difusão	Concreto	Não informar	Não informa	Macro célula- corrente	2000	Zimmermann
0,72	Água do mar	Cap. + Dif.	Concreto	Não informar	Barras nervuradas	Inspeção visual	2001	Fluge
0,4-1,3	Na	Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4;0,6)	Cimento Portland	Não informa	Polarização linear e potencial	2004	Morris <i>et al</i>
Faixa (0,1-1,96)								Mim....max

FONTE: Angst et al (2009)

Cap.-Capilaridade, Dif.-Difusão, Mix - Mistura

Tabela 07 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço diretamente imerso em condições de laboratório

Ccrit. cimento		Detalhes experimentais					
Cl ⁻ livre (mol/l)	Cl ⁻ /OH ⁻	Cátion	Condições do aço	Deteção da corrosão	Comentários	Ano	Referência
0,17-0,34		Na	-	Potencial	Extrato do cimento	1955	Bird, presented
	0,02-0,13	Na	Limpo e desengraxado	Polarização galvonostática	Solução aerada, pH 12,6	1962	Rajagopalan <i>et al</i>
	1	Na	Limpo e desengraxado	Polarização galvonostática	Solução agitada com nitrogênio, pH 13	1965	Venu <i>et al</i>
	0,6	Na	Barras lisas, polido e limpo	Potencia e inspeção visual	Solução aerada pH 11,6-13,2	1967	Hausmann
	0,57	Na	Barras lisas, polido, limpo e desengraxados	Galvonostática, potencial e inspeção visual	pH 11,8	1970	Gouda e Diamond
	0,48	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 12,1	1970	-
	0,29	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 12,6	1970	-
	0,27	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 13,0	1970	-
	0,3	Na	Barras lisas, polido, limpa	Potencial e inspeção visual	pH 13,3		-
0,6		Na	Barras lisas, polido, limpa	Galvonostatica	Suspensão da argamassa-Cimento Portland	1970	Gouda e Halaka
0,3		Na	Barras lisas, polido, limpa	Galvonostatica	Suspensão da argamassa – escoria de alto forno	1970	-
	4,9	Na	Polido	Polarização linear e potencial	Solução aerada pH 13,8	1988	Yonezawa <i>et al</i>
0,14		Na	Limpo e desengraxados	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	1996	Mammoliti
0,28		Na	Barras nervuradas, limpas	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	-	-
0,42		Na	Polido	Potencial dinâmico	Sat. Ca(OH) ₂	-	-
0,056	0,26	Na	Limpo e desengraxado	Controle potencioestático	pH 13,5	1998	Breit
	0,7-1,7	Na	Limpo e desengraxados	Potencial e macro célula de corrente	Solução aerada, pH 13,2-13,5	2000	Zimmermann <i>et al</i>
	0,01-0,04	Na	Pré enferrujado	Potencial e impedância	pH 12,6	2001	Li e Sagues
	0,2-0,8	Na	Não informar	Potencial e impedância	pH 13,3		
	1,0-2,5	Na	Não informar	Potencial e impedância	pH 13,6		
0,0056	0,178	Na	Limpo e desengraxados	Polarização potencial dinâmica	pH 12,5	2004	Moreno <i>et al</i>
0,28	0,313	Na	Limpa e desengraxada	Polarização potencial dinâmica	pH 13,9		
0,0056-0,42	0,01-4,9						Mim....max

FONTE: Angst *et al* (2009)

Tabela 08 – Valores de Ccrit. obtidos em experimentos com o aço incorporado no concreto em laboratório

Ccrit. Cimento (%)		Detalhes do Experimento							
Cl ⁻ Total	Cl ⁻ livre	Cl ⁻ /OH ⁻	Introdução do cloreto	a/c	Tipo de cimento	Condições do aço	Deteção da corrosão	Ano	Referência
0.32			mix	Concreto (não informa)	Não informa	Limpo e desengordurado	Polarização galvanodinâmica e inspeção visual	1959	Kaesche
0.57-1.09			mix	Concreto (0,7)	Não informa	Não informa	Potenciodinâmica e inspeção visual	1959	Baumel
>0.45			mix	Argamassa (0,45)	Cimento Portland	Barras de aço lisas	Inspeção visual	1969	Richartz
0.15			mix	Concreto (0,6)	Cimento Portland	Barras de aço lisas, polidas e limpas	Polarização galvanostatica	1970	Gouda e Halaka
0.4-0.8			mix	Concreto (0,4)	Cimento Portland	Barras de aço nervuradas e limpas	Polarização linear	1980	Lacke e Siman
0.25-0.5			mix	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Não informa	Impedância	1986	Elsener e Bohni
		>0.69	mix	Cimento pasta	Cimento Portland	Limpo e desengordurado	Polarização linear	1986	Andrade e Page
0.1-0.19			mix	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Polido	Polarização linear e impedância	1987	Hope e Ip
		7 - 45	Mix e Difusão	Argamassa (0,45)	Cimento Portland	Polido	Polarização linear e Potencial	1988	Yonezawa <i>et al</i>
0.2-0.68			Difusão	Argamassa (0,4...0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e cinzas	Barras de aço lisas e nervuradas	Potenciostatica, potencial e Polarização linear	1990	Hansson e Sarensen
0.48-2.02			Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4..0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e Cinzas	Não informa	Corrente- Macro-célula	1990	Schiessl e Raupach
1.5-2.5		3 - 20	Cap.+ Dif.	Cimento pasta, concreto (0,5)	Cimento Portland e cimento Portland resistente a sulfato	Barras de aço lisas e limpas	Polarização Linear, potencial e perda de peso	1991	Lambert, Page <i>et al</i>
0.5-1.8	0.36-3.22 mol/l		Mix, Cap. + Dif.	Argamassa (0,4..0,6)	Cimento Portland, Sílica e cinzas	Polido	Polarização linear	1992	Pettersson
	0.14-1.83 mol/l	2.5-6	Cap.+ Dif. e Mix	Argamassa, concreto (0,3..0,75)	Cimento Portland e Sílica ativa	Barras de aços nervuradas	Polarização Linear	1995	Pettersson

0.5-1.0			Mix e Difusão	Concreto (0,5..0,7)	Cimento Portland	Barras de aços lisas	Macro-célula corrente	1996	Schiessl e Breit
	0.44-0.65 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,75)	Cimento Portland	Não informa	Potencial	1997	Elsener <i>et al.</i>
0.25-0.75	0.1 mol/l		Difusão	Argamassa (0,5..0,6)	Cimento Portland, sílica ativa e cinzas	Não informa	Inspeção visual e potenciostática	1998	Breit
1.24-3.08	0.39-1.16 %bw	1.17-3.98	Mix	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Barras de aço nervuradas e lisas	Polarização linear e Potencial	2000	Alonso <i>et al.</i>
0.25-1.25	0.045-0.55 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,6)	Cimento Portland	Não informa	Potencial e corrente-macro-célula	2000	Zimmermann <i>et al.</i>
0.735	0.51%bw		Cap. + Dif.	Argamassa (0,5)	Cimento Portland, escoria de alto forno e sílica.	Barras de aço nervuradas	Polarização potenciostática	2002	Alonso <i>et al.</i>
0.62	0.36 mol/l		Cap. + Dif.	Argamassa (0,37)	Cimento Portland resistente a sulfato	Barras de aço nervuradas	Polarização linear e Potencial	2002	Castellote <i>et al.</i>
	0.4%bw		Cap. + Dif.	Argamassa (0,58)	Cimento Portland, sílica e cinzas.	Não informa	Polarização Linear e Potencial	2002	De Rincón <i>et al.</i>
0.04-0.24			Migração	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Limpo e desengordurado	Polarização Linear	2003	Trejo e Pillai
0.68-0.97	0.07-0.13%bw		Mix	Concreto (0,35...0,55)	Cimento Portland e cinzas	Barras de Aço lisas	Potencial e inspeção visual	2003	Oh <i>et al.</i>
0.4-1.3			Mix, Cap. + Dif.	Concreto (0,4, 0,6)	Cimento Portland	Não informa	Polarização linear e potencial	2004	Morris <i>et al.</i>
0.52-0.75			Cap. + Dif.	Concreto (0,45)	Cimento Portland	Barras de aço lisas	Potenciostático	2005	Nygaard e Geiker
0.05-0.15			Migração	Argamassa (0,5)	Cimento Portland	Não informa	Polarização Linear	2005	Trejo e Monteiro
	0.4-0.8 %bw		Cap. + Dif.	Concreto (0,5)	Cimento Portland	Polido e Pré-enferrujado	Polarização linear, potencial, inspeção visual e potenciodinâmica.	2006	Mohammed e Hamada
1.1-2.0			Mix	Concreto (0,6)	Cimento Portland	Barras de aço lisas e nervuradas	Polarização linear e potencial	2008	Manera <i>et al.</i>
0,04- 3,08		0,69 – 45							Mim....max

FONTE: Angst *et al* (2009) Cap.-Capilaridade, Dif.-Difusão, Mix – Mistura.

Analisando essas tabelas, percebe-se uma grande dispersão na literatura, relacionada aos diferentes procedimentos experimentais para detectar a corrosão, como: determinar o teor crítico seja por cloretos livres e totais ou pela relação dos cloretos livres; e o teor de hidroxila, na solução dos poros e aos numerosos parâmetros (condições do aço, introdução do íon cloreto, tipo de cimento, adições e outros), que afetam a corrosão induzida por cloretos no concreto. Essas divergências mostraram a dificuldade de se estabelecer um parâmetro seguro para o limite de quantidade de íons cloreto, principalmente, pela dificuldade de se determinar a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ nos concretos em estruturas reais.

A norma brasileira NBR 6118 (2007) estipula um teor máximo de cloretos de 500 mg/l, em relação ao peso de água de amassamento. Em geral, a maioria das normas e das recomendações, como as do CEB e RILEM, adotam o valor de 0,4% da massa de cloreto, em relação à massa de cimento como valor de consenso, embora possa variar com a qualidade do concreto e a carbonatação.

O CEB (1983 *apud* VILASBOAS, 2004) expressa de maneira mais adequada, o teor crítico de cloreto, uma vez que leva em conta a qualidade do concreto e a umidade do ambiente, como pode ser observado na Figura 17.

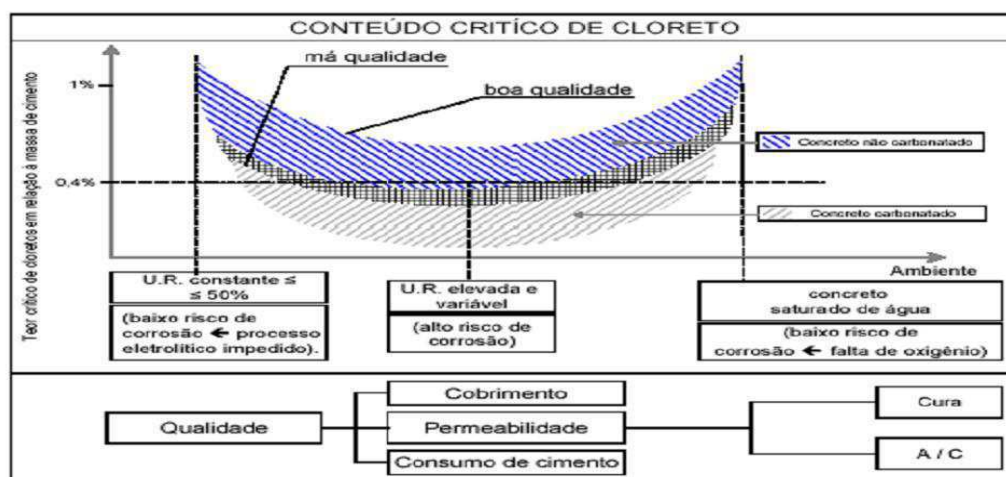


Figura 17 – Esquema da influência de parâmetros relacionados com a qualidade do concreto e umidade ambiental sobre o conteúdo crítico de íons de cloreto (CEB, 1992 *apud* VILASBOAS, 2004)

Segundo Mehta e Monteiro (1994), dependendo da relação $[Cl^-]/[OH^-]$, o filme protetor pode ser destruído mesmo para valores de pH muito acima de 11,5. Quando essa relação é maior do que 0,6, o aço parece não estar mais protegido contra corrosão, provavelmente porque o filme de óxido se torna permeável ou instável nessas condições.

Vários autores concordam que, para que certa quantidade de cloretos livre chegue até a armadura, diversos fatores devem estar relacionados, como por exemplo: o tipo de cátion associado aos cloretos; o tipo de acesso ao concreto; a presença de outro ânion como o

sulfato; o tipo de cimento; a relação água/cimento; o estado de carbonatação; a produção; a cura; a umidade contida nos poros; o consumo de cimento; a concentração de cloretos no meio externo; a temperatura; a abertura e quantidade de fissuras.

A fixação de cloretos também tem sido apontada como relevante no valor limite de cloretos. Isso porque os cloretos podem estar sob três formas no concreto: quimicamente ligado ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloro aluminato de cálcio, adsorvido na superfície dos poros; e sob a forma de íons livres. Por maior que seja a capacidade de um dado concreto de ligar-se quimicamente ou adsorver fisicamente íons cloreto, haverá sempre um estado de equilíbrio entre as três formas de ocorrência desses íons, de forma que sempre existirá certo teor de Cl^- livre na fase líquida do concreto, conforme afirma Daveer (1975). Esses cloretos livres são os que efetivamente causam preocupação. É sob a forma de íons que os cloretos são capazes de iniciar e de participar da corrosão, embora, segundo Isaia (1995), os combinados possam reverter-se em livres por carbonatação ou outras situações particulares. Dessa forma, conforme Hussain *et al.* (1995), todos os fatores que afetam a capacidade de fixação de cloretos, como teor de aluminatos no cimento, temperatura de exposição e carbonatação, têm influência no teor limite $[Cl^-]/[OH^-]$. Tang e Nilsson (1992) também afirmam que a agressividade dos íons cloreto está associada ao teor de íons cloreto livres. A Figura 18 ilustra as três possibilidades de ocorrência de Cl^- (NEVILLE, 1997).

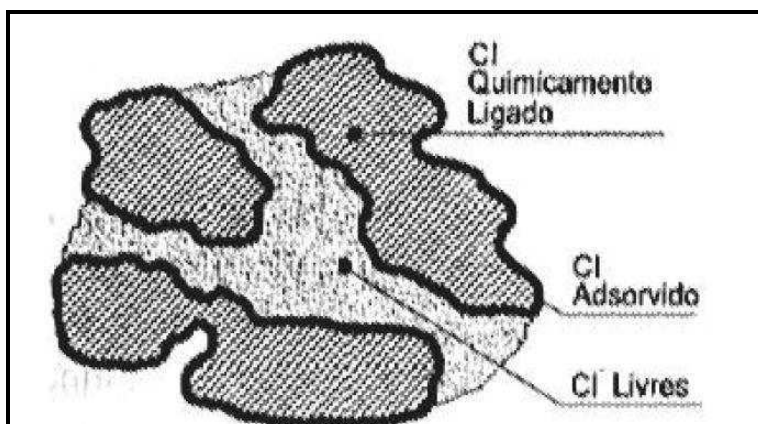


Figura 18 - Formas de ocorrência de íons cloreto na estrutura do concreto (Casado 1997)

Ainda não há consenso na comunidade científica a respeito dos limites aceitáveis de cloretos para o concreto. O tema é muito debatido no sentido de evitar-se a despassivação da armadura e a posterior corrosão. Algumas normas ou recomendações apresentam valores orientativos para esses limites, como apresentado na Tabela 09, na qual é detalhado um esquema de variação do teor crítico de cloretos em função da qualidade do concreto.

Tabela 09 – Teor limite de cloretos (% em relação à massa de cimento)

Norma	Concreto massa	Concreto armado	Concreto protegido
EH – 88 ¹	1,5 – 2	0,4	-
EM 206 ²	1	0,4	0,2
BS-8110 ³	-	0,2 – 0,4 *	0,1
ACI-222R ⁴	-	0,25 – 0,08 **	0,08 – 0,06 **
ABNT ⁵	-	-	-

Fonte:

* O limite varia em função do tipo de cimento

** O limite varia em função das condições de exposição

¹ Comisión permanente Del Hormigón

² Comité Européen de Normalization

³ British Standards

⁴ American Concrete Institute

⁵ Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6118 e NBR 14931 não permitem o uso de aditivos que contenha cloretos em sua composição, e a NBR 9062 limita o teor de cloretos em 500mg/l nas estruturas de concreto pré-moldado, em relação à água de amassamento, incluindo contribuições dos agregados. Para uma relação a/ag = 0,40 com consumo de 400kg/m³, o limite passa a ser de 0,02% em relação à massa de cimento.

Capítulo 3

3 Programa Experimental

Neste capítulo, estão descritas as etapas cumpridas para o desenvolvimento desta pesquisa. O programa experimental incluiu a realização de uma sequência de etapas, apresentado na Figura 19, e que estão apresentadas nos itens a seguir, as quais envolvem as definições das variáveis de estudo, os materiais empregados, a preparação dos corpos de prova, os ensaios de caracterização, os monitoramentos eletroquímicos e a realização de ensaios complementares.

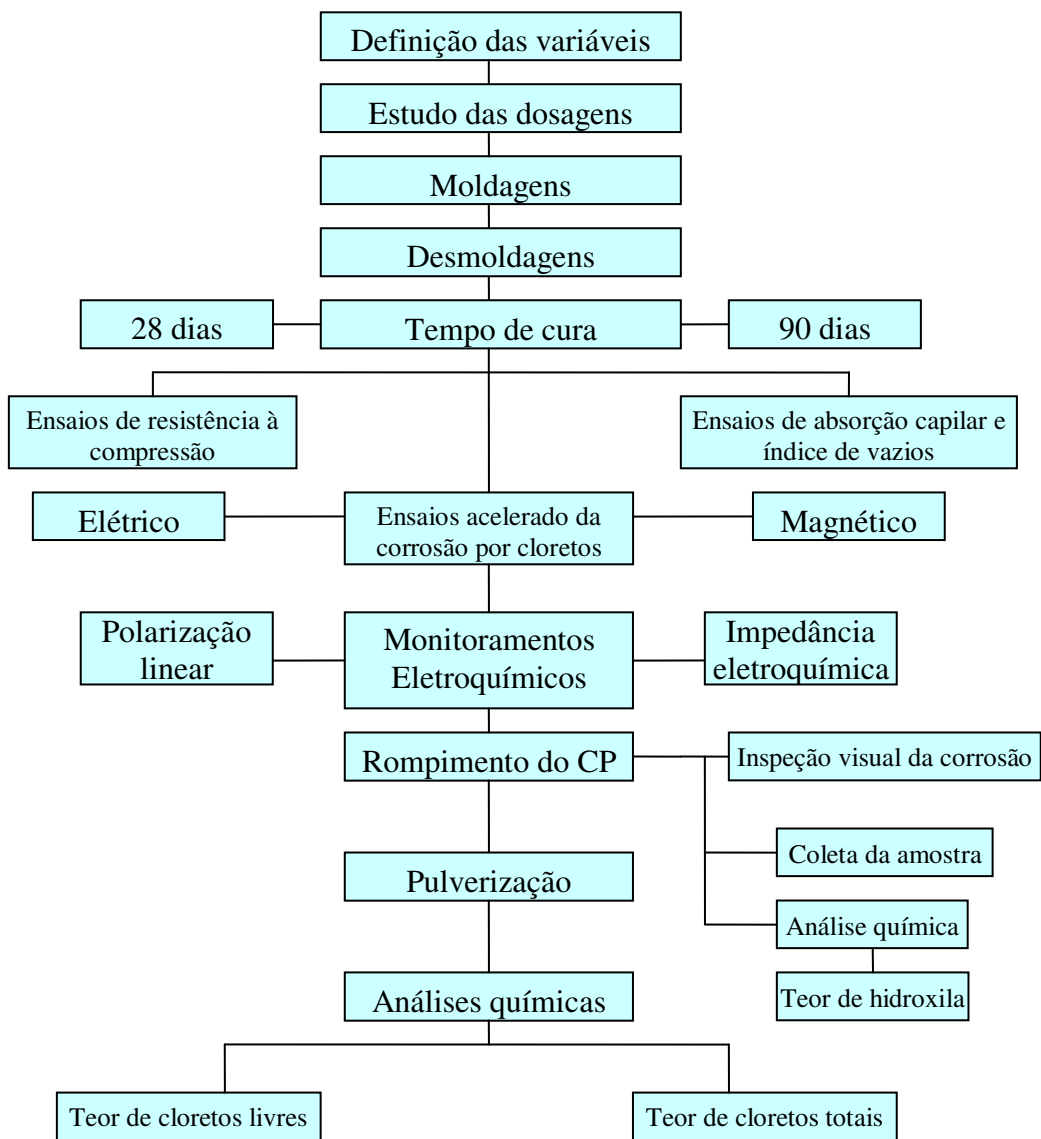


Figura 19-Fluxograma geral da pesquisa

3.1 Variáveis de estudos

As variáveis envolvidas estão divididas em três grupos. O primeiro se refere a variáveis independentes, e os dois últimos, às variáveis dependentes. No conjunto de variáveis dependentes, as relacionadas ao monitoramento eletroquímico serão empregadas como indicadoras da despassivação do aço, nas diversas matrizes de concreto.

a) Variáveis relacionadas às características do concreto

Esse grupo de variáveis busca representar a influência da adição pozolânica, bem como da relação água/aglomerante no teor crítico de cloretos, conforme se expõe na Tabela 10.

Tabela 10 – Mesclas de concreto a serem empregadas

Cimento	Sílica ativa	Metacaulim	a/agl
CPV – ARI	-	-	0,40
			0,50
			0,60
CPV – ARI	10%	-	0,40
			0,50
			0,60
CPV – ARI	-	10%	0,40
			0,50
			0,60

a/agl: relação água/ aglomerando.CPV – ARI: Cimento Portland tipo V

b) Variáveis relacionadas ao monitoramento eletroquímico (variáveis dependentes)

- Densidade de corrente de corrosão (I_{corr})
- Potencial de corrosão (E_{corr})
- Resistência de polarização (R_p)
- Impedância eletroquímica (Z)

Essas variáveis permitiram monitorar o processo de corrosão nas barras de aço e identificar o comportamento passivo ou ativo do aço, em função dos cloretos que chegam à armadura.

c) Variáveis relacionadas aos agentes agressivos (variáveis dependentes)

- Teor de cloretos totais (solúveis em ácido)
- Teor de cloretos livres (solúveis em água)
- Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$

O teor de cloretos totais representa a quantidade total de cloretos que chegou às proximidades da armadura. Contudo, apenas os cloretos livres participam do processo corrosivo. Nesse sentido, faz-se necessário a medida do teor de cloretos livres nas proximidades do aço, a qual depende das características do cimento e adições minerais e da capacidade da matriz de concreto, em fixar cloretos à sua estrutura.

3.2 Características dos materiais empregados

O aço empregado no trabalho foi CA-50 de 6,3mm de diâmetro, proveniente da siderúrgica AÇONOBRE-GERDAU, Recife-PE. Suas características estão na Tabela no ANEXO I.

O agregado miúdo utilizado foi a areia média lavada. O agregado graúdo foi pedra britada de origem granítica. Os agregados foram caracterizados de acordo com os procedimentos tradicionais normalizados pela NBR 9776 (ABNT, 1987). Os resultados dos ensaios de caracterização dos agregados miúdo e graúdos são apresentados no ANEXO II.

Os resultados das curvas de granulométricas da areia e da brita mostraram que as propriedades físicas das mesmas encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela NBR NM 248. As curvas granulométricas dos agregados miúdos e graúdos estão no ANEXO II.

Foram empregados concretos com apenas dois tipos de adições minerais (sílica e metacaulim), ambas com substituição de 10% em relação à massa de cimento. Foi utilizado o metacaulim do grupo UNIMIN e sílica da marca SILMIX.

A água empregada foi proveniente da rede de abastecimento local da cidade de João Pessoa - PB.

Foram investigados concretos fabricados com apenas 1 tipo de cimento Portland (classificado como CP - V – ARI, NBR 5732). A escolha do tipo de cimento baseou-se no fato de que o mesmo não contém adições pozolânicas. As características físico-químicas desse cimento foram fornecidas pelo fabricante e são apresentadas no ANEXO I.

Os concretos foram moldados com três relações água/aglomerante 0,4; 0,5 e 0,6; as dosagens são apresentadas na Tabela 11. Foram utilizados aditivos plastificantes (reduzidor de água) isento de cloretos para obter uma trabalhabilidade satisfatória.

Tabela 11 – Dosagens dos concretos para ensaio

a/agl	Legenda	Adição de pozolanas	Cimento	Adição	Areia	Brita	Aditivo plastificante (%)
0,4	REF 0,4	-	1	-	1,57	1,94	0,05
	SIL 0,4	Sílica ativa	0,9	0,1	1,57	1,94	0,05
	MET 0,4	Metacaulim	0,9	0,1	1,57	1,94	0,05
0,5	REF 0,5	-	1	-	1,96	2,24	-
	SIL 0,5	Sílica ativa	0,9	0,1	1,96	2,24	-
	MET 0,5	Metacaulim	0,9	0,1	1,96	2,24	-
0,6	REF 0,6	-	1	-	2,59	2,71	-
	SIL 0,6	Sílica ativa	0,9	0,1	2,59	2,71	-
	MET 0,6	Metacaulim	0,9	0,1	2,59	2,71	-

(-) concreto referência, sem adição.

3.3 Preparação dos corpos de prova para os ensaios

Inicialmente foi necessário preparar os eletrodos de referência de prata cloreto de prata (Ag/AgCl), para isso, foram utilizados os procedimentos aplicados por Climent-Llorca *et al.* (1996). A Figura 20 mostra a montagem experimental utilizada para a anodização. Foi aplicada uma densidade de corrente de 0,4 mA/cm². No cátodo, foi conectado uma chapa de aço inoxidável, e no ânodo, o fio de prata imerso em uma solução de 0,1 M HCl.



Figura 20 - Montagem experimental para anodização

Para cada relação água/cimento e adições de pozolanas, foram moldados três corpos de prova para os ensaios acelerados, somando ao total de 27 (Cps). Foram moldados na forma prismática de 8 x 8 x 6 cm, com a incorporação de uma barra de aço de 6,3 mm de diâmetro e um eletrodo de referência de Ag/AgCl com diâmetro de 0,5mm. Antes da sua incorporação aos corpos de prova, a superfície do aço foi escovada para retirar qualquer indicio de oxidação prévia, tal como demonstra a Figura 21 (a). Além disso, as extremidades inferiores e superiores das barras foram isoladas com fita isolante, delimitando uma área constante de exposição de 2cm, como se observa na Figura 21 (b).



Figura 21 - (a) Limpeza das armaduras



(b) Delimitação da área de exposição

Os corpos de provas foram desmoldados com 24 horas da concretagem e, em seguida, ficaram em ambiente de laboratório por 90 dias, com o objetivo de atingir uma microestrutura mais estável antes dos ensaios. Os corpos de prova tiveram quatro das suas faces isoladas com uma fita de alta aderência e impermeável, conforme demonstram as Figuras 22 (a) e (b), e, após 90 dias de espera em ambiente de laboratório, foram submetidos aos ensaios de corrosão acelerado.



Figura 22 - Corpos de provas prismáticos (a)

(b) Corpo de prova com sensor Ag/AgCl

Também foram moldados Cps de forma cilíndrica (10 x 20 cm) sem a incorporação do aço. Para a realização dos ensaios de resistência a compressão, foram moldados 2 Cps para cada idade e dosagem. Esse ensaio foi realizado segundo a NBR 5739 (ABNT, 2009). Para os ensaios de absorção capilar e índice de vazios, foram moldados 3 Cps, para cada idade e dosagem. Esse ensaio foi realizado conforme a NBR 9778 (ABNT, 2005). Em ambos os casos, os corpos de prova sofreram uma cura úmida até 7 dias, permanecendo em ambiente de laboratório até 28 e 90 dias, quando foram realizados os ensaios.

3.4 Método acelerado de indução da corrosão por cloretos, com aplicação de campo elétrico

O arranjo experimental utilizado para esse teste acelerado é representado na Figura 23. Um recipiente foi selado em uma das faces paralela ao comprimento do aço incorporado ao concreto e preenchido com uma solução de 1M NaCl. Uma placa de DSA (*Dimensional Stable Anode*) foi colocada no interior da solução de NaCl 1M, e ligado ao polo negativo de uma fonte com 24V. O eletrodo positivo (cátodo) foi uma placa de titânio, eletricamente ligado ao concreto por meio de uma esponja molhada com água deionizada. Durante o ensaio acelerado, o pH da solução de NaCl 1M foi monitorado para manter um pH em torno de 6 – 8, utilizando uma solução de HCl 0,05 M, devido ao aumento de íons [OH⁻] produzidos na reação de redução da água.



Figura 23 - Representação esquemática de indução da corrosão por íons cloretos em ensaio elétrico

Durante o ensaio acelerado, o potencial da armadura foi monitorado por meio do eletrodo de referência Ag/AgCl. O critério de avaliação para indicação da ativação da armadura foi estabelecido quando os valores medidos fossem mais eletronegativos que -254mV, o que corresponde ao potencial do eletrodo de referência utilizado.

O potencial foi registrado por um multímetro que estava interligado a outro multímetro e, através do seu software, registrou a intensidade da corrente que circula entre o ânodo e o cátodo. O campo elétrico foi desligado quando alterações na polarização do aço foram detectadas (picos de tensão), o que indica a despassivação do aço. Após 12 horas, foram feitas medições da taxa de densidade de corrente, potencial de corrosão e R_p ; por meio da técnica de polarização linear e impedância eletroquímica, no qual pode-se ter uma confirmação do seu estado passivo ou ativo da armadura. O arranjo experimental utilizado para aplicar a técnica de polarização linear está representado na Figura 22. Caso o aço repassivasse, o corpo de prova retornaria ao ensaio. As medidas eletroquímicas foram feitas até que se mantivesse uma tendência dos potenciais, assumindo valores mais eletronegativos que -350 mV (Cu/CuSO_4) e as medidas de densidade de corrente de corrosão – i_{corr} superassem a faixa de $0,1 - 0,2\mu\text{ A}/\text{cm}^2$, conforme indicado por Andrade e Gonzáles (1981).

3.5 Método acelerado de indução da corrosão por cloretos, com aplicação de campo magnético

O arranjo experimental utilizado para o ensaio acelerado magnético é bem similar ao elétrico, como mostra a Figura 24. O que difere é o campo de indução, que passa a ser o magnético. Foram utilizados dois ímãs de neodímio, acoplados perpendicular à armadura que

gera o campo magnético de 300T. Um recipiente foi selado em uma das faces paralela ao comprimento do aço incorporado ao concreto e preenchido com uma solução de 1M NaCl. Durante o ensaio acelerado, o pH da solução de NaCl 1M foi monitorado para manter um pH em torno de 6 – 8, utilizando uma solução de HCl 0,05 M, devido ao aumento de íons OH^- produzidos na reação de redução da água.



Figura 24 - Representação esquemática de indução da corrosão por íons de cloretos em ensaio magnético

Durante o ensaio magnético, o potencial da armadura também foi monitorado por meio do eletrodo de referência Ag/AgCl. O critério de avaliação para o término do ensaio foi estabelecido quando os valores do potencial de corrosão medidos ultrapassaram $-254\text{mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$. O potencial foi registrado por um multímetro que está interligado a outro multímetro e, através do seu software, registra a intensidade da corrente que circula entre o ânodo e o cátodo. Os ímãs foram retirados quando alterações na polarização do aço foram detectadas (picos de tensão), o que indica a despassivação do aço. Após 12 horas do término do ensaio, o corpo de prova foi submetido ao ensaio de polarização linear e impedância eletroquímica para confirmar sua despassivação.

3.6 Potencial de Corrosão Eletroquímico

Os corpos de prova prismáticos foram monitorados ao longo dos ensaios de indução de cloretos por meio da técnica de potencial de corrosão, de acordo com o método da ASTM C 876/91.

Antes de iniciar o ensaio de indução de cloretos, todos os (Cps) foram submetidos a uma leitura do potencial, para constatar a passivação das armaduras embutidas nos corpos-de-prova em estudo.

Avaliação dos resultados das medidas de potencial de eletrodo foi feita de acordo com os critérios da ASTM C 876/1991, o qual associa os valores mais eletronegativos que (-350 mV), indicam 90% de probabilidade de corrosão para o eletrodo de referência Cu/CuSO₄, seguindo recomendação da normativa americana ASTM C 876 (ASTM, 1999). A faixa limite de icorr a partir da qual o processo de corrosão passa a ser significativo foi adotada como sendo 0.1 – 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Andrade e González,1981).

