



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À CORROSÃO
PELO ATAQUE DE CLORETO DE ARGAMASSA ARMADA
APÓS VÁRIOS TRATAMENTOS PROTETORES**

MARCOS CRIVELARO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientadora:
Dra. Isolda Costa

**São Paulo
2002**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO FRENTE À
CORROSÃO PELO ATAQUE DE CLORETO DE ARGAMASSA
ARMADA APÓS VÁRIOS TRATAMENTOS PROTETORES**

MARCOS CRIVELARO



Tese apresentada como parte integrante
dos requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora: Dr^a. Isolda Costa

SÃO PAULO
2002

AGRADECIMENTOS

Neste momento marcante de minha vida, é importante reconhecer as pessoas e instituições que colaboraram para a conquista desse ideal:

- À Prof^a Dr^a Isolda Costa pela orientação deste trabalho de doutorado; em especial lhe sou grato pela valiosa oportunidade a mim concedida de poder hoje ser considerado um pesquisador em corrosão de armaduras de estruturas de concreto; e também pela relação de amizade e confiança na continuidade das atividades de pesquisa.
- Aos Professores Doutores Paulo Helene, Lalgudi Ramanathan e Luis Filipe Pedroso de Lima e à Professora Doutora Maryangela Lima pelas valiosas orientações durante as apresentações de Seminário de Área e Exame de Qualificação.
- Ao Professor Doutor Oswaldo Cascudo pelo apoio e fornecimento de sugestões fundamentais, dentre elas, a formatação dos experimentos e sugestão das configurações dos corpos de prova.
- Ao técnico de laboratório Olandir pelo profissionalismo, dedicação, presteza e responsabilidade demonstradas ao longo desta tese; e também pelo apoio e amizade nos momentos de dificuldade.
- À equipe de estagiários, mestrandos e doutorandos que vivenciaram comigo este período no laboratório.
- À estagiária Lúcia Higa pelo auxílio na realização de ensaios e revisão bibliográfica.
- Ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares pela realização do curso de Doutorado.
- À Universidade de São Paulo pelo reconhecimento da minha dissertação de mestrado.
- À Comissão Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento – CNPq, pelo apoio financeiro à realização desta pesquisa.
- Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, na pessoa da Professora Doutora Sílvia Agostinho e seus alunos pelas sugestões relativas à utilização do inibidor de corrosão e fungicida BENZOTRIAZOL.
- Ao Centro Tecnológico de Controle da Qualidade L. A. Falcão Bauer, nas pessoas dos Engenheiros Roberto José Falcão Bauer, Shingiro Tokudome e Shunji Takashima pelo inestimável apoio na realização do trabalho experimental relativo à moldagem e ensaios dos corpos de prova de argamassa armada.
- À EMBRAPA-Centro Nacional de Pesquisas de Florestas (Curitiba-PR) e Instituto de Botânica-USP pelo fornecimento de literatura técnica sobre tanino.
- À empresa TANAC pelo fornecimento de amostras de tanino de Acácia-negra e sua composição química.
- À empresa Sumaré Indústria Química S. A. (Sherwin-Williams) pela formulação das amostras de tintas, na pessoa do Engenheiro Celso Gnecco.
- À empresa de cimento CAUÊ que forneceu as amostras de cimento e seus respectivos ensaios.
- À empresa de papel e celulose SUZANO pelo fornecimento de lignina, seus respectivos ensaios e literatura técnica.
- À minha noiva pela compreensão e carinho.
- Aos meus avós, já falecidos, pela vivência inesquecível da infância.
- À minha família, pai, mãe e irmã, simplesmente por tudo.

RESUMO

Avaliação do comportamento frente à corrosão pelo ataque de cloreto de argamassa armada após vários tratamentos protetores

Neste trabalho estudou-se a viabilidade de alguns sistemas atuarem na proteção de barras de aço frente à corrosão causada por cloretos. Como proteções anticorrosivas foram usados aditivos na argamassa e revestimentos na barra de aço.

Nos ensaios preliminares foi estudado o comportamento das barras de aço após tratamentos, com cerca de 50 soluções, para formação de filmes superficiais por imersão em soluções contendo taninos de diversas fontes e/ou benzotriazol. A resistência perante o ataque corrosivo das barras tratadas foi avaliada por imersão em solução saturada de Ca(OH)_2 com 5% (peso) de NaCl. Nesta etapa preliminar também foram realizados ensaios com a adição de tanino de Acácia-negra ou lignina durante a confecção da argamassa.

Nos ensaios finais foram confeccionados corpos-de-prova de argamassa armada com as barras de aço possuindo filme superficial e traços de argamassa nas várias condições selecionadas nos ensaios preliminares. As soluções aprovadas para a utilização no tratamento superficial da barra de aço nos ensaios finais foram à base de tanino oriundos de duas fontes, casca da Acácia-negra (*Acacia mearnsii*) e folhas da Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), com a adição de benzotriazol. No caso dos revestimentos orgânicos aplicados diretamente sobre a barra de aço, duas tintas foram formuladas especialmente para este trabalho, contendo tanino e benzotriazol em sua composição, uma monocomponente e outra bicomponente. A tinta epóxi bicomponente apresentou melhor desempenho e foi selecionada para aplicação nas barras usadas nos corpos-de-prova preparados para os ensaios finais. Foi também estudado o efeito de aditivos, a saber, lignina e tanino, que foram adicionados como soluções durante a confecção da argamassa, em corpos-de-prova com armadura sem tratamento superficial. Os corpos-de-prova foram então ensaiados através de ciclos alternados de imersão em solução 3,5% (peso) de NaCl e secagem. Os ciclos corresponderam a 2 dias de imersão e 5 dias de secagem ao ar. Todos os sistemas de proteção foram testados através de ensaios gravimétricos e eletroquímicos.

Os resultados dos ensaios finais mostraram que os sistemas testados ofereceram níveis satisfatórios de proteção. Em ordem decrescente classificou-se com melhor desempenho a tinta aditivada de tanino de Acácia-negra, em um segundo patamar, os revestimentos aplicados nas barras de aço à base de tanino de Acácia-negra e Erva-mate e, finalmente, as argamassas contendo tanino de Acácia-negra e lignina como aditivos.

ABSTRACT

Evaluation of the protection behaviour of reinforcement steel against corrosion induced by chlorides in reinforced mortar specimens

In this work various treatments for protecting reinforcing steels against corrosion induced by chlorides have been evaluated. Additives to mortars and surface treatments given to reinforcing steels were evaluated as corrosion protection measures.

In the preliminary tests the corrosion resistance of a CA 50 steel treated by immersion in nearly 50 different solutions, was determined. The solutions were prepared with tannins (from various sources) and/or benzotriazole, and during immersion, a surface film formed on the steel. The corrosion resistance of the coated steels was evaluated in a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution with 5% (wt) NaCl. Preliminary tests were also carried out with mortars reinforced with uncoated steel to which tannin or lignin was added. Two organic coatings, a monocomponent and a bicomponent type, formulated specially for this investigation, with both tannin and benzotriazole, were also tested in the preliminary tests to select the coating with better corrosion protection property. The bicomponent type (epoxy coating) showed better performance than the monocomponent type coating, and the former was therefore chosen to investigate the corrosion performance on CA50 steel inside mortar specimens.

From the preliminary tests, two solutions with tannin from two sources, *Black Wattle* (*Acacia mearnsii*) and *Brazilian tea* (*Ilex paraguariensis* St. Hill), to which benzotriazole and phosphoric acid were added, were chosen. Mortar specimens reinforced with CA50 steel treated by immersion in these two solutions were prepared. Also, epoxy coated CA50 steel was tested as reinforcement inside mortar specimens. Mortars reinforced with uncoated CA50 steel were also prepared and corrosion tested for comparison. The effect of tannin and lignin as separate additives to the mortar on the corrosion resistance of uncoated steel was also studied.

The reinforced mortar specimens were tested with various cycles of immersion for 2 days in 3.5% (wt) NaCl followed by with air drying for 5 days. The corrosion tests used in this investigation were gravimetric and electrochemical tests.

The results showed satisfactory corrosion performance for all kinds of protection measures. However, the performance depended on the type of protection used. The best performance was obtained with tannin containing epoxy coated steel, followed by the steel treated by immersion in tannin containing solutions and finally by the addition of tannin (*Black Wattle*) or lignin to the mortar. All the protection measures evaluated in this study are economically viable and environmentally friendly and can therefore be considered for protecting reinforcement steels against corrosion.

SUMÁRIO

Agradecimentos	
Resumo	
Abstract	
Lista de figuras	
Lista de tabelas	
Sumário	
Capítulo 1- Introdução	1
1.1 Justificativa e Importância do Tema	1
1.1.1 Panorama do mercado de concreto armado	1
1.1.1.1 Panorama do mercado de cimento	2
1.1.1.2 Panorama do mercado de barras de aço	3
1.1.2 A importância do estudo da corrosão em estruturas de concreto armado	6
1.2 Objetivos e originalidade do trabalho	9
Capítulo 2 - Deterioração de estruturas de concreto armado	12
2.1 Estado de passivação nas estruturas de concreto armado	13
2.2 Deterioração das estruturas de concreto armado	16
2.2.1 O íon cloreto como agente corrosivo	17
2.2.2 O ataque corrosivo da barra de aço pelo cloreto	22
2.2.2.1 A corrosão da barra de aço antes da concretagem	25
2.2.2.2 A corrosão da barra de aço inserida no concreto	26
Capítulo 3 - Tratamentos visando a proteção da armadura	28
3.1 Substâncias potencialmente inibidoras de corrosão	28
3.2 Inibidores de corrosão	29
3.3 Revestimento de conversão	30
3.4 Benzotriazol	31
3.5 Tanino	32
3.5.1 Extração de tanino	33
3.5.2 Usos do tanino	35
3.5.3 Mecanismos de atuação dos taninos com materiais ferrosos	37
3.6 Lignina	41
3.6.1 Extração de lignina	41
3.6.2 Produtos contendo lignina	43
3.6.3 Utilizações da lignina na construção civil	45
3.6.4 Compatibilidade lignina com argamassa	46
3.7 Revestimentos protetores	49
3.7.1 Tinta epóxi	51
3.7.2 Revestimentos anticorrosivos disponíveis no mercado	55
3.7.3 Tinta com tanino	55

6.2.5	Aplicação nas barras de aço de tinta epóxi à base de água adicionada de tanino e benzotriazol	106
6.3	Ensaio finais	106
6.3.1	Corpos-de-prova dos ensaios finais	107
6.3.2	Método de indução e aceleração da corrosão através do ataque por cloretos	111
6.3.3	Método de determinação da taxa de corrosão gravimétrica e eficiência da proteção anticorrosiva	112
6.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)	114
	Capítulo 7 - Resultados	115
7.1	Resultados dos ensaios preliminares	115
7.1.1	Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço tratadas por imersão em soluções à base de benzotriazol	115
7.1.1.1	Análise visual da superfície	115
7.1.1.2	Verificação do efeito inibidor do BTAH sobre aço CA-50 em diferentes meios através de análise da solução pelo método de análise por ativação de nêutrons	116
7.1.2	Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de tanino de Acácia-negra, benzotriazol e ácido fosfórico	117
7.1.2.1	Análise gravimétrica	117
7.1.2.2	Ensaio eletroquímicos	119
7.1.2.3	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	123
7.1.3	Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço com filme formado em soluções à base de tanino e benzotriazol.	125
7.1.3.1	Eficiências dos filmes superficiais formados nas soluções com tanino	125
7.1.4	Resultado dos ensaios preliminares nas barras de aço com tintas epóxi à base de água adicionadas de tanino e benzotriazol	128
7.2	Resultados dos ensaios finais	129
7.2.1	Resultados dos ensaios eletroquímicos para caracterização do comportamento de corrosão.	129
7.2.1.1	Potenciais de corrosão	129
7.2.1.2	Taxas de corrosão estimadas através da técnica de resistência de polarização (R_p)	136
7.2.1.3	Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	141
7.2.1.4	Resultados de taxa de corrosão estimadas por métodos gravimétricos	147
	Capítulo 8 – Considerações finais	154
8.1	Considerações gerais	154
8.2	Conclusões	157
8.3	Sugestões para trabalhos futuros	158
	Anexos	
	Referências bibliográficas	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Participação dos países produtores de cimento na América Latina.	03
Figura 1.2	Participação dos diversos setores da indústria siderúrgica nacional.	06
Figura 1.3	Participação das principais empresas produtoras de aços longos no Cone Sul.	06
Figura 1.4	O colapso do <i>Berlin Congress Hall</i> .	07
Figura 1.5	Desastre ocorrido na garagem de um estacionamento no estado americano de Minnesota.	08
Figura 2.1	Barco de cimento armado de LAMBOT exposto em museu da França.	12
Figura 2.2	Diagrama de POURBAIX de equilíbrio termodinâmico (E vs. pH) do sistema Fe-H ₂ O a 25°C.	14
Figura 2.3	Diagrama simplificado de POURBAIX para ferro a 25°C.	15
Figura 2.4	Diagrama de equilíbrio para sistema Fe-H ₂ O, para vários tipos de águas encontradas na natureza.	15
Figura 2.5	Fluxograma de deterioração de estruturas de concreto armado e suas causas.	18
Figura 2.6	Diagrama adaptado de POURBAIX para o sistema de Fe-H ₂ O com solução contendo 355 ppm de cloreto.	20
Figura 2.7	Produtos de corrosão sobre a barra de aço.	27
Figura 3.1	Estrutura do benzotriazol.	31
Figura 3.2	Estrutura proposta para tanino condensado e o hidrolisável.	33
Figura 3.3	Complexo de tanato férrico.	39
Figura 3.4	Árvores <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>Eucalyptus saligna</i> .	42
Figura 3.5	Estrutura proposta para a lignina da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> .	43
Figura 3.6	Ilustração esquemática da interação entre um cimento (sistema mineral multi-fase) e um aditivo (sistema orgânico multi-componente).	47
Figura 3.7	Esquema de termograma de hidratação do cimento mostrando 5 estágios distintos existentes no processo de hidratação: (I) processos iniciais de hidratação (0-15min); (II) período de indução (15 min-4h); (III) aceleração (4-8h); (IV) desaceleração e endurecimento (8-24h); (V) cura (24 h).	48
Figura 3.8	Principais componentes de uma tinta e suas funções.	50
Figura 3.9	Critérios que devem ser atendidos pelo sistema de pintura.	53
Figura 3.10	Barras de aço revestidas com resina epóxi utilizadas: a) em estruturas de viaduto e b) com revestimento à base epóxi, sofrendo reparos.	54
Figura 3.11	Jato de ar com epóxi em pó aplicado sobre a barra pré-aquecida.	54
Figura 4.1	Classificação do grau de ataque e relação com a expectativa de corrosão.	60
Figura 4.2	Princípio do método de medida do potencial de corrosão.	61
Figura 4.3	Equipamento externo de medida de potencial de corrosão (<i>Hammond Concrete Testing</i>).	62
Figura 4.4	Exemplo de mapa de linhas equipotenciais.	62

Figura 4.5	Modelos de eletrodos de referências interno comercialmente disponíveis: sonda MMO Ti e sonda ERE 20.	63
Figura 4.6	Equipamentos portáteis: a) GECOR 6 b) Equipamento de polarização MS 4500.	66
Figura 4.7	Sugestão de análise teórica do diagrama de Nyquist para estruturas de concreto armado.	70
Figura 4.8	Análise do diagrama de Nyquist da barra passivada e em processo de corrosão.	70
Figura 4.9	Diagramas de Nyquist de barra passivada (1 ciclo de ataque) e em processo de corrosão (oito ciclos de ataque).	71
Figura 4.10	Diagramas de Nyquist em superfície de aço revestida com revestimento epóxi submetida ao ataque corrosivo de solução 3% (peso) de NaCl em 2 dias (a), 8 dias (b) e 56 dias (c).	71
Figura 4.11	Variação do diagrama de Nyquist (a) para aço com ferrugem e (b) para aço com ferrugem tratado por imersão em solução de 5% de ácido tânico ou 5% de ácido gálico respectivamente, em função do tempo de exposição a uma solução de 0,1 M de sulfato de sódio.	71
Figura 4.12	Analogia entre diagrama de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes.	72
Figura 4.13	Diagramas de Bode para barra de aço com revestimentos epóxi, mostrando efeito de tempo de ensaio.	73
Figura 4.14	Diagramas de Bode de barra de aço inserida em concreto ($a/c=0,6$) e ensaiada em solução de NaCl (3,5 %).	73
Figura 5.1	Superfície de aço 1020 após o ataque com Nital a 3%.(Ampliação: 500X).	79
Figura 5.2	Superfície de aço 1020 após o ataque com Nital a 3%.(Ampliação: 1000X).	79
Figura 5.3	(a) Corpo-de-prova confeccionado para ensaio de arrancamento e (b) corpo-de-prova submetido ao ensaio de arrancamento.	80
Figura 5.4	Moldagem dos corpos-de-prova do ensaio de arrancamento.	81
Figura 5.5	Valores médios obtidos dos resultados do ensaio de arrancamento.	81
Figura 5.6	Curva resultante da análise granulométrica do agregado miúdo que classifica a areia incluída na zona 2 (areia fina).	84
Figura 5.7	Confecção de argamassa (a) sem aditivo (b) com licor negro (lignina).	85
Figura 5.8	Ensaio de consistência de argamassa na mesa.	86
Figura 5.9	(a) Preparo das formas dos corpos-de-prova 5 cm x 10 cm e (b) sala climatizada utilizada para o período de cura dos corpos-de-prova de argamassa.	90
Figura 5.10	Ensaio de compressão em corpos-de-prova de argamassa.	88
Figura 5.11	Gráfico comparativo dos resultados do ensaio de compressão axial em argamassa.	88

Figura 5.12	Serra de disco de corte para concreto.	91
Figura 5.13	Corpo-de-prova no dessecador.	91
Figura 5.14	Corpo-de-prova nas células de polímero durante o ensaio.	92
Figura 5.15	Representação gráfica dos resultados relativos à permeabilidade iônica.	94
Figura 5.16	Vista lateral da disposição de montagem dos eletrodos no corpo-de-prova pronto para o ensaio e esquema elétrico do ensaio.	95
Figura 6.1	Amostras utilizadas nos ensaios preliminares, destacando-se as áreas destinadas aos ensaios com a coloração vermelha: a) barra de aço (ensaio gravimétrico), b) barra de aço embutida em resina (ensaio eletroquímico), c) barra de aço revestida de esmalte isolante elétrico (ensaio eletroquímico), d) chapa metálica de aço 1020 revestida com tinta com 1 cm ² de área exposta ao meio e restante protegido com mistura de cera e resina <i>colophony</i> .	99
Figura 6.2	Esquema experimental de barras de aço em (a) solução formadora de filme e em (b) solução de ataque corrosivo.	100
Figura 6.3	a) acerola b) açafão c) alecrim (<i>tanino</i>) d) amora preta e) arnica brasileira f) arruda (<i>flavonóides</i>) g) babosa (<i>ácido gálico</i>) h) bardana (<i>tanino</i>) i) hortelã (<i>flavonóides</i>) j) losna (<i>tanino</i>) k) louro (<i>tanino</i>) l) malva (<i>tanino</i>) m) manjerição roxo (<i>tanino</i>) n) quebra-pedra (<i>tanino</i>) o) salsa p) serralha.	105
Figura 6.4	a) hibisco b) manacá c) maravilha d) pata de vaca e) violeta f) primavera g) lírio amarelo h) pariparoba (<i>ácido tânico</i>).	105
Figura 6.5	Ilustração esquemática da amostra com revestimento de tinta usada nos ensaios eletroquímicos.	106
Figura 6.6	Corpos-de-prova usualmente adotados em ensaios eletroquímicos usados neste trabalho: a) modelo prismático de concreto, b) modelo cilíndrico de concreto, c) modelo cilíndrico de argamassa.	107
Figura 6.7	Ilustração de preparação de barra de aço com fitas isolantes antes de ser envolvida por argamassa.	108
Figura 6.8	Detalhes do corpo-de-prova destinado aos ensaios gravimétricos.	108
Figura 6.9	Amostra destinada aos ensaios eletroquímicos: barra de aço parcialmente protegida com fitas isolantes, envolvida por cilindro de grafite e posteriormente preenchida com argamassa.	110
Figura 6.10	Corpos-de-prova destinados aos ensaios gravimétricos e eletroquímicos.	110
Figura 6.11	Corpos-de-prova envolvidos com cilindros de grafite destinados aos ensaios eletroquímicos.	111
Figura 6.12	Ilustração do procedimento adotado para induzir/acelerar a corrosão nos corpos-de-prova.	111
Figura 6.13	Escala de cores para os diversos valores de pH utilizando solução aquosa de repolho roxo. Amostra de argamassa com superfície rompida após aplicação da solução aquosa de repolho roxo.	113
Figura 6.14	Arranjo experimental usado para medidas de potencial de corrosão vs tempo.	114

Figura 7.1	(a) Barras de aço jateadas sem filme protetor atacadas por Ca(OH)_2 sat +NaCl 5%; (b) Barras de aço com filme protetor feito de BTAH= 1.10^{-1} M; (c) Barras de aço com filme protetor feito de BTAH= 1.10^{-1} M atacadas por Ca(OH)_2 sat +NaCl 5%.	116
Figura 7.2	Valores médios de eficiência de inibição de corrosão de soluções formadoras de filme de tanato em função da concentração de ácido fosfórico.	118
Figura 7.3	Valores médios de eficiência de inibição de corrosão de soluções formadoras de filme de tanato em função da concentração de benzotriazol (BTAH).	119
Figura 7.4	Valores médios de eficiência de inibição de corrosão por filme formado em soluções com tanino em função da concentração de tanino.	119
Figura 7.5	Curvas de potencial de circuito aberto versus tempo obtidas para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.	120
Figura 7.6	Exemplos de curva de resistência de polarização para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.	121
Figura 7.7	Exemplos de curvas de polarização para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.	122
Figura 7.8	MEV da superfície de amostra de aço sem filme protetor (branco). Aumento de 250 vezes. MEV da superfície de amostra de aço com filme de baixa eficiência. Aumento de 150 vezes.	124
Figura 7.9	MEV da superfície de amostra de aço com filme de alta eficiência. Aumento de 115 vezes.	124
Figura 7.10	Diagramas de Nyquist para amostras com tinta bicomponente e sem tinta.	129
Figura 7.11	Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 2 meses de ensaio.	130
Figura 7.12	Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 4 meses de ensaio.	130
Figura 7.13	Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 6 meses de ensaio.	130
Figura 7.14	Diagrama de Evans para aço em estado corrosivo no concreto.	132
Figura 7.15	Distribuição de linhas de corrente e potencial no concreto próximo à região anódica de corrosão.	132
Figura 7.16	Diagrama de Evans mostrando o efeito da molhagem na oscilação do potencial.	132
Figura 7.17	Diagrama de potencial de corrosão de argamassa com barras de aço inseridas vs tempo mostrando oscilação do potencial.	133
Figura 7.18	Gráfico comparativo dos potenciais de corrosão das amostras durante 7 meses de ensaio e linhas horizontais indicando probabilidade de corrosão segundo critério ASTM C876.	134
Figura 7.19	Gráfico comparativo dos potenciais de corrosão nas amostras nos 7 meses de ensaios e linhas horizontais indicando probabilidade de corrosão, segundo critério proposto por ELSENER & BOHNI.	136
Figura 7.20	Medidas de resistência de polarização dos corpos-de-prova com barra tratada por imersão em solução com (a) tanino de Acácia-negra e (b) tanino de Erva-mate.	137

Figura 7.21	Medidas de resistência de polarização dos corpos-de-prova com aditivos na argamassa: (a) tanino de Acácia-negra (b) lignina. e (c) corpos-de-prova sem proteção na barra e na argamassa (branco).	137
Figura 7.22	Resultados de resistência de polarização (R_p) das amostras após 5, 6 e 7 meses de ensaio.	138
Figura 7.23	Taxas de corrosão estimadas de corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução de tanino de (a) Acácia-negra e (b) Erva-mate.	139
Figura 7.24	Taxas de corrosão estimadas de corpos-de-prova: (a) com aditivo na argamassa – tanino de Acácia-negra; (b) com aditivo na argamassa – tanino de Erva-mate; (c) sem aditivo.	139
Figura 7.25	Avaliação comparativa de valores de taxas de corrosão de amostras do tipo branco obtidos por outros pesquisadores após 7 meses de ensaio.	140
Figura 7.26	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova com tinta contendo tanino de Acácia-negra.	141
Figura 7.27	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em tanino de Acácia-negra.	142
Figura 7.28	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova com barras tratadas em solução com tanino de Erva-mate.	142
Figura 7.29	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova com tanino de Acácia-negra adicionado na argamassa.	143
Figura 7.30	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova com lignina adicionada na argamassa.	143
Figura 7.31	Gráficos de Bode $\log Z $ vs log frequência para corpos-de-prova do tipo branco.	141
Figura 7.32	Variação de $ Z $ na frequência de 0,014 Hz em função do tempo de ensaio.	145
Figura 7.33	Gráficos de Bode no experimento de GONZALEZ.	145
Figura 7.34	Gráficos de Bode (ângulo de fase vs log frequência) para corpos-de-prova com barras tratadas com tanino de Acácia-negra.	146
Figura 7.35	Gráficos de Bode (ângulo de fase vs log frequência) para corpos-de-prova com tanino de Acácia-negra (argamassa).	146
Figura 7.36	Gráficos de Bode de experimentos realizados por MONTEMOR.	147
Figura 7.37	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 2 meses de ensaio.	148
Figura 7.38	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 4 meses de ensaio.	149
Figura 7.39	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 6 meses de ensaio.	149
Figura 7.40	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 8 meses de ensaio.	150
Figura 7.41	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 10 meses de ensaio.	150
Figura 7.42	Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em 12 meses de ensaio.	151
Figura 7.43	Perda gravimétrica das barras em tempos crescentes de ensaio.	152
Figura 7.44	Amostra de argamassa com mancha de produtos de corrosão: (a) visão externa, (b) visão interna, após rompimento do corpo-de-prova.	152
Figura 7.45	Produtos de corrosão localizada em barra de aço sem proteção.	153
Figura 7.46	Barra de aço com revestimento parcialmente removido para verificação de reação de conversão de ferrugem.	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Produção de aço das maiores siderúrgicas mundiais e no Brasil no ano 2000.	5
Tabela 1.2	A participação das empresas siderúrgicas brasileiras na produção de aços longos.	6
Tabela 3.1	Substâncias potencialmente inibidoras de corrosão e de maior ocorrência na literatura consultada.	28
Tabela 4.1	Relação entre a taxa de corrosão e estado de corrosão.	59
Tabela 4.2	Relação entre potenciais de corrosão e probabilidade de corrosão em estruturas de concreto.	62
Tabela 5.1	Composição química (% em peso) do aço usado como armadura, obtida por análise química quantitativa.	78
Tabela 5.2	Propriedades mecânicas determinadas para as barras de aço empregadas na pesquisa.	79
Tabela 5.3	Resultados do ensaio de arrancamento.	81
Tabela 5.4	Resultados do ensaio físicos de cimento Portland.	83
Tabela 5.5	Resultados dos ensaios de agregado miúdo.	83
Tabela 5.6	Resultados dos ensaios nas argamassas frescas.	85
Tabela 5.7	Ensaio de compressão axial em argamassa.	88
Tabela 5.8	Absorção de água por imersão.	89
Tabela 5.9	Ensaio de absorção de água por capilaridade.	90
Tabela 5.10	Qualidade do concreto com base na carga passante segundo ASTM C 1202.	92
Tabela 5.11	Ensaio de absorção de água por capilaridade.	93
Tabela 5.12	Resultados de ensaio de resistividade elétrica.	95
Tabela 6.1	Amostras de pequenos arbustos e seus respectivos nomes científicos e parte da planta utilizada no preparo das soluções formadoras de filme.	103
Tabela 6.2	Amostras de flores e árvores usadas no preparo das soluções formadoras de filme e seus respectivos nomes científicos.	104
Tabela 7.1	Teor de Fe e Mn presentes em solução obtidos da análise por ativação com nêutrons.	117
Tabela 7.2	Eficiências obtidas em soluções formadoras de filme protetor nos ensaios experimentais.	118
Tabela 7.3	Parâmetros eletroquímicos obtidos. Cada resultado apresentado é uma média dos valores obtidos para as amostras ensaiadas.	123
Tabela 7.4	Eficiência dos filmes formados em solução preparada com amostras de flores e pequenos arbustos e seus respectivos nomes científicos.	125
Tabela 7.5	Eficiência dos filmes formados em solução preparada com amostras de hortaliças e legumes contendo seus respectivos nomes científicos.	126
Tabela 7.6	Principais características botânicas da erva-mate.	127
Tabela 7.7	Principais características botânicas do quebracho.	127
Tabela 7.8	Critérios de grau de corrosão apresentados para estruturas de concreto armado.	140

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Justificativa e Importância do Tema

O setor de construção civil é muito importante no cenário econômico e social de qualquer nação. Segundo pesquisa do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), na década de 90 ocorreu um expressivo aumento do número de estabelecimentos comerciais ligados à construção civil, enquanto a receita manteve-se praticamente estávelⁿ¹. O mercado varejista de material de construção civil brasileiro, no ano de 1998, era composto por 103 mil lojas, que movimentaram US\$ 28 bilhões em vendasⁿ². No ano de 1999, o setor de material de construção civil já representava 8,8% do faturamento e 10,6% do número total de empresas do comércio varejistaⁿ³. O setor de construção civil absorve grande quantidade de recursos, por exemplo, aproximadamente 60% da madeira extraída da Amazônia.

O *Boston Consulting Group* avaliou o potencial de mercado da construção civil no Brasil em 66 bilhões de dólares por ano (ano 2000)ⁿ⁴. Segundo o Instituto Trevisanⁿ⁵, o *Construbusiness*, indicador econômico da construção civil criado pela CIC (Comissão da Indústria da Construção), da FIESP (Federação da Indústria do Estado de São Paulo), este mercado representa uma participação de 14,8% no PIB (Produto Interno Bruto), equivalentes a cerca de R\$ 128 bilhões (ano 2000). Considerando edificações habitacionais, construção pesada, material de construção, máquinas, equipamentos e serviços diversos, o setor emprega 13,5 milhões de pessoas, direta e indiretamente, no País (ano 2000)ⁿ⁶.

1.1.1 Panorama do mercado de concreto armado

A palavra “concreto” é oriunda da palavra em francês *concret* e do latim *concretus* que significa “criado junto”^{1,2}. Desde o início da utilização do concreto

ⁿ¹ Uma década de expansão e menor lucratividade. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-6, 23 nov. 2001.

ⁿ² O VAREJO de material de construção. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, set. 1999. *Panorama Setorial*, p. 1.

ⁿ³ Uma década de expansão e menor lucratividade. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-6, 23 nov. 2001.

ⁿ⁴ RELATÓRIO da *Gazeta Mercantil*. e-business, SP, 29 jun. 2001. p. 6.

ⁿ⁵ <http://www.asbea.org.br/jornal/j48/artigo1_48.htm>. Acesso em: 8 ago. 2000.

ⁿ⁶ <<http://www.estado.com.br/editorias/2000/08/14/eco248.html>>. Acesso em: 14 ago. 2000.

ocorreu uma evolução do consumo mundial deste material devido a diversos fatores, por exemplo: versatilidade do seu manuseio e utilização, constantes avanços tecnológicos e preço favorável.

Dentro da construção civil, a produção de concreto armado merece destaque. O consumo mundial de concreto evoluiu. Enquanto na década de 60 o consumo médio³ era de 1,0 tonelada.ano⁻¹.hab⁻¹, dados do final do século XX indicam um valor médio⁴ de 2,5 tonelada.ano⁻¹.hab⁻¹. Dentre os insumos que compõem o concreto armado, destacam-se as barras de aço e o cimento Portland por possuírem os maiores valores econômicos.

O concreto também reúne propriedades de um material ecologicamente correto por ser um material que pode reciclar grande quantidade de resíduos industriais e da própria construção civil. Devido à importância deste assunto o governo brasileiro está criando um Sistema de Gerenciamento de Resíduos oriundo da construção civil para induzir o setor a reutilizar, reciclar e reduzir a geração desses resíduos. Em São Paulo, por exemplo, cerca de 70% do resíduo da construção civil é proveniente de pequenas obrasⁿ⁷.

1.1.1.1 Panorama do mercado de cimento

A quantidade de cimento produzida no mundo em 1998 foi de 1,52 bilhões de toneladas. Os 15 maiores produtores de cimento representam 70% do valor mundial e, em ordem decrescente, são: China, Japão, EUA, Índia, Coréia do Sul, Brasil, Alemanha, Turquia, Tailândia, Itália, Espanha, México, Rússia, Indonésia e Taiwan. Além de ser um grande produtor de cimento, o Brasil também é o sexto consumidor mundial, com 39,4 milhões de toneladas.ano⁻¹ e consumo *per capita* de 242 kg.hab⁻¹. Mas este patamar de consumo é ainda muito inferior à quantidade consumida na Espanha (878 kg.hab⁻¹) e em Portugal (1.024 kg.hab⁻¹). Na América Latina, o Brasil se destaca fornecendo quase a metade da produção de cimento. A figura 1.1 mostra a participação de diversos países da América Latina na produção de cimento.

A produção anual de cimento Portland no Brasil tem evoluído, acompanhando a tendência do setor da construção civil. No ano de 1997 um patamar de produção total de aproximadamente 40 milhões de toneladas foi atingido. A produção específica dos

ⁿ⁷ GOVERNO quer reduzir resíduos da construção civil. *Gazeta Mercantil*, SP, 7 abr. 2002. p. A-11.

cimentos CPI e CPII corresponde a 75% do total produzido. O montante de cimento produzido no Brasil pode parecer expressivo, mas, juntas, as maiores empresas multinacionais, Lafarge e *Blue Circle* contam com capacidade instalada para produção de 150 milhões de toneladas de cimento por ano, segundo dados de 1997ⁿ⁸.

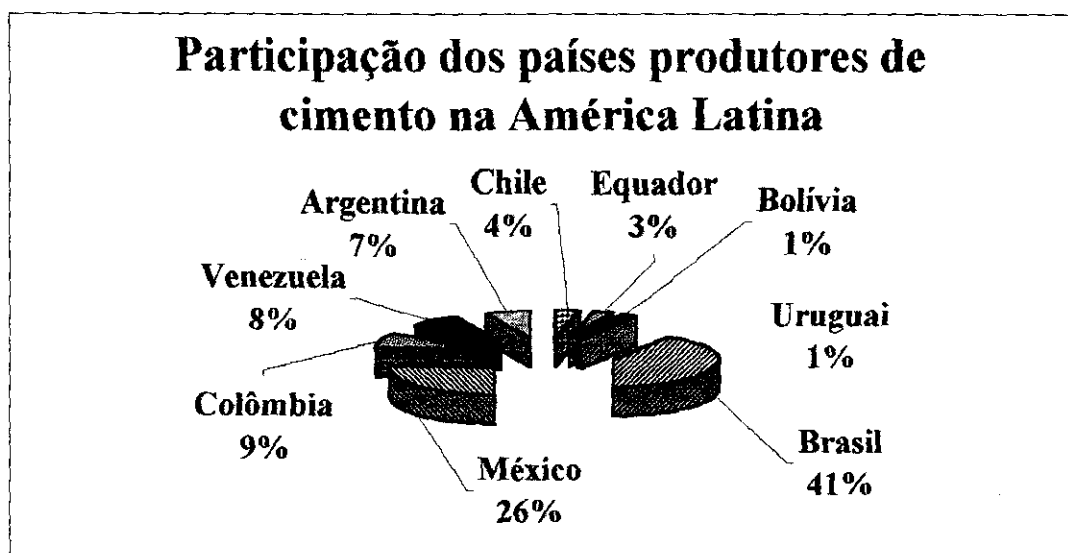


Figura 1.1 – Participação percentual dos países da América Latina na produção de cimentoⁿ⁹.

O perfil do mercado consumidor de cimento no Brasil, no ano de 2000, distribuiu-se nos setores de edificação (86,9%), infra-estrutura (12,5%) e agropecuária (0,5%). Este perfil pode também ser caracterizado da seguinte maneira: consumidor individual final (37,4%), empresas de artefatos e argamassas (14,7%), construtoras (12,9%), empresas concreteiras (11,7%), empresas privadas (9,8%), pequenas empreiteiras (9,7%), órgãos públicos (2,8%) e cooperativas (1,1%)ⁿ⁹.

A participação dos fabricantes no mercado brasileiro de cimento no ano de 2000 foi a seguinte: Votorantim (41,7%), João Santos (11,4%), Cimpor (9,1%), Holdecim (8,9%), Lafarge (8,4%), Camargo Corrêa (8,1%), Tupi (5,4%), Soecom (3,0%), Itambé (2,2%) e outros (1,8%)ⁿ¹⁰.

1.1.1.2 Panorama do mercado de barras de aço

A matéria prima utilizada na fabricação de barras de aço é o minério de ferro. A capacidade anual de produção de minério de ferro no Brasil atingiu 195 milhões de

ⁿ⁸ <<http://www.cimento.com.br/estatisticas.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2000.

ⁿ⁹ O MERCADO de cimento brasileiro. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-8, 3 set. 2001.

ⁿ¹⁰ VOTORANTIM aumenta participação de mercado. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 25 abr. 2001. Indústria & Serviços, p.C-4.

toneladas no ano de 1998^{nl1}. O minério de ferro é transformado em barras de aço bruto em usinas siderúrgicas.

A siderurgia brasileira vive o dilema entre a necessidade de crescer e ganhar escala de produção e a dificuldade de executar projetos de expansão num ambiente de franco crescimento do protecionismo dos países desenvolvidos. “Praticamente não houve aumento de capacidade de produção nos últimos dez anos. No período pós-privatização, os investimentos na siderurgia, avaliados em US\$ 14 bilhões, foram concentrados em modernização e laminação”, constata o economista da Universidade Federal de Uberlândia, Germano de Paula, especialista do setor^{nl2}.

O preço da tonelada de aço também influencia neste cenário, onde existe excesso de oferta de aço no mercado mundial com 1.069 bilhão de toneladas, enquanto o consumo está em 721 milhões de toneladas. Segundo recente estudo da *World Steel Dynamics*^{nl3}, de Nova Jersey (EUA), utilizando dados do terceiro trimestre de 2001, a tonelada de aço produzida nos EUA causa prejuízo de US\$ 25,50, na Europa deixa um lucro de US\$ 34,00 e na América do Sul também um lucro de US\$ 82,70. O Brasil, com produção anual de cerca de 28 milhões de toneladas de aço, ainda produz e consome pouco. Isto significa que há muito espaço para crescimento no próprio país e externamente, isto porque a produção brasileira contribui com apenas 3,3% dos 800 milhões de toneladas de aço bruto produzidos anualmente no planeta. O consumo *per capita* (kg prod. siderurg. hab⁻¹) tem mostrado uma evolução. Enquanto no ano de 1999 era de 86, este evoluiu para 95,2 no ano 2000^{nl4}.

Neste cenário mundial, os dez maiores produtores de aço em ordem decrescente, possuem as seguintes participações perante o cenário mundial, segundo dados do ano 2000: China (15%), Japão (12,6%), EUA (12,0%), Rússia (7,0%), República Federativa da Alemanha (5,5%), Coreia do Sul (5,1%), Ucrânia (3,7%), Brasil (3,3%), Índia (3,2%), Itália (3,1%)^{nl5}.

A tabela 1.1 mostra a ordem de grandeza da produção das maiores empresas siderúrgicas do mundo, no ano 2000, e as empresas que produzem aço no Brasil.

^{nl1} <<http://www.infomet.com.br>>. Acesso em: 5 mar. 2001.

^{nl2} PRODUÇÃO de aço cresce, sem comemorações. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-5, 29 nov. 2001.

^{nl3} JOGO pesado dos EUA para reduzir a oferta de aço. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-2, 29 nov. 2001.

^{nl4} EVOLUÇÃO no consumo per capita de aço. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-10, 26 jun. 2000.

^{nl5} USINOR fecha acordo. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-10, 13 ago. 2001.

Tabela 1.1 – Produção de aço das maiores siderúrgicas mundiais e no Brasil no ano 2000.

Instituição	Produção (milhões de toneladas)	Participação (%)
Maiores empresas mundiais^{n16, n17}		No mercado mundial
Nippon Steel (Japão)	28,1	3,50
Posco (Coreia do Sul)	27,7	3,46
Usinor (França)	22,2	2,77
Corus (Inglaterra)	21,2	2,65
Arbed (Luxemburgo)	21,0	2,64
Empresas no Brasilⁿ¹⁵		No mercado brasileiro
CSN	4,79	17,27
CST	4,76	17,20
Usiminas	4,44	15,82
Gerdau	3,50	12,55
Cosipa	2,74	9,49
Açominas	2,62	9,41
Belgo-Mineira	2,57	9,29
Acesita	0,85	3,05
Aços Villares	0,67	2,46
V&M do Brasil	0,51	1,88
Barra Mansa	0,39	1,48
MWL do Brasil	0,02	0,07
CBAço	0,01	0,03
Brasil²⁶ⁿ¹⁸	27,9	100,00
América Latinaⁿ¹⁹	55,0	

Esta tabela mostra que a América Latina produziu no ano de 2000 uma quantidade de 55 milhões de toneladas de aço. Isto é o equivalente a 5% da produção mundial, e o Brasil foi responsável por cerca de 50% da produção de aço na América Latina (ano 2000). Na siderurgia brasileira, a participação de aços longosⁿ²⁰, grupo onde estão inseridas as barras de aço da construção civil, é de 7,0%.

A indústria siderúrgica possui diversos setores como mostra a figura 1.2. As usinas siderúrgicas no Brasil pertencem à iniciativa privada. As principais empresas produtoras de aços longos do Cone Sul estão representadas na figura 1.3.

ⁿ¹⁶ <<http://www.infomet.com.br/France-Pressse>>. Acesso em: 20 ago. 2002.

ⁿ¹⁷ GRANDES empresas do aço. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, p. A-9, 19 fev. 2001.

ⁿ¹⁸ AUMENTO na produção de aço. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 26 fev. 2001. Indústria & Serviço, p. C-1.

ⁿ¹⁹ AMERICA LATINA entra na disputa do aço. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 4 fev. 2001. L. A., p. 6.

ⁿ²⁰ <<http://www.ibs.org.br/producao.htm>>. Acesso em: 7 mar. 2001.

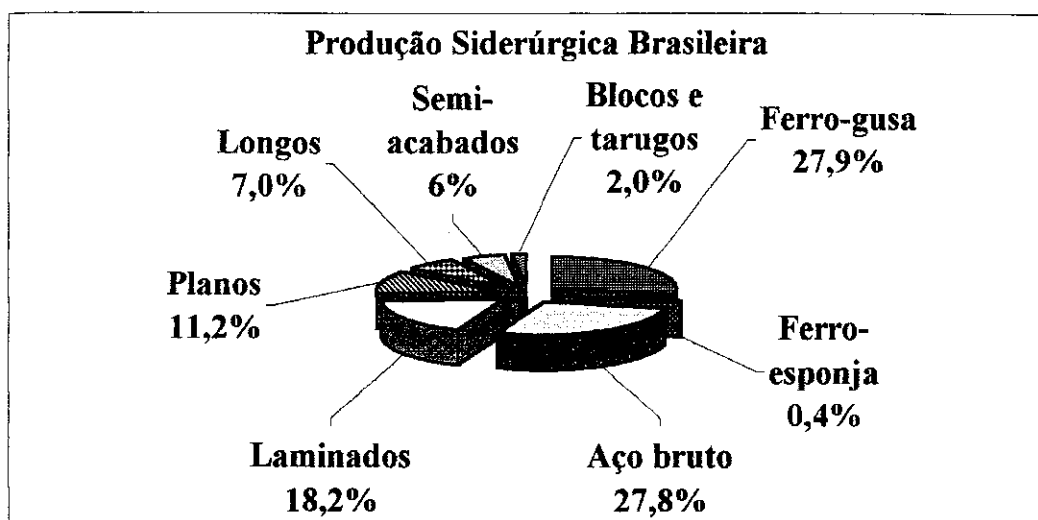


Figura 1.2 – Participação dos diversos setores da indústria siderúrgica nacionalⁿ²⁰.

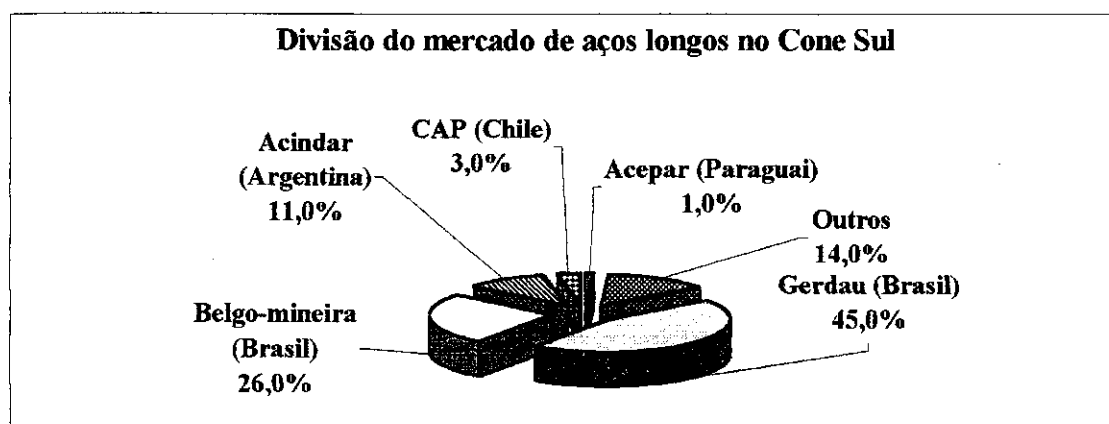


Figura 1.3 – Participação das principais empresas produtoras de aços longos no Cone Sulⁿ²¹.

A indústria nacional tem a produção de barras de aço destinadas à construção civil concentrada em apenas 3 conglomerados: Gerdau, Belgo-Mineira e Votorantim. A tabela 1.2 mostra a participação destas empresas na produção de barras de aço para a construção civil.

Tabela 1.2 – A participação das empresas siderúrgicas brasileiras na produção de aços longosⁿ²².

Empresa	Produção ano 2000 (milhões de toneladas)	Participação no mercado (%)
Gerdau	3,5	54,2
Belgo-Mineira ⁿ²²	2,6	39,8
Votorantim ³⁴ⁿ²³	0,4	6,0
Total	6,5	100,0

ⁿ²¹ DISPUTA de aços longos no Cone Sul. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 3 jan. 2001. Ind. & Serv., p.C-1.

ⁿ²² BELGO busca liderança. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 26 fev. 2001. Indústria & Serviços, p. C-1.

ⁿ²³ AMPLIACAO da usina de Barra Mansa. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 9 ago. 2000. Ind. & Serv., p.C-1.

1.1.2 A importância do estudo da corrosão em estruturas de concreto armado

Os aços carbono constituem uma das mais importantes categorias dos materiais metálicos, destacando-se a sua utilização nas estruturas de concreto armado. A corrosão das barras de aço é uma manifestação “patológica” de grande gravidade, com implicações econômicas. Segundo HELENE⁵, a corrosão de armaduras lidera perante as demais manifestações patológicas que ocorrem nas estruturas de concreto.

A corrosão de estruturas de concreto, além de ser um problema econômico, pode também causar a perda de vidas humanas. Sob a questão de segurança, as estruturas de concreto podem ser comprometidas devido ao avanço do processo de corrosão das armaduras. O fenômeno da corrosão, além de diminuir a seção das barras de aço, também causa fissuração ou destacamento no cobrimento, pela formação de óxidos ao redor da barra, resultando em deformações na estrutura.

As figuras 1.4 e 1.5 mostram exemplos de falhas de estrutura de concreto, causadas por corrosão. A primeira (figura 1.4) ocorreu no Congresso de Berlim (Alemanha) e a consequência foi o seu colapso. A segunda (figura 1.5) mostra a queda de um estacionamento no estado de Minnesota (EUA).

Na década de 60, ocorreram os primeiros estudos sobre a ordem de grandeza dos custos relativos à corrosão. Estes estudosⁿ²⁴ apontaram um valor aproximado de 4% do produto interno bruto (PIB) dos países industrializados. O relatório HOAR⁶ do *Department of Trade and Industry*, publicado na Inglaterra em 1971, informou que o setor de construção civil era responsável por 18% das perdas globais decorrentes da corrosão.



Figura 1.4 – O Colapso do *Berlin Congress Hall*⁷.

ⁿ²⁴ <<http://www.corrosion-doctors.org/Human/PDillon2.htm>>. Acesso em: 21 ago.1999.

Analisando esta proporcionalidade entre as possíveis falhas, percebe-se que as falhas relativas ao material propriamente dito são pequenas.

Pesquisadores e engenheiros de 16 países participaram de importante conferência em julho de 1997, no MIT (*Massachusetts Institute of Technology*), para discutir os problemas da deterioração de estruturas de concreto armado devidos à corrosãoⁿ²⁸. Nesta conferência estimou-se um valor de US\$ 200/m² para recuperação de estruturas de concreto. Uma análise comparativa de valores indica que o custo de manutenção preventiva é de magnitude muito inferior, além de ser tecnicamente menos complexo.

Dados do CREA-BA (Conselho Regional de Engenharia, Arquitetura e Agronomia da Bahia) indicaram que mais de 90% das edificações da cidade não recebem manutenção adequada regularmente. Ainda, segundo o órgão, 70% das edificações da capital baiana são construídas sem o apoio técnico de um profissional habilitado, o que é preocupante.

Segundo HELENE, no cenário nacional das manifestações patológicas em estruturas de concreto, a corrosão de armaduras lidera com uma fatia de 20%, juntamente com as fissuras e manchas superficiais⁵.

Atualmente as obras construídas em concreto armado são dimensionadas para uma vida útil mínima de 50 anos. Uma vez que a maior porcentagem destas obras, principalmente nos centros urbanos no Brasil, foi inaugurada após a II Guerra Mundial, deduz-se que um grande número de obras necessita de recuperação estrutural. Esta demanda é atendida no Brasil através de empresas especializadas na prestação de serviços e fornecimento de materiais. Mas, perante a dimensão deste problema, ainda é pequeno o número de profissionais especializados em deterioração de estruturas de concreto, lastreados com conhecimentos técnico-científicos.

1.2 Objetivos e originalidade do trabalho

O objetivo da presente pesquisa foi avaliar a capacidade de proteção, frente à corrosão, perante o ataque de íons cloreto em estruturas de argamassa armada, de novos tratamentos propostos especialmente para este trabalho. Foram investigadas substâncias que poderiam atuar como potenciais inibidores de corrosão da armadura do concreto (tanino e lignina adicionados à argamassa), substâncias formadoras de filme superficial

ⁿ²⁸ <<http://www.web/mit/edu/newsoffice/nr/1997/aug13/corrosion.html>>. Acesso em: 8 dez. 1999.

(tanino e benzotriazol), e revestimentos orgânicos contendo tanino e benzotriazol em sua composição. As seguintes características foram privilegiadas na escolha das substâncias utilizadas neste estudo: baixo custo, ausência de agressividade ao meio ambiente e fácil aplicação.

Os tratamentos adotados neste estudo foram, pela primeira vez, investigados no sistema barra de aço/concreto (argamassa), com a finalidade de proteção contra a corrosão causada pelos íons cloreto.

A originalidade deste trabalho reside no uso de sistemas de proteção anti-corrosivas completamente inovadores na indústria da construção civil. Os materiais utilizados foram os seguintes:

- **Tanino da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) para formação de filme superficial.**

O tanino é normalmente fabricado e destinado para a indústria de curtimento do couro. Alguns pesquisadores^{12,13,14}, todavia, buscaram, principalmente a partir da década de 80, utilizar tanino, da Acácia Negra e de outras fontes vegetais, como conversor de ferrugem em peças de aço. Através de ampla pesquisa bibliográfica, não foram encontradas publicações sobre a utilização de solução de tanino de Acácia Negra para formação de filme superficial em barras de aço destinadas à construção civil.

- **Tanino da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) usado como aditivo no concreto/argamassa.**

Não foi encontrada publicação que tenha utilizado tanino como aditivo no concreto/argamassa. Esta alternativa que a princípio parecia possuir pequena probabilidade de sucesso, devido às conseqüências negativas geralmente associadas à inclusão de matéria orgânica durante a confecção de concreto/argamassa, mostrou-se uma alternativa viável após a realização dos ensaios preliminares.

- **Tanino da Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) para formação de filme superficial.**

Esta fonte vegetal, popularmente conhecida como chimarrão, é normalmente destinada ao consumo humano, através de chás ou produtos de estética. Este

material foi considerado como uma alternativa viável para este estudo porque contém um elevado teor de tanino na sua composição, baixo custo, extração obtida de recursos renováveis (folhas), e é comercializado segundo uma padronização e controle de qualidade.

- **Benzotriazol (BTAH) → formação de filme superficial / fungicida.**

Este produto é tradicionalmente reconhecido como inibidor de corrosão em peças de cobre. Uma grande série de ensaios foi realizada com o BTAH em soluções ácidas para a formação de filme superficial, mas, devido aos resultados insatisfatórios com o aço usado neste trabalho, esta alternativa foi temporariamente descartada. Posteriormente, descobriu-se que o BTAH atuava também como fungicida. Desta maneira, o BTAH passou novamente a ser utilizado na composição das soluções formadoras de filme superficial, notando-se a ausência de fungos nas soluções às quais este foi adicionado.

- **Lignina como aditivo no concreto/argamassa.**

Uma solução à base de lignina sulfatada foi utilizada como aditivo na argamassa dos corpos de prova. A lignina é um sub-produto da Companhia Suzano de Papel e Celulose. A lignina sulfonada já vem sendo utilizada, principalmente no mercado norte-americano, no concreto, como aditivo para retardar o início de pega. Mas o efeito da lignina sulfatada no comportamento do concreto armado ainda é desconhecido, não havendo sido encontrada qualquer publicação sobre este tema, no levantamento bibliográfico realizado.

- **Tintas à base de água contendo tanino e BTAH para aplicação na superfície da barra.**

A pintura de barras de aço de construção civil já vem sendo utilizada há algum tempoⁿ²⁹. Todavia, nada se conhece sobre o uso de tintas contendo tanino em barras de aço utilizadas como armadura de concreto. As tintas preparadas especificamente para esta pesquisa foram fruto de uma parceria com a empresa Sherwin Williams. As duas tintas à base de água utilizadas contêm tanino de Acácia Negra e BTAH. As barras, após o processo de pintura, foram testadas em corpos de prova de argamassa armada.

ⁿ²⁹ <<http://www.fosrocreax.com.br>>. Acesso em: 25 mai. 2001.

CAPÍTULO 2

Deterioração de estruturas de concreto armado

Os primeiros estudos da interação dos agentes agressivos presentes no meio ambiente com o concreto ocorreram antes da utilização do concreto “moderno”, usado na construção do famoso barco de “cimento armado” de LAMBOTⁿ³⁰, na França, em 1849 (vide figura 2.1).



Figura 2.1 - Barco de cimento armado de LAMBOT exposto em museu da Françaⁿ³⁰.

VICAT¹⁵, um dos pioneiros no estudo do concreto, realizou experimentos em 1818 utilizando cal hidráulica e também estudou a ação química da água do mar, particularmente o efeito do sulfato de magnésio sobre a cal. Outro trabalho pioneiro foi realizado por MICHAËLIS¹⁵, que estudou a ação da água do mar no cimento, no final do século XIX.

Em 1915, RUSSO¹⁶ utilizou-se da analogia das deficiências dos edifícios com as doenças na medicina. LOSSIER¹⁷ confirmou esse uso para delimitar o estudo dos danos nas estruturas de concreto armado. Posteriormente, em 1951, CASTELI¹⁸ lançou um livro com o título “Patologia do Concreto Armado”.

A deterioração do concreto não se deve a uma causa única, mas surge da ação combinada de vários agentes potencialmente destrutivos. No sentido de investigar esses agentes, foi realizado um estudo nos EUA, em 1940, designado como Estudo de Desempenho de Cimento em Concreto, que se interessou principalmente, com a influência da durabilidade do concreto. Estas tentativas originariamente se preocuparam

ⁿ³⁰ <http://www.asco-travaux-publics.org/Musee/ancien_musee.htm#L'ancien_musée>. Acesso em: 10 jan. 2002.

ⁿ³¹ <<http://www.dea.polimi.it/dea/newdea/deaservi/building/BUILDING/default.htm>>. Acesso em: 9 jun. 2001.

somente com cimentos tipo Portland. Em 1958, as pesquisas foram estendidas para cimentos Portland com cinzas volantes e pozolanas¹⁵.

No Brasil, em eventos promovidos pelo IBRACON (Instituto Brasileiro do Concreto), na década de 70, foram apresentados os primeiros trabalhos abordando essencialmente os mecanismos de deterioração das estruturas de concreto, sob os títulos de “Permeabilidade do Concreto à Água” e “Colóquio sobre Patologia do Concreto e Recuperação das Estruturas”. Na Espanha, o Instituto Eduardo Torroja¹⁹ realizou o primeiro curso de especialização em *Patologia de las Construcciones*, em 1976, destinado a professores e pesquisadores, abordando o assunto de forma sistemática.

Na década de 80, o estudo dos danos nas estruturas de concreto armado foi impulsionado pela EPUSP (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), por meio dos cursos de especialização em Patologia das Construções, oferecidos pela FDTE (Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia) e também pela dissertação de mestrado de Lichtenstein²⁰, sob o título de “Patologia das Construções”, que sedimentou muito dos conceitos existentes na época.

Outros fatos relevantes para o estudo da patologia das construções ocorridos na década de 80 foram:

- a publicação do boletim n.º 148 do CEB (*Comité Euro-International du Béton*) *Durability of concrete structures; state of art report*, documento completo sobre o estudo da deterioração das estruturas de concreto;
- a instalação da comissão de trabalho denominada W 86–*Building Pathology* do CIB (*Conseil International du Batiment*)ⁿ³¹.

Atualmente, no Brasil, existem poucos centros de pesquisa dedicados ao estudo da corrosão em estruturas de concreto armado. Reflexo disto é a concentração em um número restrito de consultores e empresas privadas especializadas em recuperação estrutural. Mas, existe otimismo neste mercado devido ao aumento da quantidade de obras que necessitam de reforma e, também, pelo aumento do número de trabalhos científicos apresentados nos congressos realizados no Brasil.

2.1 Estado de passivação nas estruturas de concreto armado

Segundo STAEHLE²¹ todos os materiais de engenharia são reativos quimicamente e a resistência à corrosão destes materiais depende do meio ambiente a que estão expostos. Os fatores que influenciam a corrosão de estruturas de concreto armado são os seguintes:

- **material:** composição química, microestrutura e condição superficial;
- **meio ambiente:** tipo, composição química, concentração, condutividade e temperatura.

Quando um metal é inserido numa solução aquosa, observa-se uma situação de equilíbrio caracterizada pela formação da dupla camada elétrica, com a distribuição de cargas elétricas na interface metal/solução²².

POURBAIX, pesquisador do CEBELCOR (*Centre Belge d'Étude de la Corrosion*), foi o autor dos diagramas de pH vs potencial de eletrodo para o conhecimento da termodinâmica das reações do metal com água a 25 °C. Na figura 2.2 é apresentado o diagrama de POURBAIX para o ferro a 25°C.

A passivação do aço no concreto pode ser explicada através do diagrama de potencial em função do pH (diagrama de equilíbrio). Na figura 2.3 é apresentada uma adaptação do diagrama simplificado proposto por HELENE²³ para estruturas de concreto. Nesse diagrama, a região com pH em torno de 13 e em uma faixa de potencial de corrosão entre -159 mV(Eletrodo de Calomelano Saturado-ECS) e +391 mV(ECS), corresponde à região de passivação²⁴. Neste diagrama existem três regiões delimitadas:

- **imunidade:** corresponde à região de potencial de eletrodo menor que -0,359V(ECS), independente do pH (proteção catódica);
- **passivação:** formação das películas passivantes de óxidos e hidróxidos de ferro, aderentes e protetores, por exemplo $\text{Fe}(\text{OH})_3$;
- **corrosão:** formação de óxidos e hidróxidos solúveis e de baixa aderência.

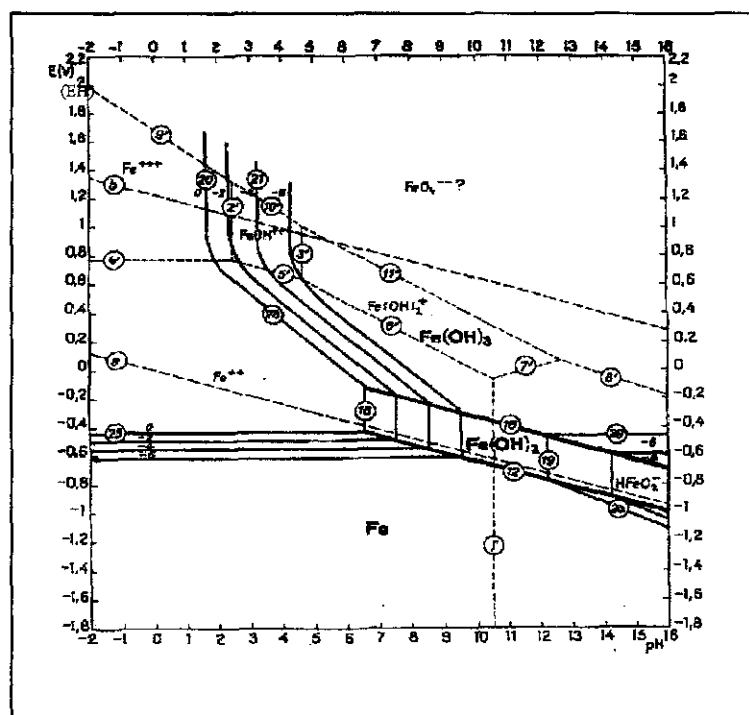


Figura 2.2 – Diagrama de POURBAIX de equilíbrio termodinâmico²⁴ (E vs pH) do sistema Fe-H₂O a 25°C.

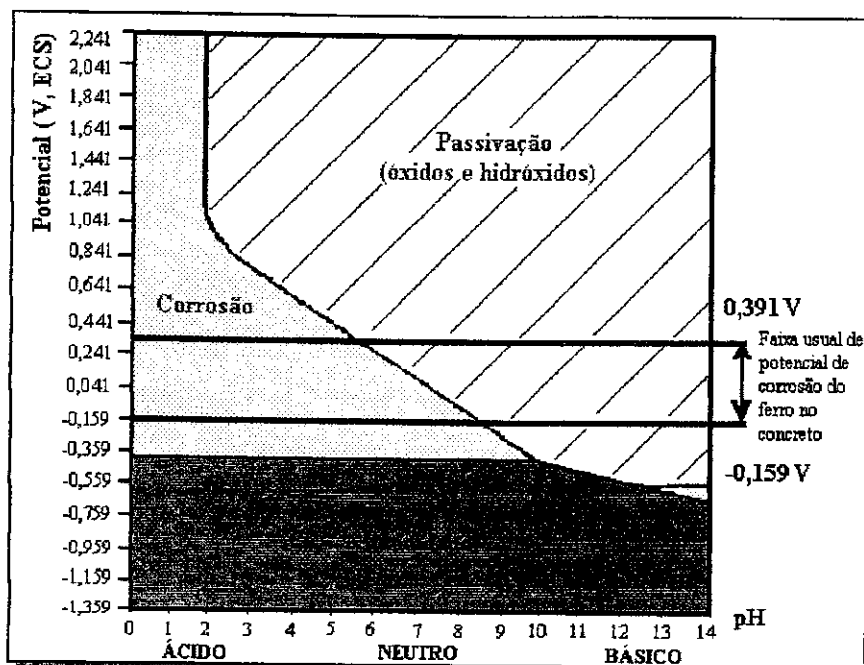


Figura 2.3 – Diagrama simplificado de POURBAIX²⁵ para o ferro a 25°C.