3.7 Ensaio de Polarização linear

Os ensaios de polarização linear foram realizados em um potenciostato modelo VMP3 da PAR (Princeton Applied Research – USA). Através do programa gráfico EC-Lab software V10.39, as curvas de polarização foram plotadas em relação ao potencial do eletrodo aplicado e à correspondente corrente média do potenciostato. O valor do potencial permitiu avaliar se o aço da armadura se encontrava no estado de corrosão ativa ou no estado passivo.

Na prática, as determinações de I_{corr} , E_{corr} e R_p variaram o potencial da armadura entre -10 mV a +10 mV, e foi utilizado o Cu/CuSO₄ como eletrodo de referência; o contra eletrodo utilizado foi uma placa de titânio e o aço da armadura como eletrodo de trabalho. Todos os eletrodos foram conectados diretamente aos terminais do potenciostato, tornando possível medir o potencial de corrosão, a R_p e a densidade da corrente de corrosão, conforme demonstra a Figura 25.



Figura 25 – Montagem experimental para as técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica. Temperatura = $26 \pm 1^\circ\text{C}$.

3.8 Impedância eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica também foram realizados no potenciostato, modelo VMP3 da PAR (Princeton Applied Research – USA). A montagem experimental também foi a mesma da polarização linear. O que a diferencia é a técnica aplicada. As medidas foram realizadas mediante aplicação de um sinal alternado de 10 mV de amplitude, varrendo-se uma faixa de frequência de 1MHz a 2mHz, gerando um gráfico com 52 pontos por década, faixa esta considerada, pela literatura específica sobre o assunto, como suficiente para avaliar os principais fenômenos envolvidos.

Foram traçados diagramas de Nyquist, conforme a Figura 26, em função do prolongado tempo de ensaio para varrer as baixas frequências (cerca de 45 minutos).



Figura 26- Polarograma (Diagrama de Nyquist)

A técnica de impedância eletroquímica, neste trabalho, foi utilizada paralelamente com a técnica de polarização linear, utilizando os mesmos corpos de prova. Os testes foram feitos antes do ensaio de corrosão acelerado e após ocorrer a confirmação da despassivação do aço, com o objetivo de confrontar e comparar os resultados.

3.9 Rompimentos dos corpos de provas despassivados

Ao detectar a despassivação, através dos ensaios eletroquímicos, a armadura foi retirada manualmente do Cp e o pite de corrosão foi identificado. Em seguida mediu-se a distância da localização do pite até a superfície do Cp e foi em seguida, extraído uma amostra o mais próximo da armadura para determinação do pH, como se observa na Figura 27.

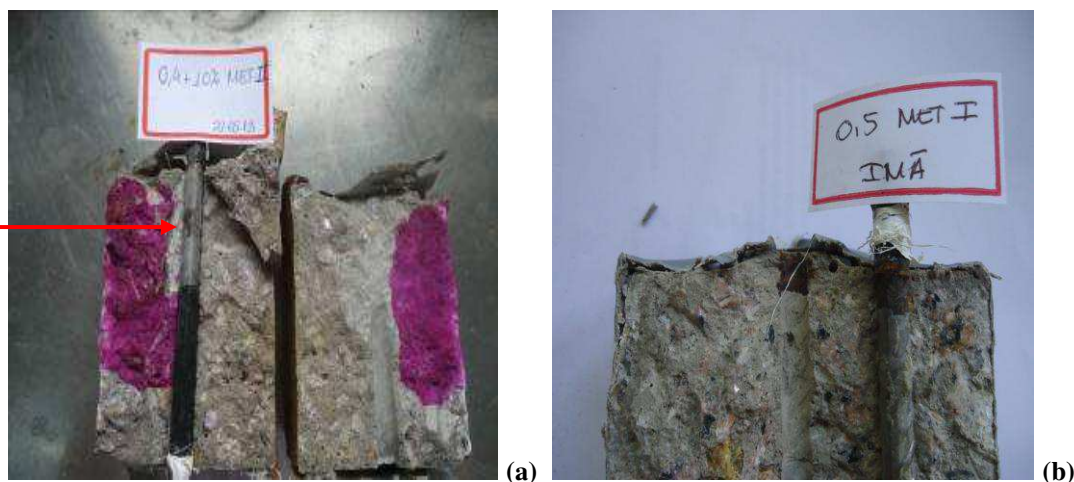


Figura 27- Rompimento do corpo de prova: (a) Ensaio elétrico. (b) Ensaio magnético. (Arquivo pessoal)

3.10 Ensaios complementares

Após o rompimento dos Cps para determinação da hidroxila $[OH^-]$, os mesmos foram cortados e pulverizados de acordo com distância da localização do pite de oxidação do eletrodo de trabalho até a superfície do Cp. Essas amostras foram pulverizadas e em seguidas peneiradas para realização dos ensaios complementares de cloretos livre e totais para determinação do teor crítico de cloretos. Esses procedimentos estão ilustrados na Figura 28.

Os cloretos totais nos permite conhecer a quantidade de cloretos que ingressou no concreto, enquanto os cloretos livres nos apontam aqueles que efetivamente participaram do processo de corrosão. Com essas análises pode-se fazer a relação entre os cloretos livres e totais próximos aos pontos de corrosão da armadura e indicando a quantidade de cloretos necessária para o rompimento da película passivadora, desencadeando o processo de corrosão.



(a)



(b)

Figura 28- (a) Máquina de corte: fatiamento dos Cps

(b) pulverização e peneiração das amostras de concreto. (Arquivo pessoal)

3.10.1 Determinação do teor de hidroxila [OH⁻]

As medidas de alcalinidade foram realizadas com amostras extraídas o mais próximo do pite de corrosão das armaduras. Nesta pesquisa, foi adotado o método de lixiviação, proposto por Castellote *et al.* (2002), que indica a concentração de íons OH⁻ dissolvidos nos poros do concreto, pesando 1g da amostra e adicionado de 1ml de água deionizada, deixando lixiviar por 24h. Em seguida, a amostra foi filtrada e verificada o pH para depois titular com HCl a 0,01N, utilizando dois indicadores: a fenolfataleína 1% e alaranjado de metila 0,1% para determinação da concentração de OH⁻.

A medida potenciométrica do pH foi feita com pHmetro da MICRONAL, modelo B474, e um eletrodo de Ag/AgCl. Para determinação da concentração de íons [OH⁻], foi utilizado uma bureta digital de 25 ml da BRAND. Para pesagem das amostras, uma balança de precisão de (4) casas decimais da SCIENTECH, modelo AS210.

Foi avaliada a alcalinidade do concreto endurecido pela água de equilíbrio, comparando os resultados do pH calculado (método volumétrico), usando a fenolftaleína como indicador e o pH medido (método potenciométrico).

3.10.2 Determinação dos teores dos cloretos totais, livres e a relação iônica [Cl⁻]/[OH⁻]

A determinação do cloreto retido no concreto foi realizada por titulação potenciométrica de cloreto com nitrato de prata (0,05N), segundo a seção 19 da norma ASTM C 114. O ensaio foi realizado em duplicatas.

Para determinação dos teores de cloretos totais e livres, foram utilizadas amostras pulverizadas localizadas o mais próximo da armadura oxidada.

Os cloretos totais permitem conhecer a quantidade de cloretos que ingressou no concreto, enquanto os cloretos livres nos apontam aqueles que efetivamente participaram do processo de corrosão. Com essas análises, pode-se fazer a relação entre os cloretos livres e totais próximos da armadura, e indicar a quantidade de cloretos necessária para desencadear a corrosão nas condições estudadas, que é o objetivo de estudo deste trabalho.

Os resultados encontrados foram uma média dos valores de concentrações de cloretos em cada amostra.

Com os valores de pH e de teores de Cl^- livres, foram determinadas as relações $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$, considerando as amostras próximas a armadura oxidada.

Capítulo 4

4 Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo, são expostos os resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, índice de vazios. Além deles, há os dos monitoramentos dos ensaios eletroquímicos das técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica, tempo dos ensaios de migração de cloretos, pH da água dos poros, teor de cloretos livres, teor de cloretos totais e relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ para os ensaios acelerados de migração de cloretos, com aplicação de campo elétrico.

1.1 Resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água e índice de vazios

Os valores obtidos da resistência à compressão foram proporcionais à idade, à adição de pozolanas, e inversamente proporcionais à relação água/aglomerante. Os resultados de resistência (médio), segundo a NBR 5739 (ABNT, 2007), foram obtidos dos três traços de concretos com substituição de 10% do cimento por sílica ou metacaulim, e estão apresentados na Figura 29.

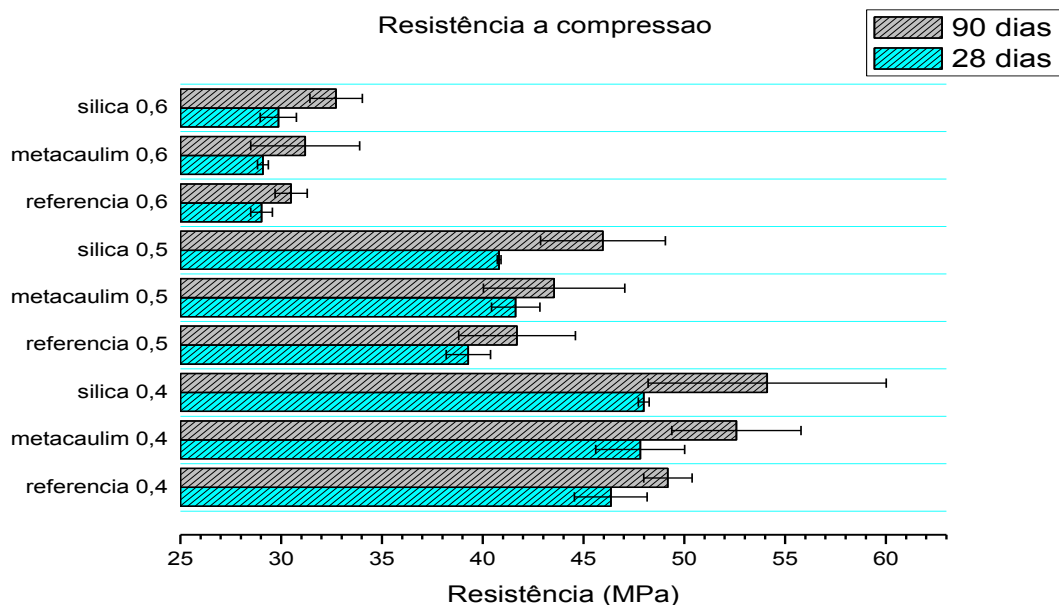


Figura 29 – Gráfico com os resultados da resistência a compressão (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias

O desempenho dos concretos com 10% de sílica ou metacaulim apresentou ganhos de resistência superior ao de referência em todas as idades analisadas. Fato atribuído às reações pozolânicas que ocasionam um aumento da massa específica da mistura concretada. Esse aumento preenche os vazios, o que torna o concreto mais denso e compacto, promovendo, assim, um ganho de resistência.

O ensaio também mostrou que os valores de resistência aos 90 dias foram superiores aos 28 dias, isso aconteceu devido ao fato de boa parte das reações de hidratação do cimento já ter ocorrido, bem como quase que completou as reações pozolânicas. Aos 90 dias, também foi constatado que a sílica obteve um aumento de 11%, e o metacaulim de 7% para os concretos 0,4, em relação ao concreto referência. O concreto 0,5 aumentou 10% para a sílica, e 4,4% para o metacaulim, em relação ao concreto referência. Já o concreto 0,6 houve um aumento de 7,3% para a sílica e o metacaulim de 2,2 %, em relação ao concreto referência. A sílica apresentou melhor eficiência que o metacaulim, mas foram observadas que ambas as adições apresentaram ganho de resistência superior aos seus respectivos concreto referência (sem adição).

As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados médios dos ensaios de absorção de água por imersão (%) e índice de vazios dos concretos, segundo procedimentos de ensaio normalizados pela NBR 9778 (ABNT, 2009).

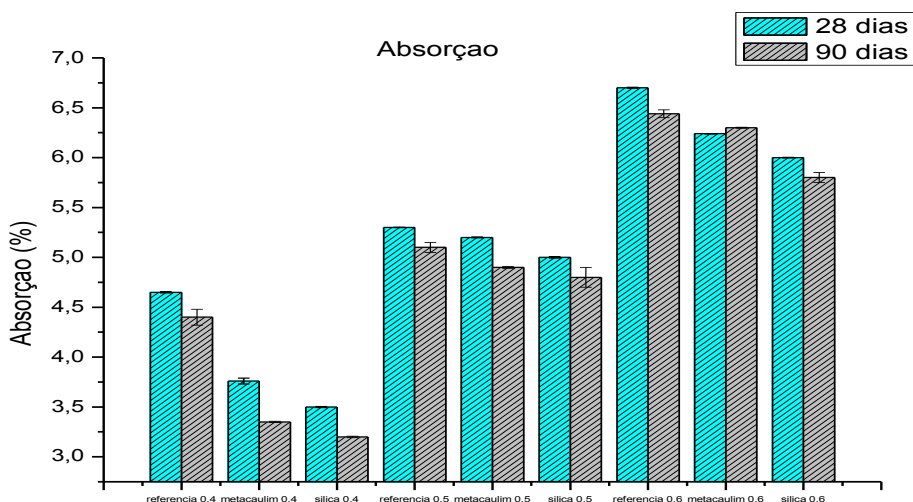


Figura 30 – Gráfico com os resultados da absorção de água (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias.

A Figura 30 mostra os ensaios de absorção, em que os menores valores de absorção de água foram de acordo com a menor relação água/aglomerante, isto é, o concreto 0,4 possui estrutura mais compacta, conseqüentemente absorve menos água que os concretos 0,5 e 0,6 de

estruturas mais porosas. Nos ensaios de absorção, também foi apresentada a eficiência das pozolanas, para os ensaios de 90 dias. A sílica apresentou melhor eficiência que o metacaulim, com redução de 27%, e o metacaulim de 25% comparado ao referência, para o concreto 0,4. No concreto 0,5, a sílica obteve 5,8% de redução, e o metacaulim de 4% em relação ao concreto referência. Já no concreto 0,6, a sílica obteve 4,3% de redução, e o metacaulim de 1,5%, com relação ao concreto referência, mas ambas as adições promoveram a redução de absorção de água, devido ao aumento da massa específica da mistura, pelo efeito do preenchimento dos vazios, desenvolvendo um concreto mais compacto.

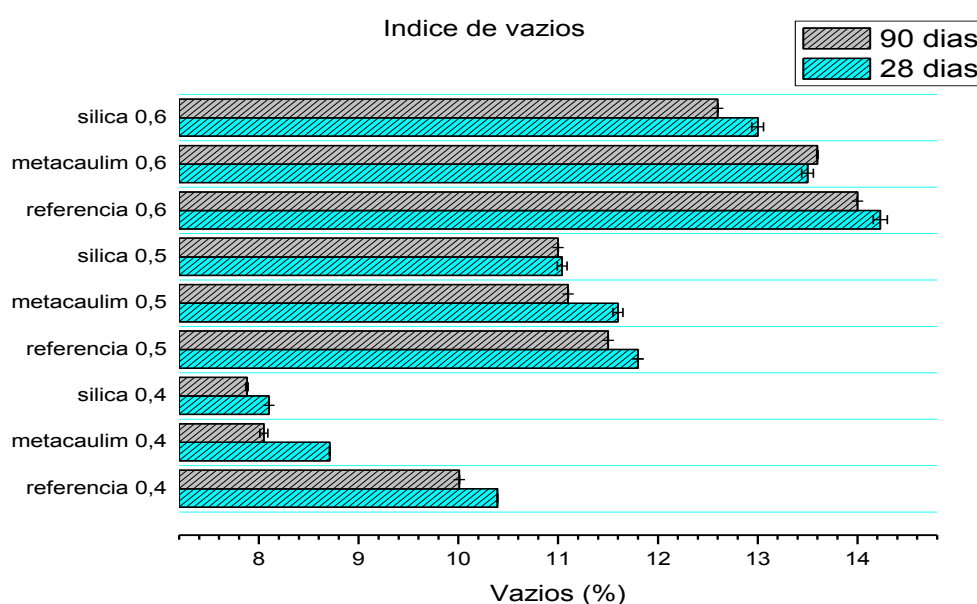


Figura 31 – Gráfico com os resultados do índice de vazios (médio) dos concretos ensaiados com 28 e 90 dias

Os resultados apresentados nas Figuras 30 e 31 mostram que os menores valores de índice de vazios e absorção de água foram de acordo com a menor relação água/aglomerante, isto é, o concreto 0,4 possui estrutura mais compacta (menor índice de vazios), consequentemente absorve menos água que o concreto 0,6 de estrutura mais porosa.

Ao adicionar pozolanas aos concretos a/agl. (0,4, 0,5 e 0,6), aumenta-se a resistência diminuindo o índice de vazios e absorção. Isso acontece devido às reações pozolânicas. Observa-se, assim, que os concretos com adição obtiveram menores índices de vazios e absorção em relação ao concreto referência. A sílica apresentou uma redução dos índices de vazios de 22% e o metacaulim de 20% comparado ao concreto referência em 90 dias para o concreto 0,4. No concreto 0,5, a sílica obteve 4,3% de redução e o metacaulim de 3,5% em

relação ao referêcia para os ensaios de 90 dias. E no concreto (0,6), a sílica obteve 8% de redução e o metacaulim de 2,8%, com relação ao referêcia para os ensaios de 90 dias.

1.2 Avaliação da corrosão da armadura

Avaliação da corrosão na armadura dos concretos estudados mostram resultados que dizem respeito à termodinâmica e à cinética do processo corrosivo.

1.2.1 Monitoramentos eletroquímicos para os ensaios acelerado de migração da penetração de cloretos, com aplicação do campo elétrico e campo magnético

1.2.1.1 Polarização Linear

Antes de serem submetidos aos ensaios acelerados de migração de cloretos, com aplicação de campo elétrico e campo magnético, foi realizada a leitura do potencial inicial da armadura, os corpos de prova apresentaram valores de potenciais superiores a -90 mV (Ag-AgCl), indicando que, em todos eles, a película passivadora, encontrava-se formada. Dessa forma, as armaduras se encontravam protegidas pelo meio alcalino presente no concreto.

Para essas medidas, foi utilizado um eletrodo de cobre-sulfato de cobre. As medidas de potencial de corrosão foram feitas periodicamente até que os resultados assumissem valores mais negativos que -350mV, conforme a ASTM C 876/1991, e a densidade da corrente de corrosão na faixa limite de $0,1 - 0,2 \mu A / cm^2$, indicando a despassivação do aço, segundo Andrade e González (1981).

1.2.1.1.1 Polarização linear dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo elétrico

Nos itens abaixo, estão os resultados das medidas dos potenciais de corrosão e densidades de corrente de corrosão para os Cps a/agl. 0,4 (REF, SIL e MET), 0,5(REF, SIL e MET) e 0,6 (REF, SIL e MET). Para cada traço de concreto, foram realizados três ensaios, ou seja, três repetições.

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio, para os concretos Cp REF. 0.4, sem adição de pozolanas, estão apresentados a seguir nas Figuras 32 e 33.

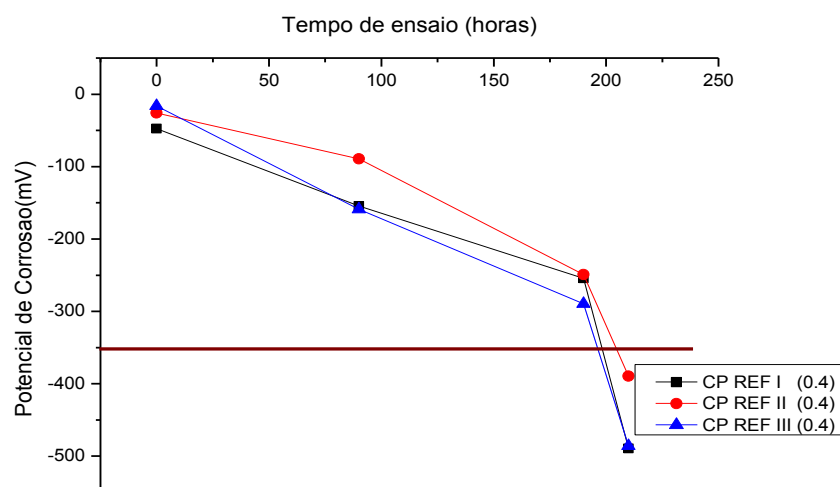


Figura 32 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos Cp REF 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

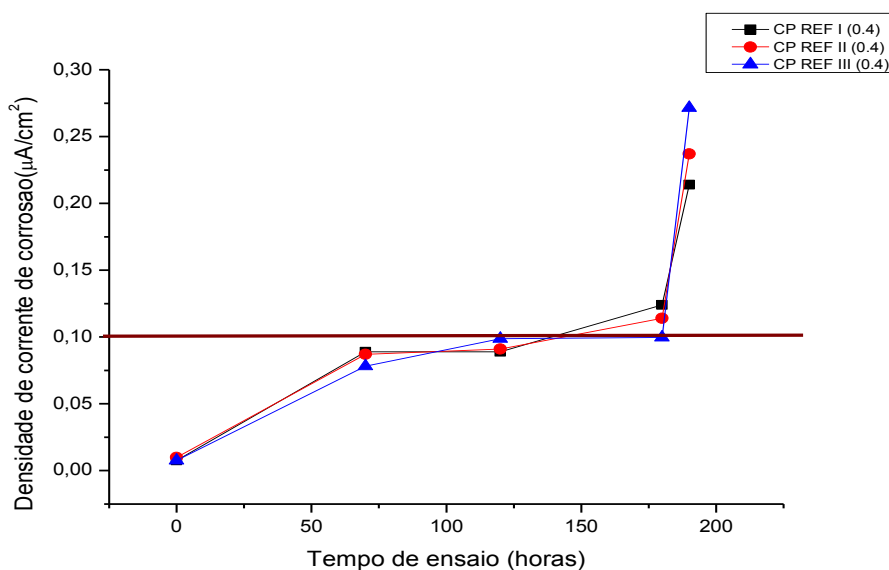


Figura 33 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos Cp REF 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Para os Cps REF 0,4, uma média de 194 horas de ensaio foi obtida, a fim de desencadear a despassivação da armadura. De acordo com Monteiro (2002), o potencial de corrosão acima de -350mV indica sua despassividade, porém a densidade de corrente é o principal indicador da reação de corrosão nos metais. Liu (1996) também considera a densidade de corrente com fator decisivo na despassivação e afirma que o início da despassivação das armaduras corresponde à faixa de 0,1 a 0,2µA/cm² e o início da moderada

para alta taxa de corrosão corresponde à faixa de $0,5$ a $1,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$, conforme indicados nos gráficos das Figuras 32 e 33.

As Figuras 33 a 36 apresentam a influência das adições minerais nos resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio para os Cps MET 0,4 e SIL 0,4.

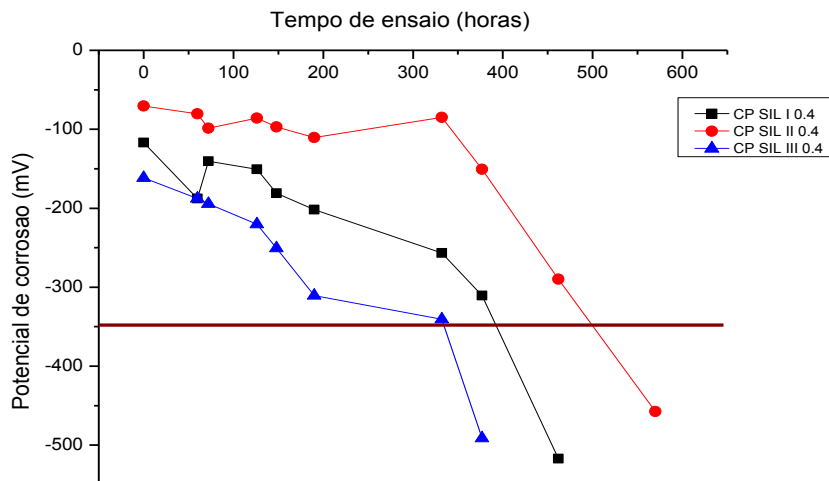


Figura 34 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos Cps SIL 0,4 I,II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO_4

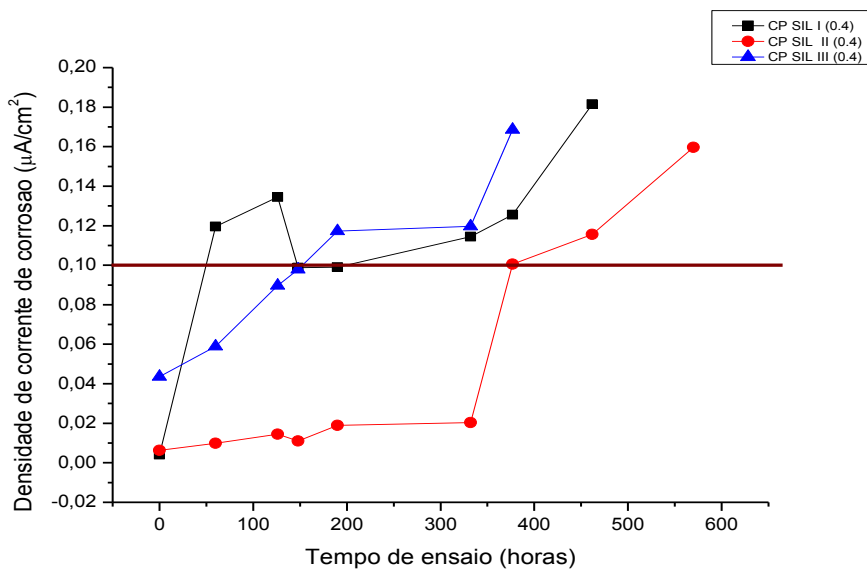


Figura 35 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps SIL 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO_4

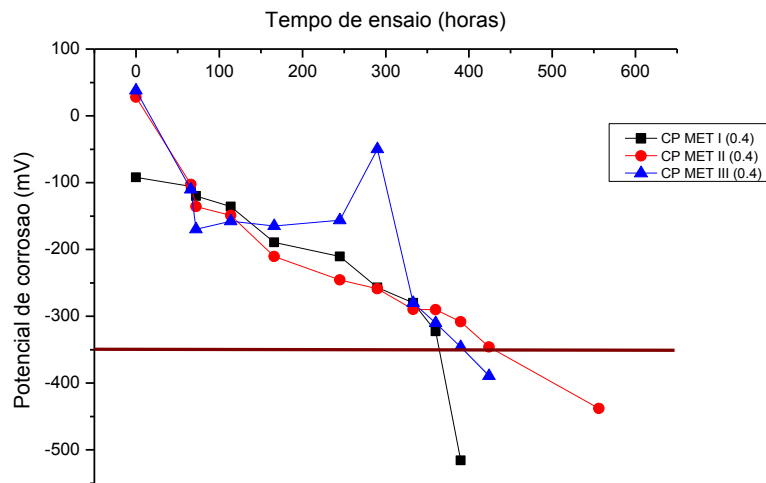


Figura 36 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps MET 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

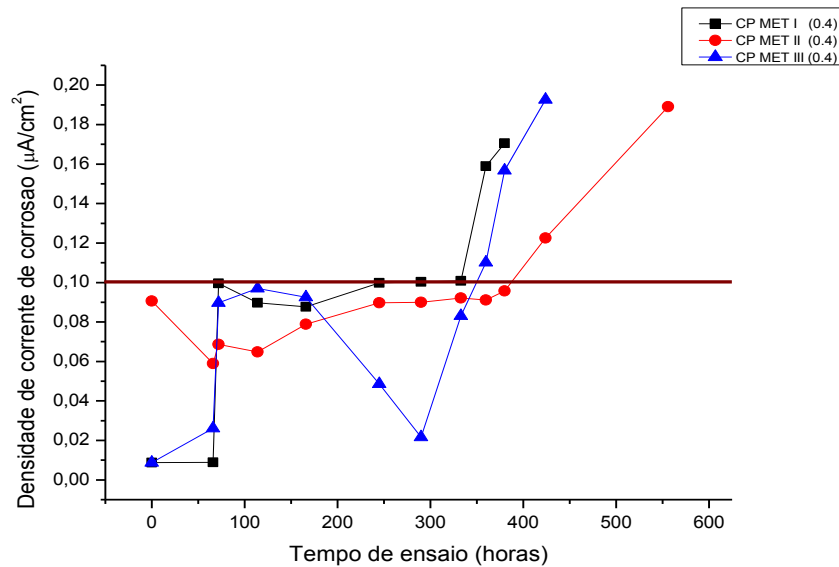


Figura 37 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps MET 0,4 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Nas Figuras 34 a 37, fica clara a visualização do efeito benéfico que as adições proporcionam aos concretos, retardando a entrada de cloretos na matriz cimentícia. A Tabela 12 indica o tempo médio de ataque até a despassivação da armadura, isto é, o tempo correspondente à fase de iniciação da corrosão, a média do potencial de corrosão e a Rp para os Cps a/agl. 0,4.

Tabela 12 – Média do potencial de corrosão, média do tempo de ensaio acelerado de migração de cloreto e média do Rp do Cps a/agl. 0,4. (elétrico)

a/agl. 0,4	Média do potencial de corrosão (mV)	D.P.	Média do tempo de ataque até a despassivação (horas)	D.P.	Rp (estado ativo)	D. P.
REF	-455	±56,8	194,0	±5,3	10 KΩ	±1
MET	-445,7	±63,4	453,3	±96	15 KΩ	±3
SIL	-429,8	±67,7	469,2	±97	20 KΩ	±6

*D.P. desvio padrão.

Na Tabela 12, ainda é perceptível a interveniência da sílica e o metacaulim no comportamento dos potenciais de corrosão com o tempo de ataque, em que a presença das adições pozolânicas promoveu um aumento no tempo de iniciação de corrosão, maiores resistências e menores valores de potencial de corrosão. Desta forma, pode-se confirmar a eficácia das adições no que se refere a proteger fisicamente e quimicamente a armadura, mantendo a passivação ao maior tempo possível.

A Figura 38 evidencia a influência significativa da adição mineral nas médias globais dos valores da densidade de corrente de corrosão dos concretos despassivados. Assim, pode-se confirmar o benefício das adições e, principalmente, da sílica na redução dos valores globais da densidade de corrente de corrosão.

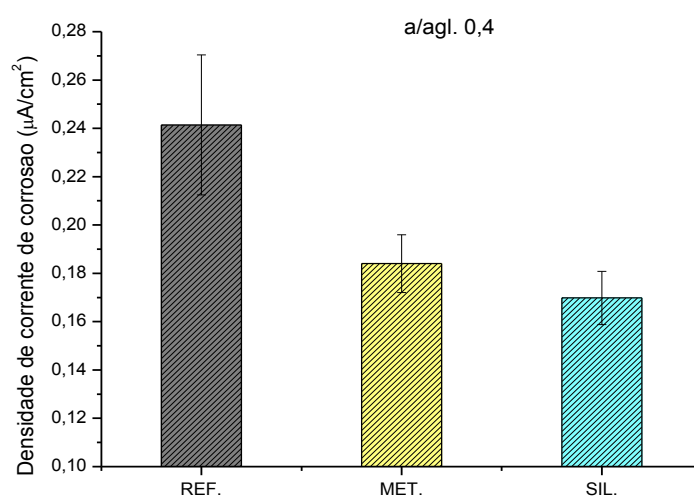


Figura 38 – Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,4.

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio para os Cps a/agl.0,5 (REF, SIL e MET) estão apresentados a seguir nas Figuras 39 e 44.