O diagrama da figura 2.4 apresenta faixas de valores de potencial que o sistema Fe-H₂O geralmente assume em diversos tipos de água existentes na natureza. É importante ressaltar também que a água decompõe-se pela liberação de oxigênio (O₂), acima da linha **b**, e decompõe-se pela liberação de hidrogênio (H₂), abaixo da linha **a**. Na região entre as linhas **a** e **b**, a água é estável. Em uma análise comparativa entre a água doce e a água de oceano, percebe-se o aumento da variação de potenciais que o eletrodo pode assumir.

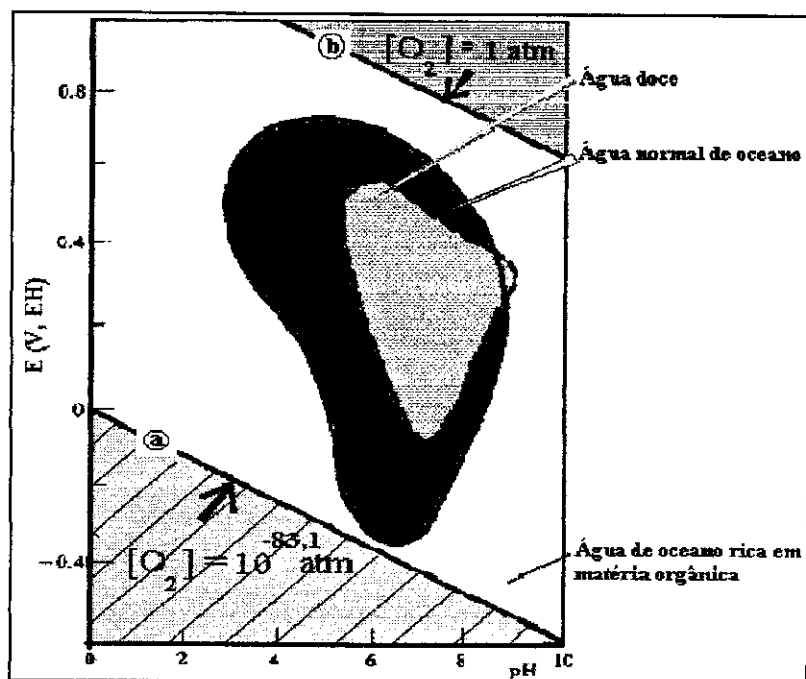


Figura 2.4 – Diagrama de equilíbrio para o sistema Fe-H₂O, para vários tipos de águas encontradas na naturezaⁿ³².

ⁿ³² <<http://www.scs.uiuc.edu/~chem315/handouts/Fe-H2O.htm>>. Acesso em: 10 jun. 2001.

O concreto é um sólido poroso contendo uma solução alcalina. A resistência do concreto aos diferentes meios agressivos depende da natureza e tipo dos seus materiais constituintes, assim como da composição ou dosagem do concreto. Todavia, a resistência da estrutura de concreto não depende somente da qualidade do concreto, mas também de critérios adequados de projeto e de execução da obra. O pH do concreto não carbonatado varia em torno de 13^{26,27}. Esta alcalinidade deriva das reações de hidratação dos silicatos de cálcio, que liberam certa porcentagem de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta base forte dissolve-se em água e preenche os poros e capilares do concreto, conferindo-lhe um caráter alcalino²⁸.

A passivação da barra de aço no concreto ocorre devido à presença de uma película de óxido de ferro de caráter protetor, muito aderente ao aço, formada a partir de reações de oxidação do ferro e redução de oxigênio²⁹. Segundo SATO³⁰, a película passivante que se forma provavelmente é de ferrato de cálcio, resultante da combinação da ferrugem superficial ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). No estado denominado de passivação, a corrosão, todavia, não é exatamente nula, mas apresenta taxas muito baixas, de cerca de 0,1 $\mu\text{m}/\text{ano}$ ³¹.

2.2 Deterioração das estruturas de concreto armado

A deterioração das estruturas de concreto ocorre por fenômenos que ocorrem no concreto ou na armadura, a saber:

- **mecanismos preponderantes de deterioração relativos ao concreto:** lixiviação, expansão e reações deletérias correspondentes a transformações de produtos presentes na sua constituição mineralógica.
- **mecanismos preponderantes de deterioração relativos à armadura:** despassivação por carbonatação (ação do gás carbônico da atmosfera, que penetra por difusão e reage com os hidróxidos alcalinos da solução dos poros do concreto, reduzindo o pH dessa solução) e despassivação por elevado teor de íons cloreto (penetração de íons cloreto por processos de difusão iônica, de absorção capilar, permeabilidade sob pressão e migração iônica)^{32,33}.

O estudo de corrosão de armaduras pela ação de íons cloreto é muito importante devido ao alto impacto social e econômico. No aspecto social, este tipo de ataque atinge, direta ou indiretamente, uma população de aproximadamente 2,2 bilhões de pessoas (40% da população mundial) que vive a uma distância de até 100 quilômetros

do litoral, segundo estudos da WRI (*World Resources Institute*), uma organização não governamental sediada em Washington DC (EUA)ⁿ³³.

A vida útil das obras civis junto à orla marítima é prejudicada porque normalmente não se adotam precauções adicionais no cálculo estrutural e no processo construtivo, que levem em conta o alto teor de íons cloreto presente na atmosfera. A ação corrosiva da água do mar, em relação às armaduras de concretos, atraiu atenção na maioria dos países já no começo do século 20. Isto pode ser observado em artigo publicado em 1923 por ATWOOD e JOHNSON³⁴.

As estruturas de concreto localizadas em ambientes agressivos, nos quais altas temperaturas e altos níveis de íons cloreto existem no solo e na água, ocasionam deterioração prematura devido à corrosão da armadura. Genericamente, ambientes agressivos podem ser caracterizados pelas seguintes condições³⁵:

- altos níveis de cloreto e sulfato em solos nativos;
- altos níveis de íons cloreto em águas naturais;
- ambientes com altas temperaturas (acima de 40 °C);
- alta umidade relativa do ar (acima de 90%);
- atmosferas contendo altas concentrações de cloreto e sulfeto.

Na faixa litorânea, principalmente de países de clima tropical, a corrosão causada pela atmosfera, de caráter altamente corrosivo, diminui a vida útil das edificações. A faixa litorânea do Golfo da Arábia é considerada como um dos meios ambientes mais agressivos para estruturas de concreto no mundo. Um estudo realizado por MATTA³⁶ mostrou que em torno de 100 estruturas de concreto armado observadas nesta região tiveram a vida útil reduzida em até 70%. No Golfo do México e na Península de Yucatan^{37,38,39,40}, edificações com apenas 5 a 10 anos de utilização já apresentavam graves problemas de corrosão. Ao norte da Península de Yucatan, os edifícios também sofrem corrosão porque suas fundações estão localizadas no mar ou em águas salobras. Pontes e viadutos mostram sérios produtos de corrosão antes de 20 anos de serviço, e no prazo de 30 a 40 anos já estão completamente destruídos pela corrosão.

2.2.1 Os íons cloreto como agente corrosivo

Os íons cloreto podem estar presentes no concreto fresco devido à contaminação oriunda dos agregados, água de mistura e adições. Outra fonte de íons cloreto pode ser o

ⁿ³³ ASPECTO social de uma ONG. *O Estado de São Paulo*, São Paulo, p. A-3, 22 set. 2001.

cloreto de cálcio utilizado como acelerador de pega e endurecimento. Íons cloreto também podem ter procedência externa ao concreto como resultado de atmosfera marinha, água do mar, sais de degelo, atmosferas industriais e gases de combustão, originários de processos industriais como a produção de PVC.

A figura 2.5 mostra os tipos de deterioração/corrosão associados ao concreto, destacando o tipo de ataque que se procurou simular com as amostras utilizadas neste trabalho (argamassa com armadura de aço) durante os ensaios realizados.

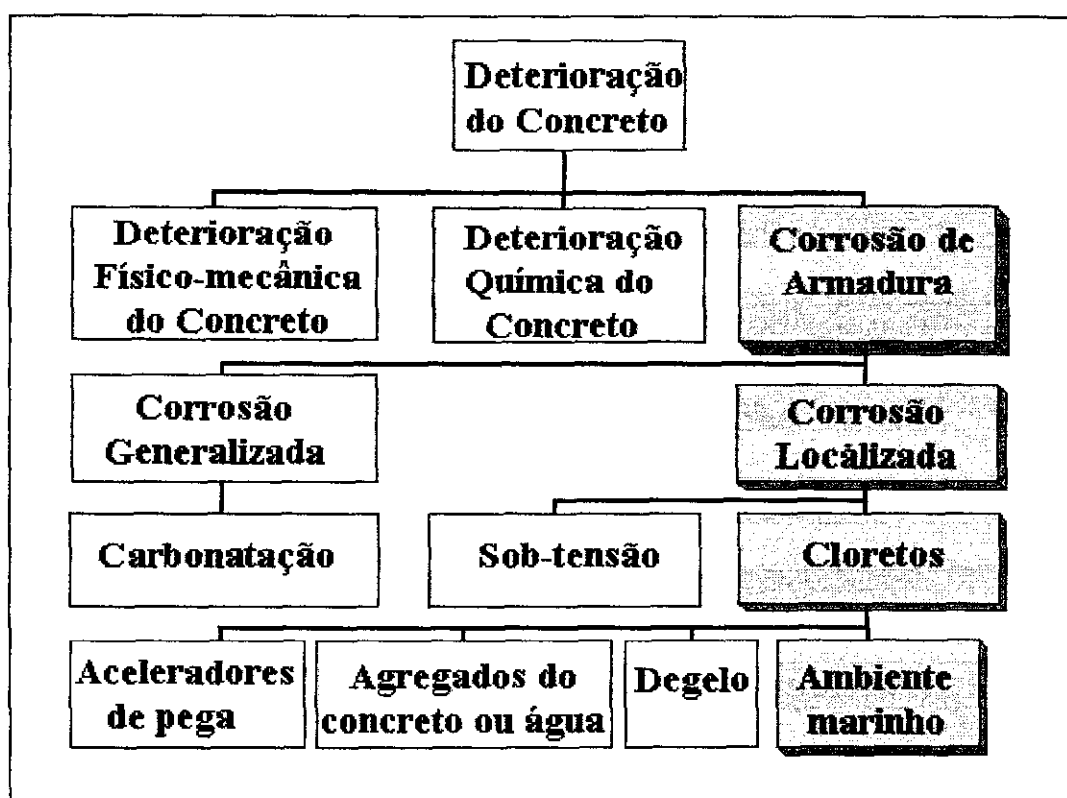


Figura 2.5 – Fluxograma de deterioração de estruturas de concreto armado e suas causas.

Este trabalho visa estudar sistemas para retardar a corrosão da armadura que ocorre por despassivação causada por elevado teor de íons cloreto. Para que se produza o fenômeno da corrosão, é necessária a existência simultânea de uma reação anódica, uma reação catódica, um eletrólito condutor e contato elétrico entre a zona catódica e a anódica. Para produzir ataque significativo no concreto, os agentes agressivos devem estar em solução e acima de uma determinada concentração.

TUUTTI propõe que a vida útil das estruturas de concreto, até estas se tornarem inviáveis devidas à corrosão, pode ser dividida em duas fases que caracterizam a corrosão, a saber⁴¹:

- **fase de iniciação:** determinada pela velocidade com que os agentes agressivos penetram na camada de revestimento até atingir a armadura. Os fatores que influenciam esta velocidade são:
 - a diferença de concentração do agente agressivo entre a massa do concreto e o microclima exterior;
 - a espessura do revestimento;
 - a permeabilidade do concreto aos agentes corrosivos (CO_2 , O_2 , Cl^-);
 - a capacidade do concreto em captar certo teor de substância em sua estrutura, diminuindo o teor livre para corrosão;
 - valor limite mínimo da substância necessário à iniciação da corrosão.

- **fase de propagação:** esta é influenciada pelos seguintes fatores:
 - teor de umidade do concreto, que influencia a resistividade e a penetração de O_2 . A resistividade é também afetada pelo eletrólito no concreto. O eletrólito é a fase líquida contida nos poros do concreto, cuja composição é uma solução saturada em $\text{Ca}(\text{OH})_2$, contendo também NaOH e KOH^{42} . O eletrólito é essencial para o movimento de íons das regiões anódicas para catódicas;
 - diferença de potencial entre as regiões anódicas e catódicas. A diferença de potencial entre ânodo e o cátodo se estabelece a partir de diferenças que podem ocorrer no aço, como diferenças microestruturais, de composição química, ou de solicitações mecânicas, ou na composição do meio, seja na composição iônica ou aeração diferencial. A aeração diferencial é devida à maior ou menor compactidade e qualidade do concreto em áreas distintas. As regiões menos aeradas, mais quentes e com maiores concentrações de íons cloreto tendem a tornar-se anódicas se toda a armadura estiver despassivada. Caso haja a despassivação na região aerada, esta será preferencialmente anódica e a menos aerada (passivada) será catódica;
 - teor de oxigênio;
 - agentes agressivos como os íons cloreto, sulfeto e dióxido de carbono.

A ação dos íons cloreto causa a despassivação da armadura. Os íons cloreto participam no processo corrosivo, também pelo aumento causado na condutividade elétrica do eletrólito. A figura 2.6 é um diagrama de POURBAIX para o sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$, cuja solução contém 335 ppm de Cl^- .

Analisando o gráfico da figura 2.6, percebe-se que, fixando em 13 o valor do pH, a passividade está no intervalo de $-0,5$ a $+0,65$ mV (ECS) e o estado de corrosão está no intervalo de $-0,80$ a $-0,50$ V (ECS). Os íons cloreto (Cl^-), em contato com a armadura, causam a quebra do filme passivo, dando início ao processo corrosivo.

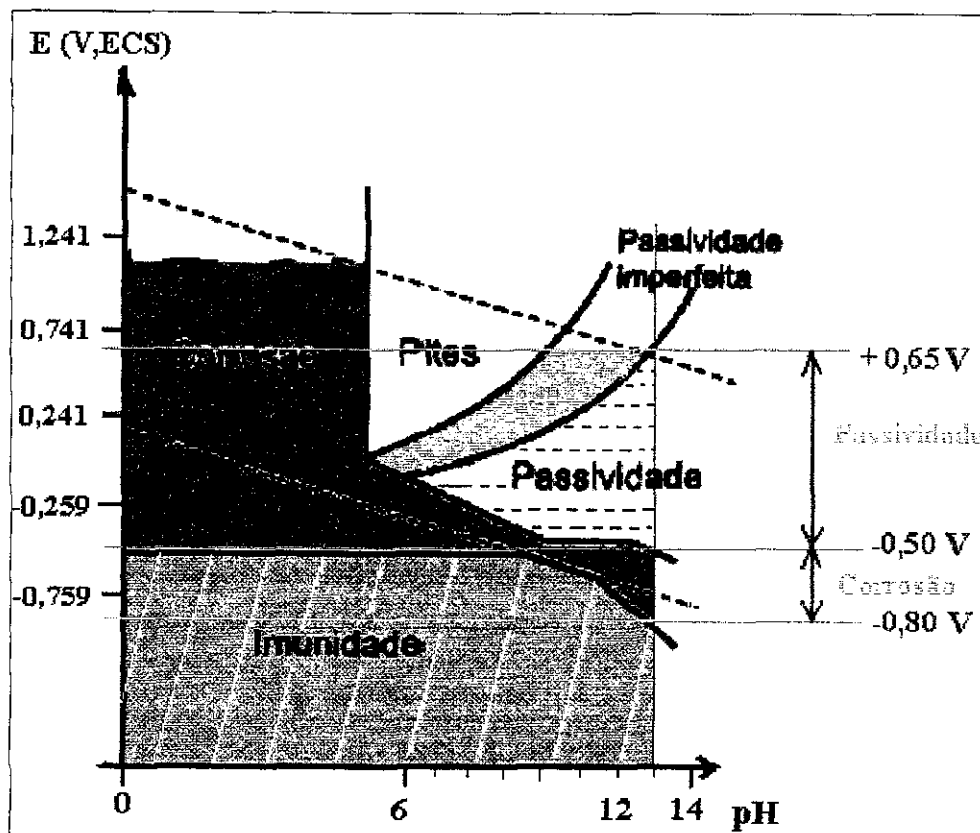


Figura 2.6 – Diagrama adaptado de POURBAIX para o sistema Fe-H₂O com solução contendo 335 ppm de íons cloreto⁴³.

As reações de corrosão envolvem reações de hidrólise, produzindo uma redução do elevado pH do meio (entre 12,5 e 13,5) para valores de até 5. Esta diminuição no pH do meio, por sua vez, também causa a destruição do filme passivo, o que na presença de íons cloreto geralmente ocorre de forma localizada, resultando na corrosão por pites (pequena área anódica)⁴⁴.

A comparação dos diagramas das figuras 2.2 e 2.6 permite perceber uma diminuição da região correspondente à passivação e aumento da região relativa à corrosão (aparecimento da zona de corrosão por pites), causados pela presença de 335 ppm de íons cloreto.

Os íons cloreto tendem a aumentar a lixiviação de cálcio e aumentar a porosidade do concreto e, conseqüentemente, a difusão de íons cloreto até a armadura. O processo de degradação na presença de íons cloreto é essencialmente uma descalcificação dos hidratos, devido à formação de cloreto de cálcio (extremamente solúvel), resultando em um esqueleto de pasta endurecida descalcificada, com pouca resistência mecânica⁴⁵.

Os hidratos da pasta de cimento são instáveis em pHs bem abaixo de 13. Portlandita é o primeiro componente a ser dissolvido quando o pH atinge valores inferiores a 13. A estrutura porosa do concreto permite o acesso dos íons cloreto à

armadura. Os vazios capilares (2/3 do total da porosidade), oriundos do espaço ocupado originalmente pela água, são os poros mais relevantes para os fenômenos de durabilidade.

Os mecanismos de transporte que levam ao movimento e concentração iônica dos íons cloreto no concreto são a absorção capilar e a difusão iônica. A absorção capilar de íons cloreto na fase aquosa ocorre na camada superficial do concreto, devido aos processos de molhagem e secagem causados pelas intempéries. Uma vez que os poros estejam parcialmente ou totalmente preenchidos pela fase aquosa, entra em ação o mecanismo de difusão iônica. A difusão iônica ocorre no interior do concreto, onde a estrutura dos poros vem a ser significativa no processo de penetração de íons cloreto. Os fatores que influenciam diretamente a velocidade de ingresso dos íons cloreto através da porosidade do concreto são o tipo de cimento e a composição do concreto. O aumento da relação a/c no concreto também causa um aumento de porosidade.

Os compostos fundamentais do cimento Portland são os seguintes⁴⁶: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S), $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) e $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF). Parte dos íons cloreto fica ligada ao aluminato tricálcico (C_3A) formando principalmente o cloroaluminato de cálcio, conhecido por sal de FRIEDEL ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Este sal se incorpora às fases sólidas do cimento hidratado, sendo que uma outra porção dos íons cloreto é fisicamente adsorvida na superfície dos poros e, finalmente, uma terceira porção fica dissolvida na fase aquosa dos poros, formando os íons cloreto livres. Apenas o íon cloreto livre, a partir de uma determinada concentração, é responsável pela corrosão na barra de aço.

A parte dos íons cloreto presente no concreto de cimento Portland, quimicamente ligado durante o processo de hidratação, depende do total da fase aluminato tricálcico (C_3A). Por exemplo, cimento Portland contendo 9,5% de C_3A em peso, liga quimicamente 1,6 a mais íons cloreto que um cimento com 2,8% de C_3A em peso.

As normas referem-se sempre ao limite de íons cloreto totais, porque os íons cloreto combinados podem sofrer dissolução, por efeito de processos como a carbonatação⁴⁷.

A quebra da película passiva é explicada por diversas teorias. Segundo o ACI²⁹ (*American Concrete Institute*) de acordo com a teoria da película de óxido, os íons Cl^- penetram a película de óxido superficial através dos defeitos, com maior facilidade do que outros íons, ou se dispersam coloidalmente na película de óxido, aumentando a sua

permeabilidade. De acordo com a teoria da adsorção, Cl^- adsorve sobre a superfície metálica em competição com o oxigênio, e uma vez em contato com o metal, o Cl^- favorece a hidratação dos íons metálicos, e eventualmente, a dissolução, por formar complexos com estes íons.

Uma certa quantidade de íons cloreto pode ser tolerada sem risco de corrosão, uma vez que, após reagirem com os aluminatos, provenientes da hidratação do cimento, esses íons não estarão livres para atacar o filme passivante⁴⁸.

Para diminuir a susceptibilidade à corrosão causada por íons cloreto é recomendável também a utilização de cimentos com alto conteúdo de C_3A , além da utilização de adições ou aditivos no concreto para diminuir a capilaridade⁴⁹. Alguns autores⁵⁰ indicam que existe uma grande diferença na capacidade de fixação dos íons cloreto, dependendo se a origem é interna ou externa. A capacidade de fixação de íons e a formação de complexos com o íons cloreto é significativamente reduzida quando os íons são de origem externa⁵¹.

2.2.2 O ataque corrosivo da barra de aço pelo íons cloreto

Corrosão significa a interação de um material com o ambiente, seja por reação química ou eletroquímica, que pode causar a deterioração do material. A deterioração, eventualmente causada pela interação físico-química entre o material e seu meio, representa alterações prejudiciais, que podem comprometer as propriedades mecânicas do material corroído, tornando-o inadequado para a finalidade à qual foi destinado²².

A corrosão pode ser classificada, segundo a natureza do processo, em **química** ou **eletroquímica**²². A reação **química** ou seca é um processo lento que ocorre através de uma reação gás-metal, com formação de uma película de óxido⁵².

Uma reação é considerada **eletroquímica** se ela estiver associada à passagem de corrente elétrica, onde os íons se movimentam através do eletrólito, geralmente aquoso, e os elétrons através de um condutor eletrônico²². Os principais mecanismos eletroquímicos de corrosão são a corrosão em meio aquoso, onde a água é o principal solvente, incluindo-se aí a corrosão atmosférica, através da condensação da umidade na superfície do metal, correspondendo a 90% dos casos de corrosão, ou a corrosão e oxidação a quente, cuja porcentagem de ocorrência é de cerca de 8%⁵³.

A barra de aço de construção civil, antes e depois da concretagem, está sujeita aos processos de corrosão eletroquímica^{54,55}. A corrosão eletroquímica dos metais é

devida basicamente à sua estrutura com defeitos e impura, e à livre movimentação de elétrons através de sua rede cristalina. A heterogeneidade na superfície do aço (armadura) ou no concreto, ou mesmo na vizinhança da armadura, é responsável pela diferença de potencial entre áreas diversas da armadura.

Os íons cloreto, como já mencionado no item anterior, podem romper a camada de óxido passivante e estimular a corrosão da armadura. No entanto, existe um valor limite de concentração, abaixo do qual este rompimento não ocorre. Esse limite não está associado a um valor fixo, embora algumas normas ou recomendações de alguns países apresentem valores que servem como referência⁵⁶. As normas existentes estabelecem um limite para o conteúdo de íons cloreto totais no concreto fresco, em relação à massa de cimento (em porcentagem). Tal conteúdo depende de vários parâmetros, entre os quais, citam-se: tipo de cimento, quantidade de cimento, relação a/c, conteúdo de umidade, agressividade do meio, adensamento, cura. É, portanto, difícil estabelecer um limite seguro, abaixo do qual não há possibilidade de desp passivação da armadura de aço.

Segundo ANDRADE⁴⁷, um valor médio, geralmente aceito para o teor de íons cloreto, é 0,4% em relação à massa de cimento, ou 0,05% a 0,1% em relação à massa de concreto. Já pela norma brasileira, NBR 6118, o teor máximo de íons cloreto em relação à água de amassamento do concreto é de 500 mg/L. O BRE DIGEST 264⁵⁷ considera que um baixo risco de corrosão está associado a uma quantidade de íons cloreto por massa de cimento igual a até 0,4%, um risco intermediário a teores de íons cloreto entre 0,4% e 1,0% e, um alto risco, a concentrações superiores a 1,0%. O ACI⁵⁸ permite um conteúdo de íons cloreto, em relação à massa do cimento, que pode variar de 0,15% a 1,0% em função da agressividade do ambiente. O BSI-BS⁵⁹ estabelece 0,4% como o limite máximo para as estruturas correntes de concreto armado.

Na maioria das normas internacionais, o limite máximo de baixo risco de íons cloreto para concreto armado é de 0,4% (% em relação à massa de cimento). Em ambientes agressivos, é usual que os níveis dos íons cloreto estejam acima de 0,3% em relação à massa de cimento, a uma profundidade de 75 mm no cobrimento do concreto, apenas após 10 anos de serviço⁶⁰.

Outra avaliação possível é a concentração crítica de íons cloreto que define um valor crítico de 0,6 para o quociente entre as concentrações de Cl^- e OH^- na solução dos poros do concreto, acima do qual tem-se o rompimento do filme passivo.

Os aços nacionais utilizados nas armaduras de concreto armado são do tipo aço doce, com teor de carbono variando de 0,15 a 0,30% (em peso). Segundo CASCUDO²⁰¹ o aço mais utilizado é o CA-50, que possui uma carepa azulada de óxidos, que é formada durante o brusco resfriamento, após a laminação, especificamente no processo de têmpera. Este tipo de aço tem inclusões finas de sulfetos, e finas e grossas de óxidos. Segundo PANOSSIAN⁶¹ e COSTA⁶² a presença de inclusões favorece o aparecimento de células de corrosão. O aumento do teor de carbono no aço causa uma diminuição da durabilidade relativa à corrosão⁶³.

A reação anódica mais provável devida à corrosão do aço no concreto é⁶⁴:



Geralmente, a reação catódica, no caso de corrosão do aço no concreto, é a redução de oxigênio, que possibilita o consumo de elétrons provenientes das áreas anódicas, além de produzir OH⁻, que irá reagir com íons de ferro, para formar os produtos de corrosão. A taxa de corrosão será baixa, se o concreto for continuamente saturado com água, devido à maior dificuldade de difusão do oxigênio nesta condição. A reação catódica de ocorrência esperada em meios aerados, neutros ou básicos, é:



A corrosão das armaduras pode ser classificada segundo a forma em^{29,65}:

- **generalizada**: em toda superfície do metal, podendo ser uniforme ou não uniforme;
- **por pite ou puntiforme**: localizada e com formação de cavidades definidas na superfície metálica. Esta corrosão será tanto mais intensa quanto maior for a razão entre área catódica e área anódica;
- **sob tensão**: localizada, onde a tensão de tração na armadura atua juntamente com o meio corrosivo.

Segundo CASCUDO, nos casos práticos de corrosão da barra de aço no concreto, os pites não são profundos, ocorrendo como depressões rasas e de maior diâmetro que a profundidade⁶⁶.

Além do aspecto visual, a corrosão uniforme pode ser medida pela perda de massa (em mg ou g) dividida pela área corroída da barra (dm² ou m²) e pelo tempo de corrosão (em dias). Este cálculo produz a taxa de corrosão expressa em mg.dm⁻².d⁻¹ (mdd) ou g.m⁻².d⁻¹ (gmd). A corrosão também pode ser expressa pela profundidade de penetração, que pode ser obtida dividindo-se as unidades acima descritas pela densidade

do material, expressa como mmpy (mm por ano), ou por outra mais antiga, expressa como ipy (polegadas por ano). A taxa de corrosão pode também ser medida em unidades de densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), ou pela perda de massa percentual (perda de massa devido à corrosão dividida pela massa inicial). Estas unidades apenas são válidas quando a corrosão ocorre de forma uniforme, assumindo que a taxa é constante, ou então se for conhecida a área anódica do processo corrosivo.

2.2.2.1 A corrosão da barra de aço antes da concretagem

A barra de aço de construção civil geralmente sofre corrosão atmosférica, durante estocagem na obra, antes da concretagem. No campo específico de estudo da corrosão metálica, é fundamental o conhecimento da natureza dos produtos de corrosão e sua influência na velocidade do ataque. A importância dos componentes sólidos que se formam durante as reações de corrosão reside no fato deles formarem, freqüentemente, uma barreira cinética que isola o metal de seu ambiente e, portanto, controlam a velocidade da reação.

A acumulação de moléculas de gás sobre uma superfície sólida é o processo inicial entre o metal e o gás. Quando exposto ao ar, o metal adsorve principalmente o oxigênio e o vapor de água. Átomos em uma superfície metálica exibem ligações insaturadas que são disponíveis para a fixação de espécies reativas (átomos ou moléculas) presentes no gás (ou líquido) que envolve a superfície.

Alguns autores julgam que as películas formadas ao ar sejam catódicas em relação ao metal-base. Deste modo, uma trinca na película iniciaria o processo eletroquímico da corrosão. Uma superfície de aço carbono, exposta ao ar e à temperatura ambiente, desenvolverá rapidamente uma fina e invisível película de óxido da espessura de alguns nanômetros. Isto porque os átomos de Fe se difundem como íons positivos até a superfície, onde reagem com os íons O^{2-} , formando a película inicial⁶⁷. LOGANI⁶⁸ estima um tempo de dois segundos para a formação de uma monocamada de gás adsorvido sobre uma superfície metálica à temperatura ambiente e exposta à uma pressão de $1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa.

A reação anódica da corrosão do ferro (2.1) é balanceada pela redução catódica do óxido Fe_2O_3 para magnetita, quando o acesso de oxigênio é limitado, segundo:



Durante períodos de secagem, o produto de corrosão é facilmente atravessado pelo oxigênio e a magnetita é reoxidada para ferrugem. Os produtos da corrosão podem ser solúveis ou insolúveis. Apenas os produtos insolúveis podem reduzir a taxa de corrosão, por atuarem como uma barreira entre o meio e a superfície metálica.

Segundo RAMANATHAN⁶⁹, a corrosão atmosférica úmida ocorre na presença de uma película invisível de eletrólito, e a corrosão atmosférica aquosa, na presença de um depósito visível de água na superfície metálica.

A corrosão antes da concretagem (pré-corrosão) reflete uma situação de grande incidência na prática da construção civil, em virtude de períodos de estocagem das barras de aço em ambientes abertos durante a construção⁷⁰.

2.2.2.2 A corrosão da barra de aço inserida no concreto

No concreto (meio alcalino) armado, um óxido natural de ferro forma-se na superfície do aço. Essa camada de óxido consiste de dois tipos de óxido: óxido ferroso e óxido férrico. O óxido ferroso, ainda que estável em meio alcalino, reage com os íons íon cloreto, formando complexos que geram, posteriormente, produtos de corrosão. Ao mesmo tempo, o hidróxido ferroso dissolvido é convertido por mais oxigênio para hidróxido férrico insolúvel⁷¹.

Segundo FIGG⁷², os produtos de corrosão protetores geralmente apresentam-se como um filme transparente, fino, aderente e estável, composto de duas camadas de óxido, uma interna onde predomina a magnetita (Fe_3O_4) e a outra externa de maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Uma demonstração da ação deletéria do íon cloreto pode ser verificada na figura 2.7 na qual se observam rachaduras, numa secção de concreto armado, devidas ao caráter expansivo dos produtos de corrosão formados na superfície da barra de aço.

A natureza dos produtos finais da corrosão de armaduras inseridas em estruturas de concreto depende de diversos fatores, tais como temperatura e, principalmente, teor de íon cloreto.

Segundo CASCUDO²⁰¹, basicamente, no final do processo, os produtos encontrados são: a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), e a magnetita (Fe_3O_4).

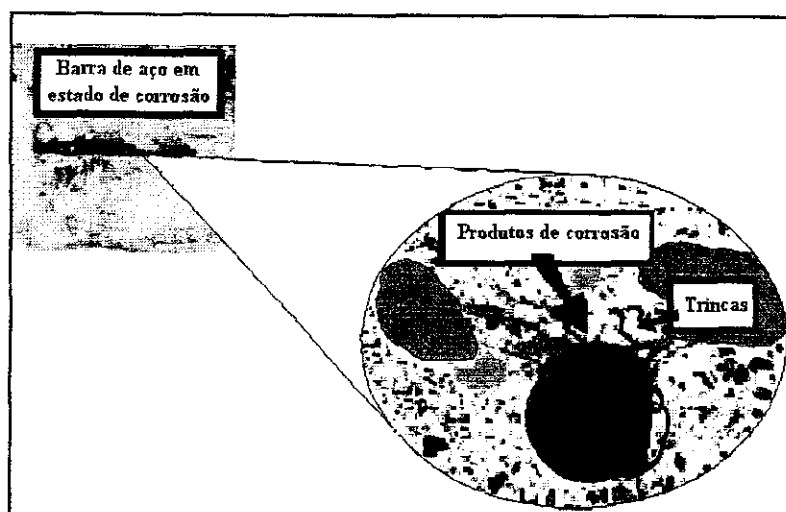


Figura 2.7 – Produtos de corrosão sobre a barra de aço³.

No relatório do ACI 222 , citado por HELENE²³, existem modernamente três teorias que explicam os efeitos dos íons cloreto na corrosão do aço, a saber:

- a **teoria do filme de óxido** segundo a qual os íons cloreto penetram nos defeitos do filme de óxido passivante mais facilmente que outros íons agressivos e podem dispersar-se coloidalmente neste filme, permitindo o ataque ao aço;
- a **teoria da adsorção** dos íons cloreto na superfície do metal, em competição com o oxigênio dissolvido ou com íons hidroxila. A hidratação promovida pelos íons cloreto, então, facilitaria a dissolução dos íons metálicos.
- a **teoria do complexo transitório** pela qual a produção de compostos de corrosão, denominados complexos transitórios, os íons cloreto (Cl⁻) competem com os íons hidroxila (OH⁻). É então formado o complexo solúvel de íons cloreto de ferro que, ao difundir-se, partindo das áreas anódicas em direção ao cátodo, provoca a destruição da camada protetora, permitindo, assim, o prosseguimento da corrosão. A certa distância do ânodo, o complexo de íons cloreto de ferro é rompido e, pela precipitação do hidróxido de ferro, o Cl⁻ fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Como não há estanqueidade do processo corrosivo, mais íons ferrosos migram no concreto, partindo do ponto de corrosão e reagindo, também, com o oxigênio. Formam-se óxidos que provocam aumento de volume da armadura de aço, de até 10 vezes o volume inicial, ocasionando fissuras no concreto, na direção longitudinal das barras, por causa das tensões internas de tração.

Segundo HELENE⁴⁶, na barra de aço que está inserida na estrutura de concreto, também podem aparecer espontaneamente produtos de corrosão que reduzem a taxa de corrosão. A barra de aço, após a concretagem, devido à presença de umidade, pode sofrer um fenômeno espontâneo de formação de película passivante, causado pela formação de ferrato de cálcio (CaO . Fe₂O₃). Infelizmente, na maioria das situações é necessária a intervenção de sistemas que previnam a corrosão, devido à quebra da passividade pelos íons Cl⁻, que ocorre localmente, em pontos preferenciais.

CAPÍTULO 3

Tratamentos visando a proteção da armadura

3.1 Substâncias potencialmente inibidoras de corrosão

O mercado de construção civil apenas consegue incorporar novos materiais que possuam baixo custo e facilidade de aplicação. Outra característica importante destes materiais deve ser a ausência de agressividade ao meio ambiente e aos operários. Perante estes cenários, mesmo os inibidores de corrosão internacionalmente utilizados e de reconhecida eficiência, por exemplo, nitrito de cálcio, não conseguiram ter sua aplicação amplamente aceita pelo mercado de construção civil no Brasil.

Desta maneira tornou-se imperativo a obtenção de novos materiais e métodos de proteção alternativos contra a corrosão. Após consulta a um grande número de publicações científicas, obteve-se em torno de 120 materiais potencialmente inibidores da corrosão em aço. A tabela 3.1 apresenta os materiais com maior ocorrência na revisão bibliográfica consultada sobre inibidores de corrosão.

Tabela 3.1 - Substâncias potencialmente inibidoras de corrosão e de maior ocorrência na literatura consultada ^{n34, n35, n36, n37, n38}

Nome da substância	Fórmula	Nome da substância	Fórmula
Fluorofosfato de sódio	Na ₂ PO ₃ F	Nitrito de cálcio	Ca(NO ₂) ₃
Fosfato de sódio	Na ₃ PO ₄	Molibdato de sódio	NaMoO
Hidrogenofosfato de sódio	Na ₂ HPO ₄	Benzoato de sódio	C ₇ H ₅ O ₂ Na
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Cromato de potássio	KCrO ₄
Borato de sódio	NaBO ₃	Permanganato de potássio	KMnO ₄
Tetra-(piro) borato de sódio	Na ₂ B ₄ O ₇	Benzotriazol	C ₆ H ₄ N ₃ H
Molibdato de sódio	Na ₂ MoO ₄	Imidazol	C ₃ H ₄ N ₂
Rustato de sódio	Na ₂ WO ₄	Etanolamina	C ₂ H ₇ NO
Sulfato de zinco	ZnSO ₄	Trietanolamina	C ₆ H ₁₅ NO ₃
Nitrito de sódio	NaNO ₂	Hexilamina	C ₆ H ₁₅ N
Sais de zinco	Zn ²⁺	Tribenzilamina	C ₂₁ H ₂₁ N
Sais de cálcio	Ca ²⁺	Tanino	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆

ⁿ³⁴ <<http://www.corrosioncost.com/methods/inhibitors>>. Acesso em: 13 jun. 2000.

ⁿ³⁵ <<http://www.dow.com/ethyl/app/corinhbt.htm>>. Acesso em: 11 set. 2002.

ⁿ³⁶ <<http://www.metalprotection.com/apps.htm>>. Acesso em: 13 set. 2002.

ⁿ³⁷ <<http://www.cromwell-phoenix.com>>. Acesso em: 11 set. 2002.

ⁿ³⁸ <<http://www.scup.sric.sri.com/Public/Reports/CORRO000/>>. Acesso em: 16 set. 2002.

Entre as substâncias citadas na tabela 3.1 foram escolhidos o tanino e o benzotriazol para se avaliar suas potencialidades como protetor/retardador do processo corrosivo das armaduras de aço. O tanino e o benzotriazol foram testados em diversos tipos de aplicações, a saber:

- como inibidores de corrosão adicionados à argamassa;
- em revestimentos protetores nas barras de aço (tintas);
- como conversores de ferrugem e/ou formadores de filme superficial (revestimentos de conversão) nas barras de aço.

Foram avaliados taninos presentes em componentes das plantas, como cascas, folhas, flores e frutos de espécies existentes na região metropolitana da cidade de São Paulo. Além do tanino, testou-se também a lignina como aditivo na argamassa, procurando-se avaliar seu efeito nos comportamentos relativos à corrosão e resistência mecânica.

3.2 Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é qualquer composto químico ou mistura de compostos, que adicionado em pequena quantidade ao meio corrosivo em que o metal se encontra, provoca a redução da velocidade de corrosão de várias ordens de grandeza. Inibidores de corrosão são definidos segundo a ISO⁷⁴ como substâncias químicas que diminuem a taxa de corrosão quando presentes no meio numa concentração satisfatória, sem mudar a concentração de qualquer outro componente do meio de maneira significativa.

Para ser efetivo na prevenção da corrosão, qualquer inibidor deve estar presente acima de uma certa concentração mínima. Esta concentração depende principalmente dos seguintes itens⁷⁴:

- natureza do inibidor, do metal e da superfície;
- temperatura, movimento e aeração do meio;
- composição iônica do meio e presença de atividade biológica.

ROZENFELD⁷⁵ afirma que o inibidor de corrosão varia a taxa de corrosão do processo, influenciando a cinética das reações eletroquímicas responsáveis pelo processo.

Há três grandes classes de inibidores⁷⁴, a saber: (a) inibidores anódicos, assim denominados porque eles enobrecem o potencial de um metal por polarização da reação anódica; (b) inibidores catódicos, que polarizam a reação catódica; (c) inibidores tipo filme, que formam uma barreira que cobre a superfície do metal e dificultam o acesso do meio corrosivo ao material metálico.

Segundo MAEDER⁷⁶ os inibidores de corrosão podem ser utilizados de várias formas: dissolvidos na água de amassamento do concreto, aplicados na superfície exterior da estrutura existente ou adicionados em argamassas de reparo.

O uso de inibidores de corrosão para armaduras é somente justificado em ambientes de alta agressividade. A adição de inibidores de corrosão no concreto pode ser uma alternativa econômica, mas é necessário examinar a compatibilidade deste aditivo com o concreto⁷⁷.

Muitos inibidores de corrosão têm sido sugeridos para serem utilizados em concreto armado, porém apenas um pequeno grupo tem sido estudado seriamente e somente o nitrito de cálcio⁷⁸ está sendo utilizado comercialmente em grande escala nos Estados Unidos.

Nesta tese, os três materiais que foram testados como inibidores de corrosão adicionados à argamassa foram os seguintes: tanino da Acácia Negra (*Acacia mearnsii*) e da Erva-mate (*Ilex paraguariensis*), Benzotriazol (BTAH) e lignina sulfatada. Não foram encontradas na literatura técnicas utilizações de tanino, benzotriazol e lignina sulfatada com a função de inibidores de corrosão de armaduras pela adição destes ao concreto.

3.3 Revestimento de conversão

No mercado de construção civil já existem alguns produtos para serem aplicados sobre o aço a fim de oferecer uma proteção anticorrosiva. FRONDISTOU-YANNAS⁷⁹ classifica os mecanismos da atuação desses produtos da seguinte maneira:

- impregnação da ferrugem: substância que penetra na camada porosa de óxidos, encapsulando cada partícula, estabelecendo um sistema estável com boa aderência (por exemplo, óleo de linhaça);
- conversão de ferrugem a outros compostos: mecanismo que envolve a reação de produtos químicos diversos com os óxidos de ferro, dando origem a produtos estáveis (por exemplo, tanino, ácido fosfórico, fosfato de alumínio);
- inativação de sais solúveis: pigmentos ativos (óxido de chumbo) causam um efeito estabilizante porque inativam ânions tais como cloreto ou sulfato.

Os revestimentos de conversão são usados para aumentar a resistência à corrosão de superfícies metálicas, geralmente antes da aplicação de tintas sobre estas superfícies. O tanino pode ser usado como revestimento de conversão para o tratamento de superfícies ferrosas, pois forma um filme superficial de tanato de ferro⁸⁰. Nesta tese, o tanino é usado no tratamento da superfície de barra de aço, com o objetivo de formar um filme superficial.

As barras de aço foram tratadas por imersão em soluções contendo tanino, benzotriazol e ácido fosfórico.

3.4 Benzotriazol

A fórmula empírica é $C_6H_4N_3H$. Sua composição é de C = 60,49%; N = 35,28%; H = 4,23 %. A estrutura do benzotriazol está apresentada na figura 3.1.

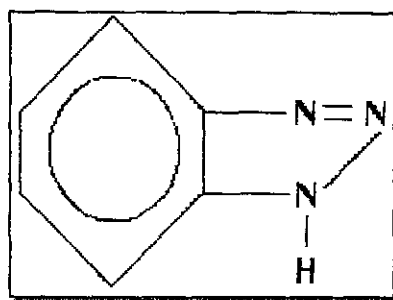


Figura 3.1- Estrutura do benzotriazolⁿ³⁹.

O benzotriazol (BTAH) é um inibidor orgânico que apresenta como principais características ser inodoro, não oxidante, não higroscópico, não tóxico e de custo relativamente baixo se empregado em baixas concentrações.

Sua densidade é de $1,2 \text{ g/cm}^3$ e sua massa molecular⁸¹ é $119,13 \text{ g/mol}$. Apresenta-se na forma pulverulenta que varia da coloração branca ao alaranjado, em função de sua pureza. A presença de um átomo de hidrogênio ligado a um dos átomos de nitrogênio confere ao BTAH uma propriedade levemente ácida⁸².

O BTAH é um produto versátil. Os produtos derivados de triazol e imidazol possuem também características fungicidas, inibindo processos de biodeterioração⁸³. A biodeterioração de estruturas de concreto armado é um fenômeno no qual a atividade metabólica e o crescimento de microorganismos podem levar à produção de ácidos e, por conseguinte, propiciar a dissolução de compostos hidratados do cimento, especificamente o hidróxido de cálcio, além de silicatos hidratados^{84,85}.

O BTAH vem sendo largamente empregado como inibidor de corrosão para o cobre em diferentes meios há mais de quarenta anos⁸⁶. Estudos com este metal, em meios de H_2SO_4 contendo íons de $Fe(III)$ ^{87,88} e BTAH, mostraram que o filme inibidor cobre

ⁿ³⁹ <<http://www.mse.berkeley.edu/faculty/Doyle/PMP-2000.pdf>>. Acesso em: 13 jun. 2000.

totalmente a superfície quando $[BTAH] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l e corresponde a um complexo polimérico do BTAH com o íon Cu (I), produto intermediário da reação Cu / Cu(II). O BTAH também inibe a corrosão do latão, de ligas cobre-níquel⁸⁹, do ferro e de aços inoxidáveis⁹⁰ em diferente meios. Estudos com aço carbono (aço 1008) mostraram que o BTAH em concentrações iguais a $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l recobre 50 % da superfície⁹¹. Estudos por microscopia Raman, tendo ferro e aço inoxidável 304⁸² como substrato, mostraram que o filme formado, neste caso, corresponde a um complexo Fe-BTAH, cuja estrutura ainda não foi determinada. O filme formado na interface aço 304 / H₂SO₄ contendo BTAH resiste ao mesmo meio oxidante, quando este se encontra isento de BTAH, tendo sido provada, por medidas de impedância eletroquímica, a sua resistência após cerca de 30 dias de imersão.

Alguns trabalhos mostraram que o benzotriazol (BTAH) é um eficiente inibidor para o aço inoxidável 304, formando um filme com 100% de eficiência em meio de H₂SO₄⁹². Este filme permanece inatacado quando o aço é imerso em solução de H₂SO₄ sem BTAH.

3.5 Tanino

Nas plantas existem 3 grandes classes de compostos metabólicos secundários: os fenólicos, os terpenóides e os que contêm nitrogênio. Os taninos e ligninas são integrantes dos compostos fenólicos.

Uma das definições mais abrangentes de tanino foi dada por HORVATH⁹³, segundo a qual tanino é "qualquer composto fenólico com massa molecular suficientemente alto, que contenha hidróxidos e outros grupos em quantidade satisfatória, de maneira a formar complexos efetivamente fortes com proteínas e outras macro-moléculas, sob determinadas condições ambientais". Acredita-se que a principal função dos taninos nas plantas é a defesa contra os herbívoros.

O tanino varia em composição, tendo a fórmula empírica aproximada C₇₆H₅₂O₄₆. Taninos são polifenóis que ocorrem nos tecidos vasculares das plantas como folhas, flores e sementes, cascas das árvores e gramasⁿ⁴⁰. Os taninos são responsáveis pelo gosto adstringente presente no vinho e nas frutas verdes, além das cores que existem nas flores e nas folhas que caem das árvores no outono.

ⁿ⁴⁰ <<http://www.dictionary.com/cgi-bin/dict.pl?term=tannin>>. Acesso em: 12 jul. 2001.

As duas maiores classes de taninos são as proantocianidinas (taninos condensados) e os taninos hidrolisáveis⁹⁴. A figura 3.2 mostra as estruturas propostas para o tanino condensado e o tanino hidrolisável⁹⁵.

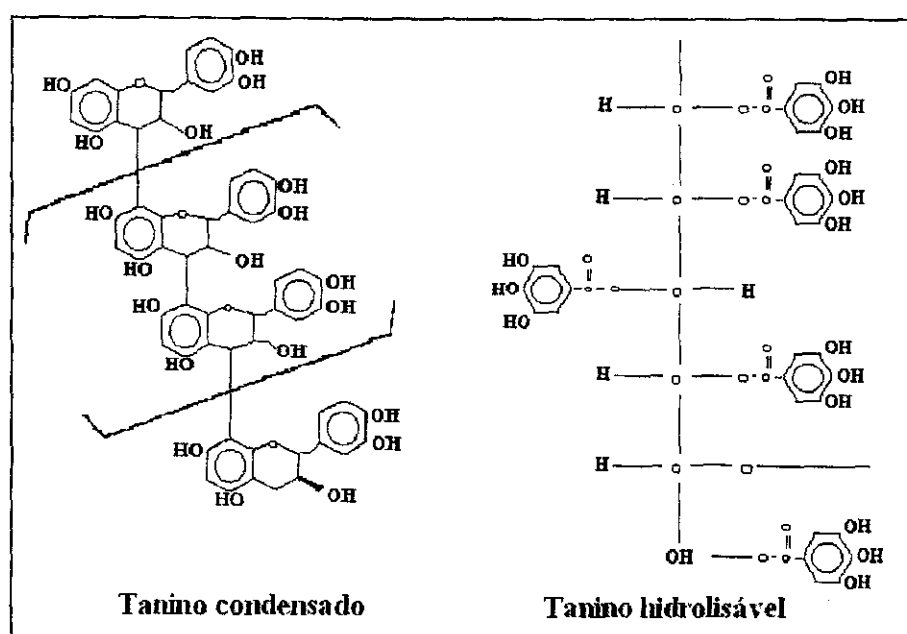


Figura 3.2– Estrutura proposta para o tanino condensado e o hidrolisável⁹⁶.

Os taninos hidrolisáveis são genericamente conhecidos como ácido tânico. O ácido tânico ($C_{14}H_{10}O_9$) forma com sais férricos um composto negro-azulado normalmente utilizado na fabricação de tinta comum. O ácido tânico quando oxidado pela ação de diluição com ácido sulfúrico é convertido em ácido gálico. O ácido pirogálico ou pirogalol é um fenol triatômico obtido da destilação seca do ácido gálicoⁿ⁴¹.

Este grupo de taninos sofre alterações com o tempo e hidrolisa na presença de ácidos orgânicos, álcoois poli-hidroxilados ou de enzimas. Os produtos de sua hidrólise são glicose, ácido elágico ou ácido gálico⁹⁷.

3.5.1 Extração de tanino

A extração de tanino, no Brasil, ocorre no processo de industrialização da casca de algumas árvores. As espécies nativas do Brasil, pouco exploradas comercialmente, mas com elevados teores de tanino na casca, são o angico (*Anadenanthera colubrina*), o araribá

ⁿ⁴¹ <<http://www.ibiblio.org/herbmed/eclectic/potter-comp/tannic-acid.html>>. Acesso em: 15 jul. 2001.

(*Centrolobium robustus*), o quebracho (*Schipnopsis lorentzii*) e o barbatimão (*Stryphnodendron rotundifolium*).

O tanino utilizado comercialmente no Brasil é um extrato vegetal extraído da casca da Acácia-negra (*Acacia mearnsii*), plantada principalmente no Estado do Rio Grande do Sul e utilizado, principalmente, no curtimento do couro, após a Segunda Guerra Mundial. O tanino extraído da casca de acácia representa 50% do consumido no mundo. O tanino de quebracho, produzido pela Argentina, participa com 35% e o da castanheira, na Itália, com 15% da produção mundial.

A importância econômica da Acácia-negra (*Acacia mearnsii*)ⁿ⁴² ocorre no sul e leste da África, Índia, Austrália e Rio Grande do Sul. A acácia-negra é uma árvore de origem australiana que chegou ao Brasil na segunda década do século XX. As principais plantações localizam-se no Rio Grande do Sul⁹⁸, em cerca de 30 municípios, totalizando uma área plantada acima de 100.000 hectares.

As empresas Tanacⁿ⁴³ e Seta são as únicas produtoras brasileiras e estas são responsáveis por metade do tanino de Acácia-negra consumido no mundo (cerca de 80 mil toneladas/ano), movimentando entre US\$ 60 milhões e US\$ 70 milhões anualmente. Empresas sul-africanas reunidas em uma cooperativa produzem a outra metadeⁿ⁴⁴.

A Tanac, localizada em Montenegro (RS), é fabricante de curtidores e flocculantes à base de tanino. O plantio de Acácia-negra realizado pela Tanac é feito em áreas de campo, preservando as matas nativas originais. Além do plantio próprio, a empresa conta com uma rede de 35 mil pequenos produtores, com uma disponibilidade total de cerca de 130 mil hectaresⁿ⁴⁵. O cultivo permite 100% de aproveitamento, da casca à madeira. A Tanac produz anualmente 30 mil toneladas de extratos vegetais e seu principal segmento é o do curtimento de couro. O produto fornecido pela empresa Tanac e utilizado neste trabalho possui um teor de tanino condensado superior a 75%.

A produção de extratos vegetais ocorre sem agressão ao ambiente. O tanino é obtido a partir da casca da Acácia-negra, uma árvore que se presta ao reflorestamento. Parte da casca esgotada (depois da extração do tanino) é queimada nas caldeiras da própria empresa

ⁿ⁴² <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/duke_energy/Acacia_mearnsii.html>. Acesso em: 20 abr. 2002.

ⁿ⁴³ <<http://www.gazetamercantil.com.br/TANAC1.html>>. Acesso em: 28 out. 1999.

ⁿ⁴⁴ <<http://www.gazetamercantil.com.br/TANAC2.html>>. Acesso em: 29 jun. 1999.

ⁿ⁴⁵ <<http://www.gazetamercantil.com.br/TANAC3.html>>. Acesso em: 22 mai. 2000.

para geração de energia. As cinzas resultantes da queima são misturadas com material orgânico e, posteriormente, reutilizadas como fertilizante na agricultura. Exemplo disto é a parceria com a Cooperativa de Citricultores Ecológicos do Vale do Caí para transformação de resíduos sólidos de tanino em adubo orgânico para pomares.

Recente trabalho de pesquisa foi realizado pela Faculdade de Ciências Agrárias do Paráⁿ⁴⁶ com o objetivo de se quantificar o tanino encontrado na casca do Cumatê (*Myrcia atramentifera*), sendo este de 67%. O cumatê é um arbusto ornamental da família das melastomáceas, cujas cascas são ricas em tanino e que têm poucas flores, dispostas em panículas terminais, e frutos capsulares, com muitas sementesⁿ⁴⁷.

Mas as fontes vegetais de tanino incluem também as folhas de árvores utilizadas para a fabricação de diversos tipos de chá. No Brasil, a principal fonte vegetal de folhas para fabricação de chá é a Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill). O teor aproximado de tanino condensado da Erva-mate é de 16%ⁿ⁴⁸. Quanto ao nome científico *Ilex paraguariensis*, o naturalista que a pesquisou assim a denominou por considerá-la exatamente igual à erva do Paraguaiⁿ⁴⁹.

Nesta tese são utilizadas as seguintes espécies vegetais como fontes de extração de tanino: casca da Acácia-negra (*Acacia mearnsii*) e folhas da Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill).

3.5.2 Usos do tanino

Na área médica foi onde se iniciaram as pesquisas sobre as fontes vegetais de tanino e os seus efeitos sobre o organismo humano⁹⁹. Os sistemas biológicos sofrem interferências dos taninos, pois eles são potenciais agentes complexantes de íons metálicos e antioxidantes biológicos, além de precipitar as proteínasⁿ⁵⁰. Recentemente, grande interesse tem sido demonstrado pelos compostos fenólicos, devido aos benefícios causados à saúde humana, seja como agente antioxidante¹⁰⁰, combatendo os radicais livres (antienvelhecimento)¹⁰¹, inibidor da oxidação da lipoproteína e no tratamento de queimaduras¹⁰².

ⁿ⁴⁶ <<http://www.madeiras.ya.com.br/textos/forestluciana2000.htm>>. Acesso em: 2 out. 2000.

ⁿ⁴⁷ <<http://www.cageo.hpg.ig.com.br/plantasc.htm>>. Acesso em: 23 jul. 2001.

ⁿ⁴⁸ <http://www.cnpf.embrapa.br/pesquisa/erva_mate/ervamate.htm>. Acesso em: 9 ago. 2001.

ⁿ⁴⁹ <http://www.platense.dyn.dhs.org/personal/argentina/mate_desc.htm>. Acesso em: 2 ago. 2001.

ⁿ⁵⁰ <<http://www.cnpqc.embrapa.br/biblioteca/bovcorte/nutri/sb99534.htm>>. Acesso em: 9 ago. 2001.

Observando a evolução histórica mundial da utilização do tanino, nota-se sua presença nos tratamentos de água, na composição de líquidos refrigeradores de caldeiras a vapor¹⁰³ e fixadores de cor de pigmentos naturais¹⁰⁴.

No Brasil, desde o início da colonização, a antiga produção artesanal das panelas de barro, símbolo do artesanato capixaba, herdada da cultura indígena, utilizava-se tanino extraído da casca de árvores dos manguezais locais. Neste processo de fabricação, depois da panela ser modelada, seca e queimada no ponto ideal, a panela é retirada para receber o tingimento escuro por meio de umedecimento com solução de tanino¹⁰⁵.

O interesse no estudo e utilização dos taninos cresceu a partir de usos industriais, como por exemplo, seu uso para curtir o couro, por transformar as proteínas do tecido do animal em compostos que resistem à decomposição ou como ingrediente em adesivos¹⁰⁵.

Na indústria do vinho existem estudos relativos aos diversos tipos de uva, devido à existência na sua composição de grande quantidade de polifenóis, incluindo os ácidos fenólicos^{106,107,108,109,110}. Os compostos fenólicos oriundos das uvas são as principais substâncias que consomem oxigênio no vinho, participando em diversas reações de oxidação^{111,112}. Estes compostos contribuem diretamente ou indiretamente na coloração, adstringência, aroma e paladar dos vinhos^{113,114,115,116}.

Na área da engenharia florestal, nas últimas décadas, as pesquisas com o tanino têm se expandido para estudos especificamente na transferência de taninos para o solo (via folhas, cascas das árvores e madeira), na degradação do tanino no solo, e no impacto do tanino na reciclagem de nutrientes e na degradação de matéria orgânica no solo. Diferentemente dos carboidratos, lipídeos, aminoácidos e pigmentos, que estão presentes em praticamente toda matéria orgânica e têm fontes tanto em sistemas marinhos como terrestres, os taninos e as ligninas têm fontes unicamente terrestres.

Atualmente as plantações de pinheiros do Chile proporcionam uma fonte natural de tanino para a indústria de material de construção e produção de anticorrosivos. Grandes volumes de casca de pinheiros são disponíveis como um rejeito da madeira processada. A casca contém 15% de tanino, que pode ser usado para produzir uma mistura de tanino adequada para uso comercial¹⁰⁶. Uma variedade de produtos manufaturados do tanino

¹⁰⁵ ALTERNATIVAS da economia rural. *Gazeta Mercantil*, São Paulo, 18 nov. 1999. p. 2.

foram desenvolvidos e patenteados, entre os quais incluem-se: *primer* anticorrosivo, conversor de ferrugem, adesivos de madeira e inibidor de corrosão¹⁰⁷.

3.5.3. Mecanismos de atuação dos taninos com materiais ferrosos

Há mais de 40 anos foi sugerido pela primeira vez o tratamento do aço enferrujado com conversores de ferrugem, eliminando assim a necessidade de limpeza da superfície^{117, 118, 119}. Taninos interagem com produtos de corrosão do ferro, como íons ferrosos e íons férricos. O mecanismo detalhado da reação das soluções contendo tanino com os produtos de corrosão sobre barras de aço é desconhecido e a literatura a este respeito é contraditória^{107, 106, 120}. Nestas soluções o tanino é denominado como agente conversor de ferrugem, modificando a composição e estrutura dos produtos de corrosão.

Os conversores de ferrugem são usados para proteção temporária e para preparação de superfícies com produtos de corrosão, antes da aplicação de tintas sobre estas superfícies¹⁰⁶. Os óxidos presentes nas ferrugens variam dependendo do tipo de atmosfera. O aumento do tempo de exposição modifica a quantidade relativa dos óxidos e aumenta a estabilidade de certas espécies¹²¹. A reação com os íons de ferro parece ser a predominante em todo o processo, tanto que se propõem que não se chamem os taninos de convertedores, mas sim de estabilizadores de ferrugem¹²².

Em princípio os taninos condensados teriam melhores possibilidades na conversão de ferrugens, porque possuem um maior número de hidroxilas. Assim, poderiam formar quelatos mais estáveis do que os taninos hidrolisáveis¹²⁰.

As primeiras investigações nesta área foram realizadas por KNOWLES e WHITE¹²¹. KNOWLES afirmou que a reação é dependente de oxigênio, com o tanato de ferro sendo formado nas áreas anódicas do metal, enquanto hidrogênio seria liberado nas áreas catódicas. RASTREPIN e BAZHMIN¹²³ concordaram com KNOWLES e WHITE quanto aos mecanismos que levam à formação do filme protetor, atribuindo-os a reações eletroquímicas.

CUPR e PELIKAN¹²¹ também concordaram com KNOWLES e WHITE sobre os mecanismos, mas, segundo eles, os filmes amorfos de tanato ancorados à superfície, formando uma barreira, seriam a principal causa de proteção. A umidade reagindo com o tanino e presente no filme formaria o tanato férrico estável. Isto explicaria as propriedades

protetoras de curta duração da camada. A duração desta proteção dependeria então da quantidade de umidade condensada na camada. Segundo este ponto de vista, a umidade teria um efeito marcante na atuação do tanino. Estas observações sugerem que a camada deveria ser secada sob uma atmosfera razoavelmente úmida e então deveria ser mantida sob atmosfera de baixa umidade.

A química do tanino é complexa, mas o importante é a existência no tanino de moléculas com numerosos núcleos reativos fenólicos. Estes di ou tri-hidróxidos se ligam com íons de metal. Segundo ROSS¹²¹ três íons de tanato reagem com cada íon férrico para formar uma combinação octaédrica estável, formando uma estrutura em cadeia, conforme ilustra a figura 3.3.

FRANCIS¹²¹, por análise com microsonda eletrônica, observou que o tanato de ferro contém apenas uma pequena porcentagem de ferro (uma unidade de Fe^{3+} para quatro unidades de estrutura flavanóide). Os complexos de tanino ocorrem com Fe^{3+} mas não com Fe^{2+} , e é observado prontamente ao hidrogênio ser despreendido quando tanino em meio acidificado reage com uma superfície enferrujada sob acesso restrito de ar. Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são absorvidos pela ferrugem umedecida com tanino, onde a reação acontece inibindo a reação anódica de dissolução do ferro através da insolubilização do ferro dissolvido. O tanato que se forma pela reação do tanino com a ferrugem possui coloração negro-azulada.

A ferrugem possui duas funções: (a) segurar o tanato de ferro (III) numa camada aderente (a ausência de ferrugem ocasiona uma menor aderência) e (b) servir como um local de reação para os elétrons oriundos das áreas anódicas¹²¹. Durante a reação entre o tanino e a ferrugem, muitos tanatos férricos são formados.

Esses tanatos são amorfos¹²⁵. VACHINI^{106,126} confirmou que os produtos de reação do tanino com os óxidos e com o metal têm estrutura amorfa e sugeriu a formação de magnetita ao longo do tempo, através da redução dos tanatos de ferro. Porém, a maior parte da ferrugem não é transformada e a ação dos conversores pode ser considerada como de natureza essencialmente superficial. Pode-se supor que com o aumento no número de fases amorfas da ferrugem, esta se torne menos porosa.