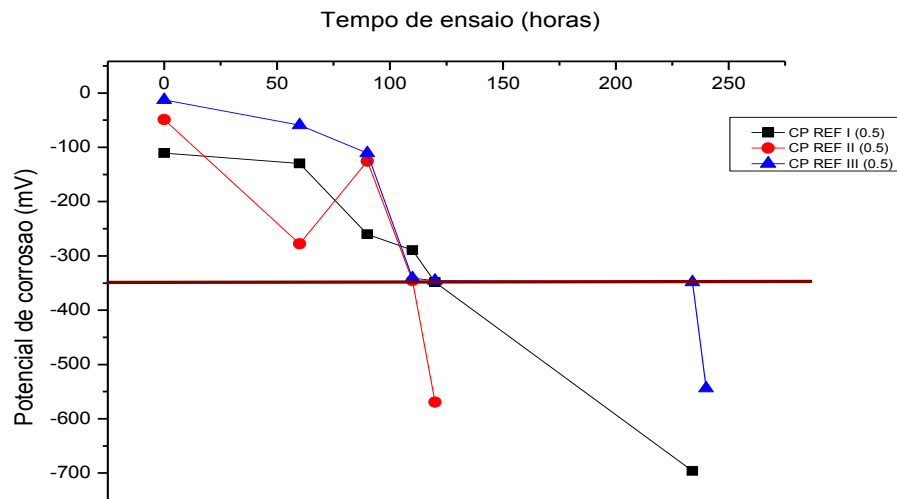


Figura 39 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps REF 0,5 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

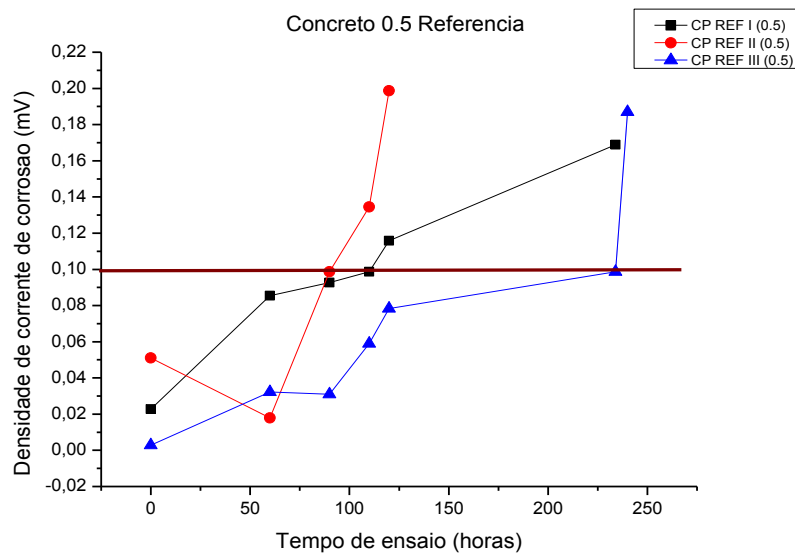


Figura 40 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps REF 0,5 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Para os Cps REF 0,5, a média obtida foi de 191,7 horas de ensaio para desencadear a despassivação da armadura, conforme indicados nos gráficos das Figuras 34 e 35.

As Figuras 36, 37, 38 e 39 apresentam a influência das adições minerais no potencial eletroquímico de corrosão para o concreto Cp SIL 0,5 e Cp MET 0,5.

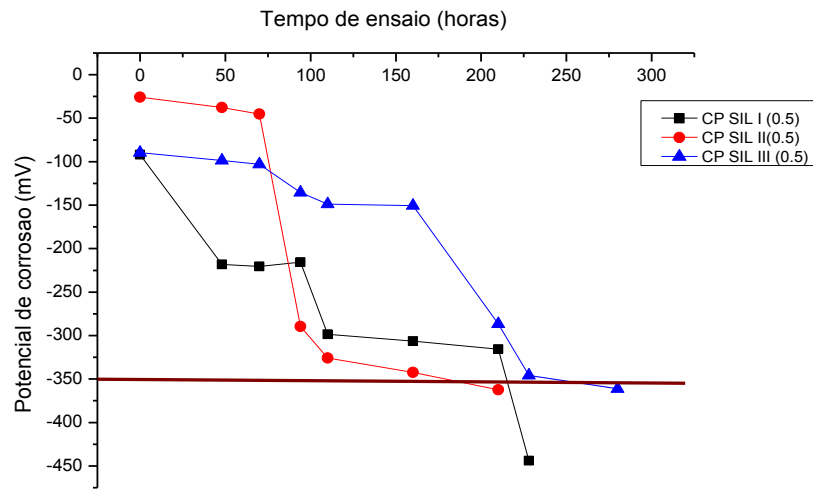


Figura 41 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps SIL 0,5 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

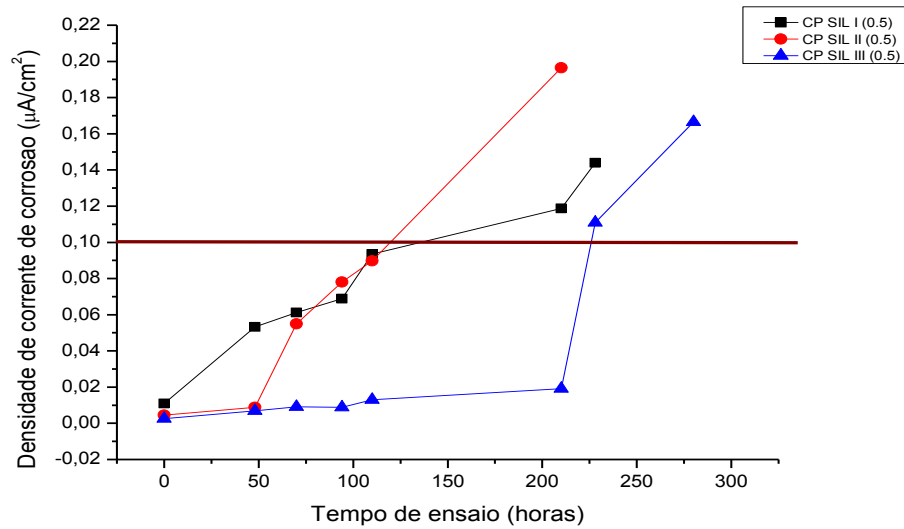


Figura 42 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps SIL 0,5 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

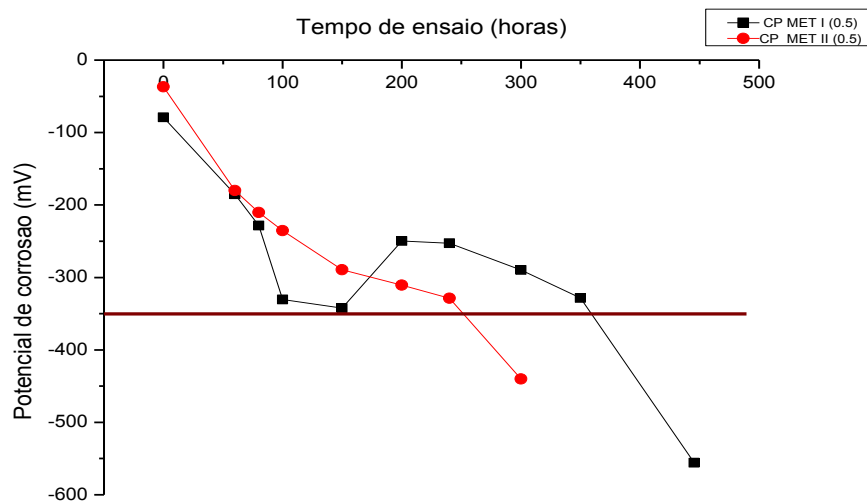


Figura 43 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps MET 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

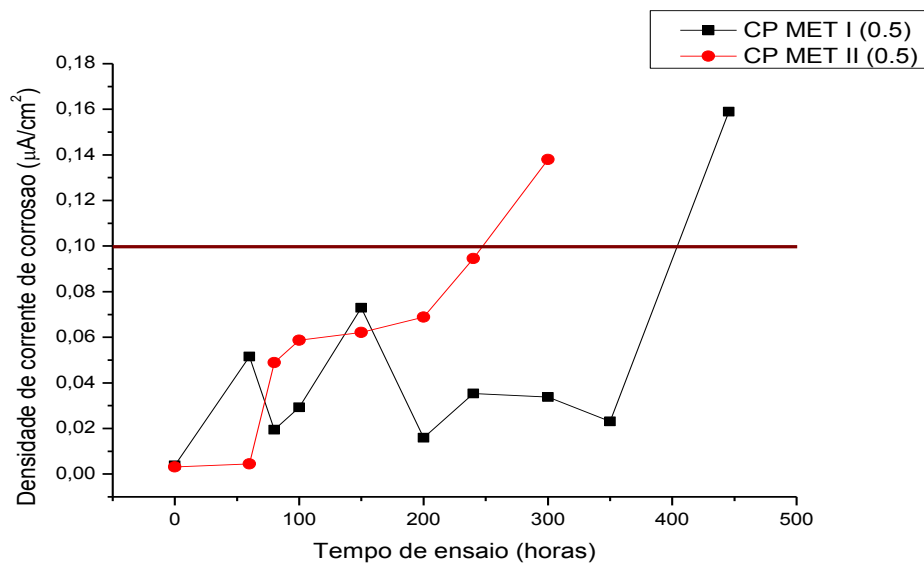


Figura 44– Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de indução de cloretos para Cps MET 0,5 I, II e III, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Das Figuras 39 a 44, é nítido o efeito benéfico que as pozolanas proporcionam ao concreto, que reduziram a penetrabilidade de íons cloreto em relação ao REF 0,5, devido ao preenchimento dos poros, promovendo assim, um aumento no tempo de iniciação de corrosão.

A Tabela 13 indica o tempo médio de ataque até a corrosão da armadura e a média do potencial de corrosão e Rp para o concreto a/agl. 0,5. Observa-se, então, que os potenciais de

corrosão diminuíram e aumentaram o tempo de iniciação da corrosão e a Rp com adição das pozolanas.

Tabela 13 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado dos Cps a/agl. 0,5. (elétrico).

a/agl. 0,5	Média do potencial de corrosão (mV)	D.P	Média do tempo de ataque até a despassivação (horas)	D. P	Rp (estado ativo)	D. P
REF	-603	±80,2	191,7	±21,0	15 KΩ	±4
MET	-498	±81,6	237,2	±18,3	18 KΩ	±6
SIL	-389	±47,5	264,0	±11,6	27 KΩ	±8

*D.P: desvio padrão

A Figura 45 mostra o desempenho do concreto a/agl. 0,5 com adições minerais, em que se pode confirmar a eficiência das pozolanas em relação ao referência. Tanto a sílica quanto o metacaulim reduziram a porosidade e a permeabilidade do concreto, por conseguinte, o aumento da capacidade de proteção do concreto frente à ação do cloreto. Com isso, promoveu uma redução da densidade de corrente de corrosão.

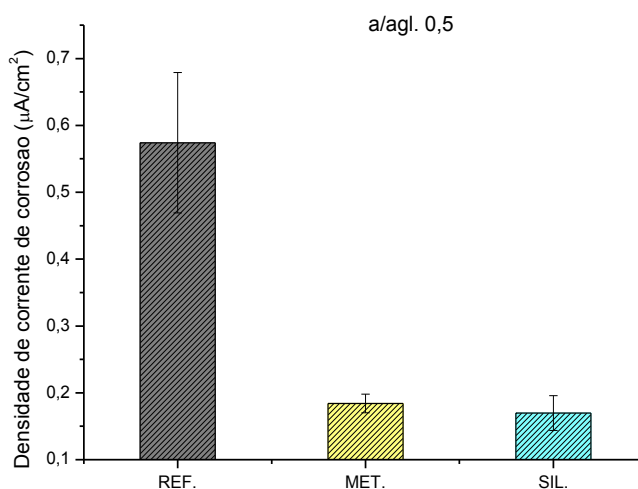


Figura 45 – Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,5.

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio para os concretos a/agl.0,6 (REF, SIL e MET) estão apresentados a partir da Figura 46 até a 51.

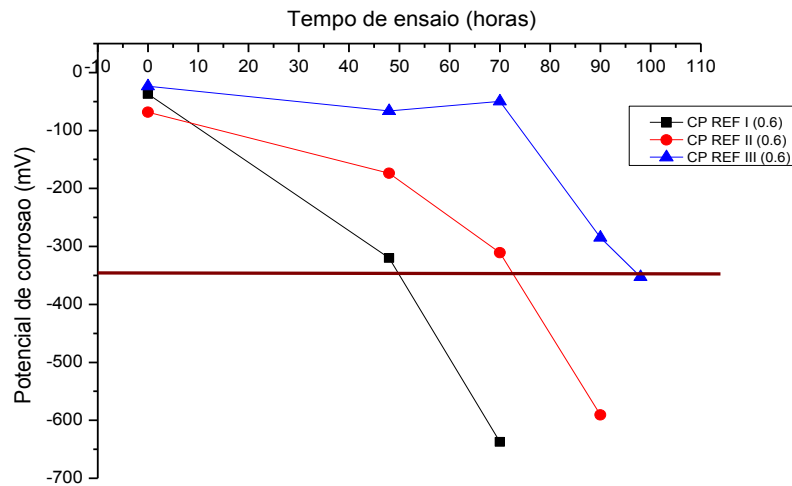


Figura 46 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos REF 0,6 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄.

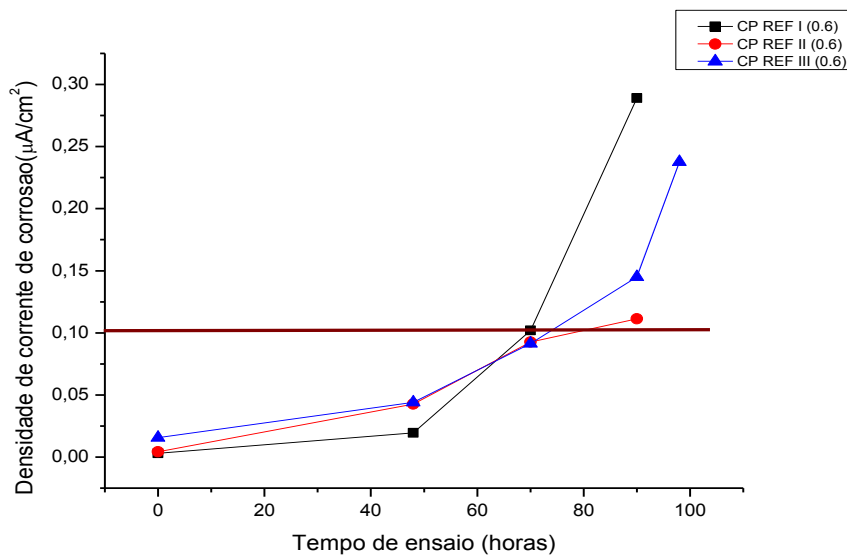


Figura 47 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps REF 0,6 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄.

Para os concretos REF 0,6, obteve-se uma média de 90 horas de ensaio para desencadear a despassivação da armadura, conforme indicados nos gráficos das Figuras 46 e 47.

As Figuras 48 a 51 apresentam a influência das adições minerais no potencial eletroquímico de corrosão para o concreto SIL 0,6 e MET 0,6.

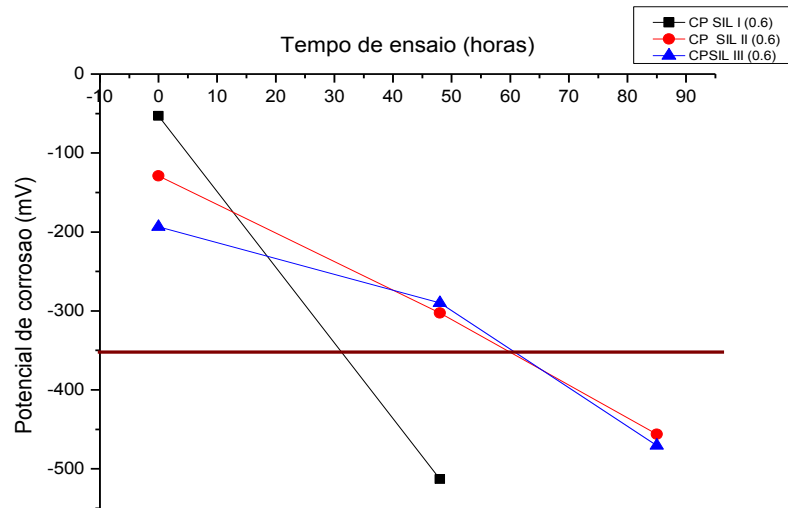


Figura 48 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps SIL 0,6 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

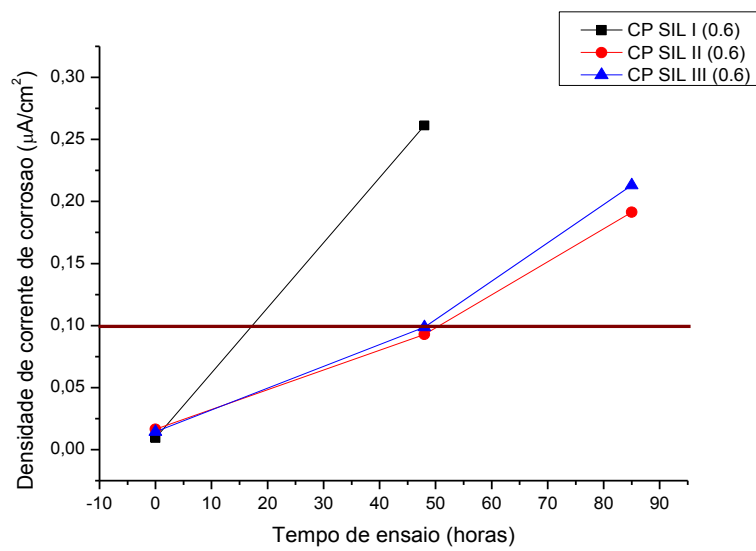


Figura 49 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps SIL 0,6 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

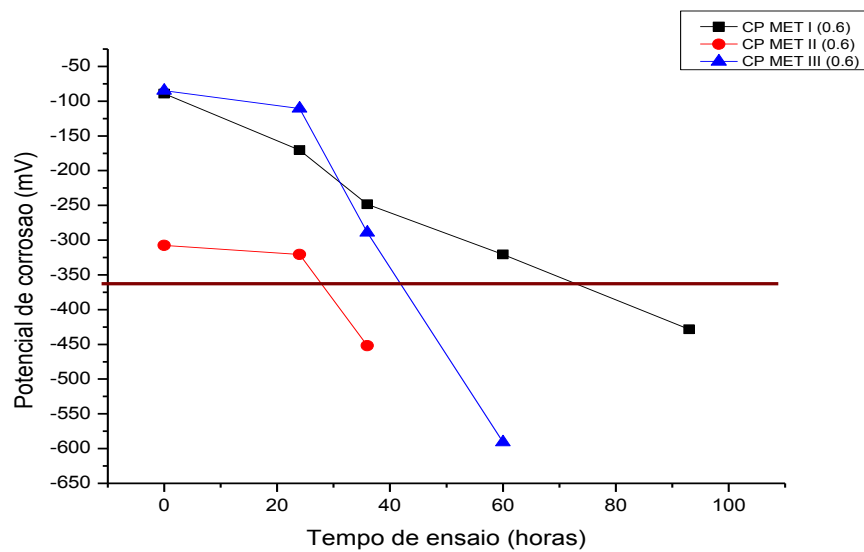


Figura 50 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps MET 0,6 I, II, III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

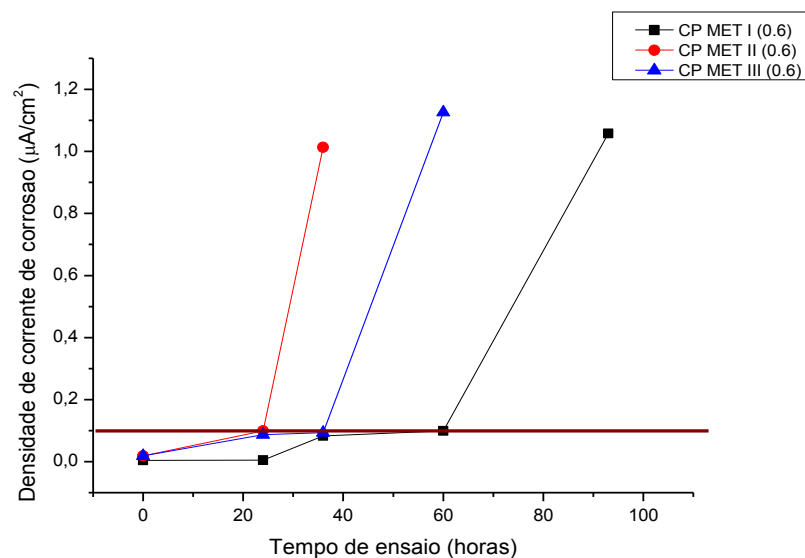


Figura 51 – Densidade de corrente de corrosão variando com o tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para Cps MET 0,6 I, II e III medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Observa-se que os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio para os Cps a/agl.0,6 (REF, SIL e MET) obtiveram comportamentos diferentes em relação aos Cps a/agl 0,4 e 0,5. Contrariamente não ocorreu a diminuição da densidade de corrente de corrosão com adição das pozolanas. E o tempo de ensaio de indução da corrosão por cloretos foi menor, em relação ao concreto de referência nos Cps MET. 0.6 e SIL. 0.6, fato que se atribui à alta relação a/agl 0.6, proporcionando alta porosidade ao concreto. De acordo com Mehta e Monteiro (1994),

espaços vazios e microfissuras são relativamente comuns nas zonas de transição e não depende unicamente da relação a/agl., mas também do grau de compactação, da exsudação e da cura do concreto. Nesse caso particular, podem ter estado presentes em um dos corpos-de-prova pertencente a repetição usada nos concretos, pois a iniciação do processo corrosivo aconteceu muito antes do esperado, representado na Figura 52, podendo ter ocorrido devido ao adensamento manual ineficiente ou devido à exsudação dos grãos de cimento nas vizinhanças da armadura. A Tabela 14, a seguir, está indicando o tempo médio de ataque até a corrosão da armadura, média do potencial de corrosão e a Rp para os Cps a/agl. 0,6.

Tabela 14 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado dos Cps a/agl. 0,6. (elétrico).

a/agl. 0,6	Média do potencial de corrosão (mV)	D.P.	Média do tempo de ataque até a despassivação (horas)	D.P.	Rp (estado ativo)	D.P.
REF	-527	±152,8	90	±1,7	6.1 KΩ	±1
MET	-487	±91,3	63	±36	5.7 KΩ	±3
SIL	-479	±29,7	76	±28,6	4.8 KΩ	±1

*D.P. desvio padrão

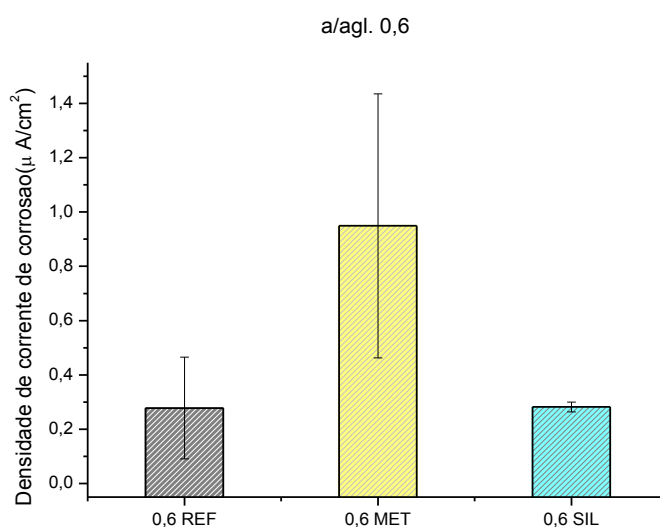


Figura 52 – Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,6.

1.2.1.1.2 Polarização linear dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo magnético

Nos itens abaixo, estão os resultados das medidas dos potenciais de corrosão e densidades de corrente de corrosão para os concretos a/agl. 0,4 (REF, SIL e MET) e a/agl. 0,5 (REF, SIL e MET). Não foram realizados os ensaios do concreto a/agl. 0,6, devido a sua alta relação a/agl., que proporcionou sua despassivação antes de serem postos nos ensaios acelerados. Para cada traço, foram realizados dois ensaios, ou seja, duas repetições, em alguns casos, devido à sua possível carbonatação dos Cps foram realizadas apenas um ensaio.

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio, para os concretos. Cp 0,4 REF. I (sem adição de pozolanas), com aplicação do campo magnético estão apresentados, a seguir, nas Figuras 53 e 54.

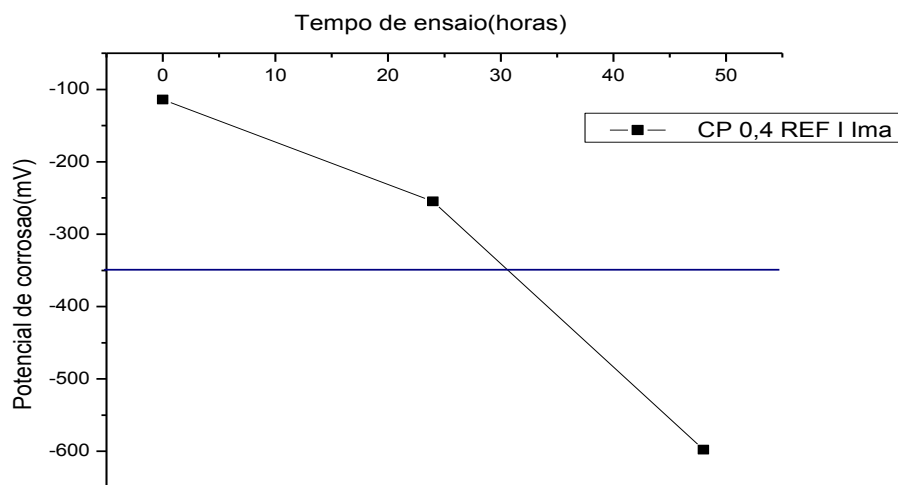


Figura 53 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4 REF I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

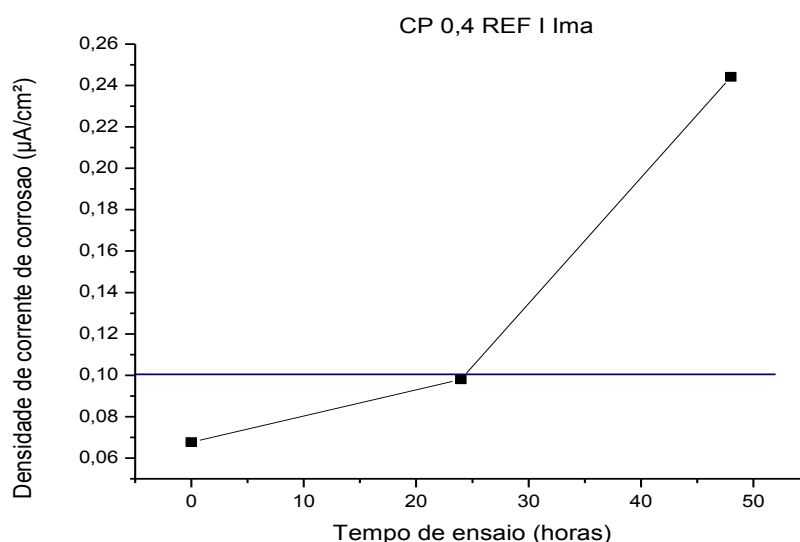


Figura 54 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4 REF I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Para o Cp 0,4 REF. I, o ensaio ocorreu em 52 horas, a fim de desencadear a despassivação da armadura, conforme indicado no gráfico da Figura 54.

As Figuras 55 a 58 apresentam a influência das adições minerais nos resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio, para os Cps 0,4 MET. I e II e 0,4 SIL. I e II.

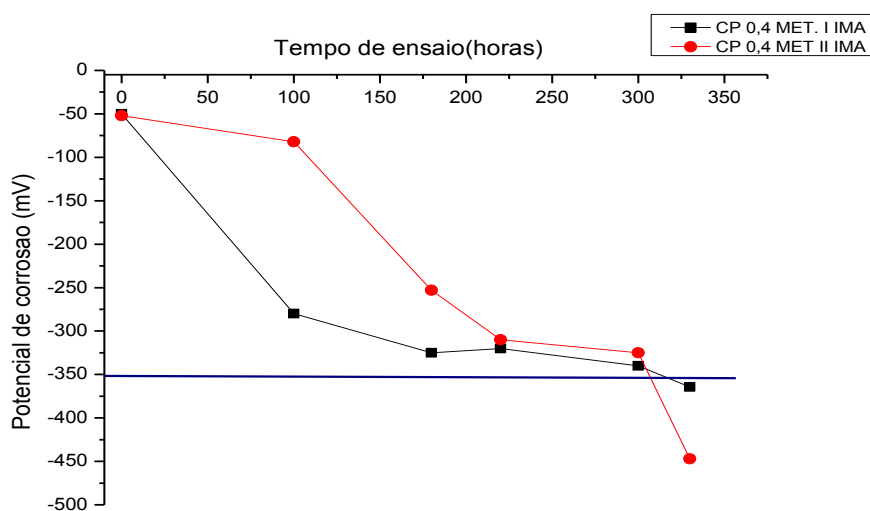


Figura 55 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4 MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

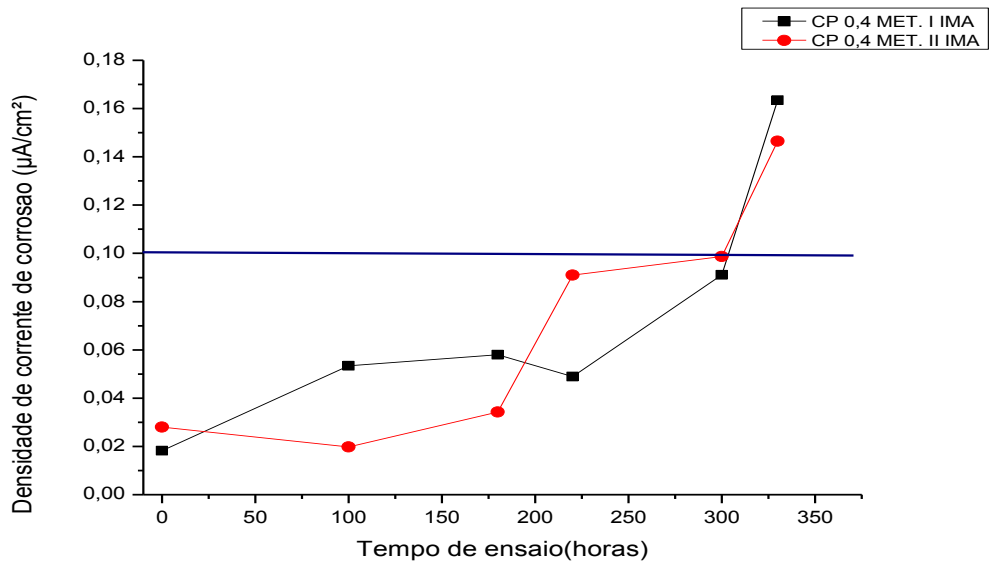


Figura 56 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4 MET I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

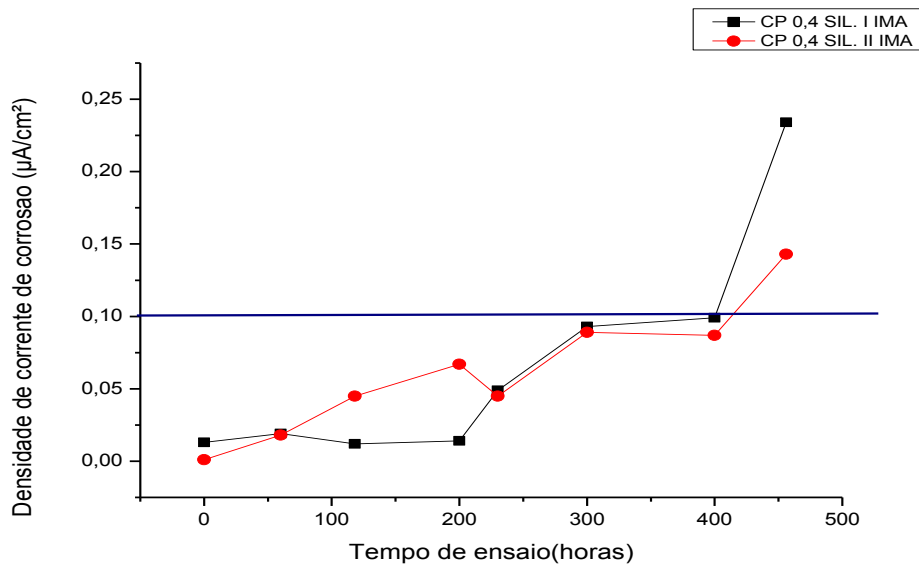


Figura 57 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4SIL. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

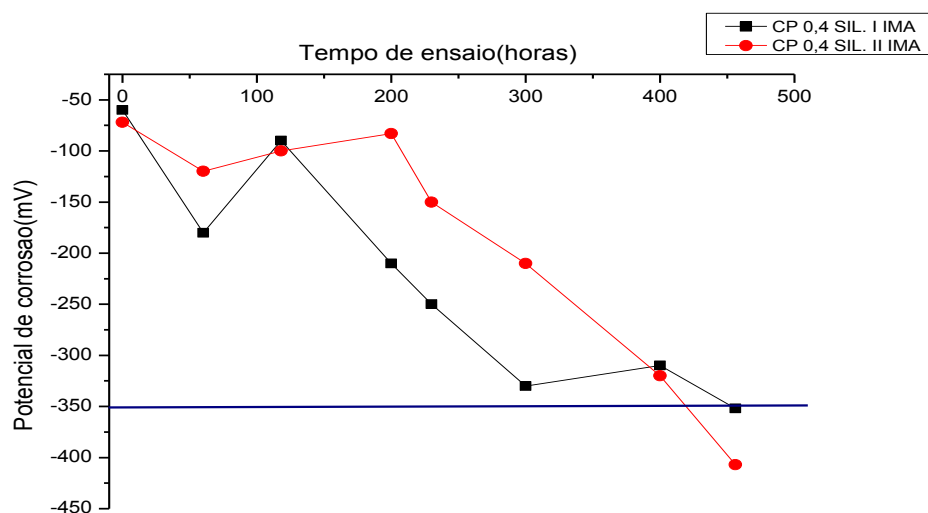


Figura 58 – Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,4 SIL I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Das Figuras 55 a 58, observa-se o efeito positivo que as pozolanas proporcionam ao concreto, que minimizaram a penetrabilidade de íons cloreto em relação ao Cp 0,4 REF. I, devido ao preenchimento dos poros, promovendo um aumento no tempo de iniciação de corrosão. A Tabela 15 mostra o tempo médio de ensaio até o início da corrosão da armadura, a média do potencial de corrosão e Rp para os Cps a/agl. 0,4. Observa-se, então, que os potenciais de corrosão diminuíram e aumentaram o tempo de iniciação da corrosão e a Rp com adição das pozolanas.