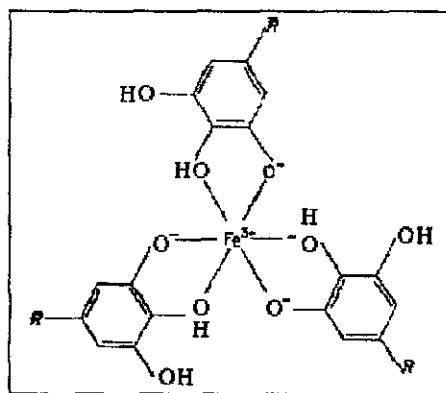


Figura 3.3- Complexo de tanato férrico¹²⁴

FAVRE¹²⁷ destaca a possível existência de dois esquemas de reações envolvendo o tanino. No primeiro esquema, a corrosão de Fe leva à formação de íons Fe^{2+} que podem reagir com taninos formando um complexo de Fe(II). O complexo de Fe(II) seria oxidado por O_2 formando o complexo de Fe(III). Alternativamente, os íons Fe^{2+} formados pela corrosão do ferro podem ser oxidados primeiro por O_2 a íons Fe^{3+} que, reagindo com taninos, formam o complexo de Fe(III). O segundo esquema de reação envolve uma reação química do tanino com a ferrugem ou, mais precisamente, com certos componentes desta. Algumas técnicas indicam que a concentração de Fe^{2+} dentro da ferrugem aumenta na presença de taninos. A lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) seria reduzida a magnetita (Fe_3O_4) pelos taninos, enquanto os outros componentes da ferrugem permaneceriam inalterados.

A conversão de lepidocrocita para magnetita requer a presença de íons férricos. A magnetita é um óxido estável caracterizado por forte aderência ao metal, resultando em uma camada bastante impermeável que promove a proteção. Acredita-se que a magnetita formada oferece uma proteção melhor que a lepidocrocita ou goetita.

Uma terceira possibilidade é que ambos os esquemas de reação, envolvendo o ferro e a ferrugem, aconteçam simultaneamente.

De acordo com IWANOW¹²⁸ et al. os fatores que influenciam os tratamentos com tanino são: concentração de tanino, pH do meio, potencial do metal e a presença de ânions ativadores nos produtos de corrosão ou no meio.

O valor do pH afeta fortemente a reação do tanino com o aço, porque em uma solução mais ácida há mais íons de ferro requeridos para a passivação pelo filme de óxido¹²⁹. A correção do pH da solução para valor em torno de 2 é, geralmente, realizada pela introdução do ácido fosfórico, que cumpre este papel aliado também ao seu caráter

inibidor de corrosão. A literatura¹²¹ indica que a adição de ácido fosfórico em uma solução de tanino produz um filme com melhor resistência protetora.

No aço, o potencial também possui um papel importante no processo de formação do tanato de ferro¹²¹. Outro fator que parece afetar a reação do tanino com a ferrugem é a presença de ânions. Em presença de ânions de Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} a conversão da ferrugem parece ser mais rápida. ROSS e FRANCIS¹²¹ usaram solução à base de tanino adicionada a ácido fosfórico em barras de aço limpo e observaram comportamento basicamente semelhante ao encontrado em barras corroídas.

SEAVEL¹²⁴ constatou que taninos de acácia formavam filme insolúvel depois de reagir com íons férricos, porém a ferrugem não foi convertida em nova fase, senão simplesmente coberta com os complexos.

Os pesquisadores concluíram que as maiores concentrações de taninos têm menor penetração. Além disso, aumento do teor de tanino nas soluções implica em perda de estabilidade com o tempo. Efetivamente a maioria das concentrações dos taninos citadas na literatura varia entre 0,5 e 5% nas soluções convertedoras¹¹⁷.

Quanto aos solventes, além de contribuir para a penetração do convertedor na camada, eles também devem facilitar o processo de aplicação. A penetração é facilitada por solventes de cadeia carbônica curta e a aplicação é facilitada por solventes de cadeia longa (secagem lenta). Sendo assim, o mais aconselhável é empregar misturas de solventes. O grau de penetração também é fortemente influenciado pelo tipo de solução. Os taninos podem estar dissolvidos em polímeros ou em soluções aquosas¹²⁵. Estas últimas têm menor viscosidade e, portanto, são mais penetrantes. Segundo o mecanismo de atuação dos taninos, a estabilização das camadas de ferrugem também é consequência do efeito selante promovido pelos tanatos insolúveis.

Existem estudos realizados que utilizaram produtos apenas contendo tanino como conversores de ferrugem, mas outros também estudaram algumas soluções à base de tanino contendo outros aditivos, por exemplo^{131, 121, 130}:

- 15-35% de ácido fosfórico, 3-10% de ácido tânico, álcool isopropílico e terbutílico;
- pequenas concentrações de tiouréia (2 g / L) com pH neutro;
- derivados de álcool de acetileno em meios acidificados;
- soluções de tanino contendo ácido fosfórico, inibidores de corrosão (trietanolamina) e surfactantes (alquil aril sulfonatos).

3.6. Lignina

A estrutura interna da árvore é composta principalmente de 3 componentes: celulose, hemicelulose e ligninaⁿ⁵¹.

A lignina é um complexo polimérico, sendo o principal componente não carboidratado da madeira, que liga as fibras de celulose e fortalece as células das plantasⁿ⁵². É um elemento aglutinante das fibras da madeira e da maioria dos vegetais, que quando exposta ao ar, adquire tom amarelado, sendo, por esse motivo, aconselhável sua eliminação das pastas para papel. A estrutura química exata não é conhecida, porque as ligninas são polímeros naturais muito complexos com composições fortuitas¹³². A lignina tem uma atuação importante no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabólicos.

A macrocélula de lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso da celulose e das hemiceluloses. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster. Valores característicos das ligninas são: C \cong 60%, H \cong 6% O \cong 34%ⁿ⁵³.

Os principais grupos funcionais encontrados nas ligninas são os destacados a seguir:

- grupo metoxila (-OCH₃): que é o grupo funcional mais característico da lignina e nas folhosas apresenta-se com cerca de 22%;
- grupo hidroxila (-OH): constituído de fenólicos, alifáticos primários, secundários e terciários, apresentando-se nas folhosas com cerca de 10%.

3.6.1 Extração de lignina

Existem na atualidade dois grandes ramos florestais para aproveitamento da fibra: **coníferas** - que fornecem fibras longas e **folhosas** - que fornecem fibras curtasⁿ⁵⁴.

O Brasil é o oitavo maior produtor mundial de celulose e o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, e usa como matéria prima básica para esse fim a madeira do gênero *Eucalyptus*¹³³. O eucalipto (fibra curta) é originário da Austrália. É uma planta muito melífera, usada em perfumes e produtos de limpeza. Dentre as milhares de espécies

ⁿ⁵¹ <<http://www.assnhq.com/li/answers.htm>>. Acesso em: 22 ago. 2000.

ⁿ⁵² <<http://www.ppic.org.uk/htdocs/paper/chempul.html>>. Acesso em: 22 ago. 2000.

ⁿ⁵³ <<http://www.forestindustries.fi/en/production/cpulpmak.htm>>. Acesso em: 20 ago. 2001.

de eucaliptos existentes, somente um pequeno número tem sido utilizado para a produção de celulose. De acordo com a empresa fornecedora da amostra de licor negro, a divisão florestal da empresa cultiva as espécies *Eucalyptus saligna* (30% do total) e *Eucalyptus grandis* (70% do total).

Em 1998 a área mantida pela indústria papeleira brasileira com eucaliptos totalizou 978 mil hectares de uma área total estimada em 1,5 milhão de hectares. É nesta área com eucaliptos que o país produziu 74% do volume total de madeira consumido pelas empresas para a produção de celuloseⁿ⁵⁵. Os 26% restantes foram obtidos em florestas de pinus (25%), araucária, acácia e outras espécies¹³⁴.

A produção total de celulose em 2001 foi de 7.447.415 toneladas. A empresa que forneceu a amostra de licor negro foi a Companhia Suzano, que com sua coligada Bahia-Sul produz atualmente acima de 1 milhão de toneladas de celulose ocupando a vice-liderança no mercado nacional. Em breve, estima-se que a capacidade instalada da indústria brasileira de celulose alcançará 11.202.000 ton./ano¹³⁴.

A figura 3.4 mostra exemplares de *Eucalyptus grandis* e *saligna*. A figura 3.5 mostra a estrutura proposta para a lignina da madeira de *Eucalyptus grandis* e fornece uma idéia da complexidade desta estrutura.

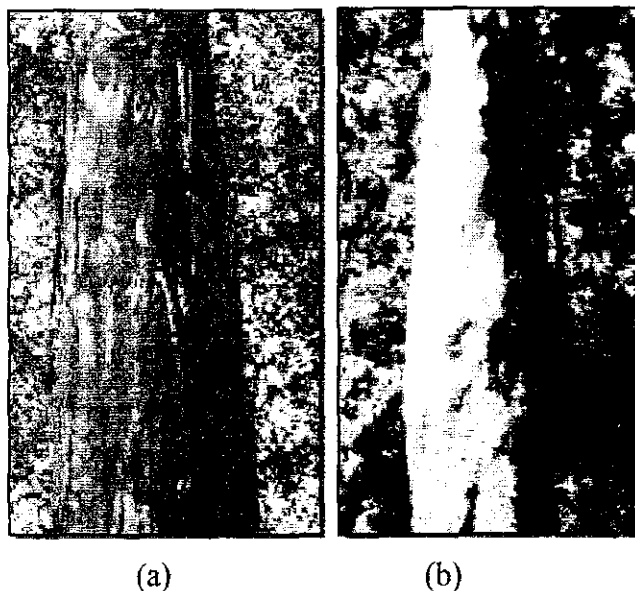


Figura 3.4- Árvores a) *Eucalyptus grandis* e b) *Eucalyptus saligna*ⁿ⁵⁵.

ⁿ⁵⁴ <<http://www.forestindustries.fi/en/production/cpulpmak1.htm>>. Acesso em: 20 ago. 2001.

ⁿ⁵⁵ <<http://jatoba.esalq.usp.br/~lcer/Simposio/TrabLuizCarlos.htm>>. Acesso em: 20 mai. 2001.

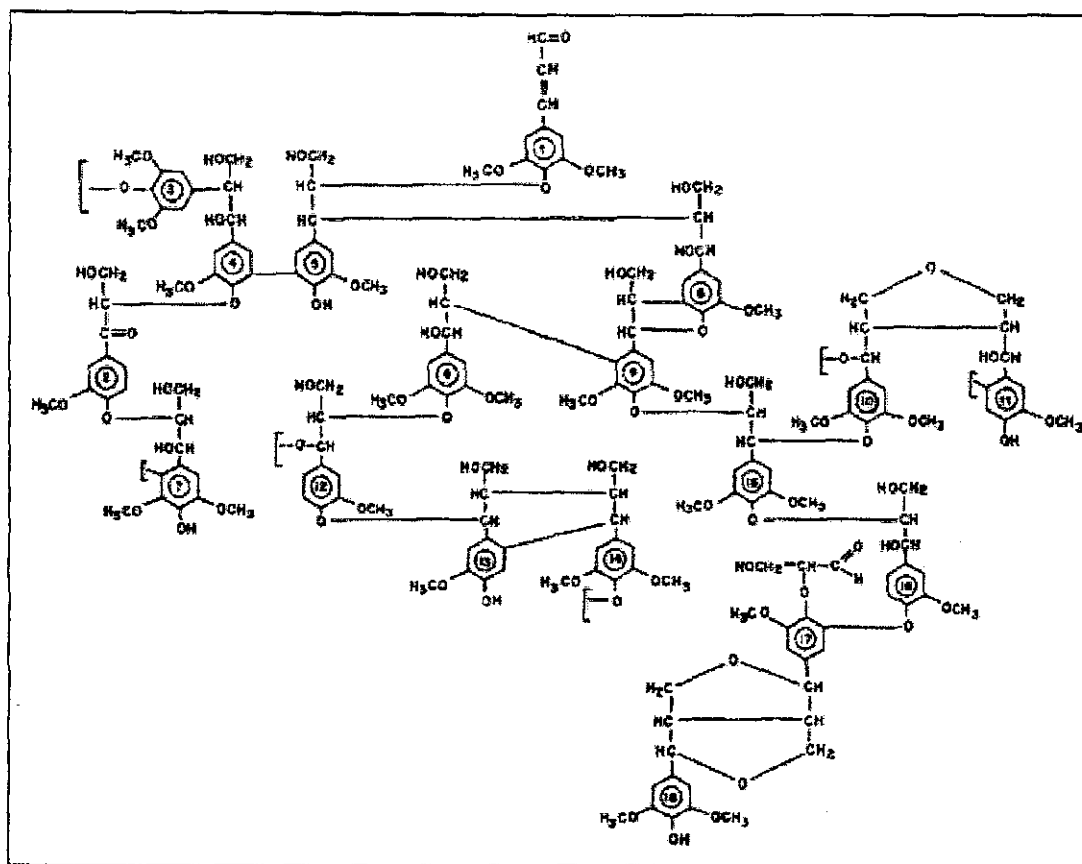


Figura 3.5– Estrutura proposta para a lignina da madeira de *Eucalyptus grandis*¹³⁵.

A estrutura da lignina do *Eucalyptus grandis* possui quantidades iguais de guaiacil e siringil (respectivamente um e dois grupos metoxil por anel aromático). O total do conteúdo de lignina e polifenóis, em amostras de *Eucalyptus grandis* com 12 anos de idade da região de Uberlândia, é de aproximadamente 40%¹³⁵.

3.6.2 Produtos contendo lignina

Procurando separar as fibras de celulose da **lignina**, foram sendo descobertos vários processos: de pasta mecânica, processo com soda, processo sulfito e processo sulfato (*Kraft*). Atualmente a lignina comercial é obtida como um sub-produto da indústria de celulose: **lignina sulfatada** (tipo *Kraft*) e **lignina sulfonada ou lignosulfonada** (processo com sulfito)ⁿ⁵⁶. As propriedades químicas e físicas da lignina diferem dependendo da tecnologia de extração. Por exemplo, a lignina sulfonada dissolve em água, a sulfatada não.

ⁿ⁵⁶ <http://www.pplmt.com/powerquality/et_html/ezipche.htm>. Acesso em: 23 abr. 2002.

O processo com lignina sulfatada é o mais moderno porque, além de produzir uma polpa de grande resistência física, permite a reciclagem dos resíduos do processo e sua utilização na geração de energiaⁿ⁵⁷. No processo de lignina sulfatada a madeira chega à fábrica no formato de toras, que são enviadas aos tambores descascadores que retiram e separam as cascas. As toras descascadas passam pelos picadores onde são reduzidas a pequenos fragmentos chamados cavacos. Os cavacos de madeira são carregados no digestor (vaso de pressão). O cozimento da madeira (em cavacos) é efetuado num reator (chamado digestor) onde ocorrem várias reações químicas, que dissolvem a lignina levando à separação das fibras formadoras da estrutura da madeira.

O processo de cozimento submete a uma dada temperatura (180°C), pressão e tempo o **licor branco**, água e reagentes, principalmente o sulfato de sódio. Após a separação das fibras, a massa resultante é a polpa ou celuloseⁿ⁵⁸. A celulose, por definição, é um material fibroso obtido da madeira ou de outros vegetais, depois da remoção da lignina e demais componentes.

O **licor negro** é o licor resultante do cozimento de cavacos, recuperado em parte como licor verde, e em parte como combustível para a caldeira de recuperação. O **licor verde** é a parte do licor preto que pode ser utilizada após tratamento, convertendo-se em licor brancoⁿ⁵⁹.

As propriedades do licor negro variam em função dos materiais e equipamentos utilizados na polpação. As principais variáveis presentes durante o cozimento são: as concentrações dos diferentes produtos químicos, a temperatura e a duração do cozimentoⁿ⁶⁰.

O licor negro contém água, resíduos orgânicos da polpação e produtos químicos inorgânicos do cozimento¹³⁶. O licor negro tem uma concentração de 15% a 18% de sólidosⁿ⁶¹. Pode-se concluir que o licor negro de eucaliptos difere do licor negro de pinheiros^{n61,137}.

O licor negro de eucaliptos possui maiores conteúdos de sódio, potássio e cloreto que o licor de pinheiro. No *Eucalyptus grandis* a divisão da massa orgânica pela massa

ⁿ⁵⁷ <<http://www.chem.vt.edu/chem-dept/helm/3434WOOD/notes2/kraft.html>>. Acesso em: 23 abr. 2002.

ⁿ⁵⁸ <<http://www.bahiasul.com.br/processo.htm>>. Acesso em: 23 abr. 2002.

ⁿ⁵⁹ <<http://www.ripasa.com=glosatop.htm>>. Acesso em: 23 abr. 2002.

ⁿ⁶⁰ <<http://171.64.128.118/don/dt/dt3383.html> - *Bookbinding and the Conservation of Books A Dictionary of Descriptive Terminology*>. Acesso em: 23 abr. 2002.

inorgânica resulta no valor de 1,94. A elevada porcentagem de matéria orgânica no licor negro de eucaliptos deve-se à característica estrutural da madeira. A composição média do licor negro é de C (34%), H (3,5%), Na (22,5%), K (18%), S (4,0%) e Cl (4,5%). A concentração de lignina corresponde a 45% no licor negro¹³⁴.

3.6.3 Utilização da lignina na construção civil

No passado, nos países do hemisfério norte que cultivam florestas de pinheiros, a lignina era disponível com grande nível de impureza de lignosulfonato que era destinado com um baixo custo para ser utilizado com aditivo do concreto. Devido à evolução da tecnologia da indústria papelreira, foram desenvolvidos métodos de produção de ligninas com altos níveis de pureza que são utilizadas como superplastificantes em concretos de cimento Portlandⁿ⁶² e como matéria-prima na obtenção de plásticosⁿ⁶³.

Atualmente, na construção civil, existem somente produtos à base de lignina sulfonada. As ligninas sulfonadas são extremamente versáteis e usadas numa variedade enorme de aplicações industriaisⁿ⁶⁴. Elas não são prejudiciais às plantas, animais ou vida aquática. A difusão comercial das ligninas sulfonadas ocorre devida às suas propriedades: dispersante, ligante, complexante e emulsificante. Lignosulfonatos são utilizados em diversas aplicações^{n65,n66}, como agentes dispersantes em grande variedade de sistemas de partículas. Por exemplo, concreto, gesso, pigmentos e polímeros^{n67,n68}.

A história mostra registro de utilização da lignina em cimento já em 1904. Em 1939, SCRIPTURE JR., da empresa *Master Builder Company*, reconheceu a vantagem do lignosulfonato como agente redutor de água. O lignosulfonato funciona como agente redutor de água em concreto com a seguinte dosagem: 0,17% (em massa) de lignosulfonato / kg de cimentoⁿ⁶⁹. Na mesma empresa, em 1948, obteve-se patente de produto com alto desempenho à base de lignosulfonatos de cálcio sem açúcar (fermentado)ⁿ⁷⁰. Atualmente,

ⁿ⁶¹ <http://www.papelnet.cl/celulosa/proceso_05.htm>. Acesso em: 24 abr. 2002.

ⁿ⁶² <<http://www.unb.ca/web/civil/materials/lignin.htm>>. Acesso em: 10 set. 2001.

ⁿ⁶³ <http://www.ima.ufjf.br/catalog/ART_NACIONAIS.html>. Acesso em: 10 set. 2001.

ⁿ⁶⁴ <<http://www.assnhq.com/li/concrete.htm>>. Acesso em: 10 set. 2001.

ⁿ⁶⁵ <<http://171.64.128.118/don/dt/dt3384.html>>. Acesso em: 10 set. 2001.

ⁿ⁶⁶ <<http://wtl.com/ringl.htm>>. Acesso em: 27 set. 2001.

ⁿ⁶⁷ <<http://www.assnhq.com/li/ligno.html>>. Acesso em: 27 set. 2001.

ⁿ⁶⁸ <<http://www.assnhq.com/li/adhesive.htm>>. Acesso em: 27 set. 2001.

ⁿ⁶⁹ <<http://www.angelfire.com/ia/concrete/deterioration.html>>. Acesso em: 14 out. 2001.

ⁿ⁷⁰ <<http://www.chem.vt.edu/chem-dept/helm/3434WOOD/notes2/kraft.html>>. Acesso em: 15 out. 2001.

no Brasil, algumas empresas vendem aditivos à base de lignosulfonatos para serem adicionados à argamassa ou concreto^{n71,n72,n73}.

Alguns exemplos de produtos existentes no mercado nacional são:

- lignosulfonato de sódio desaçucarado;
- lignosulfonato de cálcio desaçucaradoⁿ⁷⁴;
- plastificante / redutor de água para concreto, composto de lignosulfonatos.

Estes produtos, segundo os fabricantes, melhoram a qualidade do concreto porque diminuem a relação água/cimento, reduzem a exsudação e a segregação. Aumentam a resistência à compressão inicial e final, a densidade e trabalhabilidade, que facilitam o bombeamento. No concreto é utilizado também como agente retardador de pega. Tais produtos melhoram a qualidade do concreto porque diminuem a relação água/cimento.

Nestes produtos deve existir um conteúdo inferior a 2% de açúcar e agentes antiespumantesⁿ⁷⁵. Dentre os açúcares, os sacarídeos têm uma ação retardadora na hidratação do cimento Portland. Pequenas quantidades (~0,5%) de sucrose impedem o endurecimento de argamassas e concretos. No caso da utilização de uma solução de fenol, apenas com uma concentração 80 vezes superior, consegue-se obter o mesmo efeito retardador causado pela sucrose¹³⁸.

3.6.4 Compatibilidade lignina com argamassa

Nesta tese foi utilizada uma amostra de licor negro oriunda de lignina sulfatada predominantemente de *Eucalyptus grandis* como aditivo químico na argamassa dos corpos de prova.

Aditivos químicos são geralmente utilizados para alterar o curso das reações de hidratação do cimento e as propriedades do concreto fresco e endurecido. Os aditivos, na maioria dos casos, componentes orgânicos, podem realizar estas alterações por meio de vários tipos de interações físico-químicas com as fases de hidratação do cimento.

Os constituintes do cimento (sistema mineral multi-fase) e do aditivo (sistema orgânico multi-componente) estão ilustrados na figura 3.6. Cimentos Portland são materiais inorgânicos multi-componentes (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) e multi-fase (CaO, CaSO₄.xH₂O,

ⁿ⁷¹ <<http://www.melhoramentos.com.br/melbar/astage.htm>>. Acesso em: 17 out. 2001.

ⁿ⁷² <<http://www.hillbrothers.com/hico610s.htm>>. Acesso em: 17 out. 2001.

ⁿ⁷³ <<http://www.concretehelp.com/promix/plast50.htm>>. Acesso em: 18 out. 2001.

ⁿ⁷⁴ <<http://www.melbar.com.br>>. Acesso em: 18 out. 2001.

Na, KSO_4 , etc.). Existem também cimentos com materiais complementares, por exemplo, adições de escórias oriundas das empresas fabricantes de ferro e aço. Da mesma maneira, as características dos aditivos provem dos componentes existentes na mistura ou resultantes do seu processo de fabricação.

Na literatura técnica não foi encontrado estudo de utilização de lignina sulfatada como aditivo de argamassa ou concreto. Apenas alguns estudos de compatibilidade entre lignosulfonatos e cimento foram observados.

Um tipo de aditivo já pesquisado, a biomassa vegetal, em seu estado natural, é um material que apresenta baixa compatibilidade química com o cimento. Seus constituintes químicos afetam a pega e o endurecimento do aglomerante, quer seja quando utilizado na pasta, argamassa ou concreto. Para verificar o comportamento químico de diferentes biomassas vegetais, foram confeccionadas argamassas à base de cimento Portland (CP II-E-32 e CP V-ARI). O cimento CP V-ARI mostrou-se mais tolerante do que o CP II-E-32 à presença de substâncias inibidoras presentes na biomassa vegetal¹³⁹.

Analisando a utilização específica da lignina, constatou-se que a macrocélula de lignina é significativamente degradada durante o processo industrial da celulose: a maioria das ligações β -o-4 e cadeias alifáticas são quebradas e, conseqüentemente, as intensidades dos sinais característicos de CNMR e bandas de IR dos anéis de guaiacil diminuem^{140,141}. Por exemplo, redutores de água à base de lignosulfato são misturas complexas de componentes químicos derivados da degradação química da lignina¹⁴² (vide figura 3.6).

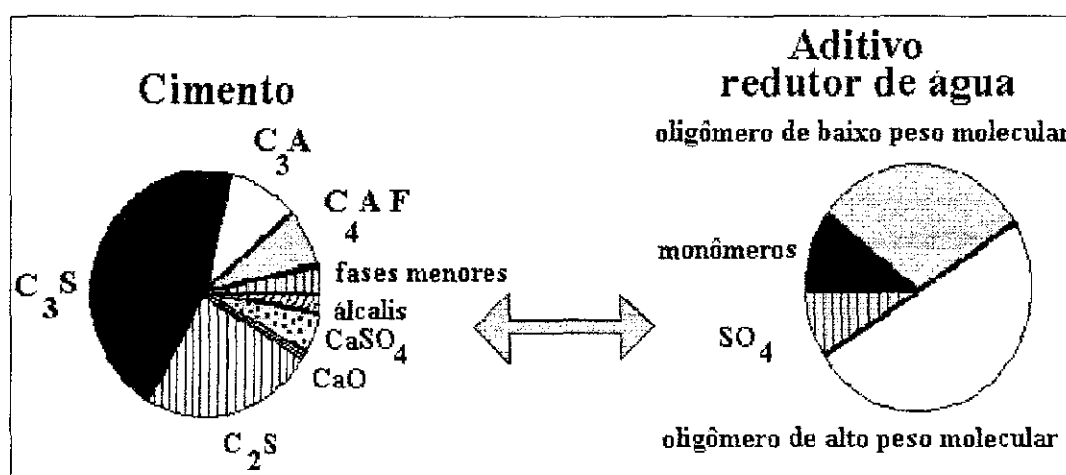


Figura 3.6— Ilustração esquemática de cimento (sistema mineral multi-fase) e de aditivo (sistema orgânico multi-componente).

O contato da água com o cimento Portland dispara uma série de processos que conduzem aos produtos de hidratação que, por meio de alguns tipos de interações das ligações, produz uma densa matriz estável. Uma importante particularidade dessa reação complexa é que os reagentes iniciais estão presentes na forma de pó.

Reações heterogêneas desses minerais em pó com água envolvem tanto solução e processos de interfase. As reações de hidratação das maiores fases minerais do cimento Portland são bem conhecidas e servem de referência para discussão da química e da termodinâmica da hidratação.

A relativa reatividade das diferentes fases minerais com a água é geralmente classificada da seguinte maneira: $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$. As fases aluminato (principalmente C_3A) e seus produtos de hidratação possuem um importante papel nos processos iniciais da hidratação. A resistência mecânica inicial é dependente da hidratação dos silicatos (C_3S).

Para facilitar a visualização da influência de adições na hidratação do cimento utiliza-se uma representação gráfica dos estágios do processo em função de uma escala de tempo (vide figura 3.7).

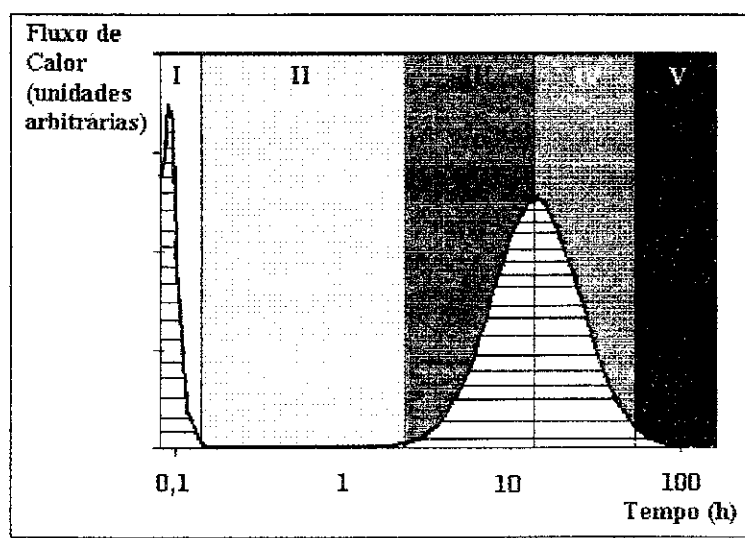


Figura 3.7– Esquema de termograma de hidratação do cimento mostrando 5 estágios distintos existentes no processo de hidratação: (I) processos iniciais de hidratação (0-15 min); (II) período de indução (15 min-4h); (III) aceleração (4-8 h); (IV) desaceleração e endurecimento (8-24 h); (V) cura (24 h).

Após os primeiros minutos do início das reações de hidratação, o aditivo começa a interagir com a superfície das partículas de cimento ou com os produtos de hidratação do cimento, modificando inclusive o aspecto do termograma da figura 3.7.

Os aditivos orgânicos podem ser classificados, segundo o foco deste trabalho, nos seguintes grupos:

- retardadores de hidratação: açúcares, ácidos, hidróxidos;
- superplastificantes (melhor trabalhabilidade e menor porosidade): lignosulfonatos, sais de ácido sulfônico de polinaftaleno e sais de ácidos poliacrílicos);
- incorporadores de ar: surfactantes aniônicos.

Os aditivos do tipo polimérico (por exemplo, lignosulfonatos) contêm grupos hidrofóbicos, polares (-OH) e iônicos (-COO⁻). A adsorção é resultado de uma soma de efeitos e pode ser favorecida por meio de ganhos de entropia, que frequentemente estabilizam o estado de adsorção.

Lignosulfonato não prejudica a formação de etringita. A melhor trabalhabilidade adquirida pela argamassa pode ser explicada pelo envolvimento da superfície das partículas de cimento com cargas elétricas negativas gerando repulsão entre elas. Lignosulfonatos favorecem uma redução do calor inicial da hidratação do cimento e também aumentam o tempo relativo ao início de pega¹⁴³. Outro produto derivado da lignina é o ácido lignosulfônico utilizado como agente redutor de água¹⁴⁴. Este aditivo contém o alquilbenzeno como parte hidrofóbica, possui pH no valor de 11 e teor de 24% de carbono.

A natureza e o mecanismo de ação dos aditivos plastificantes ainda não foram suficientemente explicados¹⁴⁵. O licor negro representa uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos. No processo da lignina sulfonada os principais componentes são os sais de ácido lignosulfonato¹⁴⁶. Os lignosulfonatos apresentam propriedades polieletrólitas e as frações com maior massa molecular ligam-se à superfície das partículas de cimento¹⁴⁷.

3.7. Revestimentos protetores

A aplicação de revestimentos é uma das técnicas mais eficientes de controle da corrosão. A duração de um esquema de pintura depende de vários fatores, tais como o substrato metálico, o esquema de pintura selecionado e as características da interface pintura – substrato¹⁰⁶.

A tinta é composta basicamente de pigmento, veículo ou aglutinador (resina), diluente (solvente ou água), cargas e aditivos. A figura 3.8 mostra de forma esquemática os principais componentes da tinta. As tintas à base de solvente causam problemas de saúde ao

trabalhador porque se utilizam de compostos orgânicos voláteis. A utilização de tintas à base de água, embora com durabilidade inferior, é a tendência mundial.

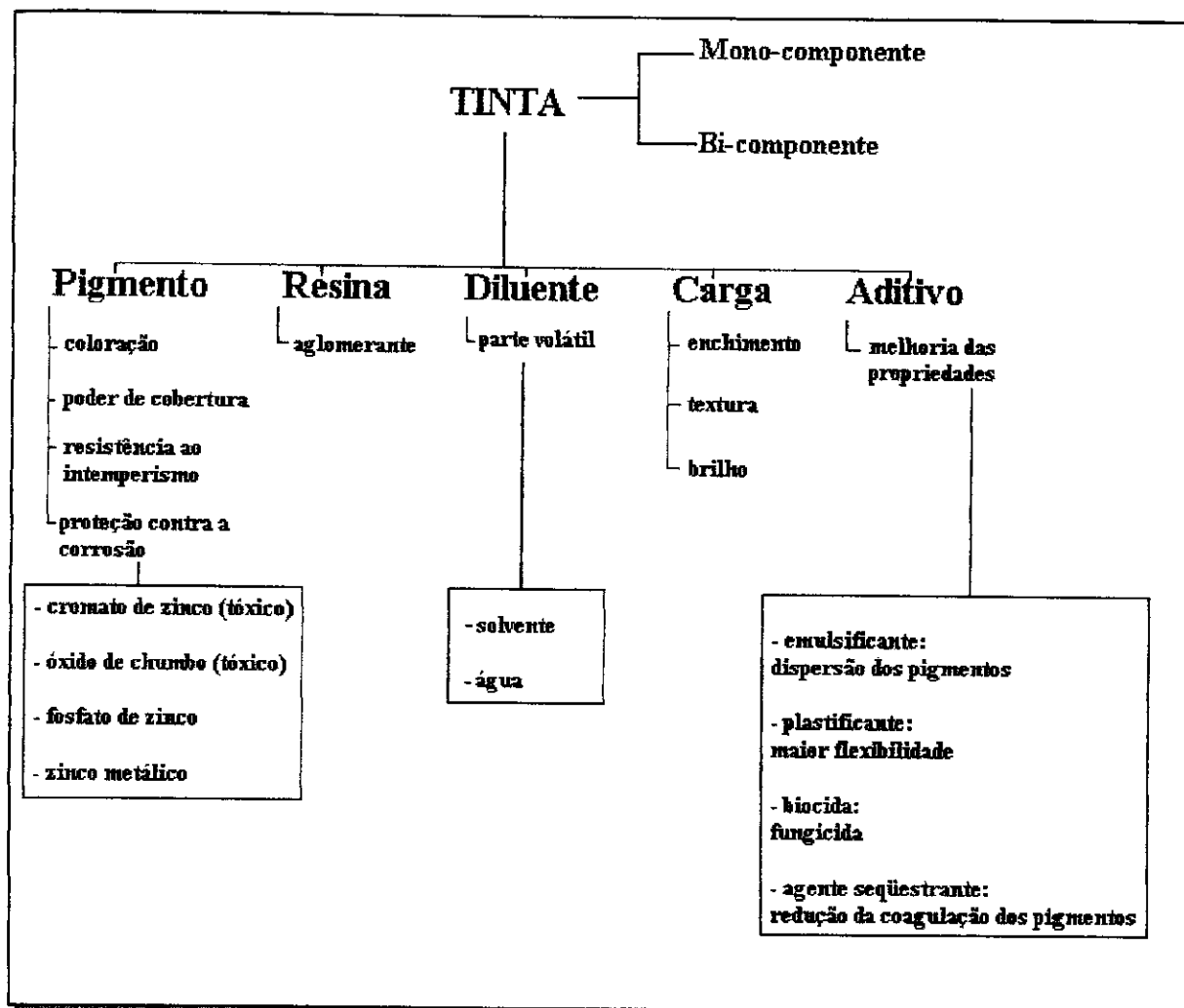


Figura 3.8- Principais componentes de uma tinta e suas funções¹⁴⁸.

A resina ou veículo é o principal componente de uma tinta e sua seleção varia de acordo com o meio ambiente. RAMANATHAN⁶⁹ indica o seguinte critério para escolha do tipo de tinta em relação ao meio ambiente:

- imersão em água (fresca ou salgada): vinílico ou epoxídico;
- alcalino: epoxídico;
- litorâneo: vinílico ou epoxídico.

Os aditivos entram em teor muito baixo nas tintas anticorrosivas (0,1% a 2,0% massa), mas sua participação é marcante, pois as propriedades das tintas são incrementadas e as falhas minimizadas.

As tintas podem ser classificadas em termoplásticas e termofixas. As tintas de resinas termoplásticas são monocomponentes e endurecem por coalescência pela evaporação do solvente ou água. As tintas termofixas são bicomponentes, polimerizando após a aplicação.

É fundamental nas barras de aço revestidas, a qualidade e integridade da pintura, mas muitos danos no revestimento podem ser causados durante o transporte, manuseio e lançamento do concreto, diminuindo o desempenho deste sistemaⁿ⁷⁶.

Este desempenho também é influenciado pela existência de rachaduras no concreto, espessura do revestimento e nível de concentração de íons cloreto. Os danos no revestimento podem ser recuperados por meio de retoques na pintura. Isto é importante ressaltar, pois apenas uma pequena porcentagem (0,5%) de falhas na pintura é o equivalente a não existir sistema de pintura¹⁴⁹.

3.7.1. Tinta epóxi

Desde o início da década de 70, empresas multinacionais começaram a fornecer material para revestimento das barras de aço de construção civil. A primeira utilização de barras de aço revestidas com tinta epóxi foi em uma ponte construída em 1973 na Filadélfia (Pensilvânia - EUA). Revestimentos orgânicos foram pela primeira vez investigados com finalidade protetora de barras de aço de construção civil no início da década de 80 quando o *FHA-Federal Highway Administration* iniciou um projeto de pesquisa na busca de um material adequado. Após avaliar 47 revestimentos diferentes, julgou-se que os melhores revestimentos foram os epóxis.

As tintas à base de resina epóxi apresentam ligações cruzadas (termofixas) e oferecem grande estabilidade frente ao ataque de agentes químicos. A utilização de tinta epóxi (base solvente) é recomendada para aplicação em substrato metálico, porque as resinas epoxídicas possuem ótima flexibilidade, são muito impermeáveis e, por causa da sua natureza química, aderem firmemente aos substratos metálicos.

Na década de 90, ocorreu a publicação de alguns artigos técnicos que mostraram obras com barras revestidas com epóxi e que apresentaram problemas de corrosão. Apesar

ⁿ⁷⁶ <<http://www.pra.org.uk/publications/pranews/pranews-1998-02.htm>>. Acesso em: 27 out. 2001.

disso, o FHA (*Federal Highway Administration*) dos EUA publicou um relatório técnico favorável sobre as tintas à base de epóxi¹⁵⁰. Neste relatório foram apresentados resultados satisfatórios de levantamento estatístico realizado em diversas pontes de concreto, com as seguintes observações¹⁵⁰:

- 81% das pontes com barras pintadas não apresentaram corrosão;
- os poucos casos de corrosão foram localizados e de pequenas proporções;
- mesmo em localidades onde o concreto estava deteriorado e contendo elevado teor de íons cloreto, a barra de aço protegida pelo sistema de pintura não sofreu corrosão.

As empresas abaixo citadas são líderes de mercado e referendadas por diversas instituições internacionais, por exemplo, o Departamento de Transportes do estado norte-americano da Califórnia:

- *Interpon, International Paint Powder Coatings Inc.*: HD-33, HD-34;
- *Morton International*: Corvel Green 10-6071;
- *3M Company*: Scotchkote 213, Scotchkote 215, Scotchkote 413, Scotchkote 426, Scotchkote 436;
- *DuPont Powder Coatings*: NAP-GARD 7-2709, NAP-GARD 7-2719, NAP-GARD 7-2732;
- *Akzo Nobel Powder Coatings*: Resicoat 500607, Resicoat 500620, Resicoat 500711.

O sistema de pintura anticorrosiva deve atender aos seguintes critérios: flexibilidade, impermeabilidade, proteção anticorrosiva e aderência, conforme detalhados na figura 3.9¹⁵¹.

Barras de aço revestidas com epóxi são muito usadas em obras de viadutos, principalmente em ambientes marinhos^{n77,152}. A tinta epóxi atua como uma barreira física perante o ataque de íons cloretos e a presença de oxigênio. Este revestimento serve também como um isolante elétrico na barra de aço, diminuindo a taxa de corrosão, e reduzindo o número e o tamanho das áreas catódicasⁿ⁷⁸. Na figura 3.10 são apresentadas utilizações de barras de aço com revestimento epóxi em obras de engenharia civil.

A tinta epóxi pode ser aplicada na forma líquida, ou pode ser utilizada em pó. O revestimento epóxi pode ser aplicado por meio de leito fluidizado, jato de ar ou jato de ar

ⁿ⁷⁷ <<http://www.pra.org.uk/publications/pranews/pranews-1998-02.htm>>. Acesso em: 27 out. 2001.

ⁿ⁷⁸ <http://www.crsi.org/ECR/what_is_epoxy_coating.html>. Acesso em: 30 out. 2001.

eletrostático. Na pintura tipo pó utiliza-se resina epóxi orgânica com apropriados agentes de cura, cargas e pigmentos.

A figura 3.11 ilustra o processo de aplicação de revestimento de epóxi em pó que ocorre na forma de um jato de ar, onde o epóxi em pó é aplicado sobre a barra e telas pré-aquecidas. Quando aquecido, o pó funde-se e os seus constituintes reagem formando um polímero de ligações cruzadasⁿ⁷⁹. No caso da utilização de barras de aço revestidas com epóxi a perda de aderência é considerada tolerável¹⁵³.

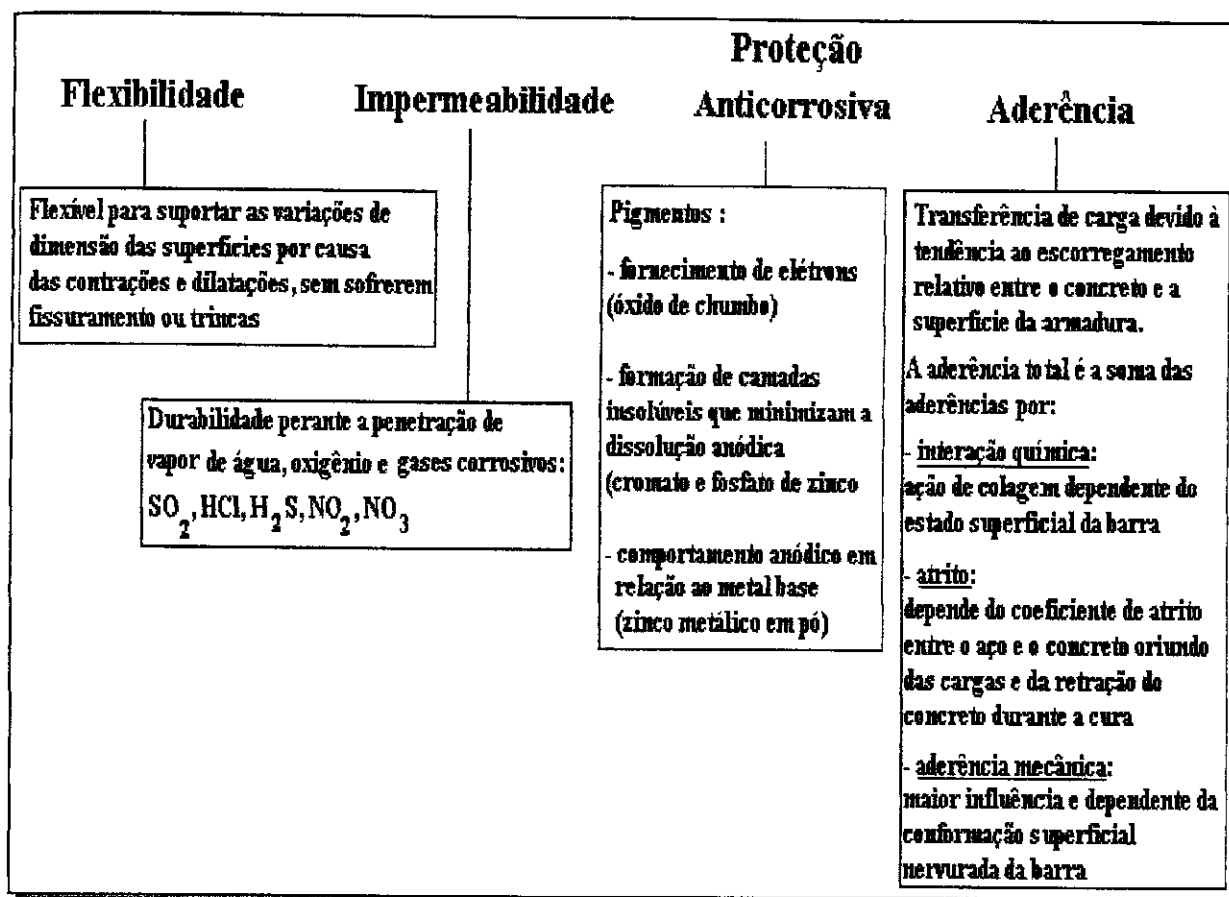


Figura 3.9 – Critérios que devem ser atendidos pelo sistema de pintura.

No caso da utilização de barras de aço revestidas com epóxi a perda de aderência é considerada tolerável¹⁵⁴. No país onde mais se utiliza este tipo de revestimento (EUA), existem algumas normas específicas para a utilização de revestimento epóxi, que são apresentadas a seguir:

ⁿ⁷⁹ <<http://www.rustfretucks.com>>. Acesso em: 2 abr. 2001.

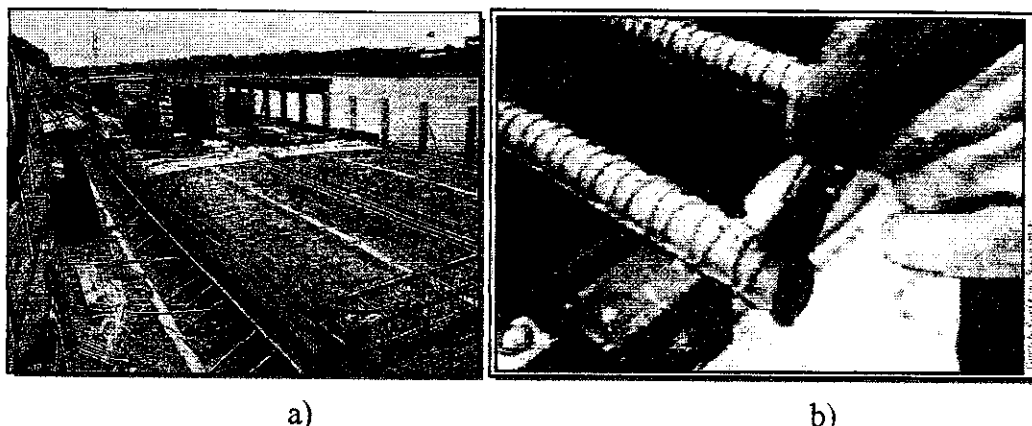


Figura 3.10 - Barras de aço revestidas com resina epóxi utilizadas: a) em estrutura de viaduto e b) com revestimento à base epóxi, sofrendo reparos.

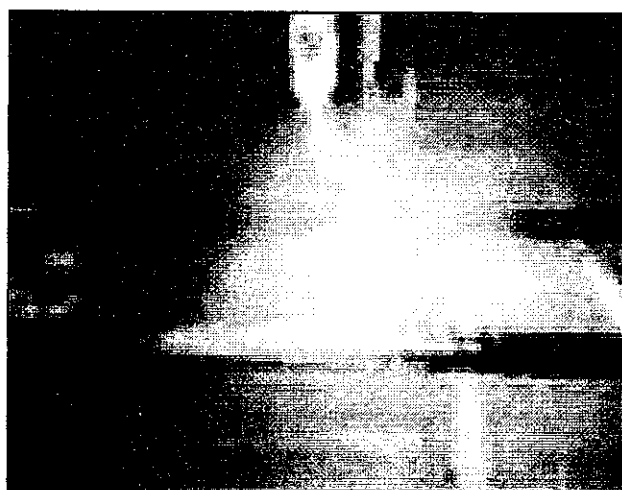


Figura 3.11 - Jato de ar com epóxi em pó aplicado sobre a barra pré-aquecidaⁿ⁷⁹.

Revestimento aplicado antes da montagem:

- ASTM-American Society for Testing and Materials A775-97 → aplicação de revestimento de tinta em pó e qualidade do pó;
- AASHTO-American Association of State Highway and Transportation Officials M284 → aplicação de revestimento de tinta em pó e qualidade do pó.

Revestimento aplicado depois da montagem:

- ASTM-American Society for Testing and Materials D934-96 → reparos no revestimento.

Uma análise econômica sobre a utilização deste tipo de revestimento indica um acréscimo de 25% no valor relativo à armadura e de 2% perante o valor total da estrutura de concreto armado.

3.7.2. Revestimentos anticorrosivos disponíveis no mercado

As tintas ou revestimentos disponíveis no mercado para aplicação diretamente nas barras de aço para uso como armaduras no concreto e os procedimentos de utilização são os seguintes:

- revestimento anticorrosivo para armadura (bicomponente) à base de cimento Portland e inibidores de corrosão, sendo isento de solventes. A aplicação ocorre sobre a barra de aço através de trincha em duas demãos até se obter uma espessura de 1 a 2 mm. Após a aplicação as armaduras devem ser revestidas tão cedo quanto possível e nunca depois de 4 dias. A limpeza das ferramentas deve ser feita com águaⁿ⁸⁰;
- pintura anticorrosiva de cromato de zinco em base alquídica com rápida secagem ao ar. A aplicação é com brocha, pincel ou um equipamento de aspersão convencional;
- tinta bicomponente à base de epóxi e alcatrão de hulha;
- tinta epóxi rica em zinco.

3.7.3. Tinta com tanino

Aditivos para tintas são substâncias que adicionadas às tintas proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades¹⁵⁵. Os aditivos mais utilizados nas tintas são os emulsificantes para estabilidade e dispersão dos pigmentos, plastificantes para aumentar a flexibilidade, agentes seqüestrantes, que reduzem a coagulação dos pigmentos, biocidas ou fungicidas e anticorrosivos (zinco).

As tintas que possuem tanino na sua formulação podem ser aplicadas em substratos que contêm produtos de corrosão em quantidades razoáveis. Após o endurecimento de tinta epóxi contendo tanino percebe-se uma mudança na coloração da superfície, tornando-se esta de cor negro-azulada. MANDELLI et al. sugere que as tintas com resina acrílica, ao invés de epóxi, e tanino de acácia negra possuem alta resistência à corrosão¹⁵⁶.

Alguns pesquisadores afirmam que os taninos são capazes de converter o produto de corrosão ativo em uma fase protetora não reativa¹⁵⁷. Os grupos hidroxila nos taninos têm a capacidade de formar complexos (quelatos) com cátions de ferro ou de outros metais¹⁵⁸. Particularmente eles formam quelatos insolúveis com Fe^{3+} . De acordo com alguns autores, o complexo de ferro insolúvel é responsável pela proteção da superfície onde atua como um isolante elétrico ou como uma barreira à difusão de oxigênio¹⁵⁹.

ⁿ⁸⁰ <<http://www.masterbuilders.com.br>>. Acesso em: 14 mai. 2001.

CAPÍTULO 4

Ensaio de caracterização do comportamento de corrosão

As estruturas de concreto armado quando submetidas às severas condições ambientais, ou intenso ataque de agentes agressivos, necessitam do auxílio de métodos de avaliação da condição das armaduras, especialmente do estado de corrosão destas.

HELENE relata que a existência de um pequeno número de ensaios padronizados ocorre por duas razões principais²³:

- natureza complexa do fenômeno de corrosão: reações físico-químicas de elevada complexidade e dinamismo;
- grande número de variáveis: temperatura, umidade relativa, teor de poluentes, heterogeneidades, umidade de equilíbrio do concreto e composição do aço, entre outras.

Pesquisas realizadas por grupo coordenado por HELENE levaram ao agrupamento de metodologias de ensaios nos estágios de iniciação (termodinâmica da reação) e de propagação da corrosão (cinética da corrosão)²³, quer sejam para avaliação do concreto ou da armadura, conforme apresentado a seguir:

Avaliação do concreto

- *Estágio de iniciação*: profundidade de carbonatação, teor de umidade de equilíbrio, pH da solução presente nos poros do concreto, concentração de cloretos e de hidroxilas, teor de cloretos, difusão de cloretos e retenção de cloretos.
- *Estágio de propagação da corrosão*: resistividade elétrica, penetração de cloretos, migração de cloretos, difusão de oxigênio e teor de sais solúveis.

Avaliação da armadura

- *Estágio de iniciação*: bitola e tipo do aço.
- *Estágio de propagação da corrosão*: composição química, perda de massa e observação visual e microscópica.

Avaliação do sistema concreto-armadura-meio ambiente

- *Estágio de iniciação*: presença de heterogeneidades, meio ambiente e potencial de eletrodo.
- *Estágio de propagação da corrosão*: presença de heterogeneidades, meio ambiente, macrocélula, relação corrente/potencial, relação corrente/potencial aplicado, resistência de polarização, curvas de polarização, resistência elétrica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico.

Segundo SEKULIC¹⁶⁰ os métodos eletroquímicos e não eletroquímicos atualmente usados para o estudo da corrosão em estruturas de concreto são^{161,162,163}.

- **Métodos não-eletróquímicos:** inspeção visual, gravimetria, termografia de infravermelho, emissão acústica, radiografia/radiometria, resistividade elétrica do concreto, sensores de fibra óptica, microondas, termoreflectometria.
- **Métodos eletróquímicos-medidas não perturbativas:** medidas de potencial de corrosão, corrente de corrosão de macrocélula e ruído eletróquímico.
- **Métodos eletróquímicos-medidas perturbativas (polarização):** método de polarização linear, espectroscopia de impedância eletróquímica e método do pulso galvanostático.

Neste trabalho foram realizados os seguintes ensaios: inspeção visual, gravimetria, medidas de potencial de corrosão vs tempo, espectroscopia de impedância eletróquímica e resistência de polarização.

4.1 Métodos não eletróquímicos

4.1.1 Inspeção visual

O método de inspeção visual geralmente é a primeira etapa realizada na inspeção de estruturas de concreto armado. Esta inspeção pode utilizar-se de aparatos que auxiliam na detecção de fissuras, permitindo a observação da existência ou não de manchamento da superfície externa do corpo de prova. Em seguida, após o rompimento do corpo de prova, a região interna do concreto/argamassa é avaliada medindo-se o pH, parâmetro diretamente relacionado à condição de passivação do aço. Finalmente, a armadura é observada procurando-se por indícios de regiões corroídas, identificação da natureza e morfologia do ataque.

4.1.2. Ensaio gravimétrico

Geralmente este ensaio realizado na barra de aço é conduzido após o método de inspeção visual, aproveitando-se da destruição do corpo de prova. A barra de aço sujeita ao ensaio de perda de massa deve ser limpa das incrustações de argamassa e imersa em solução de limpeza, composta de ácido clorídrico e inibidor de corrosão, até obtenção da constância de massa. O inibidor de corrosão é utilizado para impedir o ataque ao material metálico sob os produtos de corrosão. Este procedimento de limpeza segue recomendação da ASTM G 1¹⁶⁴.

O ensaio gravimétrico determina a perda de massa após o período de corrosão, em porcentagem relativa à massa inicial da barra antes do período de corrosão. O resultado é utilizado como referência da taxa de corrosão ocorrida. Esta taxa de corrosão é expressa em

massa por unidade de área em um período de tempo em que o metal tenha sido submetido a um ambiente corrosivo.

A conversão de parâmetros gravimétricos em medidas de corrente elétrica pode ser feita utilizando-se a lei de Faraday¹⁶⁵:

$$I \cdot t / F = (\Delta W / (W_m / z)) \quad (4.1)$$

onde:

I= corrente elétrica (A); t= tempo (s); F= constante de Faraday (96500 coulombs);
 ΔW = perda de massa (g); W_m = massa atômica/molecular do material; z= valência.

4.2. Métodos eletroquímicos

A avaliação qualitativa e quantitativa da corrosão de armaduras pode ser feita mediante o emprego de técnicas eletroquímicas, isto porque, o fenômeno de corrosão em meios aquosos é um evento de natureza eletroquímica. Através de técnicas eletroquímicas pode-se determinar a velocidade de corrosão instantânea, enquanto os métodos gravimétricos determinam uma taxa média de corrosão^{166,167}.

As técnicas eletroquímicas fornecem informações de ordem cinética do processo do eletrodo, mas não são capazes de caracterizar as espécies químicas envolvidas e as interações destas espécies na interface metal/meio. As técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo da corrosão das armaduras de concreto permitem não somente uma avaliação cinética instantânea da corrosão, através da determinação da taxa de corrosão, como também uma avaliação das reações parciais e as respectivas variáveis que influem no fenômeno global.

As reações de transferência de carga numa interface eletroquímica ocorrem através da sucessão de fenômenos de:

- transporte das espécies eletroquimicamente ativas da solução até a superfície do metal;
- adsorção das espécies ativas na superfície do metal;
- reações químicas e eletroquímicas na superfície do metal.

As reações eletroquímicas podem ser classificadas em: simples reações redox, reações que produzem gases, reações que depositam e dissolvem metais, e oxidação e redução de compostos orgânicos.

Existem algumas técnicas eletroquímicas para medir o grau de corrosão das barras de aço inseridas em estruturas de concreto, todas elas com certas vantagens ou limitações.

Dentre as várias técnicas eletroquímicas existentes, tem-se a resistência de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica que são usadas no estudo da corrosão, e são muito úteis em pesquisas em concreto e cimento¹⁶¹.

Os primeiros ensaios relacionados ao concreto armado ocorreram em 1949, quando POURBAIX obteve curvas de polarização em barras imersas em solução saturada de Ca(OH)_2 ¹⁶⁵. Em 1959, KAESCHE, BAÜMEL e ENGELL fizeram experimentos similares em amostras de aço inseridas em argamassa¹⁶⁵.

As técnicas de polarização fornecem valores da taxa de corrosão que devem ser interpretados segundo valores sugeridos por pesquisadores ou normas técnicas. Em recente estudo, CLEAR¹⁶⁸, sugeriu uma escala comparativa entre a classificação do grau de ataque da barra de aço e a expectativa de vida restante da estrutura de concreto com base em valores da taxa de corrosão (vide figura 4.1). A tabela 4.1 apresenta taxas de corrosão e suas respectivas relações com o estado de corrosão^{n81,23}.

Tabela 4.1 - Relação entre taxa de corrosão e estado de corrosão^{n81,23}

Estado de corrosão	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Estado ativo	Acima de 1,0	Acima de 11,6
Estado moderado	0,1-1,0	1,16-11,6
Estado passivo	Inferior a 0,1	Inferior a 1,16

A taxa de corrosão, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), representa um valor instantâneo obtido em um dado experimento. Este pode ser convertido em taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$), quando é registrado periodicamente ao longo do tempo, obtendo-se a evolução do processo corrosivo¹⁶⁵.

A resistividade elétrica de um material cimentício afeta a taxa de corrosão da barra de aço nele inserida. No processo de corrosão em concreto são geradas células galvânicas com a existência de separação entre as áreas anódicas e catódicas, e o processo necessita que uma corrente iônica atravesse o concreto. A condutividade iônica é atribuída à porosidade interconectada e à alta concentração de íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , e Cl^- (situação de contaminação) na solução dos poros¹⁶⁸.

ⁿ⁸¹ <http://leadstates.tamu.edu/car/shrp_products/2001.stm>. Acesso em: 18 mar. 2002.

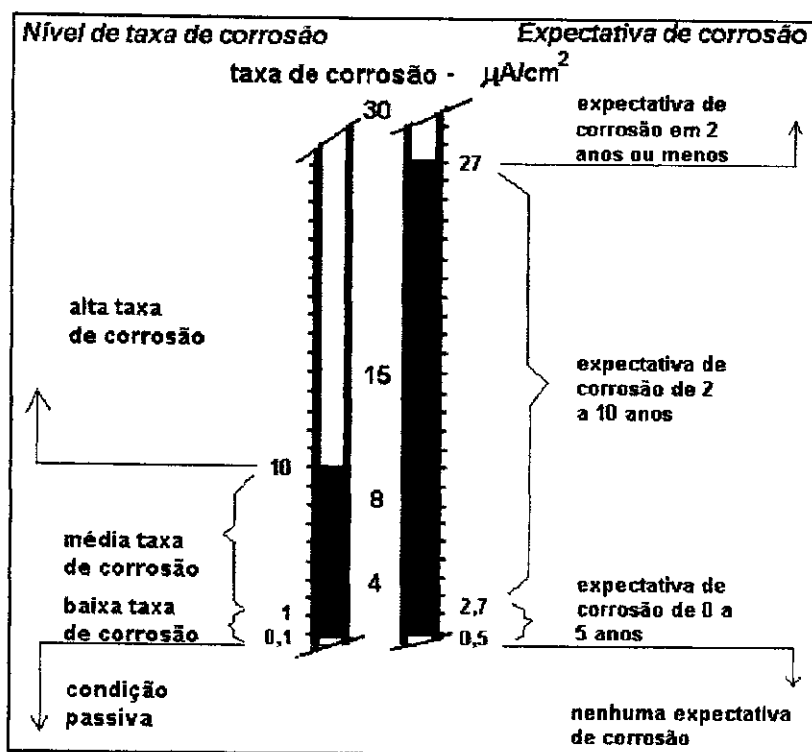


Figura 4.1. – Classificação do grau de ataque e relação com a expectativa de corrosão^{169 170}

4.2.1. Medidas não perturbativas

4.2.1.1. Medidas de potencial de corrosão (eletrodo de referência externo)

A corrosão de barras de aço pode ser monitorada ao longo do tempo pela medida do potencial ou corrente de corrosão¹⁷¹. O princípio deste método é a medida da diferença entre o potencial de eletrodo do sistema armadura - concreto (semi - célula) e o potencial do eletrodo de referência secundário (semi-célula estável), em regiões próximas ao ponto de aplicação do eletrodo de referência na superfície do concreto. Neste método utiliza-se, portanto, 2 eletrodos: de teste e de referência.

A medida do potencial elétrico, também conhecido por potencial eletroquímico ou de corrosão, segue um ensaio padrão normalizado pela ASTM C 876-80¹⁷² onde se utiliza geralmente um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre. Neste experimento, ilustrado na figura 4.2, um terminal é conectado à barra de aço (ET) através de um voltímetro, e o outro terminal (ER) é conectado ao sistema de medida através de um material poroso (esponja embebida em meio de alta condutividade). O potencial resultante de uma célula pode atingir valores superiores a 0,5 V, principalmente quando íons cloreto estão presentes.

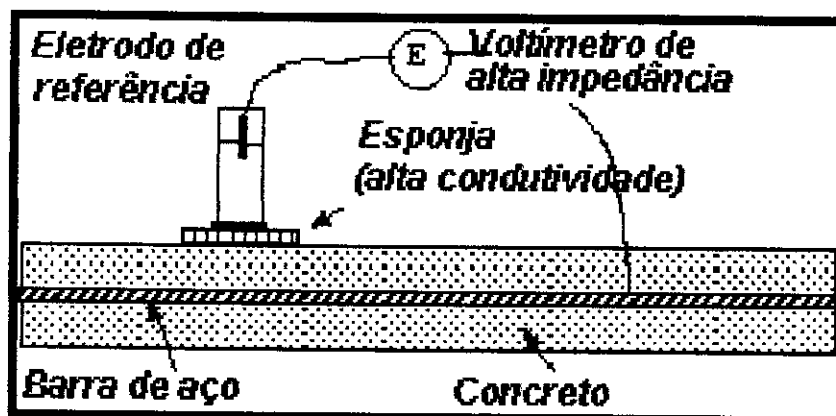


Figura 4.2 - Princípio do método de medição do potencial de corrosão¹⁷³.

A figura 4.3 mostra um exemplo de equipamento externo de medição de potencial de corrosão.



Figura 4.3 – Equipamento externo de medição de potencial de corrosão
(Hammond Concrete Testing)ⁿ⁸².

As medidas de potencial de corrosão em função do tempo fornecem apenas informações qualitativas, porque o potencial de corrosão é um parâmetro termodinâmico dependente de um grande número de variáveis, tais como teor de umidade e oxigênio no concreto e espessura do revestimento de concreto. Devido a este grande número de variáveis, existem inúmeras críticas relacionadas a esta técnica¹⁷⁴, dentre elas a impossibilidade de identificar a forma do ataque.

A tabela 4.2 mostra o critério para identificar a probabilidade de ocorrência de corrosão, baseado em medidas de potencial, segundo norma ASTM C-876, usando como eletrodo de referência os seguintes: Cu- sulfato de Cu, calomelano saturado (ECS) e prata-cloreto de prata. Este é um método muito utilizado em medições realizadas nas obras¹⁷⁵.