Tabela 15 – Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado dos Cps a/agl. 0,4 (magnético)

a/agl. 0,4	Média do potencial de corrosão (mV)	D.P	Média do tempo de ataque até a despassivação (horas)	D. P	Rp (estado ativo)	D. P
REF	-597,9	-	52	-	13KΩ	-
MET	-406	±48	315	±21,2	32,1KΩ	±10
SIL	-380	±39	441	±19	63KΩ	±0,5

*D.P: desvio padrão

A Figura 59 mostra o desempenho dos Cps a/agl. 0,4 com adições minerais, em que se pode confirmar o efeito benéfico das pozolanas em relação ao concreto Cp 0,4 REF. Observa-

se que tanto a sílica quanto o metacaulim reduziram a porosidade e a permeabilidade do concreto, conseqüentemente, o aumento da capacidade de proteção do concreto frente à ação do cloreto. Com isso, promoveu uma redução da densidade de corrente de corrosão.

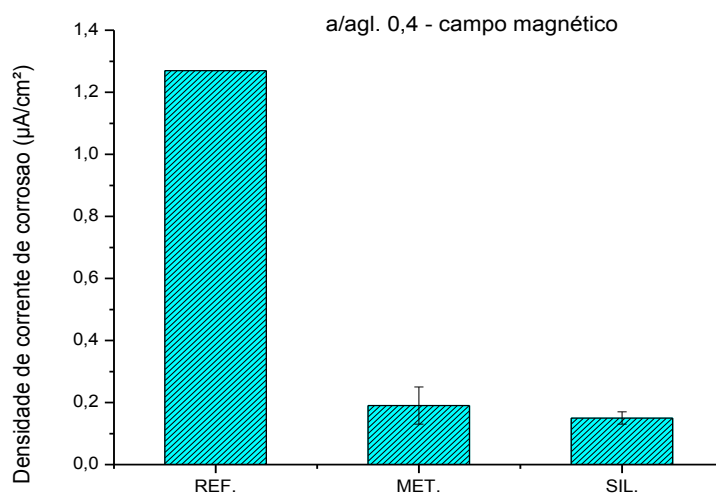


Figura 59- Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/a.gl. 0,4 – campo magnético

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ataque e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio, para os Cps a/a.gl.0,5 (REF, SIL e MET), estão apresentados, a seguir, nas Figuras 60 a 65.

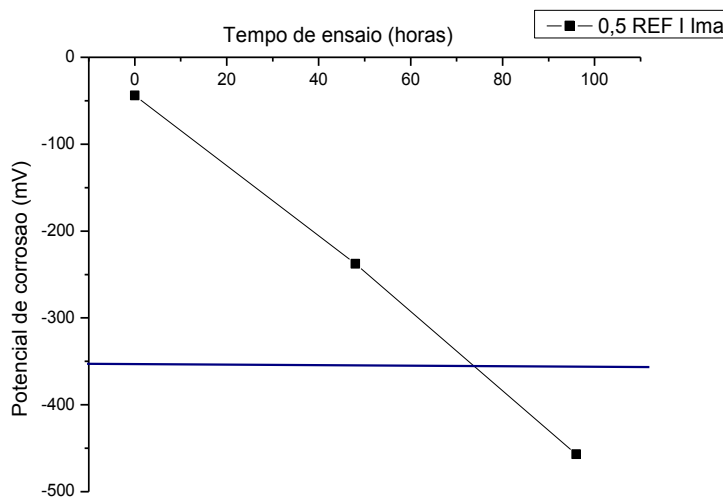


Figura 60 - Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético) Cp 0,5 REF. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

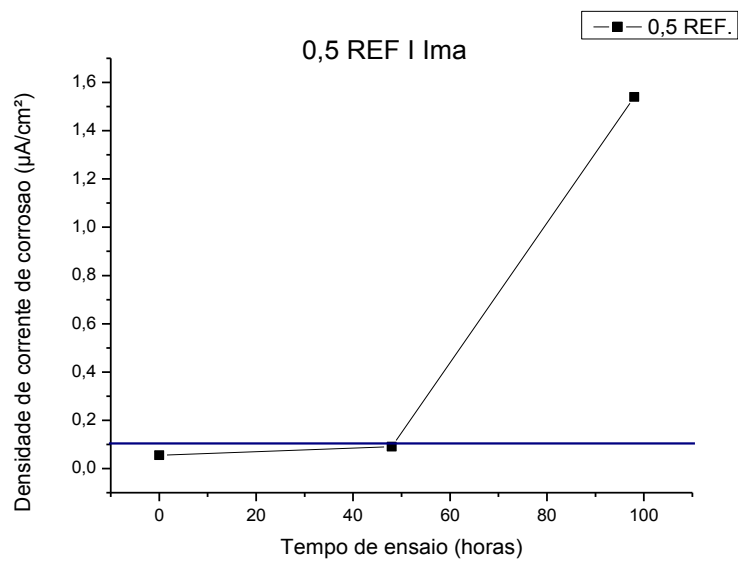


Figura 61 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,5 REF. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Para o concreto REF 0,5, o ensaio permaneceu 96 horas para desencadear a despassivação da armadura, conforme indicados dos gráficos das Figuras 60 e 61.

As Figuras 62 a 65 apresentam a influência das adições minerais no potencial eletroquímico de corrosão para o concreto Cp 0,5 SIL. I e Cp 0,5 MET. I e II.

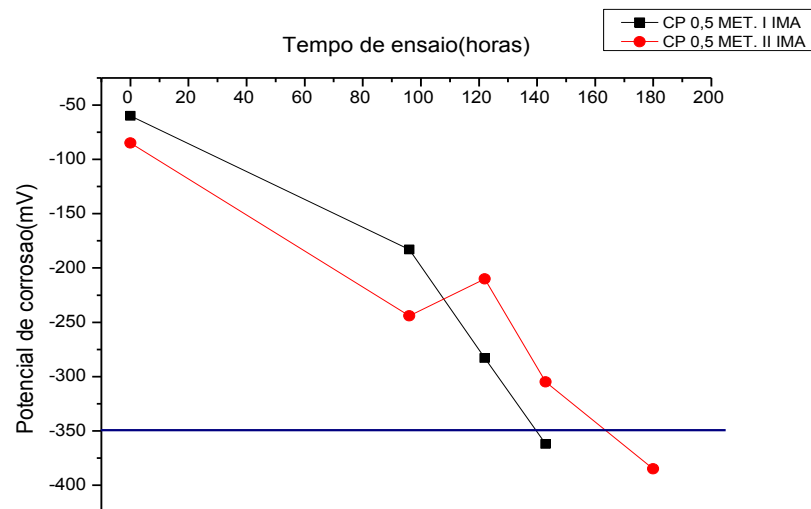


Figura 62 - Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,5 MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

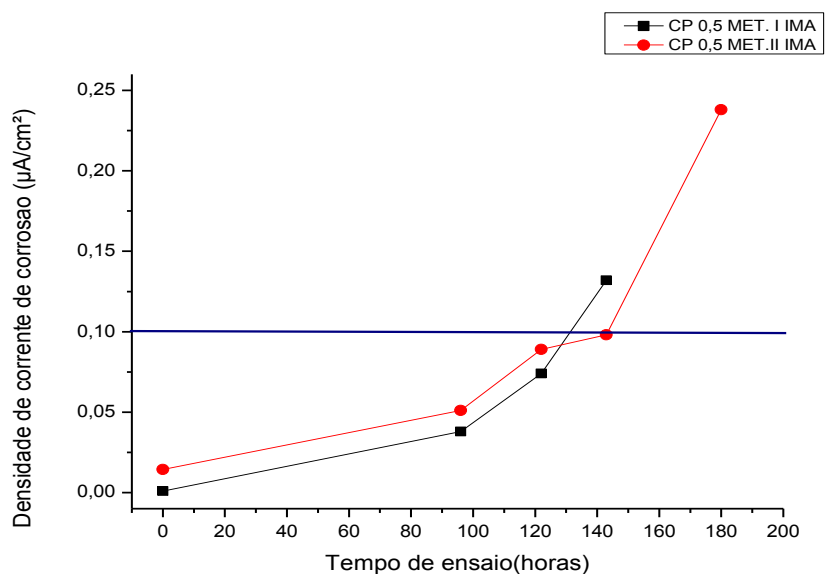


Figura 63 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,5 MET. I e II, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

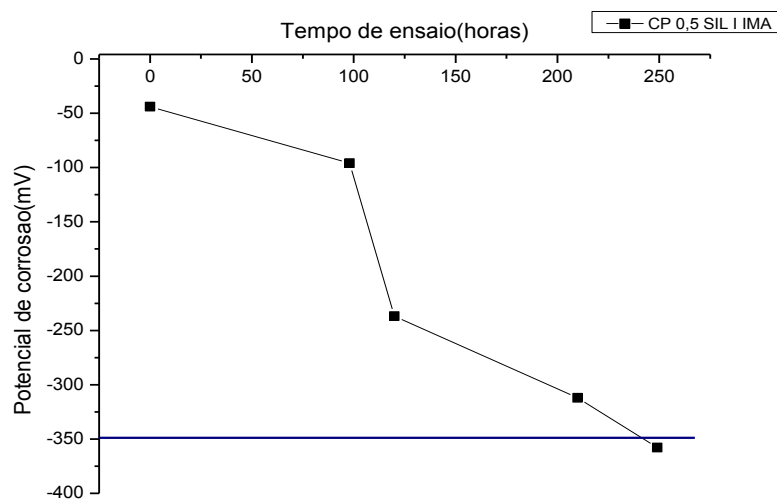


Figura 64 - Potenciais de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético) Cp 0,5 SIL. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

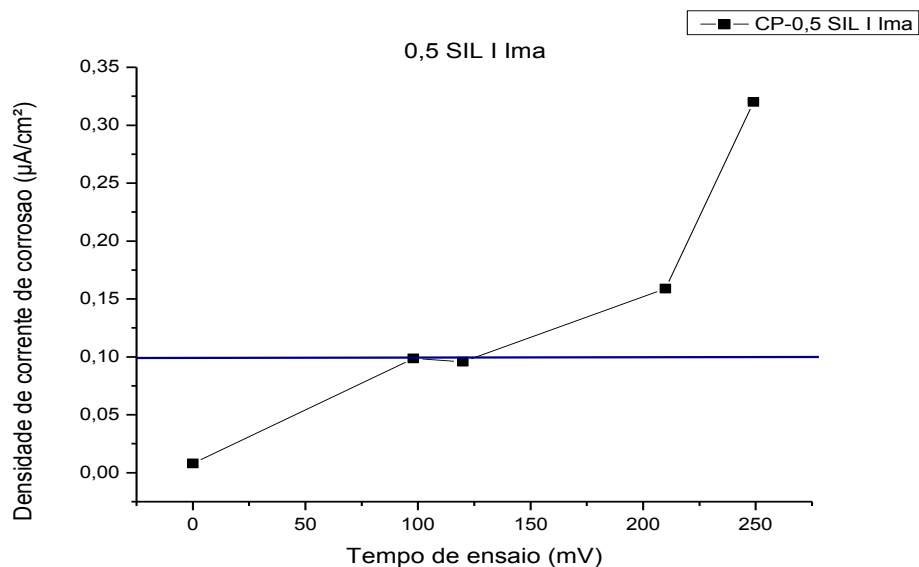


Figura 65 – Densidade de corrente de corrosão variando com tempo de ensaio acelerado de migração de cloretos para concretos (campo magnético). Cp 0,5 SIL. I, medidas em relação ao eletrodo de Cu/CuSO₄

Observa-se que os resultados das medidas de potenciais de corrosão com o tempo de ensaio e densidade de corrente de corrosão com o tempo de ensaio, para os Cps a/agl.0,5 (REF, SIL e MET), obtiveram o mesmo comportamento que os dos Cps a/agl 0,4, que os potenciais de corrosão diminuíram e aumentaram o tempo de iniciação da corrosão e a Rp com adição das pozolanas. A Tabela 16 descreve o tempo médio de ataque até a corrosão da armadura, a média do potencial de corrosão e a Rp para o concreto a/agl. 0,5.

Tabela 16- Média do potencial de corrosão e média do tempo de ensaio de indução de cloreto acelerado dos Cps a/agl. 0,5 (magnético)

a/agl. 0,5	Média do potencial de corrosão (mV)	D.P.	Média do tempo de ataque até a despassivação (horas)	D.P.	Rp (estado ativo)	D.P.
REF	- 456,8	-	96	-	2.8 KΩ	
MET	-374,1	±16,2	161,5	±26	13.6 KΩ	±5
SIL	-359,5	-	249	-	17.1 KΩ	-

*D.P. desvio padrão

A Figura 66 mostra o desempenho do concreto a/agl. 0,5 com adições minerais, em que se pode confirmar a efetividade das pozolanas em relação ao Cp 0,5 REF. Tanto a sílica quanto o metacaulim reduziram a porosidade e a permeabilidade do concreto, refletindo o

aumento da capacidade de proteção do concreto frente à ação do cloreto. Com isso, promoveu uma redução da densidade de corrente de corrosão.

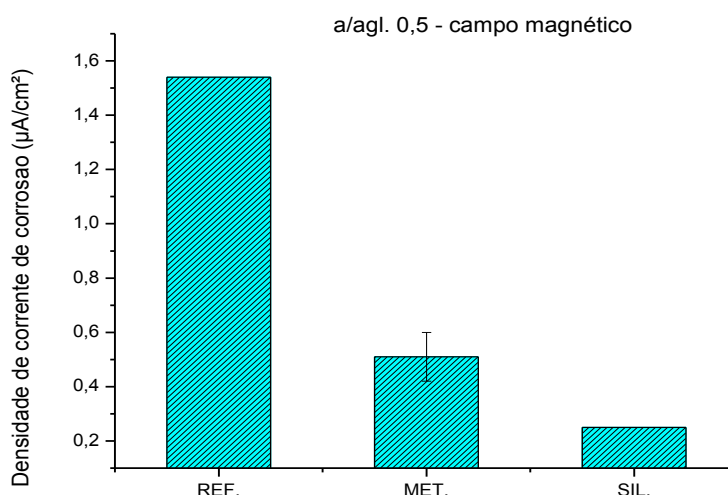


Figura 66- Influência das pozolanas nos valores globais da densidade de corrente de corrosão do concreto a/agl. 0,4 – campo magnético

1.2.1.2 Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância são apresentados a seguir, sendo expressos por um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, conhecido por diagrama de Nyquist, o qual consiste em uma série de pontos, em que cada ponto representa a grandeza e a direção do vetor impedância, em cada frequência.

O circuito equivalente, sugerido por Jonh *et al.* (1983 *apud* CASCUDO, 1997) proposto para modelar a interface aço-concreto, foi adotado na presente pesquisa, conforme o item 2.9.3 e a Figura 16.

Nos diagramas de Nyquist obtidos, observa-se que todos os espectros apresentam características semelhantes: a formação do primeiro arco capacitivo nas regiões de altas frequências que caracteriza a interface concreto/armadura, denominada de resistência R_f no eixo real, e o desenvolvimento do segundo arco capacitivo que caracteriza a transferência de carga na dupla camada, classificado com R_t . A soma das resistências R_f e R_t , conforme visto no item 2.9.3 e na Figura 16, representa o R_p . A esses arcos está relacionada uma constante de tempo RC , que é representada por elementos de um circuito elétrico (resistor em paralelo com um capacitor).

De acordo com Cascudo (1997), na prática, raramente a taxa de corrosão é unicamente controlada por ativação, o efeito de difusão (concentração) vai existir. Para isso,

é necessário incluir a impedância Warburg (impedância difusional, ZD) em série com Rt. Nos espectros desta pesquisa, foi detectada a presença dessa calda difusional nos estados passivos e ativos da armadura.

Segundo Cascudo (1997), quanto maior a impedância do sistema na interface do eletrodo, mais passivo será esse sistema, ou seja, maior será a dificuldade da passagem da corrente, significando que a taxa de corrosão será mais baixa. Esse comportamento foi visto em todos os concretos antes de entrarem em ensaio de indução de cloretos, em que o espectro de entrada (estado passivo) foi maior que o de saída (estado ativo). Ademais, quando a armadura se encontrava no estado ativo, os semicírculos capacitivos apareceram mais bem formados do que no estado passivo, isto é, os semicírculos capacitivos ficaram mais fechados no diagrama de Nyquist.

Os espectros das impedâncias realizados nos ensaios são apresentados nos itens a seguir.

1.2.1.2.1 Impedância eletroquímica dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo elétrico.

Nas Figuras 67 a 75, estão apresentados os espectros de impedância dos concretos a/agl. 0,4 (REF, MET e SIL) antes do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e no final do ensaio.

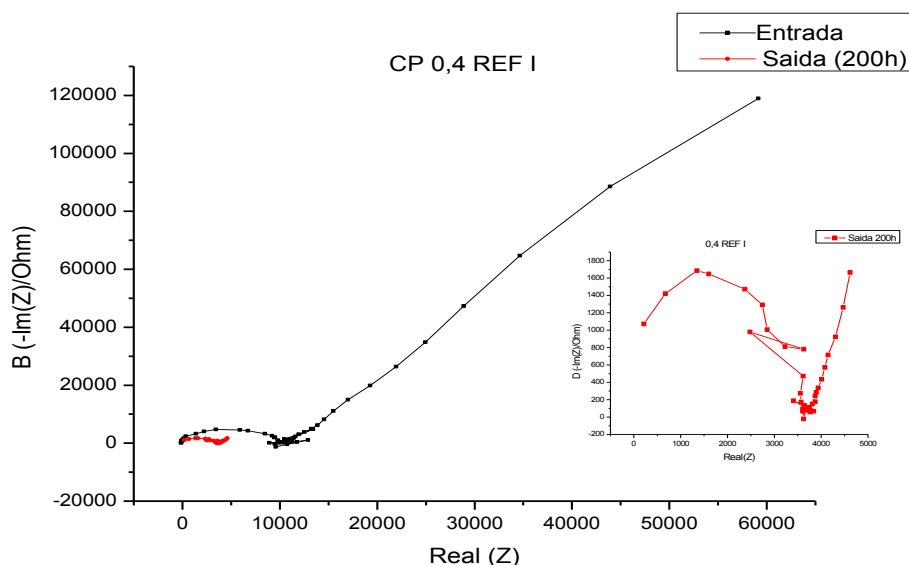


Figura 67- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 REF I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz

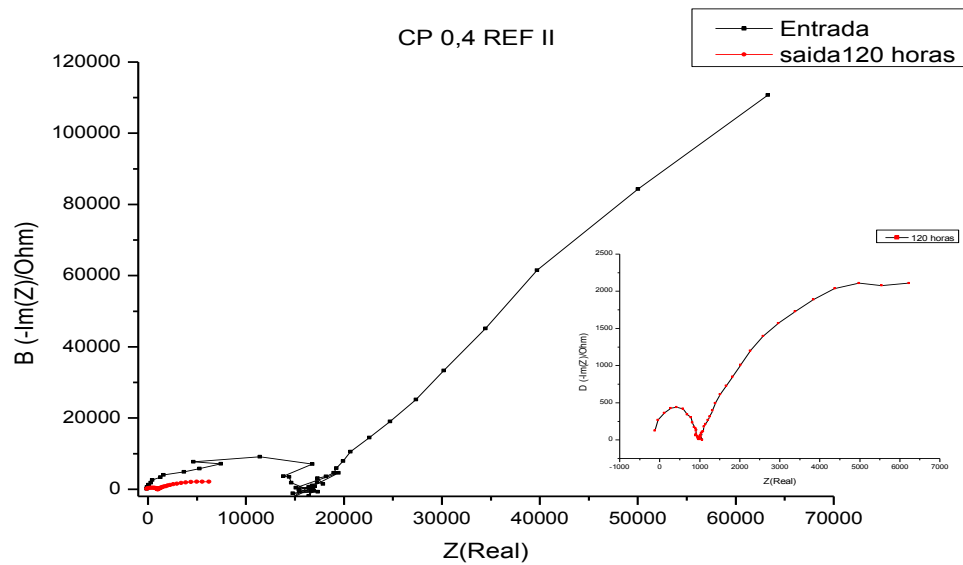


Figura 68- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 REF II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz

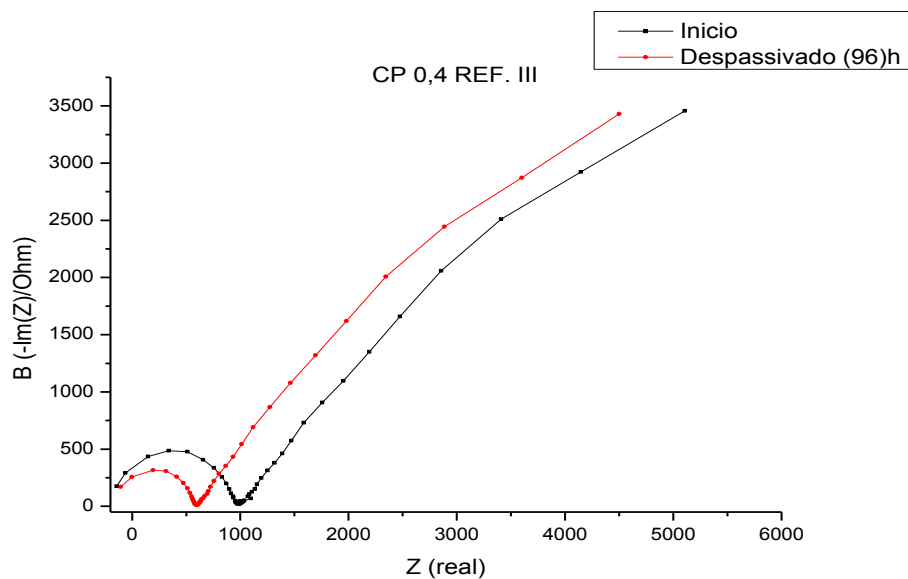


Figura 69- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 REF III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz.

As Figuras 70 a 75 evidenciam os benefícios proporcionados da pozolanas. Em geral ocorreu um aumento nos valores de impedância.

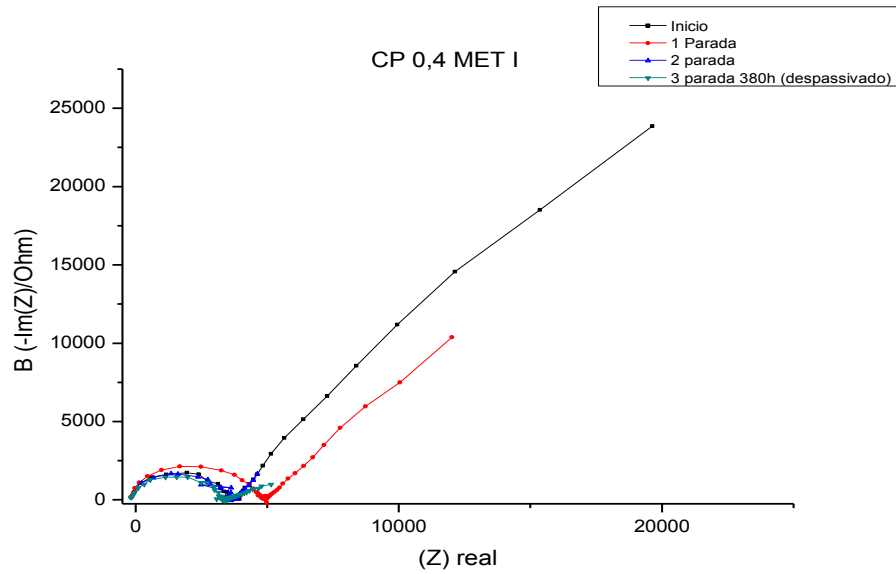


Figura 70- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 MET I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz

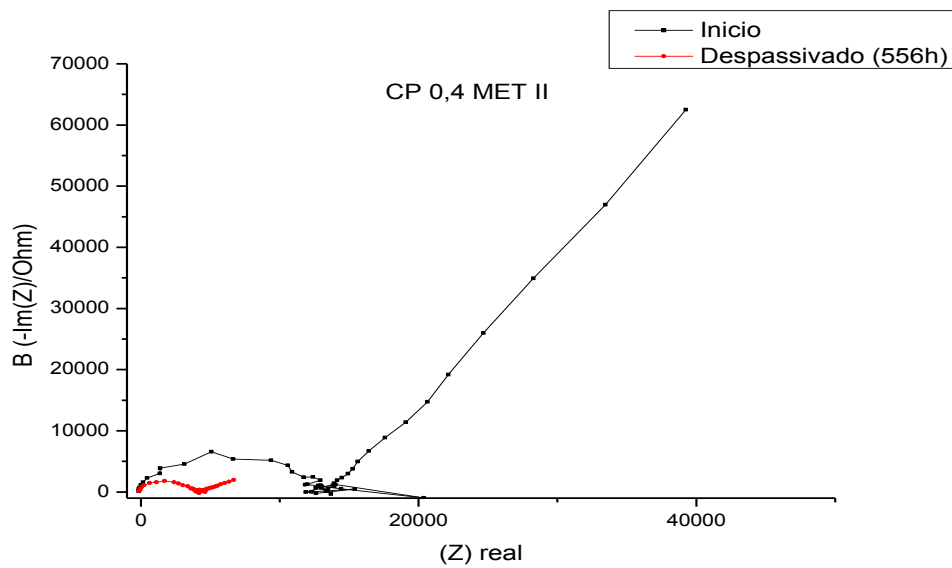


Figura 71- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 MET II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz

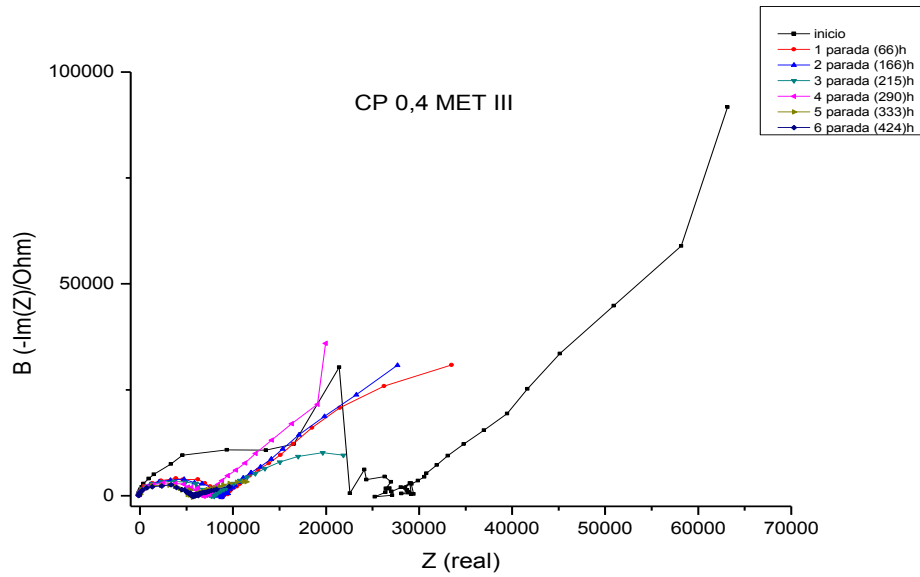


Figura 72- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 MET III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

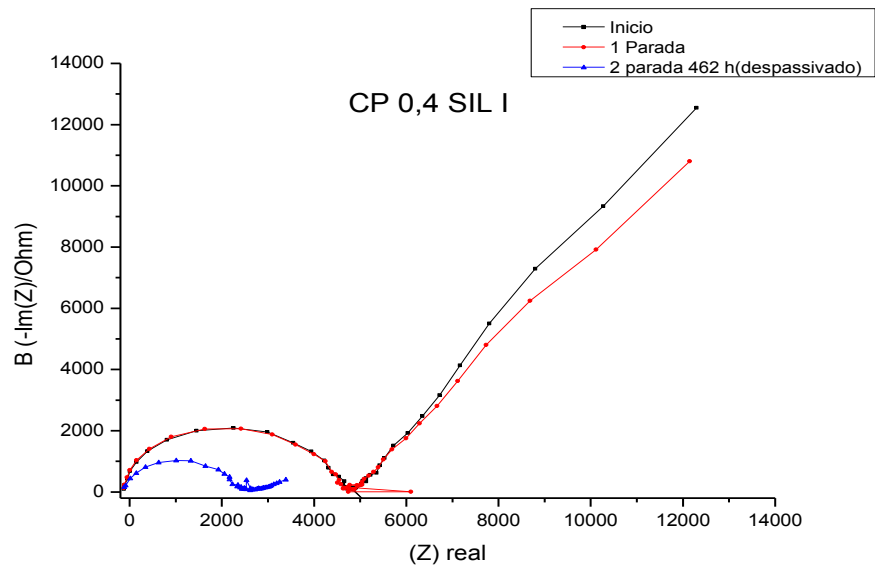


Figura 73- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 SIL I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

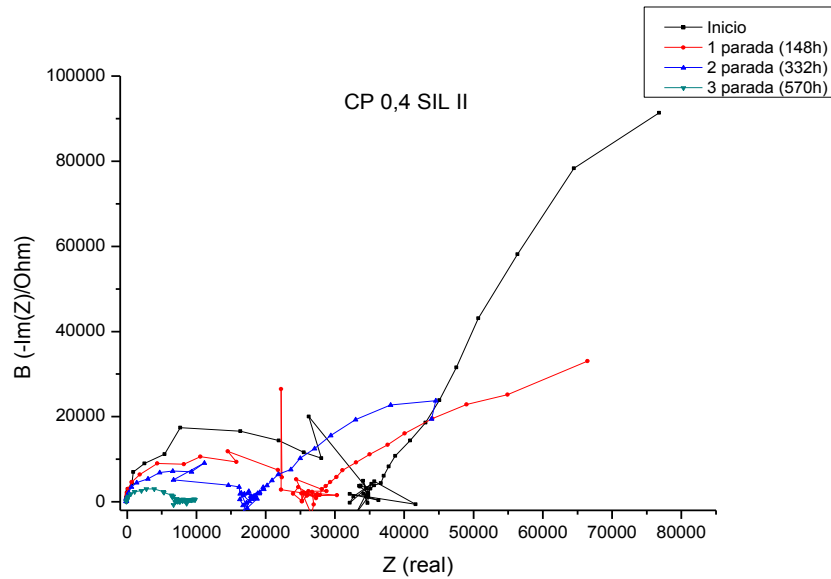


Figura 74- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 SIL II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

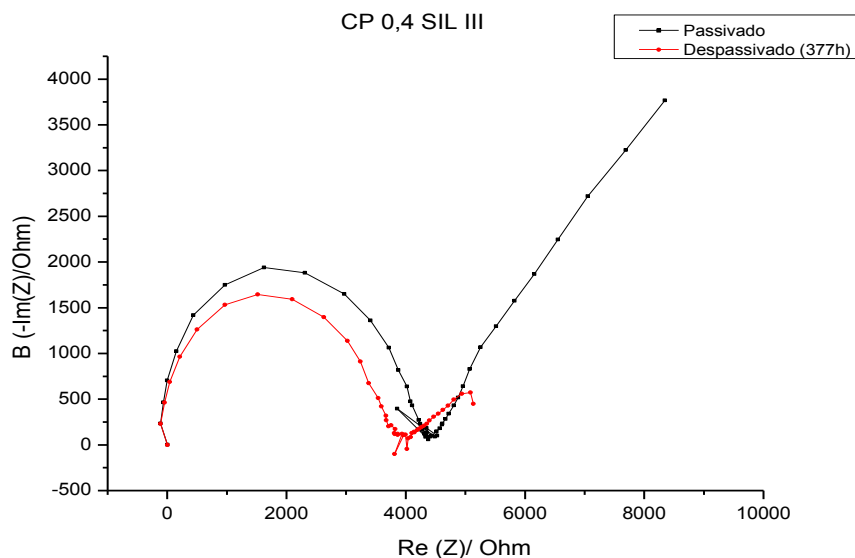


Figura 75- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,4 SIL III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

Examinando os resultados mostrados na Tabela 17, a seguir, veem-se as resistências médias obtidas nos ajustes dos arcos capacitivos dos espectros de impedância, no qual foi preciso fazer uma extrapolação da parte direita do semicírculo (região das baixas frequências) até encontrar o eixo horizontal. Essa extrapolação foi realizada para poder medir o diâmetro do semicírculo (R_t) que é a soma das resistências ($R_t + R_f$), equivalendo à resistência de polarização (R_p), segundo Poupard *et al.* (2004). O resistor (R_f), de acordo com Ribeiro e Cunha (2014), representa a resistência da solução do filme do produto de corrosão e, segundo

Sangués (1987), é denominada como resistência ôhmica. Para Tommaselli (2008), o R_f está relacionado à matriz do concreto, ou seja, a sua porosidade.

Tabela 17- Resistências médias dos Cps a/agl 0.4 dos espectros de impedâncias eletroquímicas. (Elétrico)

a/agl 0.4	R_f	D.P.	R_p (inicial- aço passivo)	D.P.	R_p (final- aço despassivado)	D.P.
REF	1K Ω	± 2	34K Ω	± 5	5K Ω	± 1
MET	3K Ω	± 1	40K Ω	± 10	5,8K Ω	$\pm 1,9$
SIL	4,1K Ω	$\pm 2,5$	41,6K Ω	± 8	6K Ω	$\pm 3,5$

D.P. Desvio padrão

Nas altas frequências, o semicírculo capacitivo que representa a R_f obteve maiores diâmetros com adição das pozolanas, devido à redução de índice de vazios, conforme a Figura 30, que as mesmas provocam na matriz concretada, tornando-a mais resistente. Ademais, os valores de R_p inicial também aumentaram com adição de sílica e metacaulim, e reduziram conforme a literatura com a despassivação da armadura.

Nas Figuras 76 a 83, estão apresentados os espectros de impedância dos concretos a/agl. 0,5 (REF, MET e SIL), antes do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e no final do ensaio.

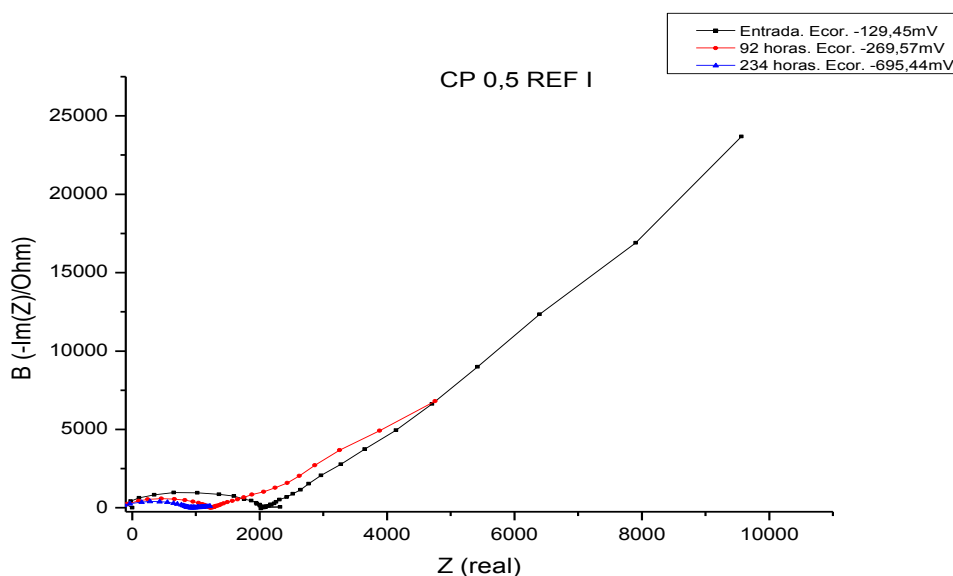


Figura 76 - Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 REF I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

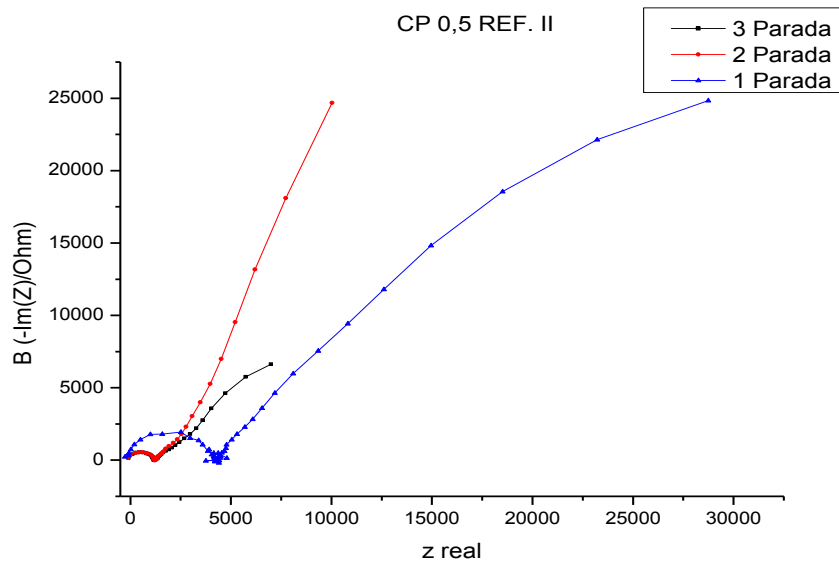


Figura 77- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 REF II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

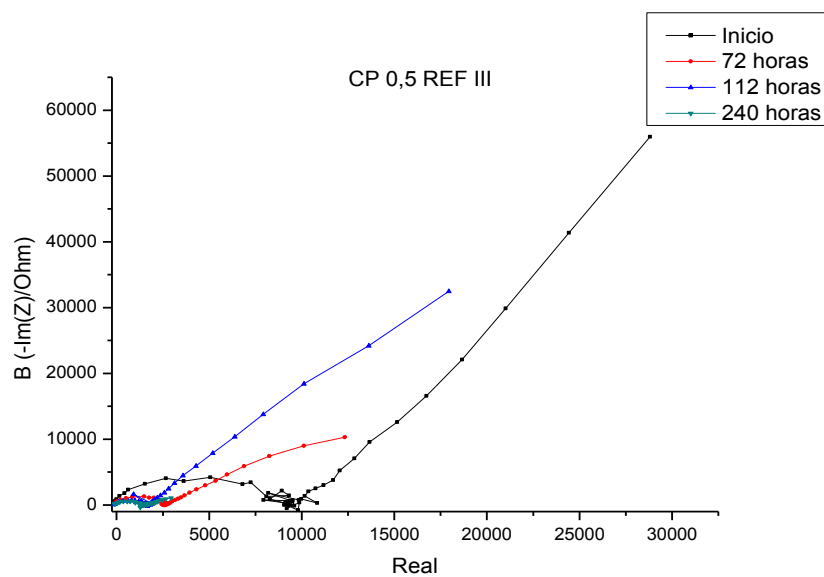


Figura 78- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 REF III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

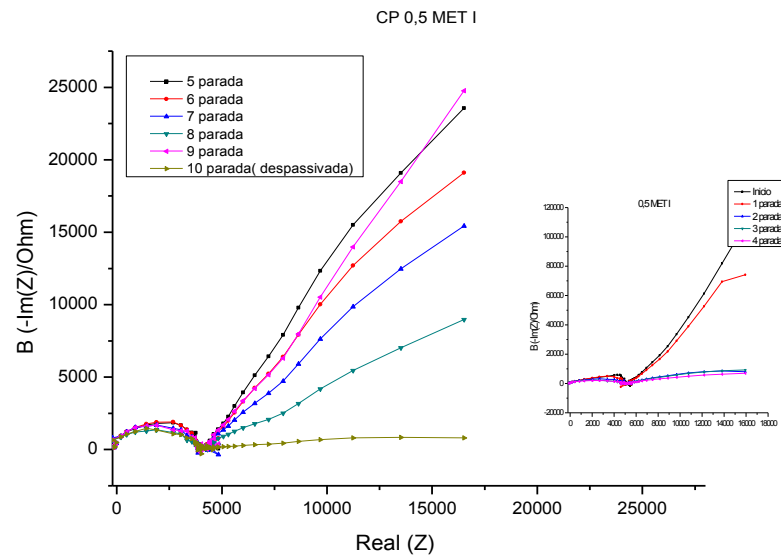


Figura 79- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 MET I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

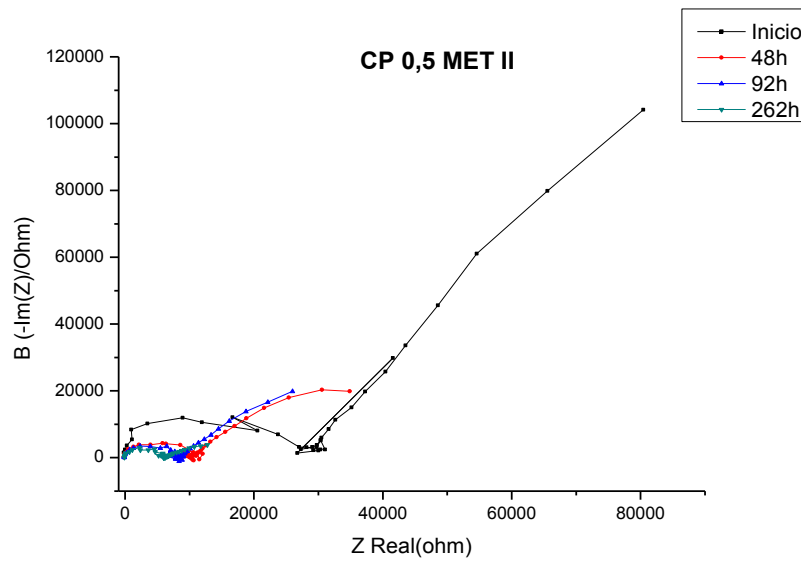


Figura 80- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 MET II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

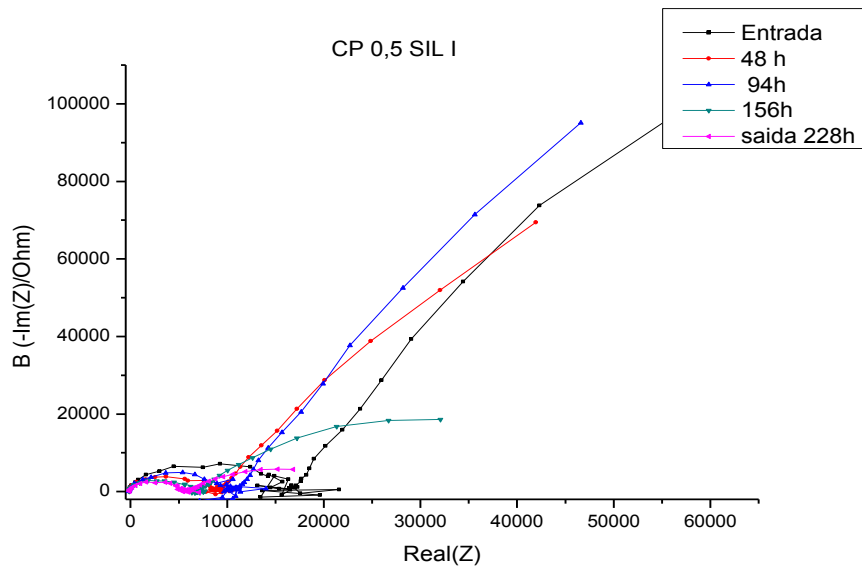


Figura 81- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 SIL I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

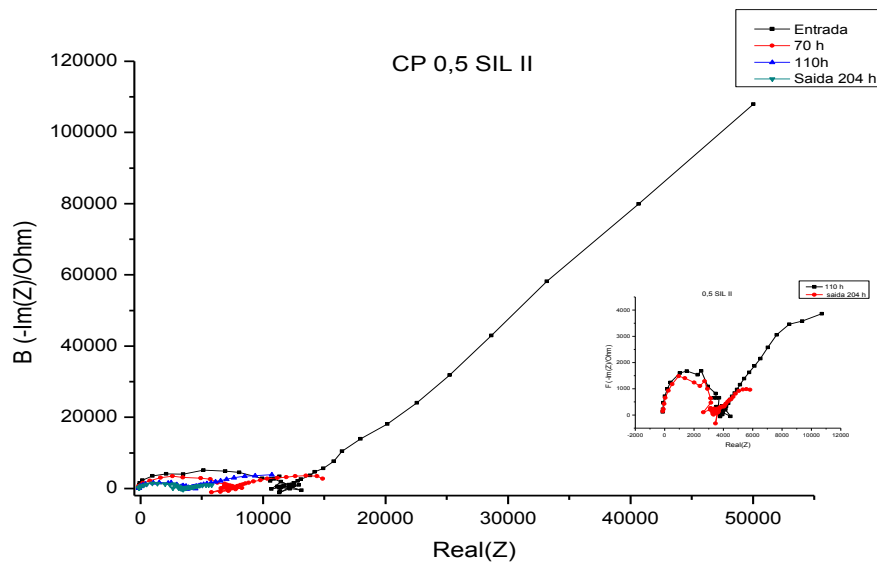


Figura 82- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 SIL II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

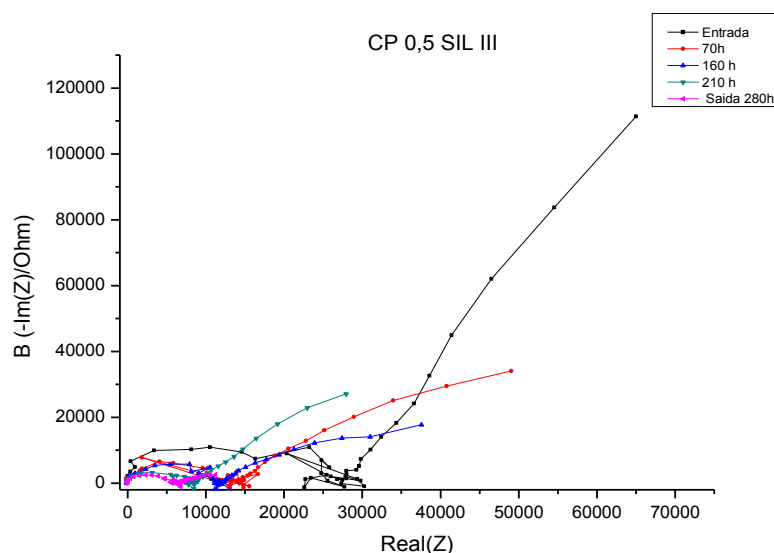


Figura 83- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,5 SIL III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

A Tabela 18 mostra os valores das resistências médias do concreto a/agl. 0.5, que obteve o mesmo comportamento do concreto a/agl 0,4. Nas altas frequências, o semicírculo capacitivo que representa a R_f obteve maiores diâmetros com adição das pozolanas, devido à atenuação do índice de vazios (Figura 30) que as mesmas acarretam na matriz concretada, tornando-a mais resistente. Além disso, os valores de R_p inicial também aumentaram com adição de sílica e metacaulim, e reduziram, conforme a literatura com a corrosão da armadura.

Tabela 18- Resistências médias dos Cps a/agl 0.5 dos espectros de impedâncias eletroquímicas. (Elétrico)

a/agl 0.5	R_f	D.P.	R_p (inicial- aço passivo)	D.P.	R_p (final- aço despassivado)	D.P.
REF	5.6K Ω	± 3	21.6K Ω	± 6	3.6K Ω	± 4
MET	17.5K Ω	± 4	49K Ω	± 8	12.5K Ω	± 10
SIL	19.3K Ω	$5\pm$	58K Ω	± 12	12.6K Ω	$\pm 9,4$

D.P. Desvio Padrão

Nas Figuras 84 a 92, estão apresentados os espectros de impedância dos concretos a/agl. 0,6 (REF, MET e SIL), antes do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e no final do ensaio.

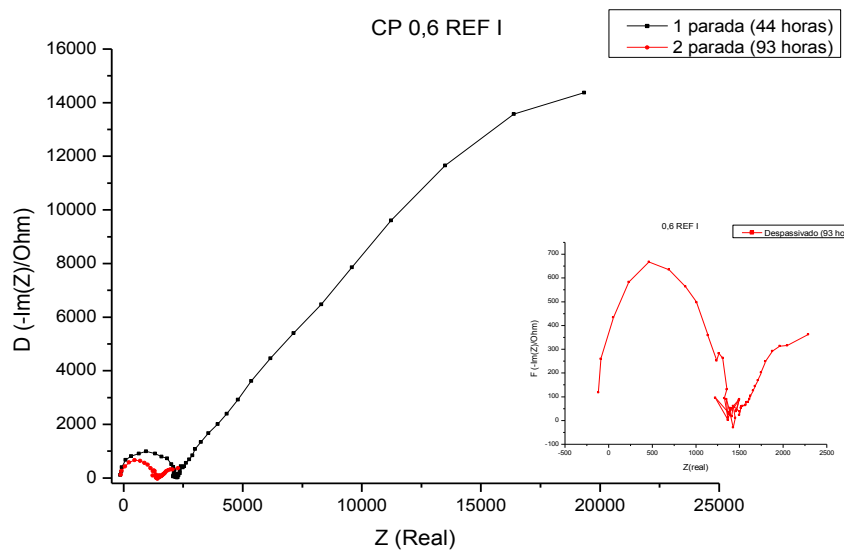


Figura 84- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 REF I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

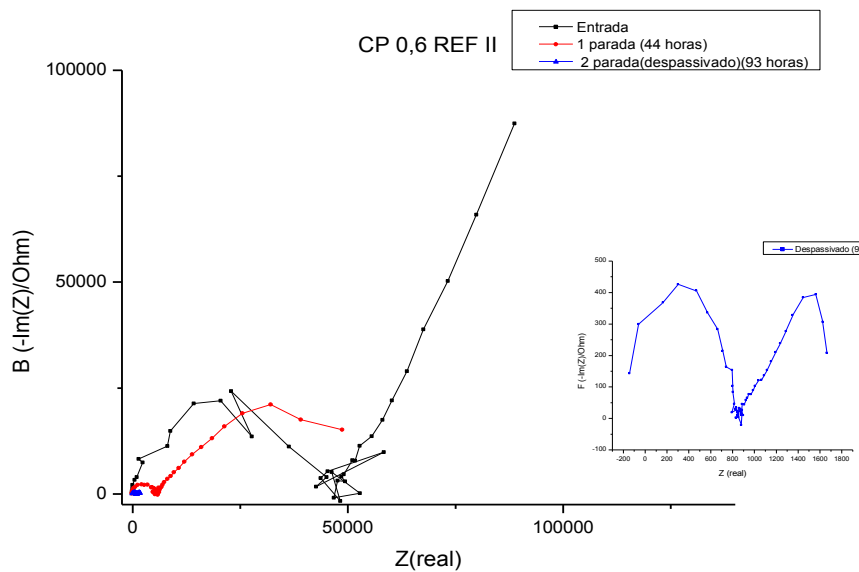


Figura 85- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 REF II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

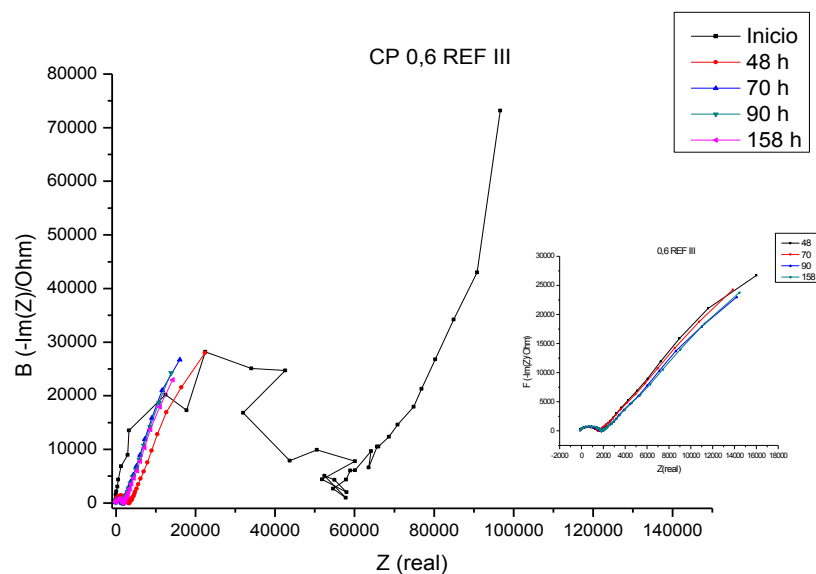


Figura 86- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 REF III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

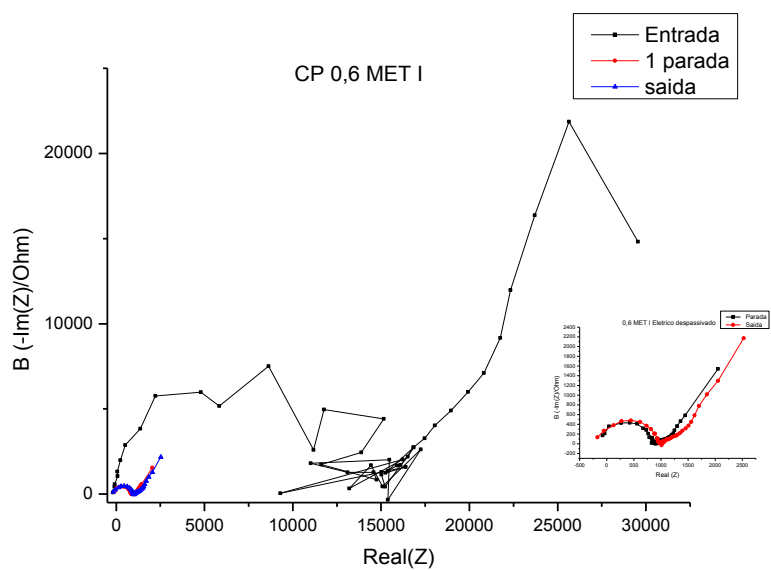


Figura 87- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 MET I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

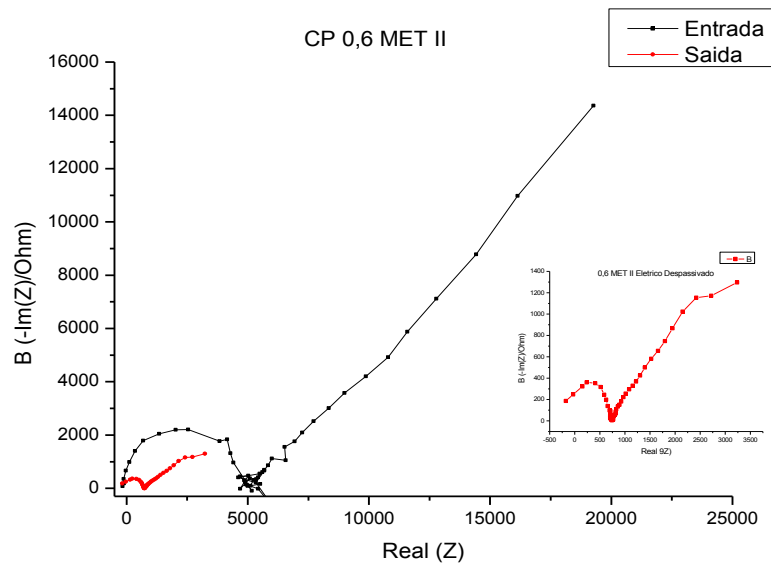


Figura 88- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 MET II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

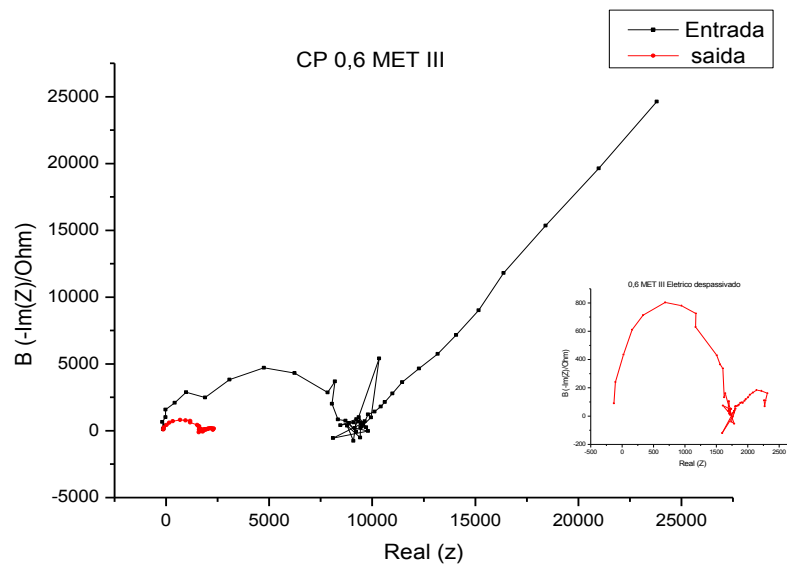


Figura 89- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 MET III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

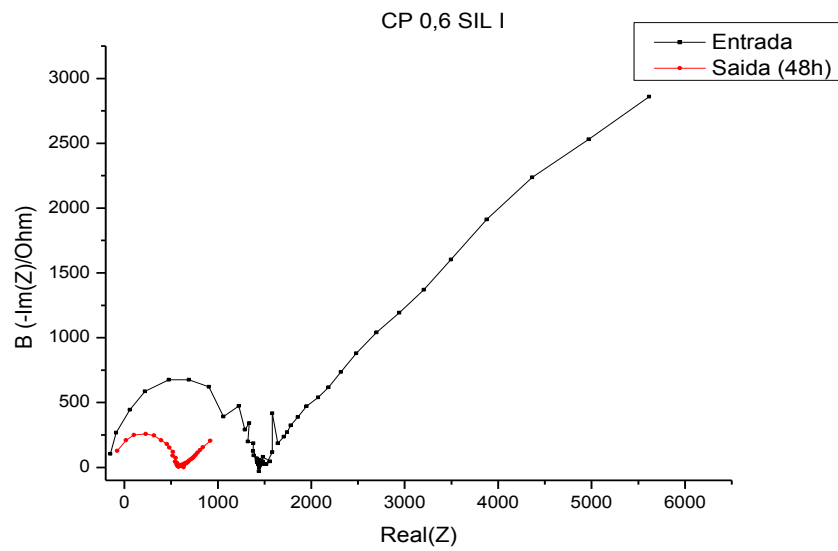


Figura 90- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 SIL I, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

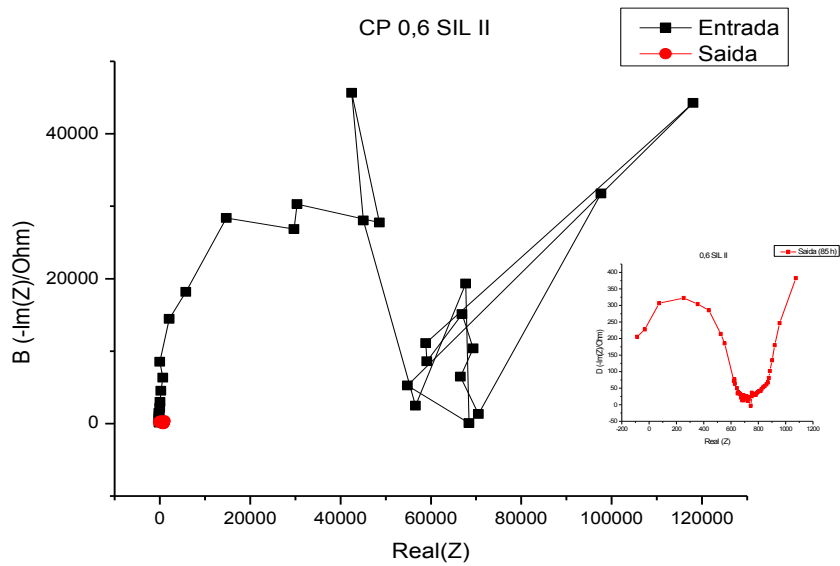


Figura 91- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 SIL II, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

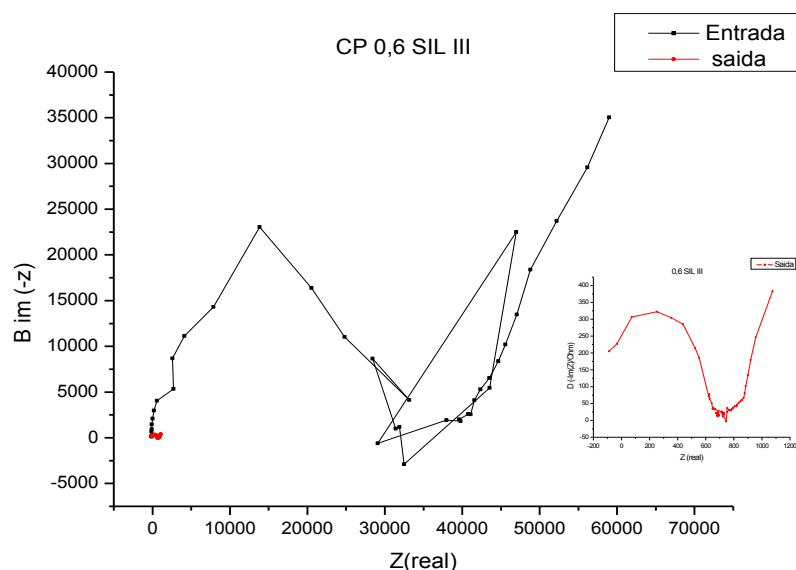


Figura 92- Diagrama de Nyquist do concreto a/agl 0,6 SIL III, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

A Tabela 19 mostra os valores das resistências médias do concreto a/agl. 0.6, que obteve um comportamento diferente em relação aos concretos a/agl (0,4 e 0,5). Nos ensaios de impedância eletroquímica, observa-se que, nas altas frequências, os semicírculos capacitivos que representam a R_f com adição de metacaulim e sílica não aumentaram em relação ao referência, podendo ter ocorrido devido ao adensamento manual ineficiente ou devido à exsudação dos grãos de cimento nas vizinhanças da armadura. Em geral, os valores de R_p final foram menores em relação ao R_p inicial para todos os concretos a/agl.0.6.

Tabela 19- Resistências médias dos Cps a/agl 0.6 dos espectros de impedâncias eletroquímicas. (Elétrico)

a/agl 0.6	R_f	D.P.	R_p (inicial- aço passivo)	D.P.	R_p (final- aço despassivado)	D.P.
REF	37.5K Ω	± 13	62K Ω	± 18	8.3K Ω	± 30
MET	10K Ω	± 6	24K Ω	± 15	3K Ω	± 5
SIL	35K Ω	± 10	66K Ω	± 25	1K Ω	± 34

D.P. Desvio padrão.

Para os concretos a/agl.0.6, o segundo semicírculo capacitivo (baixas frequências) ficou mais visível após a despassivação da armadura, devido à maior porosidade do concreto, certamente houve o livre acesso do oxigênio até a interface pasta/armadura, resultando em semicírculos capacitivos bem mais formados (fechados) do que na situação passiva.

1.2.1.2.2 Impedância eletroquímica dos ensaios acelerados de migração de cloretos com aplicação do campo magnético

Nas Figuras 93 a 97, estão apresentados os espectros de impedância dos concretos a/agl. 0,4 (REF, MET e SIL), antes do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e no final do ensaio magnético.