ⁿ⁸² <<http://www.mg-assoc.co.uk/halfcell.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

Tabela 4.2 - Relação entre potencial de corrosão e probabilidade de corrosão em estruturas de concreto^{172,173}

Cu/CuSO ₄	Calomelano(ECS)	Ag/AgCl	Interpretação.
E > -200mV	E > -126mV	E > -119mV	Acima de 95% de probabilidade de não ocorrência de corrosão.
-200mV > E > -350mV	-126mV > E > -276mV	-119mV > E > -269mV	Atividade de corrosão é incerta.
E < -350mV	E < -276mV	E < -269mV	Acima de 95% de probabilidade de ocorrência de corrosão.

Este método tanto pode ser aplicado a corpos-de-prova de pequenas dimensões, em laboratório, quanto a estruturas de grandes dimensões, independentemente da geometria. Em áreas de grandes dimensões, as medições são executadas sistematicamente ao longo de toda superfície para a obtenção de linhas equipotenciais. O fluxo de corrente no concreto é acompanhado por um campo elétrico que pode ser medido na superfície, resultando em linhas equipotenciais que permitem a localização de zonas mais propensas à corrosão, devido aos valores mais negativos de potencial. Esta é a base do mapeamento de potencial (vide figura 4.4), uma das técnicas mais utilizadas em rotinas de inspeção em estruturas de concreto armado.

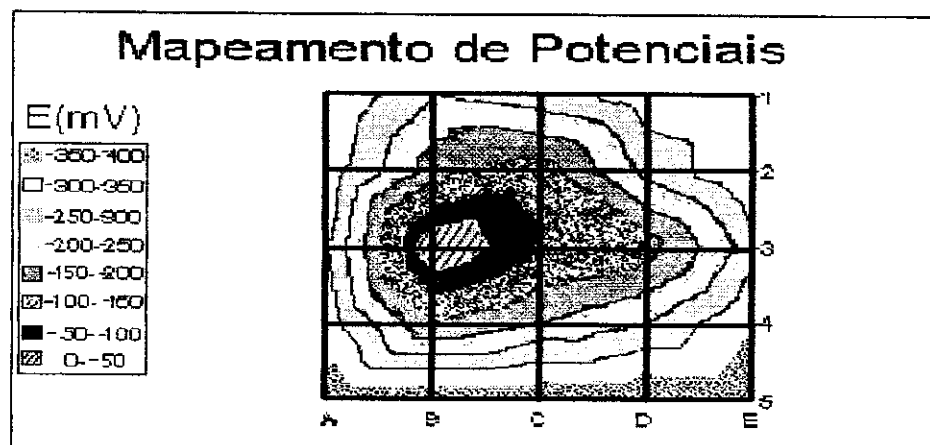


Figura 4.4 - Exemplo de mapa de linhas equipotenciaisⁿ⁸³.

O mapeamento de potenciais é realizado utilizando-se eletrodos de referência apoiados na superfície externa, ou inseridos na estrutura de concreto, gerando um mapa qualitativo das regiões com diversos potenciais. A análise deste mapa permite identificar as áreas com maior probabilidade de ocorrência de corrosãoⁿ⁸⁴.

ⁿ⁸³ <<http://www.mg-assoc.co.uk/halfcell.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2002.

ⁿ⁸⁴ <<http://www.khdesign.demon.co.uk/bgb/concrete.htm>>. Acesso em: 30 mar. 2002.

CASCUDO relata que no caso da corrosão por macro-células, a taxa de corrosão está mais aproximadamente relacionada com a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, do que simplesmente à magnitude do potencial do ânodo. Desta maneira, grandes diferenças de valores entre linhas equipotenciais indicam elevadas taxas de corrosão.

4.2.1.2. Medidas do potencial de corrosão (eletrodo de referência interno)

Resultados obtidos pelo método utilizando eletrodo de referência externo possuem pouca precisão devido ao cobrimento do concreto. Para evitar os efeitos negativos causados pelo cobrimento de concreto, os eletrodos de referência podem ser embebidos no concreto próximo às barras de aço. As vantagens deste método são a grande sensibilidade e a possibilidade de monitorar a corrosão por pite em grandes estruturas de concreto.

Na figura 4.5 são apresentados alguns modelos de eletrodos de referência comercialmente disponíveis. CRIVELARO¹⁷⁶, durante dissertação de mestrado, desenvolveu um eletrodo de referência do tipo semi-célula interno, fabricado com material reciclável (latas de alumínio) e fixado próximo às barras de aço.

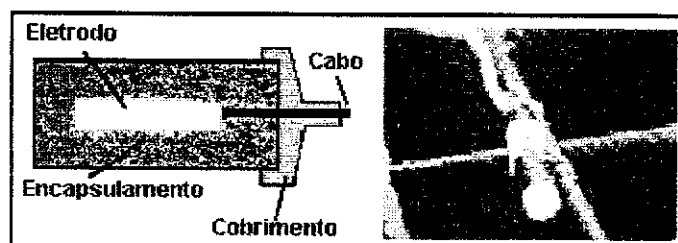


Figura 4.5 - Modelos de eletrodos de referências interno comercialmente disponíveis: sonda MMO Ti e sonda ERE 20ⁿ⁸⁵.

4.2.2. Medidas perturbativas

4.2.2.1. Método da resistência de polarização (R_p)

O método da resistência de polarização (DC) é talvez um dos ensaios mais simples, e permite registrar valores de corrente na região próxima ao potencial de corrosão. Este método baseia-se na obtenção, após pequeno incremento do potencial por polarização potencioestática ou potenciodinâmica, do valor de corrente, que responde de maneira praticamente linear à tensão aplicada. O declive deste trecho linear (R_p) é inversamente proporcional à taxa de corrosão do processo. A resistência de polarização (R_p) é obtida restringindo-se o sobrepotencial aplicado na faixa de ± 10 mV, algumas vezes ± 20 mV, em

ⁿ⁸⁵ <<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn642/idn642.htm>>. Acesso em: 22 abr. 2001.

relação ao potencial de corrosão¹⁷¹. Este ensaio também pode ser realizado por um processo inverso, no qual um incremento de corrente é aplicado e avalia-se a variação no potencial (polarização galvanostática).

Neste método utilizam-se 3 eletrodos: de teste, de referência e eletrodo auxiliar. O potencial do eletrodo de teste é medido em relação ao eletrodo de referência, e o eletrodo de teste é polarizado por uma corrente oriunda de uma fonte externa, através do eletrodo auxiliar.

As medidas eletroquímicas geralmente envolvem a determinação do potencial (sobretensão) versus resposta da corrente do eletrodo de teste. Alternativamente, em alguns casos, a corrente de polarização é levada a um valor pré-estabelecido e o potencial resultante no eletrodo de teste é medido, em relação a um eletrodo de referência. Este é o arranjo galvanostático de 3 eletrodosⁿ⁸⁶.

É importante utilizar um equipamento provido de compensação eletrônica de queda ôhmica, pois no caso de estrutura de concreto, grandes quedas de potencial podem estar envolvidas. A queda ôhmica entre a armadura e o eletrodo de referência é obtida multiplicando-se a resistência da camada de concreto pela corrente que passa entre os eletrodos.

A resistência de polarização é um método reprodutível e não destrutível que possui grande sensibilidade. A técnica de resistência de polarização é a mais utilizada em estruturas de concreto armado por permitir, com rapidez, a obtenção de informação quantitativa da corrosão da barra de aço¹⁷⁷.

Desde a publicação em 1957, por STERN, de seu primeiro artigo sobre a técnica de resistência de polarização, esta técnica tem se tornado um dos métodos mais utilizados mundialmente em estudos de corrosão. No entanto, este método apenas foi empregado pela primeira vez para calcular a taxa de corrosão de armaduras por ANDRADE¹⁶⁵, na Espanha no ano de 1973. Segundo GONZALEZ e ANDRADE²⁸ existe uma boa correlação entre a taxa de corrosão determinada pela técnica de resistência de polarização e medidas de perda de massa (gravimétrico).

ⁿ⁸⁶ <<http://www.khdesign.demon.co.uk/techniques/3el.htm>>. Acesso em: 28 mar. 2001.

O método de resistência de polarização baseia-se na razão entre a tensão aplicada (ΔE) e a corrente resultante (Δi), a que fornece a resistência de polarização (R_p):

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = R_p \quad (4.2)$$

onde: Δi = corrente resultante da aplicação de tensão (mA); ΔE = tensão aplicada (mV); R_p = resistência de polarização ($k\Omega$).

A intensidade de corrosão (I_{corr}) pode então ser calculada a partir de valores de R_p de acordo com a equação de STERN & GEARY, dada por:

$$I_{corr} = B/R_p \quad (4.3)$$

onde: I_{corr} = intensidade de corrosão (μA); R_p = resistência de polarização ($k\Omega$); B = constante de STERN & GEARY.

O valor da taxa ou velocidade de corrosão (i_{corr}) é calculada acrescentando-se à equação de STERN & GEARY, a área de exposição da armadura:

$$i_{corr} = B/(A \cdot R_p) \quad (4.4)$$

onde: i_{corr} = taxa de corrosão ($\mu A/cm^2$); B = cte. de STERN & GEARY; R_p = resistência de polarização ($k\Omega$); A = área de exposição da armadura ao meio corrosivo (cm^2).

A constante de STERN-GEARY (B) pode ser calculada por ensaios gravimétricos ou estimada das curvas de polarização. O valor de B varia em função dos mecanismos de corrosão e das características do eletrólito. PAGE et al¹⁷⁸ adotaram um valor de 26 mV tanto para armadura em estado passivo ou em corrosão. Já ANDRADE^{179,165} especifica o valor de B em 52 mV para armaduras em estado passivo, e 26 mV para armaduras sofrendo corrosão. BAUER et al. sugere um valor de B em torno de 26 mV para os dois estados (corrosão ou passivo) para corpos de prova de concreto com relação a/c de 0,6¹⁶⁶.

Para o aço, em meio aquoso, os valores normalmente utilizados para as constantes anódica e catódica de Tafel, são 100 mV/década. LAMBERT et al¹⁸⁰ descobriram uma boa correlação entre a resistência de polarização e a perda de massa quando se utiliza 120mV para β_a e β_c .

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / 2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c) \quad (4.5)$$

onde: B = cte. de STERN-GEARY; β_a = cte. de Tafel anódica; β_c = cte. de Tafel catódica.

A técnica de resistência de polarização é muito utilizada em pesquisas em laboratório, mas para a utilização externa, *in situ*, são necessárias algumas modificações que facilitem o manuseio em grandes áreas. Na figura 4.6 são mostrados exemplos de

equipamentos portáteis utilizados para medidas de resistência de polarização em campo, o GECOR 6 e MS4500.

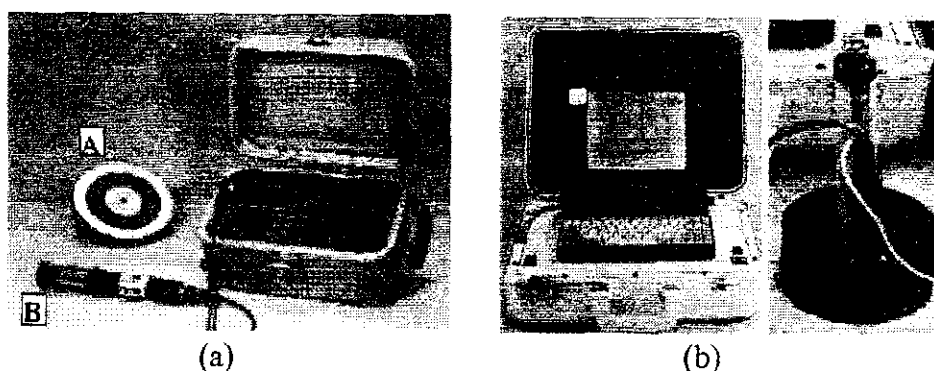


Figura 4.6 – Equipamentos portáteis: a) GECOR 6 b) Equipamento de polarização MS 4500¹⁸¹.

4.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A impedância eletroquímica ou impedância (AC) de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que um sinal elétrico alternado, enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na obtenção de medidas da impedância do sistema eletroquímico em função do sinal aplicado. A perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), geralmente do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema (corrente (I) e potencial (E) definidos), e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase ϕ em relação ao sinal aplicado. A impedância (Z) mede a relação entre ΔE e ΔI ⁶⁶.

Do ponto de vista teórico pode-se utilizar qualquer tipo de sinal: degrau, pulso, etc. A escolha do tipo de sinal $\chi(t)$ depende da conveniência experimental e da precisão desejada, sendo as ondas senoidais as mais utilizadas. A resposta ao sinal de entrada é também senoidal, com fase deslocada em relação ao sinal de entrada. Este ensaio avalia reações eletroquímicas com transferência de carga elétrica entre o eletrodo e o condutor iônico, e transporte de espécies reagentes/produto entre o eletrólito e a zona de reação, devido aos gradientes de potencial químico e elétrico.

A instrumentação necessária para realização deste tipo de ensaio é mais sofisticada do que para outros ensaios eletroquímicos, pois além de um potenciostato utiliza-se um analisador de espectro de frequência, apto para aplicar e analisar o sinal elétrico (AC) associado a um sistema de 3 eletrodos¹⁶⁵. Geralmente o concreto armado é mantido em seu

potencial de corrosão E_{corr} pelo potenciostato, sendo então aplicado um potencial senoidal de amplitude na faixa de ± 10 a ± 20 mV, em uma larga faixa de frequências. Atualmente modernas técnicas utilizam-se de equipamentos conhecidos como "Analisadores de Resposta em Frequência (FRA)" que aplicam técnicas digitais de geração de onda para produzir sinais de baixa frequência, com amplitude e frequência estáveis. Os analisadores do tipo do utilizado neste trabalho possuem correlatores digitais que comparam os dois sinais (o emitido e o recebido da célula de corrosão) e calculam o módulo e o ângulo de fase da impedância⁶⁶.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizada de maneira restrita em laboratório, é um método reprodutível e não destrutivo que fornece informações sobreⁿ⁸⁴:

- cinética da corrosão (velocidade instantânea do processo), desde que se conheça B;
- mecanismo do processo eletroquímico;
- evolução do estado passivo ou ativo das armaduras ao longo do tempo.

Também serve para avaliar a capacidade protetora de revestimentos orgânicos no processo de corrosão das barras de aço no concreto armadoⁿ⁸⁷.

A impedância $Z(\omega)$, de um sistema eletroquímico é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares ($Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi)$), como em coordenadas cartesianas ($Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$). $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$ são, respectivamente, a parte real e imaginária da impedância. A relação $\Delta E / \Delta I$ de um sistema eletroquímico simples é a impedância Z , senoidal, que pode ser decomposta em um termo resistivo, em fase com o sinal de entrada, e um termo capacitivo com a fase defasada de 90° em relação ao sinal de entrada¹⁶⁵.

O método de EIE em sua formulação básica é muito atraente porque ele pode determinar resistência de polarização, além de adicionar informações extras sobre o processo de corrosão. Foram DAWSON et al¹⁸² e WENGER et al¹⁸³ que iniciaram pesquisas de corrosão usando esta técnica em sistemas de concreto.

4.2.2.2.1. Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A análise de impedância pode ser feita de duas maneiras, pelo método gráfico ou por analogia com circuitos elétricos equivalentes. No método gráfico, parâmetros RC

ⁿ⁸⁷ <<http://www.abraco.org.br/21sroi.htm>>. Acesso em: 30 mar. 2002.

(resistência e capacitância) são determinados diretamente no gráfico de impedância, por exemplo, diagrama de Nyquist (Z_{real} vs $Z_{\text{imaginário}}$) ou diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs $\log f$ ou ϕ vs $\log f$). Alternativamente, um circuito equivalente com parâmetros RC é interpretado com um significado físico (modelagem). Segundo MANSFELD¹⁸⁴ uma superfície de corrosão pode ser descrita por um modelo de circuito equivalente incluindo fatores de mudança de área da superfície, resistência da superfície e capacitância das áreas corroídas.

Em estudos de corrosão, esta técnica tem sido utilizada com frequência, empregando-se o método de circuitos elétricos equivalentes para interpretar os dados experimentais. Embora interessante, a analogia entre sistemas eletroquímicos e sistemas elétricos deve ser considerada com cuidado, pois existem ambigüidades e limitações na análise dos resultados experimentais de impedância por circuitos elétricos equivalentes¹⁸⁵. Para um único conjunto de dados, dependendo do número de constantes de tempo, são possíveis vários circuitos elétricos equivalentes, dificultando assim, a escolha do circuito adequado ao sistema em estudo. Além disso, as informações do sistema são limitadas e, na maioria das vezes, existem dificuldades no ajuste do modelo elétrico e na interpretação dos parâmetros, que não possuem significados físico-químicos adequados¹⁸⁶.

Dados de impedância são tradicionalmente apresentados em um sistema real-imaginário em um plano complexo (diagrama de Nyquist). A capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de polarização podem ser estimadas por ajuste de um semi-círculo aos dados. Devido à grande resistência de polarização de algumas superfícies, apenas uma pequena parte do semi-círculo é observada no campo de frequência experimentalmente viável. Dados incompletos resultam em uma estimativa com menor precisão da resistência de polarização e da capacitância associada. Um certo potencial de polarização é aplicado para superar esta dificuldade, mas isto pode causar danos à interface aço-concreto. Diversos pesquisadores têm mostrado que o gráfico ângulo de fase (ϕ) vs $\log f$ (frequência) é sensível às transformações na superfície em corrosão¹⁸⁴.

Tanto a mudança de fase quanto o módulo da impedância são dependentes da frequência e os dados de impedância para o aço no concreto devem, portanto, ser obtidos em uma larga faixa de frequências (100 kHz a 10 mHz). Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema¹⁸⁷. A queda no valor da impedância, geralmente, indica corrosão na superfície¹⁸⁸.

Os aditivos orgânicos podem ser classificados, segundo o foco deste trabalho, nos seguintes grupos:

- retardadores de hidratação: açúcares, ácidos, hidróxidos;
- superplastificantes (melhor trabalhabilidade e menor porosidade): lignosulfonatos, sais de ácido sulfônico de polinaftaleno e sais de ácidos poliacrílicos);
- incorporadores de ar: surfactantes aniônicos.

Os aditivos do tipo polimérico (por exemplo, lignosulfonatos) contêm grupos hidrofóbicos, polares (-OH) e iônicos (-COO⁻). A adsorção é resultado de uma soma de efeitos e pode ser favorecida por meio de ganhos de entropia, que freqüentemente estabilizam o estado de adsorção.

Lignosulfonato não prejudica a formação de etringita. A melhor trabalhabilidade adquirida pela argamassa pode ser explicada pelo envolvimento da superfície das partículas de cimento com cargas elétricas negativas gerando repulsão entre elas. Lignosulfonatos favorecem uma redução do calor inicial da hidratação do cimento e também aumentam o tempo relativo ao início de pega¹⁴³. Outro produto derivado da lignina é o ácido lignosulfônico utilizado como agente redutor de água¹⁴⁴. Este aditivo contém o alquilbenzeno como parte hidrofóbica, possui pH no valor de 11 e teor de 24% de carbono.

A natureza e o mecanismo de ação dos aditivos plastificantes ainda não foram suficientemente explicados¹⁴⁵. O licor negro representa uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos. No processo da lignina sulfonada os principais componentes são os sais de ácido lignosulfonato¹⁴⁶. Os lignosulfonatos apresentam propriedades polieletrólitas e as frações com maior massa molecular ligam-se à superfície das partículas de cimento¹⁴⁷.

3.7. Revestimentos protetores

A aplicação de revestimentos é uma das técnicas mais eficientes de controle da corrosão. A duração de um esquema de pintura depende de vários fatores, tais como o substrato metálico, o esquema de pintura selecionado e as características da interface pintura – substrato¹⁰⁶.

A tinta é composta basicamente de pigmento, veículo ou aglutinador (resina), diluente (solvente ou água), cargas e aditivos. A figura 3.8 mostra de forma esquemática os principais componentes da tinta. As tintas à base de solvente causam problemas de saúde ao

trabalhador porque se utilizam de compostos orgânicos voláteis. A utilização de tintas à base de água, embora com durabilidade inferior, é a tendência mundial.

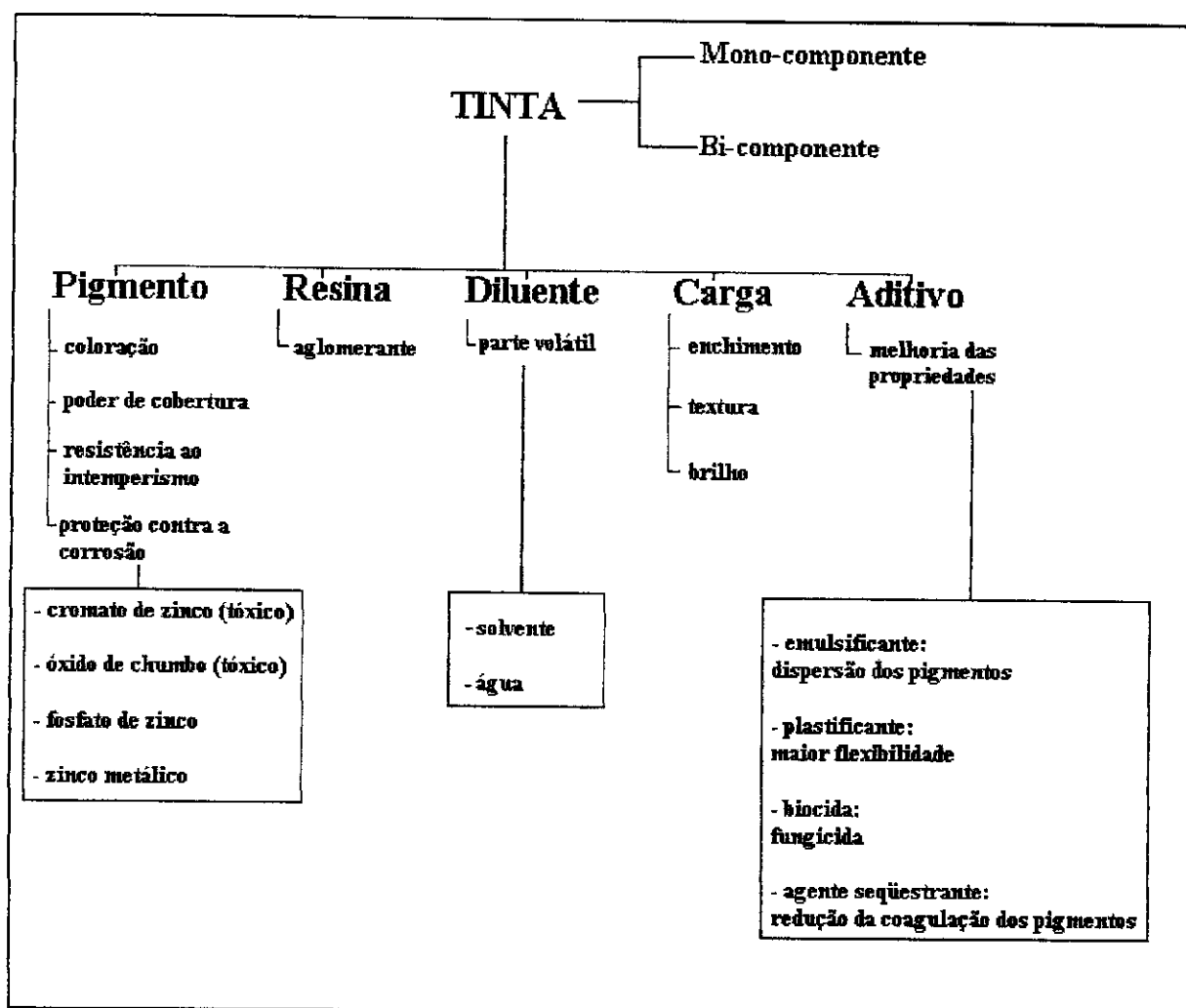


Figura 3.8- Principais componentes de uma tinta e suas funções¹⁴⁸.

A resina ou veículo é o principal componente de uma tinta e sua seleção varia de acordo com o meio ambiente. RAMANATHAN⁶⁹ indica o seguinte critério para escolha do tipo de tinta em relação ao meio ambiente:

- imersão em água (fresca ou salgada): vinílico ou epoxídico;
- alcalino: epoxídico;
- litorâneo: vinílico ou epoxídico.

Os aditivos entram em teor muito baixo nas tintas anticorrosivas (0,1% a 2,0% massa), mas sua participação é marcante, pois as propriedades das tintas são incrementadas e as falhas minimizadas.

As tintas podem ser classificadas em termoplásticas e termofixas. As tintas de resinas termoplásticas são monocomponentes e endurecem por coalescência pela evaporação do solvente ou água. As tintas termofixas são bicomponentes, polimerizando após a aplicação.

É fundamental nas barras de aço revestidas, a qualidade e integridade da pintura, mas muitos danos no revestimento podem ser causados durante o transporte, manuseio e lançamento do concreto, diminuindo o desempenho deste sistemaⁿ⁷⁶.

Este desempenho também é influenciado pela existência de rachaduras no concreto, espessura do revestimento e nível de concentração de íons cloreto. Os danos no revestimento podem ser recuperados por meio de retoques na pintura. Isto é importante ressaltar, pois apenas uma pequena porcentagem (0,5%) de falhas na pintura é o equivalente a não existir sistema de pintura¹⁴⁹.

3.7.1. Tinta epóxi

Desde o início da década de 70, empresas multinacionais começaram a fornecer material para revestimento das barras de aço de construção civil. A primeira utilização de barras de aço revestidas com tinta epóxi foi em uma ponte construída em 1973 na Filadélfia (Pensilvânia - EUA). Revestimentos orgânicos foram pela primeira vez investigados com finalidade protetora de barras de aço de construção civil no início da década de 80 quando o *FHA-Federal Highway Administration* iniciou um projeto de pesquisa na busca de um material adequado. Após avaliar 47 revestimentos diferentes, julgou-se que os melhores revestimentos foram os epóxis.

As tintas à base de resina epóxi apresentam ligações cruzadas (termofixas) e oferecem grande estabilidade frente ao ataque de agentes químicos. A utilização de tinta epóxi (base solvente) é recomendada para aplicação em substrato metálico, porque as resinas epoxídicas possuem ótima flexibilidade, são muito impermeáveis e, por causa da sua natureza química, aderem firmemente aos substratos metálicos.

Na década de 90, ocorreu a publicação de alguns artigos técnicos que mostraram obras com barras revestidas com epóxi e que apresentaram problemas de corrosão. Apesar

ⁿ⁷⁶ <<http://www.pra.org.uk/publications/pranews/pranews-1998-02.htm>>. Acesso em: 27 out. 2001.

disso, o FHA (*Federal Highway Administration*) dos EUA publicou um relatório técnico favorável sobre as tintas à base de epóxi¹⁵⁰. Neste relatório foram apresentados resultados satisfatórios de levantamento estatístico realizado em diversas pontes de concreto, com as seguintes observações¹⁵⁰:

- 81% das pontes com barras pintadas não apresentaram corrosão;
- os poucos casos de corrosão foram localizados e de pequenas proporções;
- mesmo em localidades onde o concreto estava deteriorado e contendo elevado teor de íons cloreto, a barra de aço protegida pelo sistema de pintura não sofreu corrosão.

As empresas abaixo citadas são líderes de mercado e referendadas por diversas instituições internacionais, por exemplo, o Departamento de Transportes do estado norte-americano da Califórnia:

- *Interpon, International Paint Powder Coatings Inc.*: HD-33, HD-34;
- *Morton International*: Corvel Green 10-6071;
- *3M Company*: Scotchkote 213, Scotchkote 215, Scotchkote 413, Scotchkote 426, Scotchkote 436;
- *DuPont Powder Coatings*: NAP-GARD 7-2709, NAP-GARD 7-2719, NAP-GARD 7-2732;
- *Akzo Nobel Powder Coatings*: Resicoat 500607, Resicoat 500620, Resicoat 500711.

O sistema de pintura anticorrosiva deve atender aos seguintes critérios: flexibilidade, impermeabilidade, proteção anticorrosiva e aderência, conforme detalhados na figura 3.9¹⁵¹.

Barras de aço revestidas com epóxi são muito usadas em obras de viadutos, principalmente em ambientes marinhos^{n77,152}. A tinta epóxi atua como uma barreira física perante o ataque de íons cloretos e a presença de oxigênio. Este revestimento serve também como um isolante elétrico na barra de aço, diminuindo a taxa de corrosão, e reduzindo o número e o tamanho das áreas catódicasⁿ⁷⁸. Na figura 3.10 são apresentadas utilizações de barras de aço com revestimento epóxi em obras de engenharia civil.

A tinta epóxi pode ser aplicada na forma líquida, ou pode ser utilizada em pó. O revestimento epóxi pode ser aplicado por meio de leito fluidizado, jato de ar ou jato de ar

ⁿ⁷⁷ <<http://www.pra.org.uk/publications/pranews/pranews-1998-02.htm>>. Acesso em: 27 out. 2001.

ⁿ⁷⁸ <http://www.crsi.org/ECR/what_is_epoxy_coating.html>. Acesso em: 30 out. 2001.

eletrostático. Na pintura tipo pó utiliza-se resina epóxi orgânica com apropriados agentes de cura, cargas e pigmentos.

A figura 3.11 ilustra o processo de aplicação de revestimento de epóxi em pó que ocorre na forma de um jato de ar, onde o epóxi em pó é aplicado sobre a barra e telas pré-aquecidas. Quando aquecido, o pó funde-se e os seus constituintes reagem formando um polímero de ligações cruzadasⁿ⁷⁹. No caso da utilização de barras de aço revestidas com epóxi a perda de aderência é considerada tolerável¹⁵³.