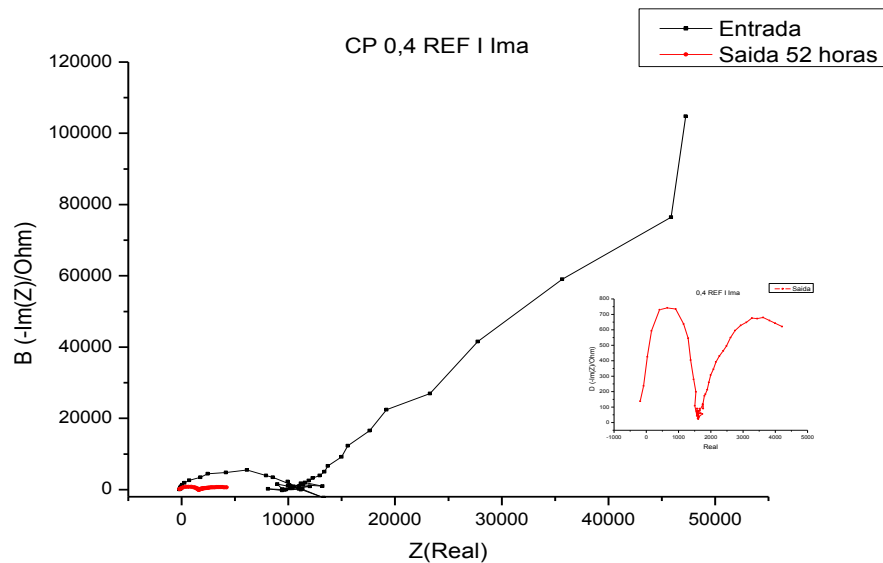


Figura 93- Diagrama de Nyquist do Cp 0,4 REF I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da desp passivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

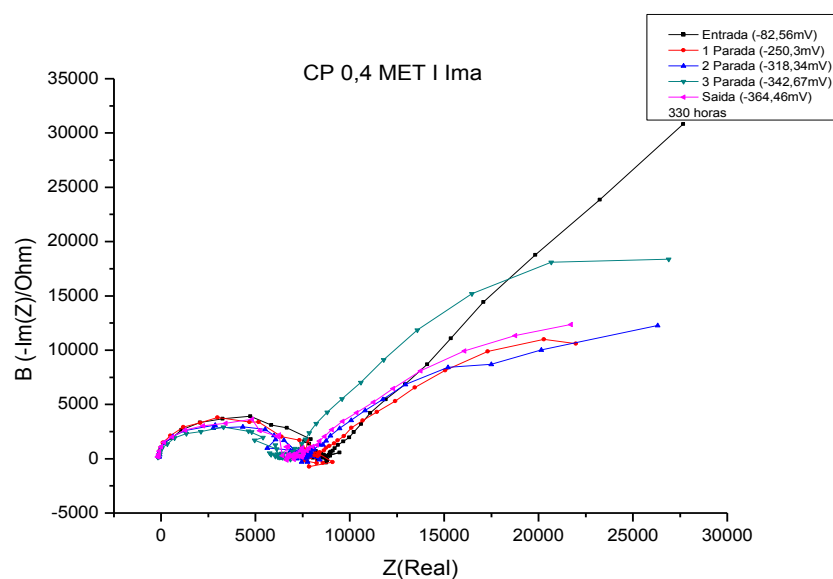


Figura 94 - Diagrama de Nyquist do Cp 0,4 MET. I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da desp passivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

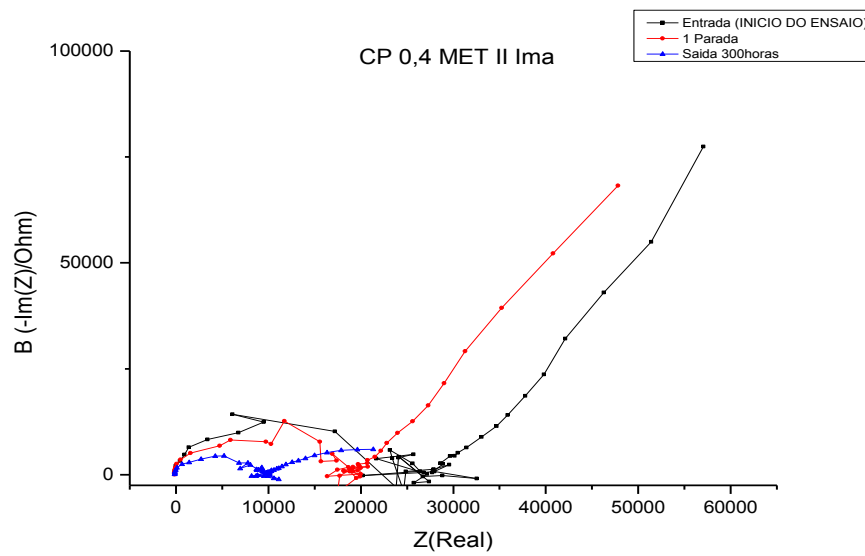


Figura 95 - Diagrama de Nyquist do Cp 0,4 MET. II IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

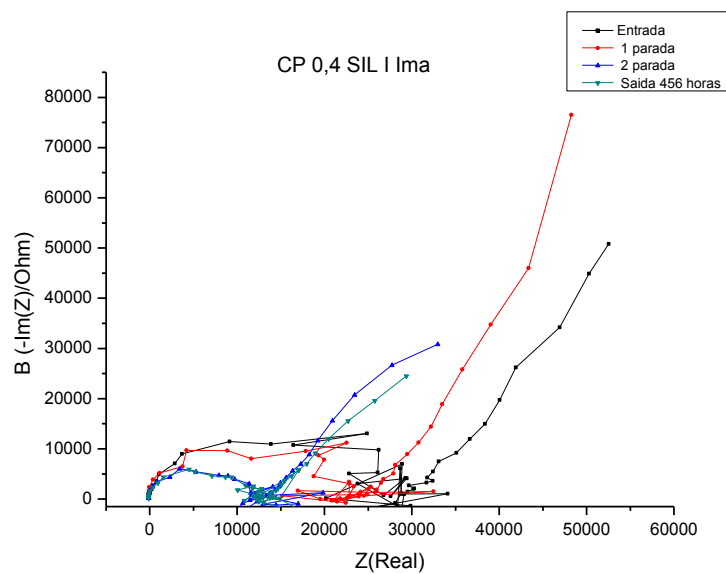


Figura 96 - Diagrama de Nyquist do Cp 0,4 SIL. I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

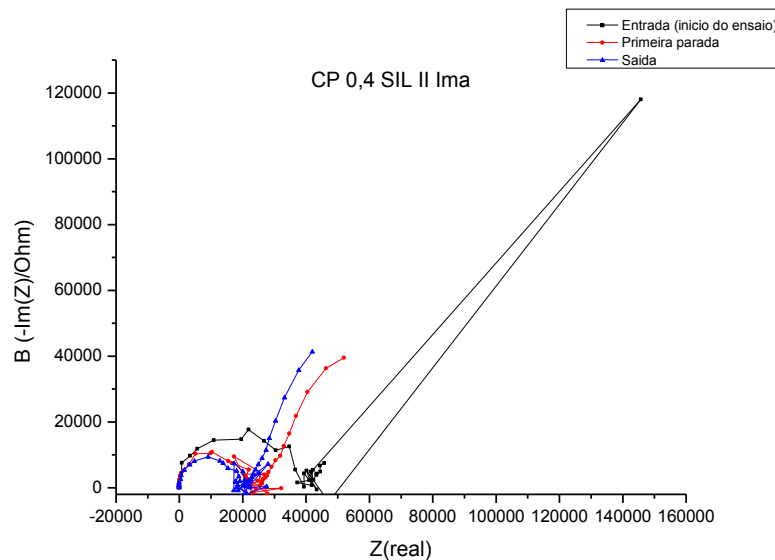


Figura 97 - Diagrama de Nyquist do Cp 0,4 SIL. II IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2MHz

Examinando-se os resultados mostrados na Tabela 20, a seguir, veem-se as resistências médias obtidas nos ajustes dos arcos capacitivos dos espectros de impedância, no qual tivemos que fazer uma extrapolação da parte direita do semicírculo (região das baixas frequências) até encontrar o eixo horizontal, conforme foi realizado também nos Cps submetidos ao campo elétrico. Essa extrapolação foi realizada para poder medir o diâmetro do semicírculo (R_t) que é a soma das resistências ($R_t + R_f$), equivalendo à resistência de polarização (R_p). O resistor (R_f) representa a resistência da solução do filme do produto de corrosão, isto é, a resistência ôhmica.

Tabela 20-Resistências médias dos Cps a/agl 0.4 dos espectros de impedâncias eletroquímicas.(magnético)

a/agl 0.4	Rf	D.P.	Rp (inicial- aço passivo)	D.P.	Rp (final- aço despassivado)	D.P.
REF	10,8KΩ	-	12,4KΩ	-	5KΩ	-
MET	34,4KΩ	±12	34,4KΩ	±10	35,8KΩ	±0,9
SIL	35,8KΩ	±11	56,2KΩ	±21	63,8KΩ	±9,5

D.P. Desvio padrão

O primeiro semicírculo capacitivo representa a R_f , obteve maiores diâmetros com adição das pozolanas, devido à redução de índice de vazios, tornando o concreto mais resistente. Além disso, os valores da R_p inicial também aumentaram com adição de sílica e metacaulim, e reduziram conforme a literatura com a despassivação da armadura.

Nas Figuras 98 a 101, estão apresentados os espectros de impedância dos concretos a/agl. 0,5 (REF, MET e SIL), antes do ensaio de indução acelerado de cloretos, durante e no final do ensaio magnético.

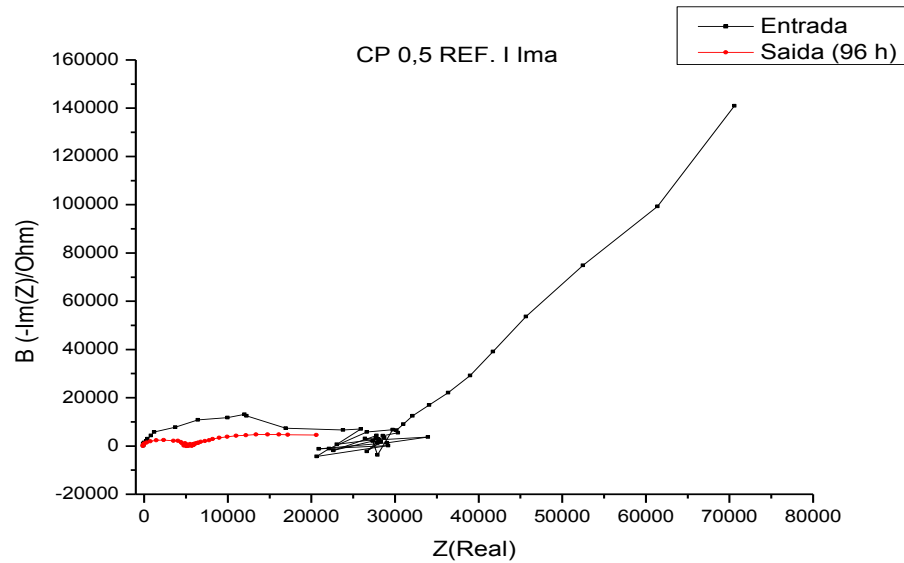


Figura 98 – Diagrama de Nyquist do Cp 0,5 REF. I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

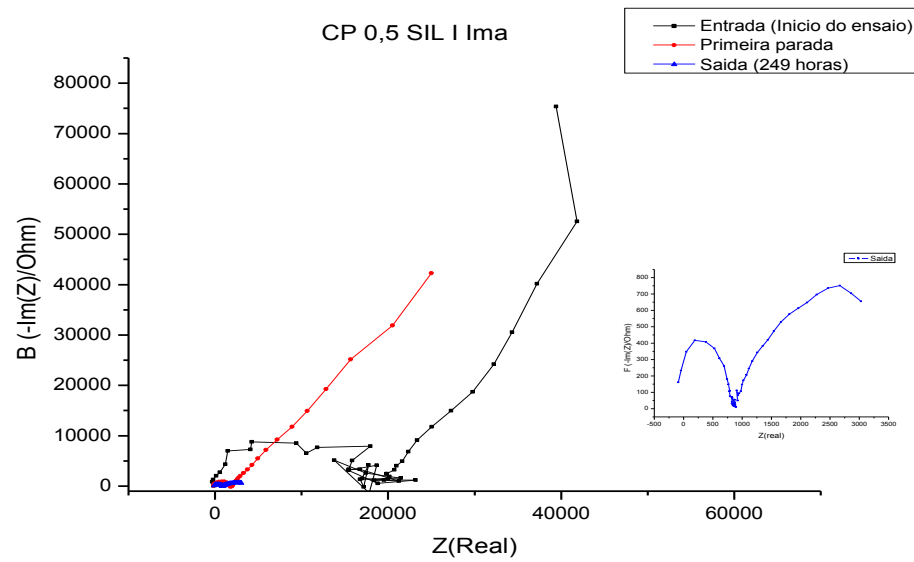


Figura 99 – Diagrama de Nyquist do Cp 0,5 SIL. I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

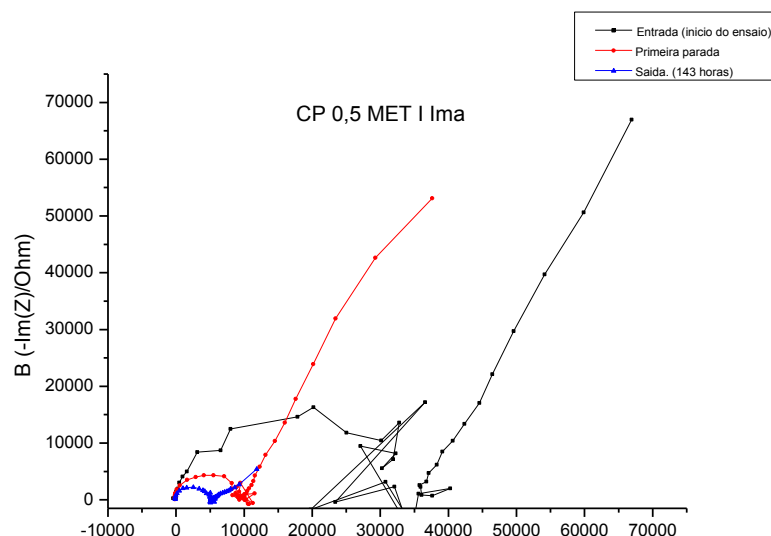


Figura 100 – Diagrama de Nyquist do Cp 0,5 MET. I IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

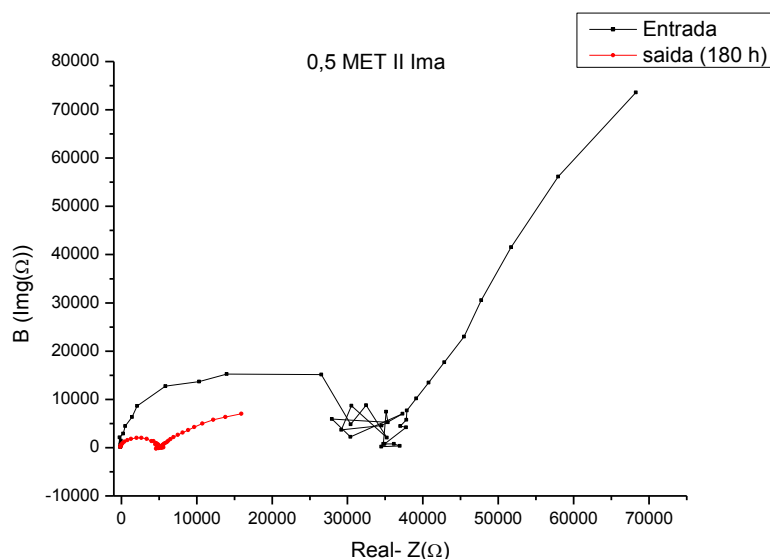


Figura 101 – Diagrama de Nyquist do Cp 0,5 MET. II IMÃ, com medidas antes do início do ensaio acelerado de migração de cloretos, durante e depois da despassivação, com frequências de 1MHz a 2mHz

A Tabela 21 mostra os valores das resistências médias do concreto a/agl. 0.5, que obteve o mesmo comportamento do concreto a/agl 0,4. Nas altas frequências, o semicírculo capacitivo que representa a R_f obteve maiores diâmetros com adição das pozolanas, devido à redução do índice de vazios que as mesmas provocam na matriz concretada, tornando-a mais resistente. Além disso, os valores de R_p inicial também aumentaram com adição de sílica e metacaulim, e reduziram conforme a literatura com a despassivação da armadura.

Tabela 21-Resistências médias dos Cps a/agl 0.5 dos espectros de impedâncias eletroquímicas.(magnético)

a/agl 0.5	Rf	D.P.	Rp (inicial- aço passivo)	D.P.	Rp (final- aço despassivado)	D.P.
REF	18,4KΩ	-	66,4KΩ	-	4,5KΩ	-
MET	19,2KΩ	±9	23,1KΩ	±6	12,6KΩ	±10
SIL	25,6KΩ	-	58KΩ	-	26,7KΩ	-

D.P. Desvio Padrão.

Com base nos resultados dos ensaios de polarização linear e impedância eletroquímica podemos confirmar a efetividade do ensaio acelerado de migração de cloretos com aplicação do campo magnético. Foi detectado e confirmado a despassivação da armadura dos concretos submetidos ao ensaio acelerado com aplicação do campo magnético, e foi confrontado com os resultados do ensaio acelerado com aplicação do campo elétrico. Ambos obtiveram o mesmo comportamento, nos ensaios de polarização linear: os potenciais tornaram-se mais eletronegativos no decorrer dos ensaios acelerados, indicando o transporte dos íons cloretos em direção à armadura, e ao romper a película passivadora, desencadeia o processo corrosivo, assumindo valores de potenciais mais eletronegativos que -350mV. Simultaneamente ocorreu o aumento dos valores da densidade de corrente de corrosão. Nos resultados da impedância eletroquímica, observou-se, através dos diagramas de Nyquist, que os Rps reduziram com a despassivação da armadura.

1.3 Tempo de ensaio acelerado empregado na indução da corrosão por íons cloretos, com aplicação dos campos elétrico e magnéticos

A Figura 102 confronta o tempo de exposição das amostras (Cps) dos dois ensaios, o elétrico com o magnético, até a despassivação da armadura com adição de sílica, metacaulim e o referência (sem adição). As relações a/agl. 0.4 e 0.5 para ambos os ensaios acelerados apresentaram resultados que conferem com dados da literatura. O tempo de iniciação da corrosão aumentou para os concretos com adição das pozolanas, isto é, eles permaneceram por mais tempo nos ensaios em relação ao concreto referência. No Cp a/agl.0,4 ocorreu um aumento de mais de 100% para ambos os ensaios acelerados. Já no Cp a/agl.0,5, no ensaio com campo elétrico ocorreu um aumento de 40%, e, no ensaio com campo magnético, ocorreu um aumento de 68% em relação ao referência; isso porque ambas adições reduziram a velocidade de transporte dos cloretos na estrutura concretada. O comportamento dos concretos a/agl. 0.6, com adição de pozolanas, foi realizado apenas nos ensaios acelerados

com aplicação do campo elétrico. Com isso, obtiveram-se resultados contrários em relação ao concreto referência, pois a sílica e o metacaulim não retardaram o início da corrosão.

De posse dos resultados do tempo de ensaio para cada tipo de amostra concretada nos dois ensaios acelerados – o elétrico e o magnético – pode-se confirmar a funcionalidade e a eficiência do ensaio magnético proposto nesse estudo. O mesmo reduziu o tempo de exposição dos Cps em relação ao ensaio acelerado elétrico, isto é, foi mais rápido. Para os Cps a/agl.0,4, o magnético reduziu 73% ao concreto referência, 30% com adição de metacaulim e de 6% com adição de sílica, com relação ao ensaio elétrico. Para os Cps a/agl.0,5, o magnético reduziu 50% ao referência, 31,8% com adição de metacaulim e de 5,6% com adição de sílica, com relação ao ensaio elétrico.

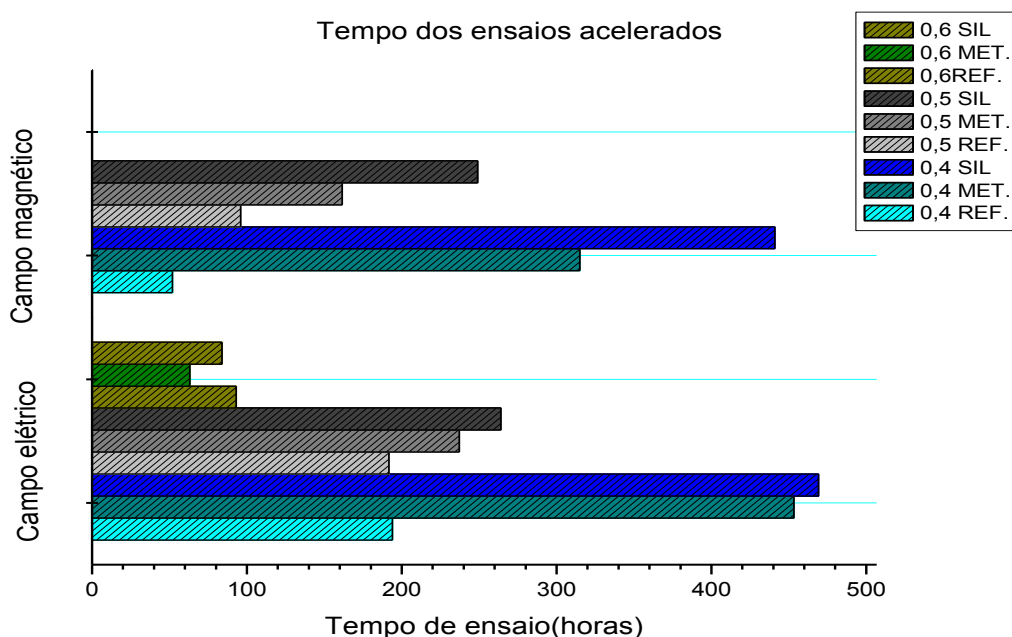


Figura 102– Monitoramento entre o tempo dos ensaios (elétrico e magnético) para cada tipo de concreto (a/agl.) com e sem adição de pozolanas

4.4 pH (Potencial hidrogeniônico)

Na Figura 103, foram expostos os valores de pH medido do ensaio elétrico, medições realizadas no pHmetro, e na Figura 104, os valores de pH lixiviado do ensaio elétrico, medições realizadas pelo método de lixiviação proposto por Castellote *et al* (2002) que, ao adicionar as pozolanas, o pH da solução dos poros diminuiu em relação ao referência, isso devido às reações pozolânicas que ocorreram. A redução do pH com adição de pozolanas não representa, isoladamente, um risco à proteção da armadura, visto que os teores (10%) adicionados não proporcionaram um pH menor que 11,5 para os concretos a\agl. (0.4 e 0.5),

ou seja, não atinge o valor de 11,5, considerado o limite para manter a passivação da armadura, de acordo com Gjorv (1995). Porém, os concretos a\agl. 0.6 obtiveram valores de pHs abaixo de 11,5, proporcionando uma grande vulnerabilidade a corrosão da armadura.

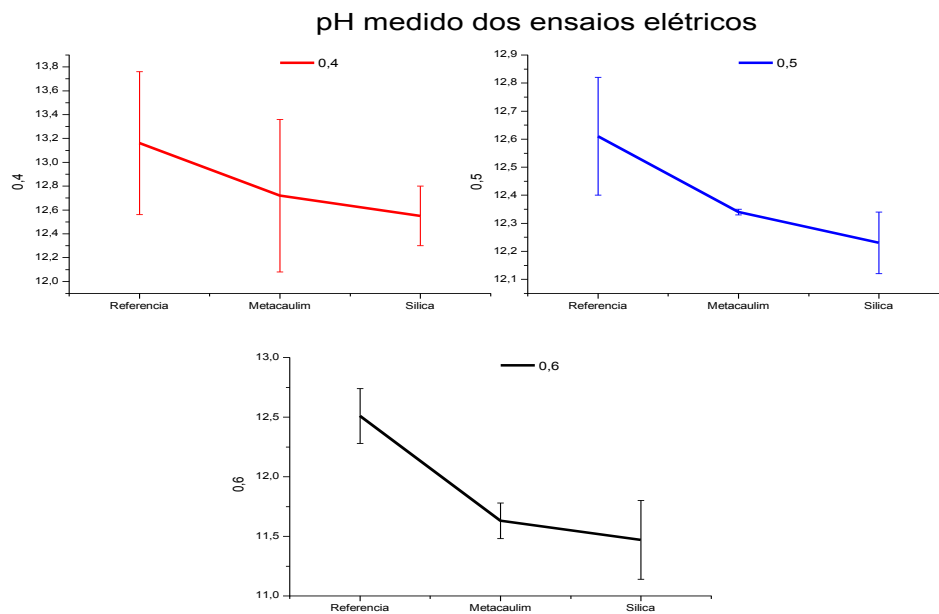


Figura 103- pH medido dos ensaios elétricos dos Cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)

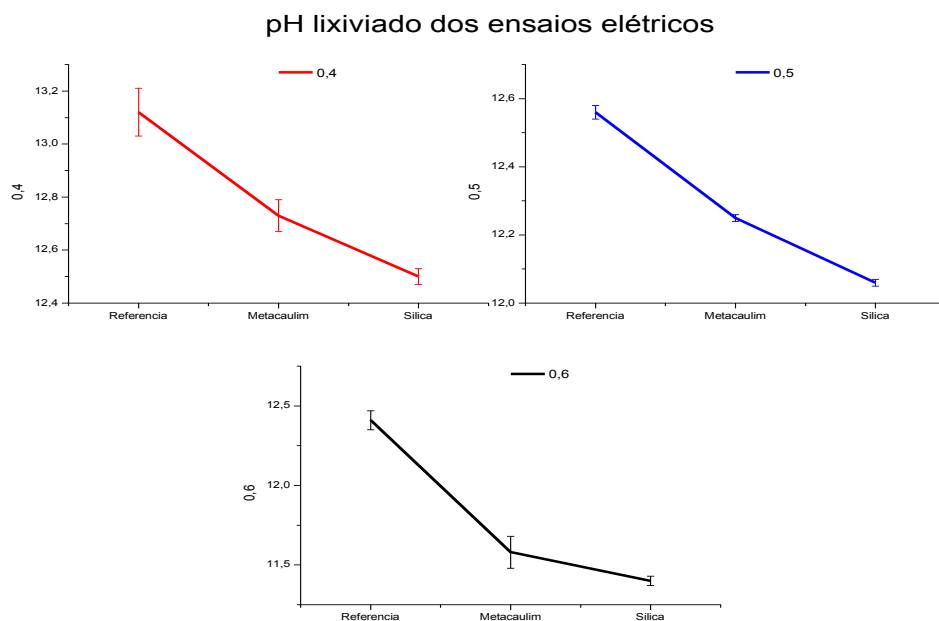


Figura 104- pH lixiviado dos ensaios elétricos dos Cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)

Na Figura 105, foram expostos os valores de pH medido do ensaio magnético e na Figura 106, os valores de pH lixiviado do ensaio magnético. Observa-se o mesmo perfil dos gráficos do ensaio elétrico, isto é, com adição das pozolanas ocorreu a redução da alcalinidade

da matriz concretada. Porém, essa redução não fragiliza a proteção química oferecida à armadura, pois o menor valor de pH obtido foi de 11,8 com adição de sílica.

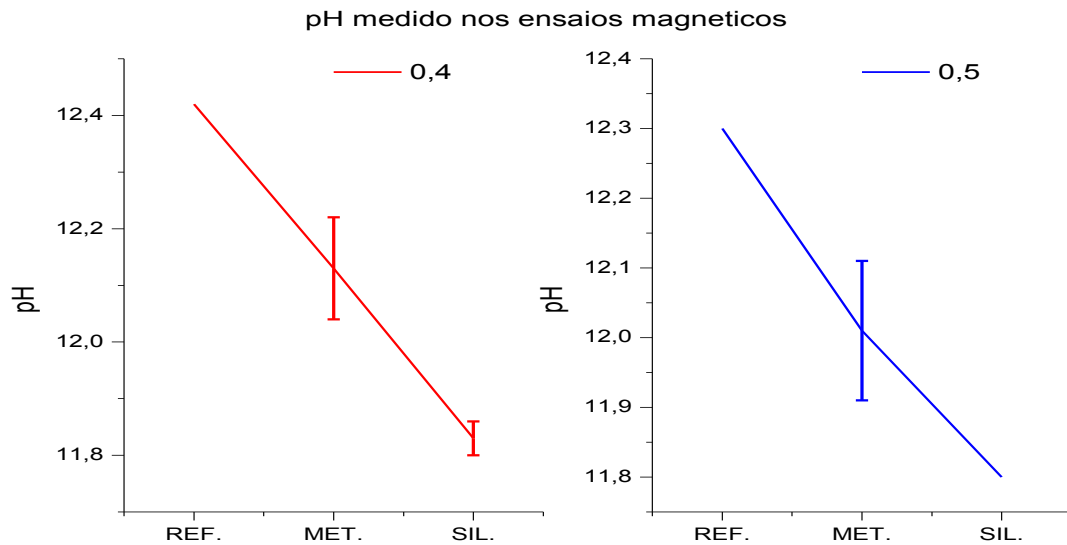


Figura 105- pH medido dos ensaios magnéticos dos Cps a/agl. (0.4 e 0.5)

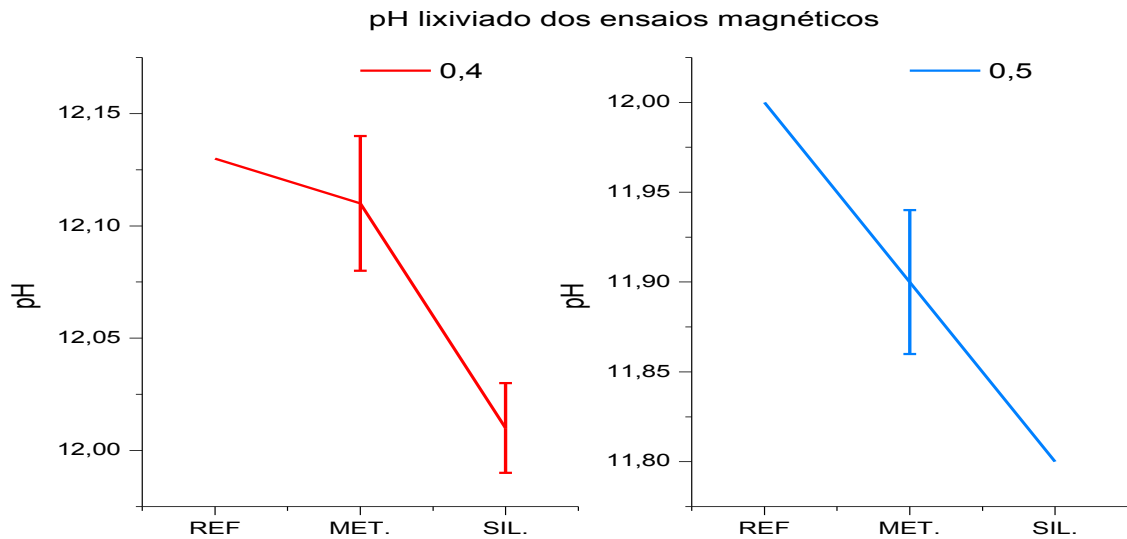


Figura 106- pH lixiviado dos ensaios magnéticos dos Cps a/agl. (0.4 e 0.5)

Com base nos valores obtidos dos pHs medidos e lixiviados para os dois ensaios, optou-se por calcular o teor crítico com base na relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ com os valores de pH lixiviados, pois os mesmos resultaram em menores desvios padrões.

4.5 Teor crítico de cloretos totais

Observam-se, através dos resultados da Figura 107 e 109, os valores dos cloretos totais, em massa de aglomerante e massa de concreto, respectivamente, nos concretos a/agl. 0.4; 0.5 e 0.6, com relação aos concretos referências para os ensaios acelerados com aplicação do campo elétrico. Nas Figuras 108 e 110, observam-se os resultados dos valores dos cloretos totais, em massa de aglomerante e massa de concreto, respectivamente, nos concretos a/agl. 0.4 e 0.5, com relação aos concretos referências para os ensaios acelerados com aplicação do campo magnético; verifica-se ainda um aumento da concentração de cloretos de acordo com aumento a/agl. Já ao adicionar as pozolanas, observa-se que todos os concretos apresentaram decréscimo de retenção de cloretos, devido ao efeito pozolânicos.

Para o ensaio acelerado com aplicação de campo elétrico, o concreto a/agl. 0.4 teve uma redução média de 2%, para o 0.4 MET e de 26% para o 0.4 SIL em relação ao Cp REF.; para o concreto a/agl.0.5, uma média de redução de 17,8%, para o 0.5 SIL e 13,3% para o 0.5 MET em relação ao Cp REF.; enquanto o concreto a/agl. 0.6 obteve uma redução de 23,8%, para o concreto 0.6 SIL e 18,6% para o 0.6 MET. Em relação ao Cp REF., todos em cloretos totais para a massa de aglomerante.

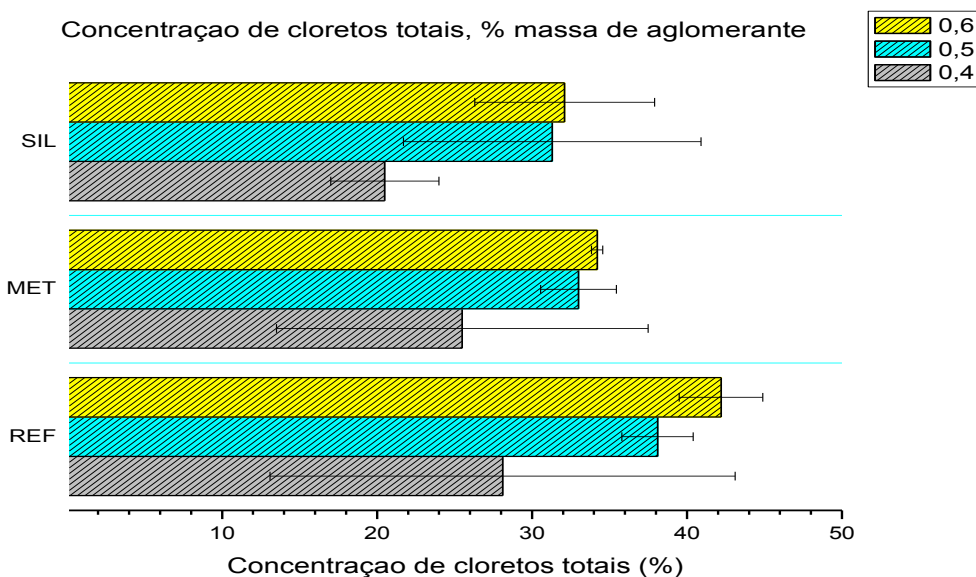


Figura 107- Concentração de cloretos totais, em massa de aglomerante dos Cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6) com aplicação do campo elétrico

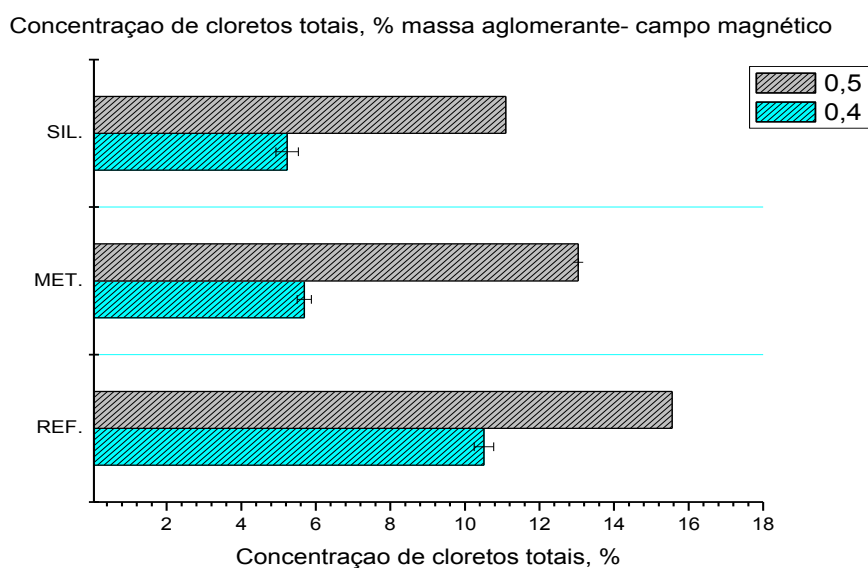


Figura 108- Concentração de cloretos totais, em massa de aglomerante dos Cps a/agl. (0.4 e 0.5), com aplicação de campo magnético

Para o ensaio acelerado com aplicação de campo magnético o Cp a/agl. 0.4, houve uma redução média de 45,8%, para o 0.4 SIL e de 50,2% para o 0.4 MET., em relação ao Cp REF. Para o Cp a/agl.0.5, uma média de redução de 28,6%, para o 0.5 SIL e 16,2% para o 0.5 MET, em relação ao Cp REF todos em cloretos totais para a massa de aglomerante.

Na Figura 109, tem-se a concentração de cloretos totais, em massa de concreto, para os ensaios elétricos, no qual se observa a eficiência das pozolanas que retardam a entrada de cloretos, devido ao efeito físico que provocam na estrutura concretada. Para o Cp a/agl. 0.4, houve uma redução média de 6,8% para o 0.4 SIL e 4,6%, para o 0.4 MET; para o Cp a/agl.0.5, uma média de redução de 5%, para o 0.5 SIL e 13% para o 0.5 MET; enquanto que para o Cp a/agl. 0.6, a redução foi de 26,7% para o concreto 0.6 SIL, e de 20% para o 0.6 MET, em cloretos totais em massa de concreto.

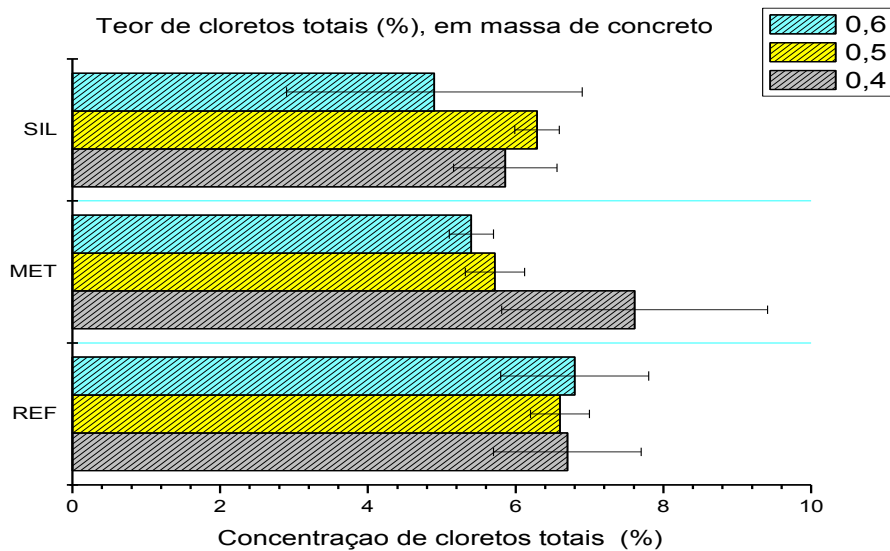


Figura 109- Concentração de cloretos totais, em massa de concreto dos cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)

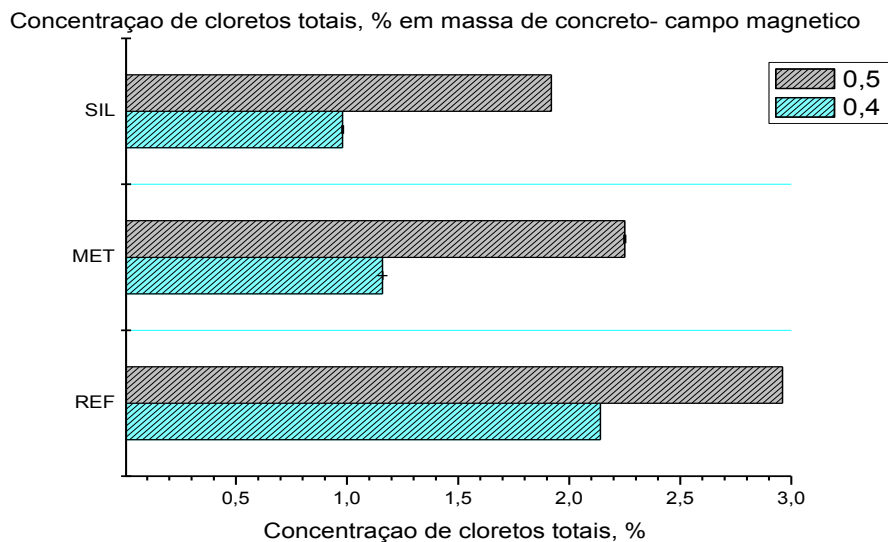


Figura 110- Concentração de cloretos totais, em massa de concreto dos cps a/agl. (0.4 e 0.5)

Para o ensaio acelerado com aplicação de campo magnético, o Cp a/agl. 0.4, na Figura 110, teve uma redução média de 50,2%, para o 0.4 SIL e de 45,2% para o 0.4 MET. Para o Cp a/agl.0.5, uma média de redução de 28%, para o 0.5 SIL e 16% para o 0.5 MET, em cloretos totais em massa de concreto.

Tanto a sílica quanto o metacaulim promoveram a redução da entrada de cloretos na matriz cimentícia para ambos os ensaios. Porém, foi a sílica que obteve melhor desempenho em relação ao metacaulim para ambos os ensaios acelerados, devido a sua menor granulometria.

De acordo com os valores das concentrações de cloretos totais, em massa de

aglomerado do ensaio acelerado magnético, pode-se constatar a sensibilidade desse em relação ao ensaio elétrico; o mesmo quantificou o teor crítico de cloretos na faixa de 2,2 a 15%. Já o ensaio elétrico apresentou uma faixa de concentração de cloretos de 20,5 – 42,2%, ambas acima das normas citadas no Capítulo 3 na Tabela 09.

4.6 Teor de Cloretos Livres

Os teores de cloretos livres em massa de aglomerante e massa de concreto após o ensaio de migração acelerado de cloretos, com aplicação de campo elétrico, estão representados nas Figuras 111 e 113, e nos ensaios magnéticos estão representados nas Figuras 112 e 114. Genericamente, observa-se que adições de pozolanas proporcionaram maior retenção de cloretos para cada concreto para ambos os ensaios.

Para o Cp a/agl.0.4, com aplicação do campo elétrico, representado na Figura 111, houve uma redução de 35,5% para o concreto 0.4 SIL, e de 32% para o 0,4 MET, em relação ao 0,4 REF. O Cp a/agl.0.5 obteve uma redução de 37,6% para o 0.5 SIL e de 16,4% para o 0.5 MET, em relação ao 0,5 REF. Já o Cp a/agl. 0.6 obteve uma redução de 16,3% para o concreto 0.6 SIL e de 15,3% para o concreto 0.6 MET, em relação ao Cp 0.6 REF, todos em cloretos livres, para massa de cimento.

Para o ensaio acelerado com aplicação de campo magnético, o Cp a/agl. 0.4, representado na Figura 112, apresentou uma redução média de 39,5%, para o 0.4 SIL e de 7% para o 0.4 MET, em relação o Cp 0,4REF. Já o CP a/agl.0.5 obteve uma média de redução de 17%, para o 0.5 SIL e 12,8% para o 0.5 MET, em relação ao 0,5 REF, todos em cloretos totais, para massa de cimento.

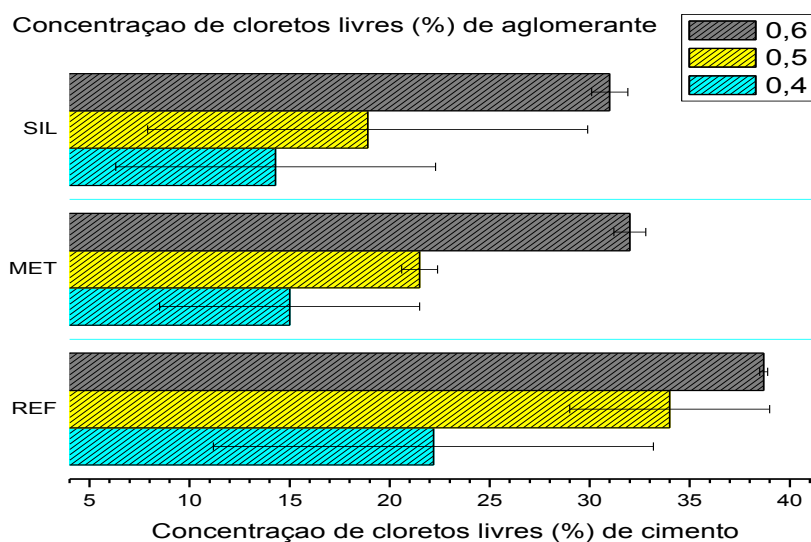


Figura 111- Concentração de cloretos livres, do aglomerante a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)

Concentração de cloretos livres, (%) aglomerante- campo magnetico

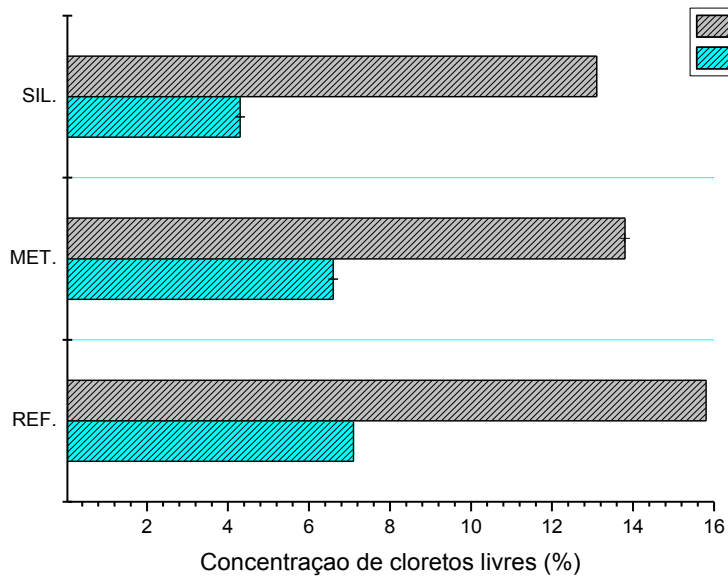


Figura 112- Concentração de cloretos livres, do aglomerante Cps a/agl. (0.4 e 0.5)

Para os cloretos livres em massa de concreto, com aplicação de campo elétrico, representado na Figura 113, a redução para o concreto a/agl.0.4 foi de 33,6% para o concreto 0.4 SIL e de 22,7% para o 0,4 MET. O concreto a/agl. 0.5 alcançou uma redução de 37,6% para o 0.5 SIL e de 16,4% para o 0.5 MET. Enquanto o concreto a/agl. 0.6 obteve uma redução de 16,2% para o concreto 0.6 SIL e de 12% para o concreto 0.6 MET, em cloretos livres, para massa de concreto.

Concentração de cloretos livres, em concreto (%)

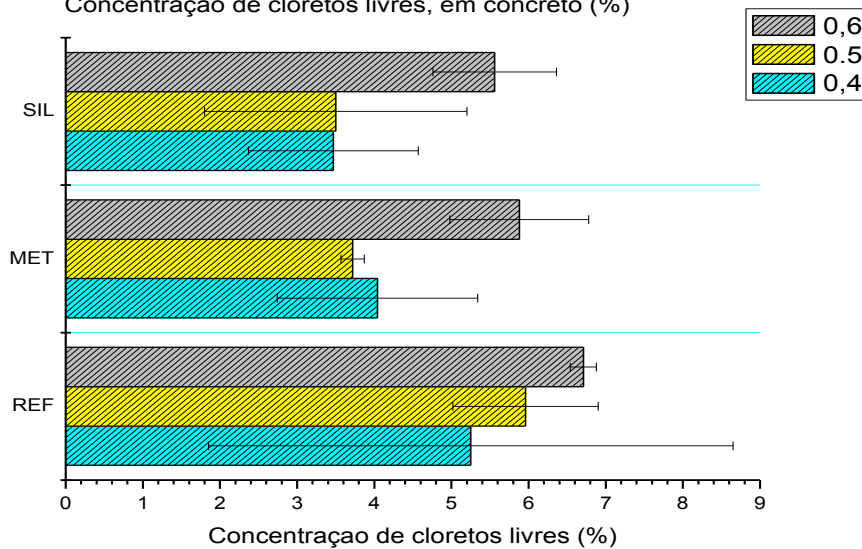


Figura 113- Concentração de cloretos livres, em concreto dos cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6)

Observam-se, na Figura 114, os resultados dos valores dos cloretos livres, em massa de concreto para os ensaios acelerados com aplicação do campo magnético. O Cp a/agl. 0.4 apresentou uma redução média de 39,7%, para o 0.4 SIL e de 8,2% para o 0.4 MET. Para o concreto a/agl.0.5, uma média de redução de 17,5%, para o 0.5 SIL e 12,7% para o 0.5 MET, em cloretos totais em massa de cimento.

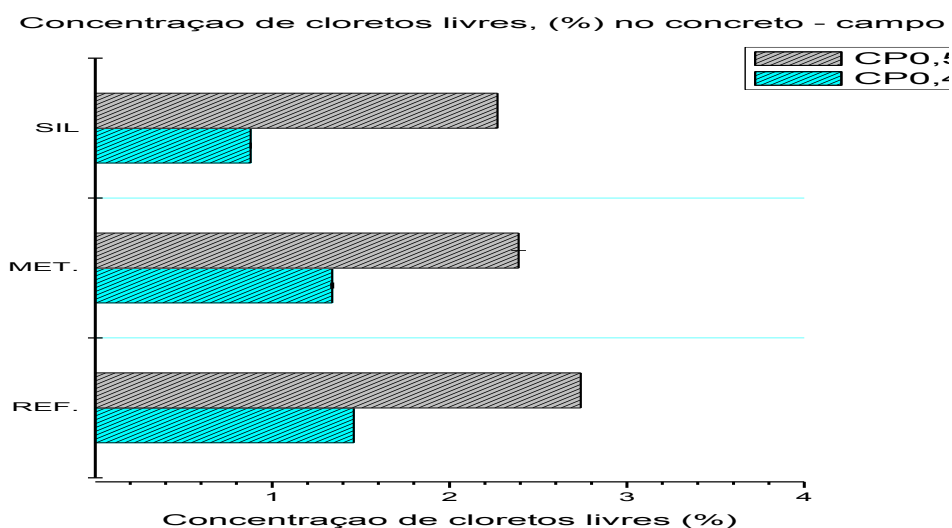


Figura 114- Concentração de cloretos livres, em concreto dos cps a/agl. (0.4 e 0.5)

Os cloretos livres conseguiram o mesmo comportamento que os cloretos totais, para ambos os ensaios acelerados, tanto a sílica quanto o metacaulim promoveram a redução da entrada de cloretos na matriz cimentícia. No entanto, a sílica mais uma vez obteve melhor desempenho em relação ao metacaulim para todos os concretos. Observa-se que os valores de cloretos livres dos concretos ensaiados com aplicação de campo magnético foram menores que o elétrico. Para a concentração de cloretos livres em aglomerante, o elétrico permaneceu na faixa de (14,3 – 38,7)%, e o magnético na faixa de (15,8 – 4,3)%. Já para a concentração de cloretos livres em concreto, o elétrico apresentou uma faixa de (3,4 – 6,7)%, e o magnético na faixa de (2,7 – 0,88)%. Atribuíram-se as baixas concentrações ao ensaio magnético por ser mais rápido que o elétrico, isto é, o campo magnético consegue transportar o íon cloreto vinculado à água mais rápido, reduzindo o tempo de exposição das amostras, consequentemente as concentrações de cloretos são menores.

4.7 Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$

Os dados da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$, em concreto e cimento, para os ensaios elétrico e magnético estão ilustrados nas Figuras 115 a 118. Observa-se que a relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ atingiu valores acima ≥ 0.6 , conforme sugeriu Haussaman (1967) para ambos os ensaios acelerados. No entanto, não há acordo sobre um valor exato quantitativo de cloretos necessários para desencadear a corrosão a armadura. Nos concretos de referência, o aumento da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ foi de acordo com o aumento a/agl. Ao adicionar as pozolanas na matriz cimentícia, ocorreu o aumento da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$, fato que pode ser explicado pelo maior consumo de $Ca(OH)_2$, nas reações pozolânicas, que proporcionam um menor pH na solução dos poros. Apesar de haver decréscimo na retenção de cloretos livres com adição de pozolanas, o efeito de diminuição de $[Cl^-]$ foi menor do que a queda de pH, fazendo com que a relação entre as duas variações apontasse para o aumento de $[Cl^-]/[OH^-]$. Resultados semelhantes foram encontrados por Page e Havdahl (1985), em que a sílica aumentou a relação $[Cl^-]/[OH^-]$, pois a mesma promoveu valores menores de pH na solução aquosa dos poros ao ser adicionada na massa concretada. Esses autores constataram também o efeito físico da sílica com a retenção de cloretos. Logo, concluíram que a maior proporção de $[Cl^-]/[OH^-]$ não deve necessariamente ser acompanhada como risco a corrosão quando se trata de concretos com adição de pozolanas.

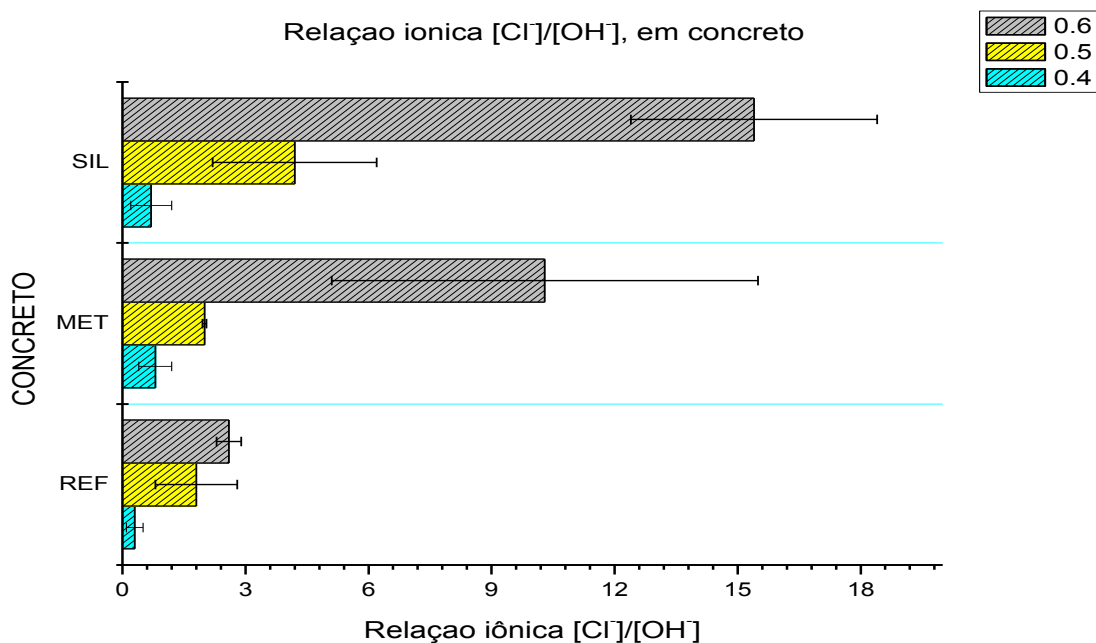


Figura 115- Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em concreto dos cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6) com aplicação de campo elétrico

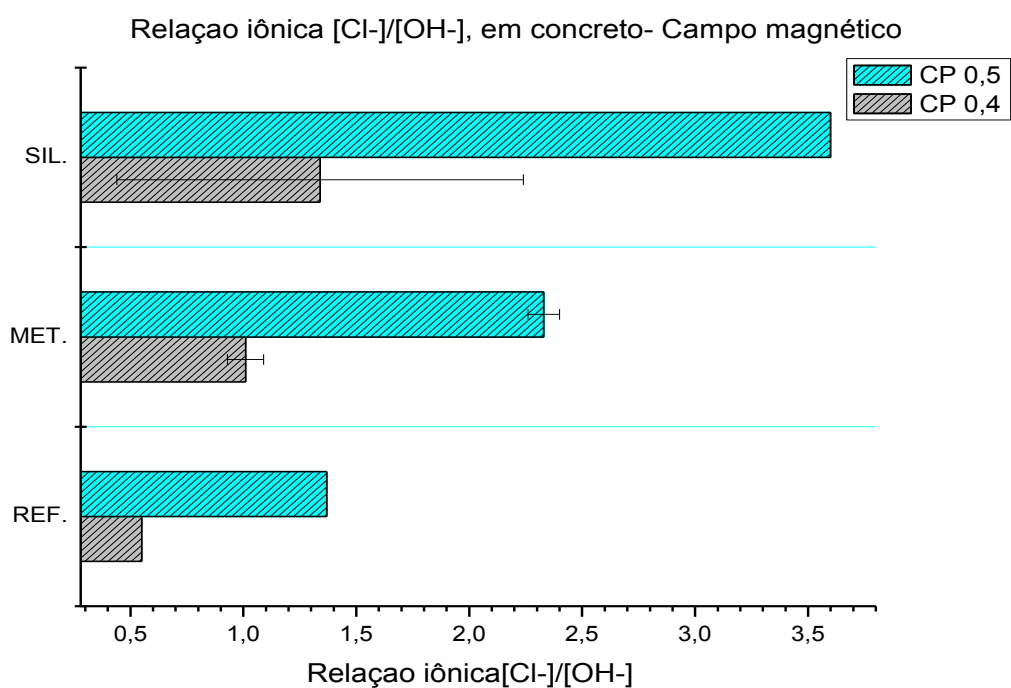


Figura 116- Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em concreto dos Cps a/agl. (0.4 e 0.5) com aplicação de campo magnético

Observam-se, nas Figuras 115 e 116, os valores da relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em concreto dos ensaios elétrico e magnético. Para o ensaio acelerado com aplicação de elétrico, alcançou-se uma faixa de 0,8 – 16,2. Já para o ensaio com aplicação de campo magnético uma faixa menor de 0,55 – 3,6. Com esses valores, pode-se assegurar a sensibilidade do ensaio magnético em relação ao elétrico, pois o mesmo apresentou valores mais próximos e acima $[Cl^-]/[OH^-] \geq 0,6$, sugerida por Haussaman (1967).

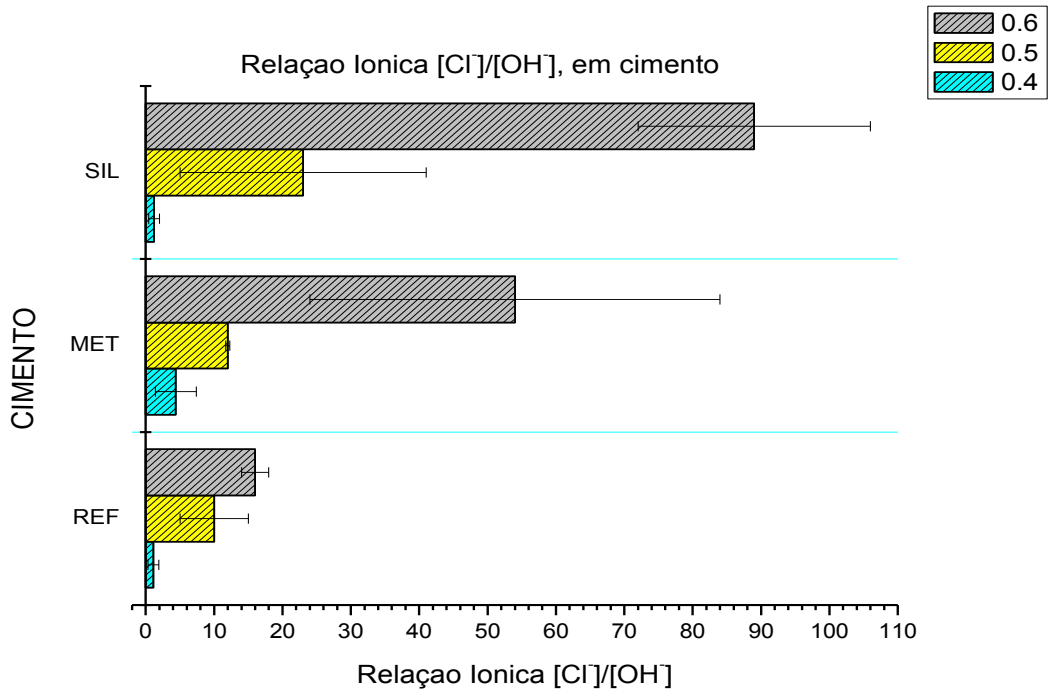


Figura 117- Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$, em cimento dos Cps a/agl. (0.4, 0.5 e 0.6) com aplicação de campo elétrico

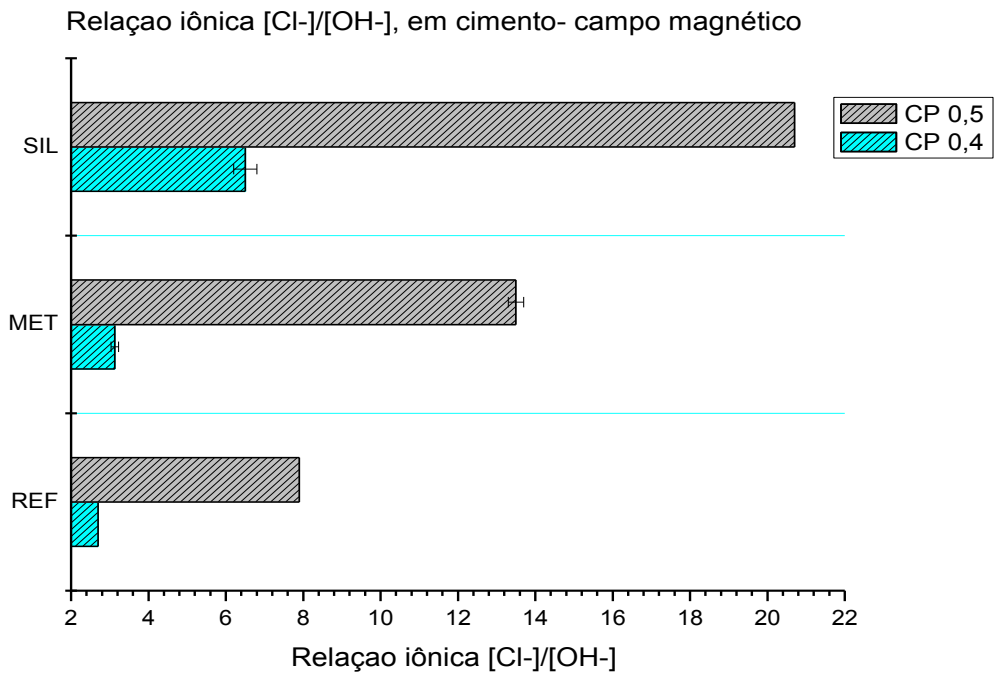


Figura 118- Relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ em cimento Cps a/agl. (0.4 e 0.5) com aplicação de campo magnético

Nos ensaios magnéticos, obtiveram-se quantitativamente teores de cloretos totais, livres e relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ menores em relação ao ensaio elétrico. Atribuíram-se esses resultados ao fato que o ensaio magnético é mais rápido que o elétrico. O íon cloreto consegue penetrar com maior rapidez, isto porque o campo magnético aplicado externamente na

posição perpendicular ao concreto curado induz uma força denominada de Lorentz. De acordo com o modelo proposto por Samoylov's (1972 *apud* SANTOS, 2006), a água ao passar por um campo magnético ocorre uma modificação na estrutura molecular, tornando-a mais fluida, conseqüentemente, penetra com maior facilidade no concreto curado. O íon cloreto, tendo como veículo de transporte a água, também sofre a ação do campo magnético, pois, de acordo com Guo *et al.* (2011), a mobilidade do íon cloreto em solução aquosa aumenta com aplicação de um campo magnético, por conseguinte chegar a armadura desencadeando o processo corrosivo.

Capítulo 5

5 Considerações Finais

O objetivo principal da pesquisa foi alcançado quando quantificou-se o teor crítico de cloretos em concretos com adição de sílica e metacaulim, ensaiados no novo método de indução da corrosão por cloretos, o magnético, em que foi confirmado sua eficácia em relação ao ensaio elétrico.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios, elétrico e magnético, são apresentadas algumas considerações.

Os concretos compostos com sílica e com metacaulim apresentaram melhores desempenhos do que o concreto referência em termos de resistência à compressão. Os valores obtidos foram proporcionais à idade de cura e adição das pozolanas e, inversamente proporcionais à relação água/aglomerante. No ensaio de absorção, os valores obtidos com adição de pozolanas foram menores que o concreto referência. Fatores atribuídos às reações pozolânicas que aumentam a resistência e diminuem os vazios com o fechamento dos poros, e, por conseguinte, a menor absorção de água e os menores índices de vazios tornam a massa mais compactada.

A partir desses ensaios físicos, pode-se observar a eficiência das pozolanas, proporcionando maior durabilidade ao concreto, consequentemente prolongando sua vida útil. Ademais, a sílica apresentou maior eficiência que o metacaulim em todos os ensaios.

As técnicas de potencial de corrosão, polarização linear e impedância eletroquímica, utilizadas para detectar a corrosão nos concretos armados de uma forma geral, registraram praticamente as mesmas observações qualitativas entre os concretos para os ensaios elétrico e magnético. Quantitativamente, os valores das Rps tiveram uma diferença nas técnicas de polarização linear e impedância eletroquímica, que foi atribuído à dificuldade de interpretação dos diagramas de Nyquist e à extrapolação que foi aplicada no segundo arco capacitivo para poder calcular o Rp.

Os valores dos pHs dos concretos submetidos aos ensaios elétrico e magnético apresentaram o mesmo perfil, os valores diminuíram com adição das pozolanas. Fato atribuído à redução da reserva alcalina provocada pelas reações pozolânicas.

O teor de cloretos livres, para os Cp a\agl.0.4 e Cp a\agl.0.5, obteve o mesmo comportamento para os ensaios elétrico e magnético, os concretos com pozolanas permaneceram por mais tempo nos ensaios de migração, devido às reações pozolânicas. Para

o concreto a\agl.0.6, ensaiado apenas com aplicação de campo elétrico, houve um comportamento diferente em relação aos concretos a\agl.0.4 e a\agl.0.5. As pozolanas proporcionaram o efeito físico no concreto a\agl.0.6, confirmado no aumento de resistência à compressão, na redução dos índices de vazios e absorção de água, e nos resultados dos teores de cloretos totais e livres a retenção de $[Cl^-]$ na matriz cimentícia, em relação ao concreto a\agl.0.6 REF. Porém, os valores de pHs obtidos foram abaixo de 11,5, considerado por Gjorv (1995) limite para garantir a passividade da armadura, resultando em um pH menor na solução aquosa dos poros, conseqüentemente, tornou-se mais vulnerável ao ataque de Cl^- . Fator que pode justificar a saída precoce nos ensaios de migração acelerado de cloretos, pois a armadura quimicamente ficou vulnerável a ação dos íons cloretos.

De acordo com os valores das concentrações de cloretos totais, em massa de aglomerado do ensaio de corrosão acelerado magnético, pode-se constatar a sensibilidade desses em relação ao ensaio elétrico; o mesmo quantificou o teor crítico de cloretos na faixa de 2,2 a 15%. Já o ensaio elétrico apresentou uma faixa de concentração de cloretos de 20,5 – 42,2%.

Na determinação da concentração de cloretos livres em aglomerante, o elétrico permaneceu na faixa de (14,3 – 38,7)%, e o magnético na faixa de (4,3 – 15,8)%. Já para a concentração de cloretos livres em concreto, o elétrico apresentou uma faixa de (3,4 – 6,7)%, e o magnético na faixa de (2,7 – 0,88)%. Com esses valores, assegura-se a suscetibilidade do ensaio magnético em relação ao elétrico, pois o mesmo apresentou valores mais próximos e acima $[Cl^-]/[OH^-] \geq 0.6$, sugerida por Haussaman (1967).

Nesta pesquisa, observou-se que a relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$ para os ensaios de indução da corrosão por cloretos, elétrico e magnético aumentaram entre os concretos de referência de acordo com a relação a/agl., indicando uma alta taxa de corrosão para os concretos mais porosos. Ao adicionar as pozolanas, todos os concretos aumentaram a relação iônica $[Cl^-]/[OH^-]$, devido aos menores valores de pHs que as pozolanas provocaram na matriz cimentícia, principalmente, nos concretos a/agl. 0.6, que resultaram nos maiores valores de teor crítico.

Através das técnicas eletroquímicas, ficou certificado que o ensaio de indução da corrosão por cloretos, com aplicação de campo magnético é um ensaio rápido, de baixo custo, muito sensível e que apresenta bons resultados. O tempo de duração do ensaio foi reduzido em média 60% para os Cps sem adição de pozolanas, 30% com adição de metacaulim e 6% com adição de sílica em relação ao ensaio elétrico. Quanto aos custos na aplicação desse novo ensaio se verifica na aquisição dos ímãs de neodímio. De posse dos bons resultados obtidos

dos teores de cloretos em relação ao ensaio elétrico que é bastante documentado, pode-se afirmar a viabilidade do ensaio.

5.1 Sugestão para futuros trabalhos

Alguns aspectos não foram contemplados nesta pesquisa, sendo necessários estudos complementares, tais como:

- Avaliar a influência do campo magnético, variando a sua intensidade sobre o tempo de despassivação da armadura;
- Desenvolver uma metodologia específica de maneira que se possa determinar o coeficiente de difusão do cloreto através de um Cp de espessura reduzida ($\approx 1\text{cm}$), para diferentes intensidades de campos magnéticos.
- Comparar o coeficiente de difusão dos íons cloretos nos ensaios induzidos utilizando campos elétrico e magnético, com objetivo de comprovar numericamente através da equação de Lorentz a eficácia do ensaio magnético.

5.2 Referências bibliográficas

AFSHIN H; M. GHOLIZADEH; N. KHORSHIDI. **Improving Mechanical Properties of High Strength Concrete by Magnetic Water Technology.** Scientia Iranica. Vol. 17, No. 1, pp. 74 – 79, (2010).

AHMED M. S., KAYALI O., AND ANDERSON W., **Evaluation of Binary and Ternary Blends of Pozzolanic Materials Using the Rapid Chloride Permeability Test,** Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 21, No. 9, pp. 446-453, (2009).

ALONSO C., CASTELLOTE M., ANDRADE C. **Chloride Threshold dependence of pitting potential of reinforcements,** Electrochim. Acta, 47, 3469-3481. (2002).

ALONSO, C. *et al.* **Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar.** Cement and Concrete Research, USA: Pergamon, v. 30, p. 1047- 1055, (2000).

ALONSO, C.; ANDRADE, C. **Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars.** ACI Materials Journal, v. 87 n.º 2, p. 130-137. mar/apr, (1990).

ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. **Non-steadystate chloride diffusion coefficients obtained from migration and natural diffusion tests - Part I: Comparison between several methods of calculation.** Materiais and Structures, v. 33, p. 21-28, (2000).

ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J. A. **Técnicas electroquímicas cuali y cuantitativas para medir los efectos de las adiciones sobre la corrosión de las armaduras.** Materiales de Construcción, n 182,p. 69 – 78.(1981).

ANDRADE, Maria Del Carmen. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras.** São Paulo: PINI, 1992. 104 p.

ANGST U. M., ELSENER B., LARSEN C. K., VENNESLAND ØYSTEIN. **Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values.** Corrosion Science 53 p.1451-1464, (2011).

ANGST, U., ELSENER, B; LARSEN. C, K; VENNESLAND. O. **Critical chloride content in reinforce concrete – a review**. Cement and Concrete e Research 39 1122 – 1138. (2009).

ANN K. Y., SONG H. W., **Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete**. Corrosion Science 49 p. 4113-4133, (2007).

ARYA, C; J.B. NEWMAN, **An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete**, Materials and Structures 23 319–330,(1990).

ASBRIDGE AH, CHADBOURN GA, PAGE CL. **Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars**. Cem Concr Res;31(11):1567–72, (2001).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: concreto: ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

_____. NBR 5739: Ensaio de resistência à compressão. Rio de Janeiro, ABNT, 2007.

_____. NBR 6118; Projeto de estrutura de concreto: Procedimentos. Rio de Janeiro; ABNT, 2004, p.221.

_____. NBR 9776: Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio de frasco de Chapman. Rio de Janeiro, ABNT, 1987.

_____. NBR 9778: Ensaio de absorção de água por imersão e índice de vazios. Rio de Janeiro, ABNT, 2005.

_____. NBR NM 248: Agregados – determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, ABNT, 2003.

BAKKER. R. F. M. Initiation Period. **Corrosion of Steel in Concrete**. Rilem TC-60 CSC . Editor Peter Schiessl. Ed. Champman e Hall. (1988).

BELOVA, Vera. Magnetic Treatment of Water. **Soviet Science Review**, 1972, p150-156.

C. ANDRADE. **Calculation Of Chloride Diffusion Coefficients In Concrete From Ionic Migration Measurements.** Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 724-742, (1993).

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto.** 1. ed. Goiânia: PINI e UFG, (1997).

CASTELLOTE M. C. ANDRADE, C. ALONSO. **Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values.** Corrosion Science 44 p.2409-2424, (2002).

CLIMENT-LLORCA M. A., VIQUEIRA-PÉREZ E., LÓPEZ -ATALAYA M. Mar. **Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete.** Cement and Concrete Research, Vol. 26, pp. 1157 – 1161, (1996).

CHOI Y.S, J.G. KIM, K.M. LEE, **Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete,** Corros. Sci. 48 1733–1745. (2006).

CHANG K T, WENG C I. **The effect of an external magnetic field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulation.** Journal of Applied Physics, 100: 043917. (2006).

CHANG K T, WENG C I. **An investigation into the structure of aqueous NaCl electrolyte solutions under magnetic fields.** Computational Materials Science, 43: 1048-1055. (2008)

DAVEER, V. **Techniques for evaluating reinforced concrete bridge decks.** Journal of the American Concrete Institute, v. 75, n. 12, p. 697-704, Dec. (1975).

DIAMOND S., **Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes,** Cement Concrete Res. V.11. p.383–394. (1981).

DIAZ, B; NOVOA X.R. , PEREZ M.C. **Study of the chloride diffusion in mortar: A new method of determining diffusion coefficients based on impedance measurements.** Cement & Concrete Composites 28 237–245. (2006).

DHIR, R.H.,; JONES, M.R. e McCARTHY, M.J. PFA concrete: **chloride-induced reinforcement corrosion.** Magazine of concrete research, V. 46, n. 169, p. 269-277. (1994)

DOTTO JMR, DE ABREU AG, DAL MOLIN DCC, MULLER IL. **Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars.** Cem. Concr. Res;26(1):31–9,(2004).

FIGUEIREDO, E. J. P.; MEIRA, G. R. Corrosão das armaduras das estruturas de concreto. ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia.** São Paulo: IBRACON, cap. 26, p. 903-931. (2011).

FORTES, L. R; ANDRADE, J.C. **Corrosão na armadura do concreto armado e sua avaliação pela técnica do potencial do eletrodo.** Ceará. Fortaleza: UFC. 19 p. (1995).

FREIRE K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão e marmaduras de concreto.** Dissertação de Mestrado 2005. Universidade Federal do Paraná. (2005).

GJÓRV E., K. TAN, M. ZHANG, **Diffusivity of chlorides from seawater into highstrength lightweight concrete,** ACI Mater. J. 91 (5) 447–452. (1995).

GALVELE, J.R. **Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals.** Journal of. Electrochemistry Society,v.123,p.464-474,(1976).

GENG C., XU Y.,WENG D., WU X. **A time-saving method to determine the chloride threshold level for depassivation of steel in concrete.** Contruction and buildingmaterial24p.903-909.(2010).

GENTIL, V. **Corrosão.** 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, (1996).

_____. **Corrosão.** Rio de Janeiro: LTC, 2003.

_____. **Corrosion.** 4 ed. Rio de Janeiro: LTC,2006.

GLASS GK, BUENFELD NR. **Chloride penetration in concrete.** Paris: Pub. RILEM;. p.429.(1997).

GLASS, G.K.; HASSANEIN, A .M.; BUENFELD, N.R.; **Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection.;** Corrosion Science;; 39:1001.(1997).

GOUDA, V.K., HALAKA, W.Y., **Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel Embedded in Concrete**”, British Corrosion, n° 5, pp 204-208, (1970).

GOWRIPALAN, N.,CABRERA, J.G.; A.R, **Effect of Curing on Durability, Durable Concrete**, ACI Compilation 24 . American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, USA, 47-54. Cusens and Wainwright, P.J.(1992)

GUO BIN, HAN HAI-BO, CHAI FENG. **Influence of magnetic field on microstructural and dynamic properties of sodium, magnesium and calcium ions**. Trans. Nonferrous Met. Soc, 494-498. China (2011)

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; KRANE, Kenneth S. **Física**, 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. Vol 3. 303p.

HALAMICKOVA, P., DETWILER, R. J., BENTZ, D. P., AND GARBOCZI, E. J., **“Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter,”** Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 4, pp. 790-802 (1995).

HAUSMANN, D.A. **Steel Corrosion in Concrete; How does it occur?** Materials Protection, v.6, n.19, p.19-23.Nov.(1967).

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).

HUSSAIN, S.E, RASHEEDUZZAFAR, A., AL – MUSALLAM, A.S AC- GAHTANI. Cement Concrete Research, 25, p. 1543, (1995).

HUSSAIN,S.E., AL-GAHTANI, A.S., RASHEEDUZZAFAR, **Chloride threshold for corrosion of reinforcement in concrete**, ACI Materiais Journal, pp. 534-538, Nov-Dec.(1996).

HOPE, BB; IP, A.K. C. **Corrosion inhibitors for use in concrete**. Aci Material Journal. P 602-608. Nov./Dez.(1989).

ISAIA, G. C. **Efeitos das Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Elevado Desempenho: um estudo de Durabilidade com vistas à Corrosão da Armadura**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 280f (1995).

JAMBO, H.M.; FÓFANO S. **Corrosão – Fundamentos, monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Editora ciência Moderna Ltda, p.237, (2008).

JOHN, D.G; SEARSON P.C; DAWSON J.L. British Corrosion Journal; V.16, P.102, (1981).

KAWAMURA M, O.A. KAYYALI, M.N. HAQUE, **Effects of flyash on pore solution composition in calcium and sodium chloride-bearing mortars**, Cem. Concr. Res. 18 763–773. (1988).

KAYYALI O.A., M.N. HAQUE, **The Cl-/OH-ratio in chloride-contaminated concrete – a most important criterion**, Concrete Research 47 235–242. (1995).

KROPP, J *et al.* **Transport mechanisms and definitions** . In: Performance and concrete criteria as a criterion of its durability, London: Chapman Hall, RILEM Technical committee TC-116. (1995).

LI.L.A; A.SAGUES. **Choride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions – open-circuit immersion tests**. Corrosion 57, Pg.19-28.(2001).

LAMBERT, P.; PAGE C.L; VASSIE, P.R.W. **Investigations of reinforcement corrosion – electrochemical monitoring of steel in choride contaminated concrete**. Materials and structures, v 24, p. 351-358, (1991).

LAZARENKO, L. N. and ZHURAVLEV, P. D. Influence of Magnetic Water Treatment Conditions on the Quality Concrete Based Thereon. **Eletronaya Obrabotka Materialov**, 1985, n° 1, p. 87-89.

LIMA M. G., **Influência dos componentes do concreto na corrosão das armaduras**, 1990. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -Curso de Pós- Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (1990).

LIN I.J. AND J. YOTVAT. **Exposure of irrigation and drinking water to a magnetic field with controlled power and direction**. J. Magnetism and Magnetic Materials, 83: 525-526,(1990).

LU X, LI C, ZHANG H. **Relationship between the free and total chloride diffusivity in concrete**. Cem Concrete Res;32(2):323–6. (2002).

MACDONALD D.D., URQUIDI-MACDONALD M. e LENHART, S.J. **Recent Developments in the Point Defect Model for the Growth and Breakdown of Passive Films on Metal Surfaces**. Electrochemical Society v.86-7, 1986, pp. 402-420, (1986).

MANGAT, P.S; MOLLOY, B.T. Prediction of free chloride concentration in concrete using routing inspection data. Magazine of Concrete Research, V. 46; n. 169; p 279-287. (1994).

MEDEIROS H. F.HELENE P.; **Estimativa da elevação da vida útil do concreto armado através do coeficiente de difusão de cloretos**; Boletins Técnicos da Escola Politécnica da USP, São Paulo.(2008).

MEHTA. P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ed. Pini. 573p. (1994).

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. 2 ed. Trad. De Salvador E. Giammusso, São Paulo, PINI, (1997).

MURAD S. **The role of magnetic fields on the membrane-based separation of aqueous electrolyte solutions**. Chemical Physics Letters, 465-470. 417: (2006).

OH B.H, JANG S.Y, SHIN Y.S, **Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures**, Concrete Research 55 117–124. (2003).

OLIVEIRA, C, T,A. **Água do poro da pasta de cimento de escoria**. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. p. 162,São Paulo. (2000).

PAGE,C.L. SORT, N.R.,TARROS, A,EL. **Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes**. Cement Concrete Research. V. 11. p. 395-406. (1981).

PETTERSSON K. **Proceedings of the International Conference on Corrosion and Protection of Steel in Concrete**, Sheffield, p. 461. (1994).

PATRICK F. MCGRATHA, R. DOUG HOOTONB. **Re-evaluation of the AASHTO T259 90-day salt ponding test**. Cement and Concrete Research 29 1239–1248.(1990).

POURBAIX, Maciel. **Lições de corrosão eletroquímica**. Bruxelas: CEBELCOR 1981, p 421. (1999).

POUPARD, O, ABDELKARIM AI'T-MOKHTAR, PAUL DUMARGUE. **Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy**. Cement and Concrete Research 34. 991–1000. (2004).

PORTO, M. E. G. **Alterações de propriedades biológicas e físico-químicas da água induzidas por campos magnéticos**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Físico-Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998

RIBEIRO, D.V. **Corrosão em Estruturas de concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos** de Análise/ organizador Daniel Vêras Ribeiro.-1.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p.43. (2014).

SAGUÉS A. A. Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface. Corrosion, V. 44, n. 8. P. 555- 557. Aug. (1987).

SANJUA, M.A. **Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminatemortars exposed to chloride solutions**. Corrosion Science V. 41;335-350,(1999).

SANTOS, A.H.A. **Estudo comparativo das propriedades mecânicas do concreto produzido com água tratada magneticamente.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG. Belo Horizonte, 2006.

SARASWATHY V, SONG H-W. **Effectiveness of fly ash activation on the corrosion performance of steel embedded in concrete.** Mag Concr Res.;59(9):651–61, (2007).

SCHIESSL P, RAUPACH M. In: Page CL, Treadway KW, Bamforth PB, editors. **Proceedings of the Third International Symposium.** p.49. On Corrosion of Reinforcement in Concrete. London: Elsevier Applied Science; (1990).

SCHIESSL. P. **Corrosion of reinforcement.** In: Rostan S. (ed). CEB-RILEM International Workshop on durability of concrete structures, Proceeding. p. 73-93. (1983).

SHI XIANMING, NING XIE, KEITH FORTUNE, JING GONG. **Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview.** Construction and Building Materials 30, pp. 125–138, (2012).

SHI, C.; STEGEMANN, J.A.; CALDWELL, R.J. **Effect of supplementary cementing materials on the specific conductivity of pore solution and this implications on the Rapid Chloride Permeability Test (AASHTO T277 and ASTM C1202) results.** ACI Materials Journal, v. 95, n. 4, p. 389-394, (1998).

SOUSA, C.A.C. **Corrosão em Estruturas de concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise/** organizador Daniel Vêras Ribeiro.-1.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, p.12. (2014).

STANISH K., HOOTON R. D., AND THOMAS M. D. A., **Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review,** Department of Civil Engineering University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada, FHWA Contract DTFH61-97-R 00022 “Prediction of Chloride Penetration in Concrete”, (1997).

STREICHER, P.E. AND ALEXANDER, M.G., **“A Chloride Conduction Test for Concrete”**, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 6, p. 1284-1294, (1995).

SU NAN, WU CHEA-FANG. **Effect of magnetic field treated water on mortar and concrete containing fly ash.** Cement & Concrete Composites 25 (2003) 681–688.

TANG, L.; NILSSON, L. -O. **Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field.** ACI Materials Journal, v. 89, n. 1, p. 49-53, (1991).

TALBOT. C. **Properties of mortars mixtures containing high amount of various fume, slag and natural pozzolans in concrete.** American Concrete Institute. V.1. p(125-131). (1995).

THOMAS M. **Chloride thresholds in marine concrete.** Cement Concrete Research. V. 26. p.513-519, (1996).

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete.** Sweden: CBI, p.468. (1982).

TOLEDO E J L, RAMALHO T C, MAGRIOTIS Z M. Influence of magnetic field on physical–chemical properties of the liquid water: Insights from experimental and theoretical models. Journal of Molecular Structure, 888: 409-415.(2008)

TOMMASELLI, M.A.G. KURI, S.E. MARIANO, N.A. **Espectroscopia de impedância para avaliar o efeito do molibdato de sódio incorporado no concreto.** Metalúrgica e Materiais, 61(3): 397-402, Set. (2008).

VILASBOAS. J,M,L. Dissertação – **durabilidade dos edifícios de concreto armado em Salvador: uma contribuição para a implementação da NBR 6118.2003.** Universidade Federal da Bahia. (2004).

VIEDMA G. DE, M. CASTELLOTE, C. ANDRADE. **“Comparison between several methods for determining the depassivation threshold value for corrosion onset”**, Journal de Physique IV, France, Volume 136, pp. 79–88. (2006).

WEE, T.H.; SURYAVANSHI, A.K.; TIN, S.S. **Evaluation of Rapid Chloride Permeability Test (RCPT) results for concrete containing Mineral Admixtures.** ACI Materials Journal, USA: American Concrete Institute, v. 97, p. 221 -232, (2000).

WHITING, D., **“Rapid Measurement of the Chloride Permeability of Concrete”**, Public Roads, Vol. 45, No. 3, pp. 101-112, (1981).

WOLYNEC, Stephan – **Técnica eletroquímica em corrosão** – São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, (2003).

WONG YL, LAM L, POON CS, ZHOU FP. **Properties of fly ash-modified cement mortar-aggregate interfaces**. Cem Concr Res;29:1905–13, (1999).

YANG C. C. and CHO S. W. **The relationship between chloride migration rate for concrete and electrical current in steady state using the accelerated chloride migration test**. Materials and Structures / Matériaux et Constructions, Vol. 37, August-September, pp 456-463.(2004).

CHEN Y.S., CHIH. M., LI, YI-WEN CHAN, AND CHUNG-CHIA YANG. **The Relationship Between Accelerated Migration Time In Acmt And Ponding Time In Ponding Test For Cement-Based Materials**. Journal of Marine Science and Technology, Vol. 20, No. 1, pp. 1-8 (2012).

ZHANG, T. & GJØRV. O.E. **In electrochemical method for accelerated testing of chloride diffusivity en concrete**. Cement and Concrete Research, Vol. 24, n 8, p. 1534 – 1548, (1994).

ANEXO I

Características físico-químicas do cimento.

1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA		
Ensaio	Resultados (%)	Limites da NBR 5733/91
Perda ao Fogo - PF	1,15	≤4,5%
Dióxido de Silício - SiO ₂	18,96	
Óxido de Alumínio - Al ₂ O ₃	3,92	
Óxido de Ferro - Fe ₂ O ₃	2,95	
Óxido de Cálcio Total - CaO	61,06	
Óxido de Magnésio - MgO	3,08	
Anidrido Sulfúrico - SO ₃	3,19	3,5 a 4,0%
Óxido de Sódio - Na ₂ O	0,15	
Óxido de Potássio - K ₂ O	1,03	
Anidrido Carbônico - CO ₂	-	
Resíduo Insolúvel - RI	0,67	≤1,0%
Óxido de Cálcio Livre - CaO Livre	2,96	
2 - ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS		
Ensaio	Resultados	Limites da NBR 5733/91
Finura - Resíduos na peneira de 75mm (%)	0,1	≤8,0%
Finura - Resíduos na peneira de 44mm (%)	2,2	
Massa específica (g/cm ³)	3,14	
Área específica - Blaine (m ² /kg)	402	≥300 (m ² /kg)
Água da pasta de consistência normal (%)	29,0	
Tempo de início de pega (h:min)	02h40	≥1 h
Tempo de fim de pega (h:min)	03h18	h (facultativo)
Expansibilidade de Le Chatelier a quente (mm)	0,56	≤5 mm
Resistência à compressão na idade de 1 dia (MPa)	20,0	
Resistência à compressão na idade de 3 dias (MPa)	27,1	≥11 MPa
Resistência à compressão na idade de 7 dias (MPa)	36,3	≥24 MPa
Resistência à compressão na idade de 28 dias (MPa)	47,9	≥34 MPa

Dados fornecidos pelo fabricante

Características Analisadas do CA 50	
Elemento químico	Quantidade %
Fe	98,483
Ca	0,481
P	0,017
S	0,015
Si	0,223
Mg	0,760
Outros	0,021
Resistência Característica ao Escoamento - f _y (MPa)	500
Limite de Resistência (MPa)	≈ 540
Modulo de Elasticidade (GPa)	298,7

Dados fornecidos pelo fabricante

SEÇÃO 9 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS:

Estado físico (CNTP):	Sólido.
Diâmetro médio:	0,40 µm.
Resíduo na peneira 45 µm:	≤10,0%.
Aparência:	Pó de dimensões micrométricas.
Côr:	Cinza claro e cinza escuro dependendo do teor de sílica.
Odor:	Sem odor.
pH:	≤ 10,0.
Ponto de fusão:	1550-1570 °C.
Ponto de fulgor:	Não aplicável.
Perda ao Fogo:	≤ 0%.
Densidade aparente:	150 – 700 kg/m ³ .
Solubilidade:	Insolúvel em água; Solúvel em HF e KOH ou NaOH.
Área específica B.E.T.:	≥ 15.000 e ≤ 30.000 m ² /kg.
Limite de explosividade:	Não aplicável.

SEÇÃO 2 – COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE INGREDIENTES:

COMPOSIÇÃO:	Sílica amorfa; óxido de ferro, cálcio, alumínio, magnésio, sódio e potássio; carbono e umidade.
SINÔNIMOS:	Sílica ativa, sílica fumé, microsilica, sílica amorfa, pó de dióxido de silício, sílica fuma condensada, sílica volatilizada.
UTILIZAÇÃO:	Uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland.

SUBSTÂNCIA	CAS ⁽¹⁾	COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)	OSHA – PEL-TWA ⁽²⁾ (mg/m ³)	ACGIH – TLV-TWA ⁽³⁾ (mg/m ³)
Sílica Amorfa (SiO ₂)	69012-64-2	≥ 85,0	-	2
Sílica Cristalina (SiO ₂)	14808-60-7	≤ 0,5	3	0,05
Óxido de sódio (Na ₂ O)	1313-59-3	≤ 1,5	-	-
Carbono total (C)	1333-86-4	≤ 6,0	3,5	3,5
Umidade (H ₂ O)	-	≤ 3,0	-	-

(1) CAS: Chemical Abstract Service Registry Number.

(2) OSHA - PEL: Occupational Safety & Health Administration – Permissible Exposure Limits.

(3) ACGIH – TLV-TWA: American Conference Of Governmental Industrial Hygienists - Threshold Limit Value-Time Weighted Average exposure concentration for a conventional 8-hour (TLV, PEL) workday and a 40-hour workweek. (ver Seção 16)

Dados fornecidos pelo fabricante

Ficha técnica do metacaulim fornecida pelo fabricante

9. Propriedades físico-químicas

- Estado físico: sólido;
- Forma: pó seco;
- Massa específica (média): 2,60 g / cm³;
- Massa unitária (para efeito de estocagem): 600 kg / m³;
- Cor: branco, rosa, laranja ou avermelhada;
- Composição química típica:

SiO ₂ :	50,0% a 56,0%	Al ₂ O ₃ :	35,0 a 44,5%
Fe ₂ O ₃ :	< 5,0%	MgO:	< 0,1%
CaO:	< 0,5%	SO ₃ :	< 0,1%
Álcalis Totais	< 1,5%	P.F.:	<4,0%

- Odor: inodoro;
- pH: 5,0 a 6,5;
- Ponto de ebulição: não aplicável;
- Faixa de temperatura de ebulição: não aplicável;
- Ponto de fusão: não aplicável;
- Temperatura de decomposição: não aplicável;
- Temperatura de auto-ignição: não aplicável.

ANEXO II

Tabela 1 – Característica físico-química dos agregados miúdos

Ensaio	Resultados
Massa específica (g/cm ³)	2,58
Massa unitária (g/cm ³)	1,71
Modulo de finura (%)	3,03
Dimensão máxima (mm)	4,80

Tabela 2 – Característica físico-química dos agregados graúdos

Ensaio	Resultados
Massa específica (g/cm ³)	2,63
Massa unitária (g/cm ³)	1,20
Modulo de finura (%)	6,95
Dimensão máxima (mm)	19

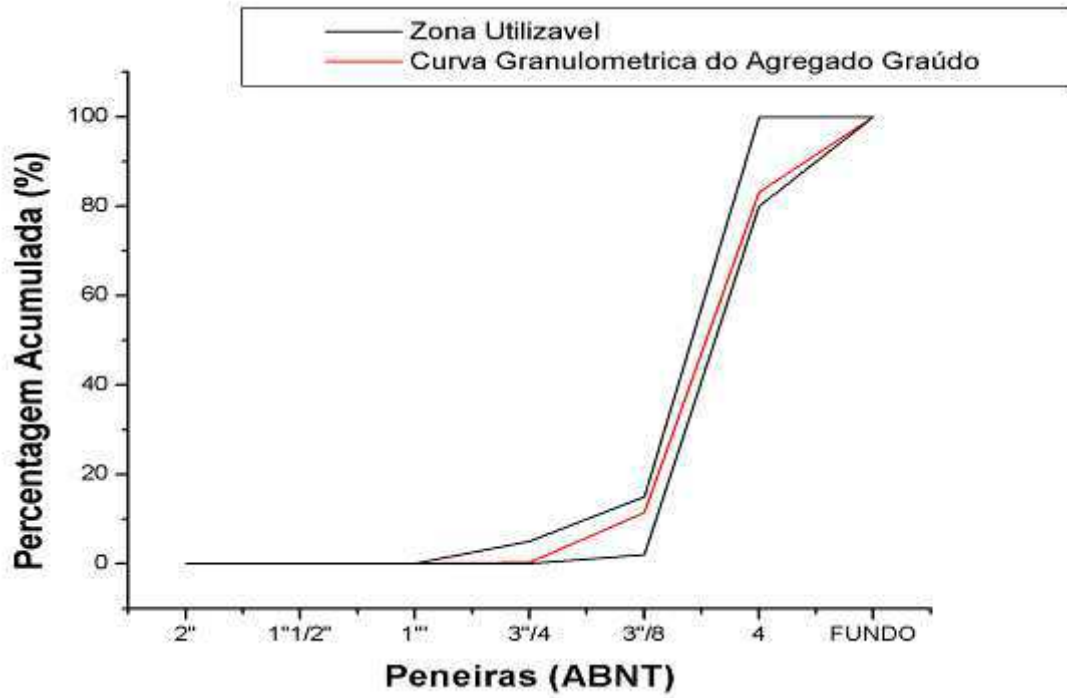


Figura 4 - Análise Granulométrica do Agregado Miúdo

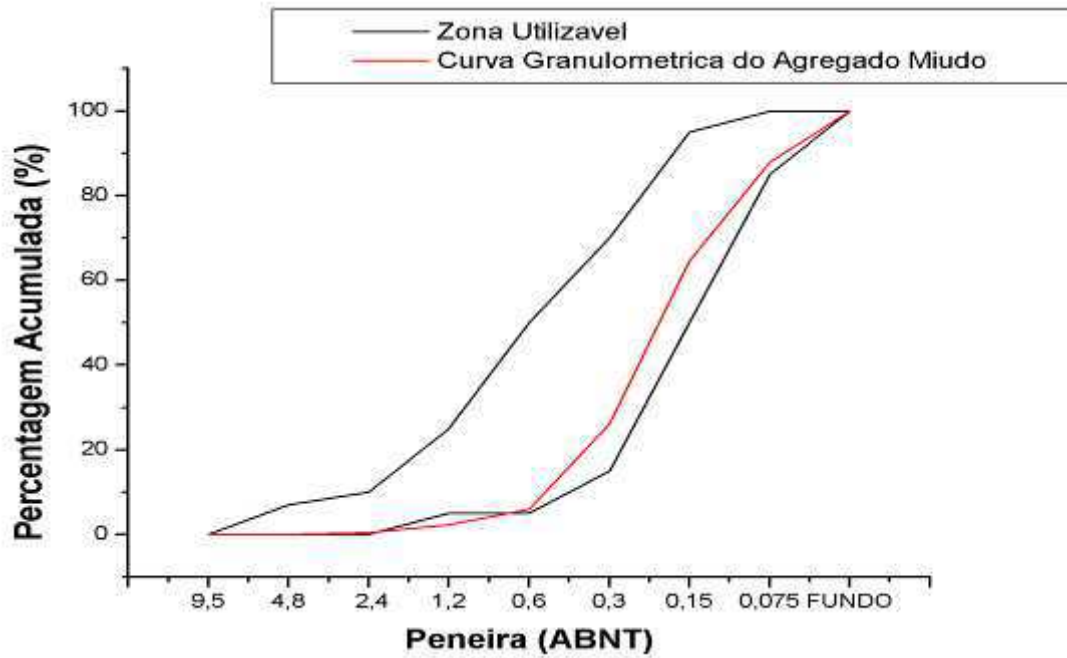


Figura 5 - Análise Granulométrica do Agregado Graúdo

CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO				
ATIVIDADES				
	1° ANO	2° ANO	3° ANO	4° ANO e 6 MESES
1.Planejamento inicial e preparação da amostras, maturação e caracterização	X			
1.1.Ensaio e resistência à compressão	X			
1.2.Ensaio de absorção capilar	X			
2.Montagem do ensaio e monitoramentos eletroquímicos		X	X	X
3.Medidas de E_{corr} , i_{corr} e Impedância.		X	X	X
4.Análise do teor de cloretos nas proximidades da armadura		X	X	X
5.Ensaio de alcalinidade do concreto		X	X	X
6.Ensaio complementares		X	X	X
7.Análise e discussão dos resultados		X	X	X
8. Elaboração e apresentação do trabalho de tese				X
9. Elaboração e apresentação da qualificação				X
10. Elaboração de tese				X
11. Defesa de tese				X

X Atividades concluídas