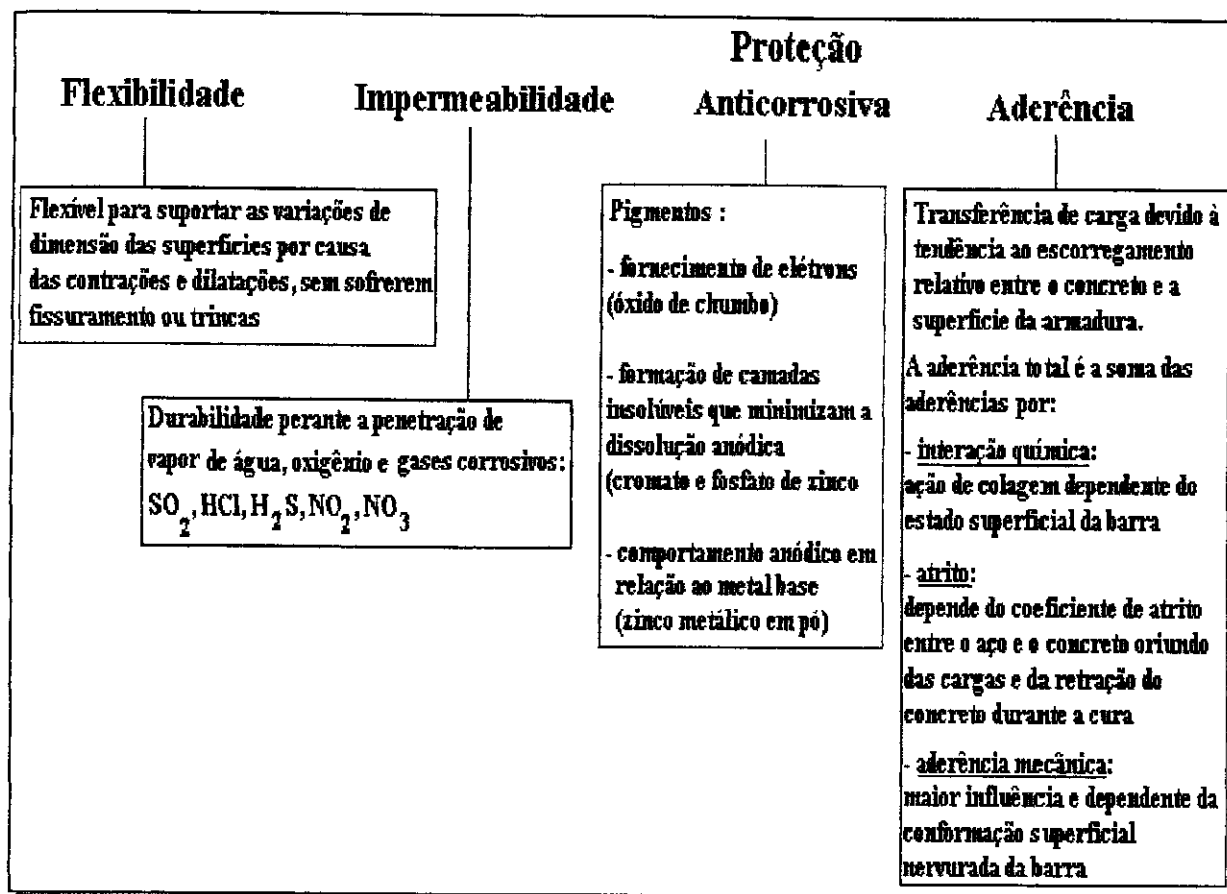
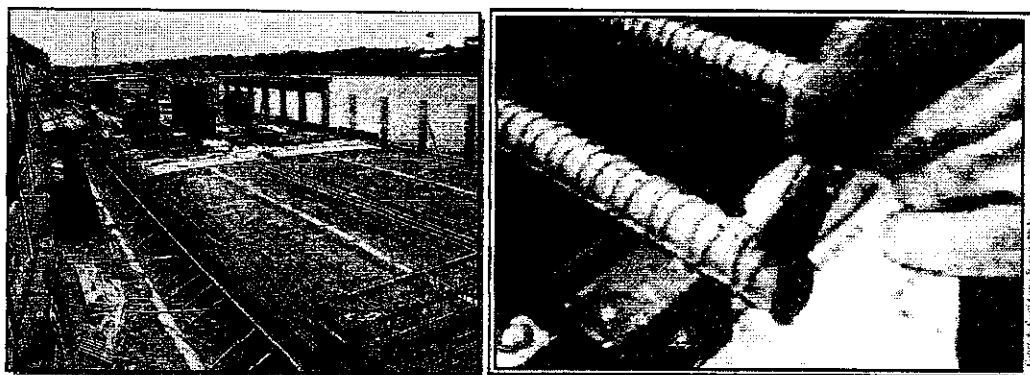


Figura 3.9 – Critérios que devem ser atendidos pelo sistema de pintura.

No caso da utilização de barras de aço revestidas com epóxi a perda de aderência é considerada tolerável¹⁵⁴. No país onde mais se utiliza este tipo de revestimento (EUA), existem algumas normas específicas para a utilização de revestimento epóxi, que são apresentadas a seguir:

ⁿ⁷⁹ <<http://www.rustfreetrucks.com>>. Acesso em: 2 abr. 2001.



a)

b)

Figura 3.10 - Barras de aço revestidas com resina epóxi utilizadas: a) em estrutura de viaduto e b) com revestimento à base epóxi, sofrendo reparos.

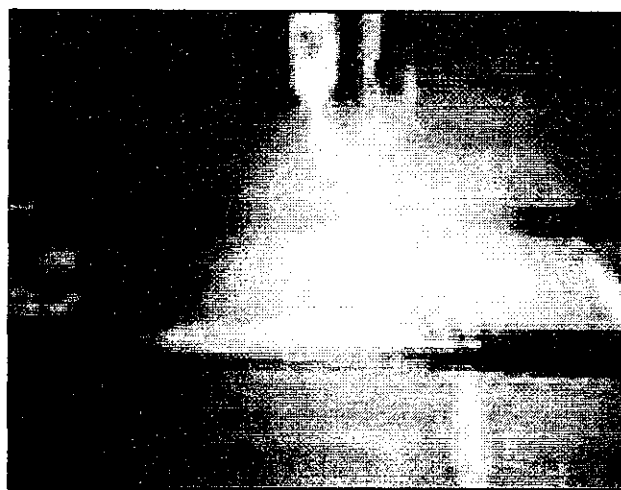


Figura 3.11 - Jato de ar com epóxi em pó aplicado sobre a barra pré-aquecidaⁿ⁷⁹.

Revestimento aplicado antes da montagem:

- ASTM-American Society for Testing and Materials A775-97 → aplicação de revestimento de tinta em pó e qualidade do pó;
- AASHTO-American Association of State Highway and Transportation Officials M284 → aplicação de revestimento de tinta em pó e qualidade do pó.

Revestimento aplicado depois da montagem:

- ASTM-American Society for Testing and Materials D934-96 → reparos no revestimento.

Uma análise econômica sobre a utilização deste tipo de revestimento indica um acréscimo de 25% no valor relativo à armadura e de 2% perante o valor total da estrutura de concreto armado.

3.7.2. Revestimentos anticorrosivos disponíveis no mercado

As tintas ou revestimentos disponíveis no mercado para aplicação diretamente nas barras de aço para uso como armaduras no concreto e os procedimentos de utilização são os seguintes:

- revestimento anticorrosivo para armadura (bicomponente) à base de cimento Portland e inibidores de corrosão, sendo isento de solventes. A aplicação ocorre sobre a barra de aço através de trincha em duas demãos até se obter uma espessura de 1 a 2 mm. Após a aplicação as armaduras devem ser revestidas tão cedo quanto possível e nunca depois de 4 dias. A limpeza das ferramentas deve ser feita com águaⁿ⁸⁰;
- pintura anticorrosiva de cromato de zinco em base alquídica com rápida secagem ao ar. A aplicação é com brocha, pincel ou um equipamento de aspersão convencional;
- tinta bicomponente à base de epóxi e alcatrão de hulha;
- tinta epóxi rica em zinco.

3.7.3. Tinta com tanino

Aditivos para tintas são substâncias que adicionadas às tintas proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades¹⁵⁵. Os aditivos mais utilizados nas tintas são os emulsificantes para estabilidade e dispersão dos pigmentos, plastificantes para aumentar a flexibilidade, agentes seqüestrantes, que reduzem a coagulação dos pigmentos, biocidas ou fungicidas e anticorrosivos (zinco).

As tintas que possuem tanino na sua formulação podem ser aplicadas em substratos que contêm produtos de corrosão em quantidades razoáveis. Após o endurecimento de tinta epóxi contendo tanino percebe-se uma mudança na coloração da superfície, tornando-se esta de cor negro-azulada. MANDELLI et al. sugere que as tintas com resina acrílica, ao invés de epóxi, e tanino de acácia negra possuem alta resistência à corrosão¹⁵⁶.

Alguns pesquisadores afirmam que os taninos são capazes de converter o produto de corrosão ativo em uma fase protetora não reativa¹⁵⁷. Os grupos hidroxila nos taninos têm a capacidade de formar complexos (quelatos) com cátions de ferro ou de outros metais¹⁵⁸. Particularmente eles formam quelatos insolúveis com Fe^{3+} . De acordo com alguns autores, o complexo de ferro insolúvel é responsável pela proteção da superfície onde atua como um isolante elétrico ou como uma barreira à difusão de oxigênio¹⁵⁹.

ⁿ⁸⁰ <<http://www.masterbuilders.com.br>>. Acesso em: 14 mai. 2001.

CAPÍTULO 4

Ensaio de caracterização do comportamento de corrosão

As estruturas de concreto armado quando submetidas às severas condições ambientais, ou intenso ataque de agentes agressivos, necessitam do auxílio de métodos de avaliação da condição das armaduras, especialmente do estado de corrosão destas.

HELENE relata que a existência de um pequeno número de ensaios padronizados ocorre por duas razões principais²³:

- natureza complexa do fenômeno de corrosão: reações físico-químicas de elevada complexidade e dinamismo;
- grande número de variáveis: temperatura, umidade relativa, teor de poluentes, heterogeneidades, umidade de equilíbrio do concreto e composição do aço, entre outras.

Pesquisas realizadas por grupo coordenado por HELENE levaram ao agrupamento de metodologias de ensaios nos estágios de iniciação (termodinâmica da reação) e de propagação da corrosão (cinética da corrosão)²³, quer sejam para avaliação do concreto ou da armadura, conforme apresentado a seguir:

Avaliação do concreto

- **Estágio de iniciação:** profundidade de carbonatação, teor de umidade de equilíbrio, pH da solução presente nos poros do concreto, concentração de cloretos e de hidroxilas, teor de cloretos, difusão de cloretos e retenção de cloretos.
- **Estágio de propagação da corrosão:** resistividade elétrica, penetração de cloretos, migração de cloretos, difusão de oxigênio e teor de sais solúveis.

Avaliação da armadura

- **Estágio de iniciação:** bitola e tipo do aço.
- **Estágio de propagação da corrosão:** composição química, perda de massa e observação visual e microscópica.

Avaliação do sistema concreto-armadura-meio ambiente

- **Estágio de iniciação:** presença de heterogeneidades, meio ambiente e potencial de eletrodo.
- **Estágio de propagação da corrosão:** presença de heterogeneidades, meio ambiente, macrocélula, relação corrente/potencial, relação corrente/potencial aplicado, resistência de polarização, curvas de polarização, resistência elétrica, espectroscopia de impedância eletroquímica e ruído eletroquímico.

Segundo SEKULIC¹⁶⁰ os métodos eletroquímicos e não eletroquímicos atualmente usados para o estudo da corrosão em estruturas de concreto são^{161,162,163}:

- **Métodos não-eletróquímicos:** inspeção visual, gravimetria, termografia de infravermelho, emissão acústica, radiografia/radiometria, resistividade elétrica do concreto, sensores de fibra óptica, microondas, termoreflectometria.
- **Métodos eletróquímicos-medidas não perturbativas:** medidas de potencial de corrosão, corrente de corrosão de macrocélula e ruído eletróquímico.
- **Métodos eletróquímicos-medidas perturbativas (polarização):** método de polarização linear, espectroscopia de impedância eletróquímica e método do pulso galvanostático.

Neste trabalho foram realizados os seguintes ensaios: inspeção visual, gravimetria, medidas de potencial de corrosão vs tempo, espectroscopia de impedância eletróquímica e resistência de polarização.

4.1 Métodos não eletróquímicos

4.1.1 Inspeção visual

O método de inspeção visual geralmente é a primeira etapa realizada na inspeção de estruturas de concreto armado. Esta inspeção pode utilizar-se de aparatos que auxiliam na detecção de fissuras, permitindo a observação da existência ou não de manchamento da superfície externa do corpo de prova. Em seguida, após o rompimento do corpo de prova, a região interna do concreto/argamassa é avaliada medindo-se o pH, parâmetro diretamente relacionado à condição de passivação do aço. Finalmente, a armadura é observada procurando-se por indícios de regiões corroídas, identificação da natureza e morfologia do ataque.

4.1.2. Ensaio gravimétrico

Geralmente este ensaio realizado na barra de aço é conduzido após o método de inspeção visual, aproveitando-se da destruição do corpo de prova. A barra de aço sujeita ao ensaio de perda de massa deve ser limpa das incrustações de argamassa e imersa em solução de limpeza, composta de ácido clorídrico e inibidor de corrosão, até obtenção da constância de massa. O inibidor de corrosão é utilizado para impedir o ataque ao material metálico sob os produtos de corrosão. Este procedimento de limpeza segue recomendação da ASTM G 1¹⁶⁴.

O ensaio gravimétrico determina a perda de massa após o período de corrosão, em porcentagem relativa à massa inicial da barra antes do período de corrosão. O resultado é utilizado como referência da taxa de corrosão ocorrida. Esta taxa de corrosão é expressa em

massa por unidade de área em um período de tempo em que o metal tenha sido submetido a um ambiente corrosivo.

A conversão de parâmetros gravimétricos em medidas de corrente elétrica pode ser feita utilizando-se a lei de Faraday¹⁶⁵:

$$I \cdot t / F = (\Delta W / (W_m / z)) \quad (4.1)$$

onde:

I= corrente elétrica (A); t= tempo (s); F= constante de Faraday (96500 coulombs);
 ΔW = perda de massa (g); W_m = massa atômica/molecular do material; z= valência.

4.2. Métodos eletroquímicos

A avaliação qualitativa e quantitativa da corrosão de armaduras pode ser feita mediante o emprego de técnicas eletroquímicas, isto porque, o fenômeno de corrosão em meios aquosos é um evento de natureza eletroquímica. Através de técnicas eletroquímicas pode-se determinar a velocidade de corrosão instantânea, enquanto os métodos gravimétricos determinam uma taxa média de corrosão^{166,167}.

As técnicas eletroquímicas fornecem informações de ordem cinética do processo do eletrodo, mas não são capazes de caracterizar as espécies químicas envolvidas e as interações destas espécies na interface metal/meio. As técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo da corrosão das armaduras de concreto permitem não somente uma avaliação cinética instantânea da corrosão, através da determinação da taxa de corrosão, como também uma avaliação das reações parciais e as respectivas variáveis que influem no fenômeno global.

As reações de transferência de carga numa interface eletroquímica ocorrem através da sucessão de fenômenos de:

- transporte das espécies eletroquimicamente ativas da solução até a superfície do metal;
- adsorção das espécies ativas na superfície do metal;
- reações químicas e eletroquímicas na superfície do metal.

As reações eletroquímicas podem ser classificadas em: simples reações redox, reações que produzem gases, reações que depositam e dissolvem metais, e oxidação e redução de compostos orgânicos.

Existem algumas técnicas eletroquímicas para medir o grau de corrosão das barras de aço inseridas em estruturas de concreto, todas elas com certas vantagens ou limitações.

Dentre as várias técnicas eletroquímicas existentes, tem-se a resistência de polarização e a espectroscopia de impedância eletroquímica que são usadas no estudo da corrosão, e são muito úteis em pesquisas em concreto e cimento¹⁶¹.

Os primeiros ensaios relacionados ao concreto armado ocorreram em 1949, quando POURBAIX obteve curvas de polarização em barras imersas em solução saturada de Ca(OH)_2 ¹⁶⁵. Em 1959, KAESCHE, BAÜMEL e ENGELL fizeram experimentos similares em amostras de aço inseridas em argamassa¹⁶⁵.

As técnicas de polarização fornecem valores da taxa de corrosão que devem ser interpretados segundo valores sugeridos por pesquisadores ou normas técnicas. Em recente estudo, CLEAR¹⁶⁸, sugeriu uma escala comparativa entre a classificação do grau de ataque da barra de aço e a expectativa de vida restante da estrutura de concreto com base em valores da taxa de corrosão (vide figura 4.1). A tabela 4.1 apresenta taxas de corrosão e suas respectivas relações com o estado de corrosão^{n81,23}.

Tabela 4.1 - Relação entre taxa de corrosão e estado de corrosão^{n81,23}.

Estado de corrosão	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)
Estado ativo	Acima de 1,0	Acima de 11,6
Estado moderado	0,1-1,0	1,16-11,6
Estado passivo	Inferior a 0,1	Inferior a 1,16

A taxa de corrosão, i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), representa um valor instantâneo obtido em um dado experimento. Este pode ser convertido em taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$), quando é registrado periodicamente ao longo do tempo, obtendo-se a evolução do processo corrosivo¹⁶⁵.

A resistividade elétrica de um material cimentício afeta a taxa de corrosão da barra de aço nele inserida. No processo de corrosão em concreto são geradas células galvânicas com a existência de separação entre as áreas anódicas e catódicas, e o processo necessita que uma corrente iônica atravesse o concreto. A condutividade iônica é atribuída à porosidade interconectada e à alta concentração de íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , e Cl^- (situação de contaminação) na solução dos poros¹⁶⁸.

ⁿ⁸¹ <http://leadstates.tamu.edu/car/shrp_products/2001.stm>. Acesso em: 18 mar. 2002.

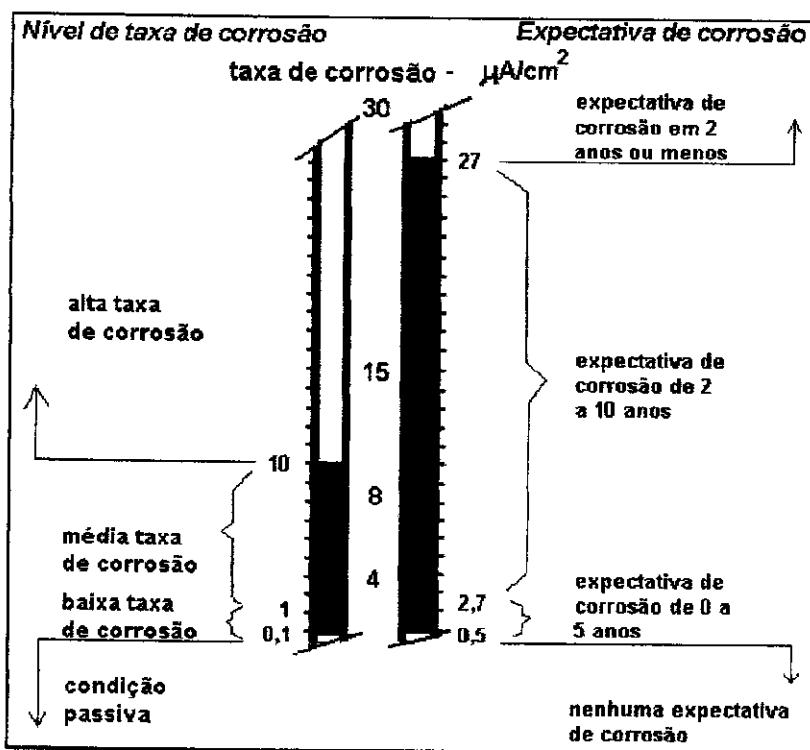


Figura 4.1. – Classificação do grau de ataque e relação com a expectativa de corrosão ^{169 170}

4.2.1. Medidas não perturbativas

4.2.1.1. Medidas de potencial de corrosão (eletrodo de referência externo)

A corrosão de barras de aço pode ser monitorada ao longo do tempo pela medida do potencial ou corrente de corrosão¹⁷¹. O princípio deste método é a medida da diferença entre o potencial de eletrodo do sistema armadura - concreto (semi - célula) e o potencial do eletrodo de referência secundário (semi-célula estável), em regiões próximas ao ponto de aplicação do eletrodo de referência na superfície do concreto. Neste método utiliza-se, portanto, 2 eletrodos: de teste e de referência.

A medida do potencial elétrico, também conhecido por potencial eletroquímico ou de corrosão, segue um ensaio padrão normalizado pela ASTM C 876-80¹⁷² onde se utiliza geralmente um eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre. Neste experimento, ilustrado na figura 4.2, um terminal é conectado à barra de aço (ET) através de um voltímetro, e o outro terminal (ER) é conectado ao sistema de medida através de um material poroso (esponja embebida em meio de alta condutividade). O potencial resultante de uma célula pode atingir valores superiores a 0,5 V, principalmente quando íons cloreto estão presentes.

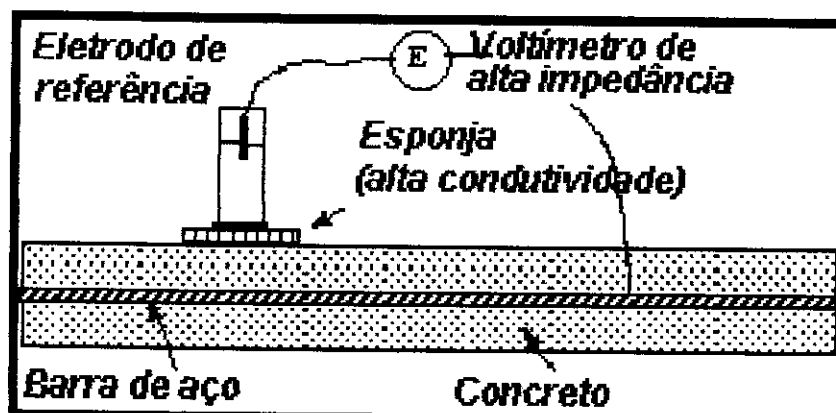


Figura 4.2 - Princípio do método de medida do potencial de corrosão¹⁷³.

A figura 4.3 mostra um exemplo de equipamento externo de medida de potencial de corrosão.



Figura 4.3 – Equipamento externo de medida de potencial de corrosão
(Hammond Concrete Testing)ⁿ⁸².

As medidas de potencial de corrosão em função do tempo fornecem apenas informações qualitativas, porque o potencial de corrosão é um parâmetro termodinâmico dependente de um grande número de variáveis, tais como teor de umidade e oxigênio no concreto e espessura do cobrimento de concreto. Devido a este grande número de variáveis, existem inúmeras críticas relacionadas a esta técnica¹⁷⁴, dentre elas a impossibilidade de identificar a forma do ataque.

A tabela 4.2 mostra o critério para identificar a probabilidade de ocorrência de corrosão, baseado em medidas de potencial, segundo norma ASTM C-876, usando como eletrodo de referência os seguintes: Cu- sulfato de Cu, calomelano saturado (ECS) e prata-cloreto de prata. Este é um método muito utilizado em medições realizadas nas obras¹⁷⁵.

ⁿ⁸² <<http://www.mg-assoc.co.uk/halfcell.htm>>. Acesso em: 20 jan. 2002.

Tabela 4.2 - Relação entre potencial de corrosão e probabilidade de corrosão em estruturas de concreto^{172,173}

Cu/CuSO ₄	Calomelano(ECS)	Ag/AgCl	Interpretação.
$E > -200\text{mV}$	$E > -126\text{mV}$	$E > -119\text{mV}$	Acima de 95% de probabilidade de não ocorrência de corrosão.
$-200\text{mV} > E > -350\text{mV}$	$-126\text{mV} > E > -276\text{mV}$	$-119\text{mV} > E > -269\text{mV}$	Atividade de corrosão é incerta.
$E < -350\text{mV}$	$E < -276\text{mV}$	$E < -269\text{mV}$	Acima de 95% de probabilidade de ocorrência de corrosão.

Este método tanto pode ser aplicado a corpos-de-prova de pequenas dimensões, em laboratório, quanto a estruturas de grandes dimensões, independentemente da geometria. Em áreas de grandes dimensões, as medições são executadas sistematicamente ao longo de toda superfície para a obtenção de linhas equipotenciais. O fluxo de corrente no concreto é acompanhado por um campo elétrico que pode ser medido na superfície, resultando em linhas equipotenciais que permitem a localização de zonas mais propensas à corrosão, devido aos valores mais negativos de potencial. Esta é a base do mapeamento de potencial (vide figura 4.4), uma das técnicas mais utilizadas em rotinas de inspeção em estruturas de concreto armado.

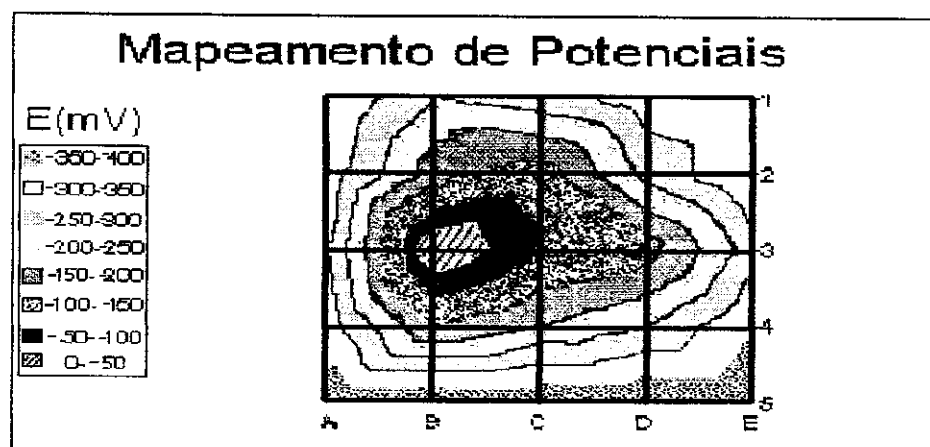


Figura 4.4 - Exemplo de mapa de linhas equipotenciaisⁿ⁸³.

O mapeamento de potenciais é realizado utilizando-se eletrodos de referência apoiados na superfície externa, ou inseridos na estrutura de concreto, gerando um mapa qualitativo das regiões com diversos potenciais. A análise deste mapa permite identificar as áreas com maior probabilidade de ocorrência de corrosãoⁿ⁸⁴.

ⁿ⁸³ <<http://www.mg-assoc.co.uk/halfcell.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2002.

ⁿ⁸⁴ <<http://www.khdesign.demon.co.uk/bgb/concrete.htm>>. Acesso em: 30 mar. 2002.

CASCUDO relata que no caso da corrosão por macro-células, a taxa de corrosão está mais aproximadamente relacionada com a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, do que simplesmente à magnitude do potencial do ânodo. Desta maneira, grandes diferenças de valores entre linhas equipotenciais indicam elevadas taxas de corrosão.

4.2.1.2. Medidas do potencial de corrosão (eletrodo de referência interno)

Resultados obtidos pelo método utilizando eletrodo de referência externo possuem pouca precisão devido ao cobrimento do concreto. Para evitar os efeitos negativos causados pelo cobrimento de concreto, os eletrodos de referência podem ser embebidos no concreto próximo às barras de aço. As vantagens deste método são a grande sensibilidade e a possibilidade de monitorar a corrosão por pite em grandes estruturas de concreto.

Na figura 4.5 são apresentados alguns modelos de eletrodos de referência comercialmente disponíveis. CRIVELARO¹⁷⁶, durante dissertação de mestrado, desenvolveu um eletrodo de referência do tipo semi-célula interno, fabricado com material reciclável (latas de alumínio) e fixado próximo às barras de aço.

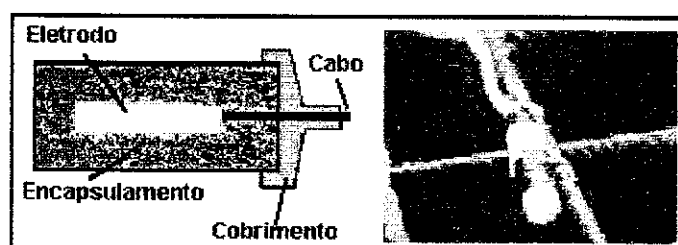


Figura 4.5 - Modelos de eletrodos de referências interno comercialmente disponíveis: sonda MMO Ti e sonda ERE 20ⁿ⁸⁵.

4.2.2. Medidas perturbativas

4.2.2.1. Método da resistência de polarização (R_p)

O método da resistência de polarização (DC) é talvez um dos ensaios mais simples, e permite registrar valores de corrente na região próxima ao potencial de corrosão. Este método baseia-se na obtenção, após pequeno incremento do potencial por polarização potencioestática ou potenciodinâmica, do valor de corrente, que responde de maneira praticamente linear à tensão aplicada. O declive deste trecho linear (R_p) é inversamente proporcional à taxa de corrosão do processo. A resistência de polarização (R_p) é obtida restringindo-se o sobrepotencial aplicado na faixa de ± 10 mV, algumas vezes ± 20 mV, em

ⁿ⁸⁵ <<http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn642/idn642.htm>>. Acesso em: 22 abr. 2001.

relação ao potencial de corrosão¹⁷¹. Este ensaio também pode ser realizado por um processo inverso, no qual um incremento de corrente é aplicado e avalia-se a variação no potencial (polarização galvanostática).

Neste método utilizam-se 3 eletrodos: de teste, de referência e eletrodo auxiliar. O potencial do eletrodo de teste é medido em relação ao eletrodo de referência, e o eletrodo de teste é polarizado por uma corrente oriunda de uma fonte externa, através do eletrodo auxiliar.

As medidas eletroquímicas geralmente envolvem a determinação do potencial (sobretensão) versus resposta da corrente do eletrodo de teste. Alternativamente, em alguns casos, a corrente de polarização é levada a um valor pré-estabelecido e o potencial resultante no eletrodo de teste é medido, em relação a um eletrodo de referência. Este é o arranjo galvanostático de 3 eletrodosⁿ⁸⁶.

É importante utilizar um equipamento provido de compensação eletrônica de queda ôhmica, pois no caso de estrutura de concreto, grandes quedas de potencial podem estar envolvidas. A queda ôhmica entre a armadura e o eletrodo de referência é obtida multiplicando-se a resistência da camada de concreto pela corrente que passa entre os eletrodos.

A resistência de polarização é um método reprodutível e não destrutível que possui grande sensibilidade. A técnica de resistência de polarização é a mais utilizada em estruturas de concreto armado por permitir, com rapidez, a obtenção de informação quantitativa da corrosão da barra de aço¹⁷⁷.

Desde a publicação em 1957, por STERN, de seu primeiro artigo sobre a técnica de resistência de polarização, esta técnica tem se tornado um dos métodos mais utilizados mundialmente em estudos de corrosão. No entanto, este método apenas foi empregado pela primeira vez para calcular a taxa de corrosão de armaduras por ANDRADE¹⁶⁵, na Espanha no ano de 1973. Segundo GONZALEZ e ANDRADE²⁸ existe uma boa correlação entre a taxa de corrosão determinada pela técnica de resistência de polarização e medidas de perda de massa (gravimétrico).

ⁿ⁸⁶ <<http://www.khdesign.demon.co.uk/techniques/3el.htm>>. Acesso em: 28 mar. 2001.

O método de resistência de polarização baseia-se na razão entre a tensão aplicada (ΔE) e a corrente resultante (Δi), a que fornece a resistência de polarização (R_p):

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = R_p \quad (4.2)$$

onde: Δi = corrente resultante da aplicação de tensão (mA); ΔE = tensão aplicada (mV); R_p = resistência de polarização ($k\Omega$).

A intensidade de corrosão (I_{corr}) pode então ser calculada a partir de valores de R_p de acordo com a equação de STERN & GEARY, dada por:

$$I_{corr} = B/R_p \quad (4.3)$$

onde: I_{corr} = intensidade de corrosão (μA); R_p = resistência de polarização ($k\Omega$); B = constante de STERN & GEARY.

O valor da taxa ou velocidade de corrosão (i_{corr}) é calculada acrescentando-se à equação de STERN & GEARY, a área de exposição da armadura:

$$i_{corr} = B/(A \cdot R_p) \quad (4.4)$$

onde: i_{corr} = taxa de corrosão ($\mu A/cm^2$); B = cte. de STERN & GEARY; R_p = resistência de polarização ($k\Omega$); A = área de exposição da armadura ao meio corrosivo (cm^2).

A constante de STERN-GEARY (B) pode ser calculada por ensaios gravimétricos ou estimada das curvas de polarização. O valor de B varia em função dos mecanismos de corrosão e das características do eletrólito. PAGE et al¹⁷⁸ adotaram um valor de 26 mV tanto para armadura em estado passivo ou em corrosão. Já ANDRADE^{179,165} especifica o valor de B em 52 mV para armaduras em estado passivo, e 26 mV para armaduras sofrendo corrosão. BAUER et al. sugere um valor de B em torno de 26 mV para os dois estados (corrosão ou passivo) para corpos de prova de concreto com relação a/c de 0,6¹⁶⁶.

Para o aço, em meio aquoso, os valores normalmente utilizados para as constantes anódica e catódica de Tafel, são 100 mV/década. LAMBERT et al¹⁸⁰ descobriram uma boa correlação entre a resistência de polarização e a perda de massa quando se utiliza 120mV para β_a e β_c .

$$B = (\beta_a \cdot \beta_c) / 2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c) \quad (4.5)$$

onde: B = cte. de STERN-GEARY; β_a = cte. de Tafel anódica; β_c = cte. de Tafel catódica.

A técnica de resistência de polarização é muito utilizada em pesquisas em laboratório, mas para a utilização externa, *in situ*, são necessárias algumas modificações que facilitem o manuseio em grandes áreas. Na figura 4.6 são mostrados exemplos de

equipamentos portáteis utilizados para medidas de resistência de polarização em campo, o GECOR 6 e MS4500.

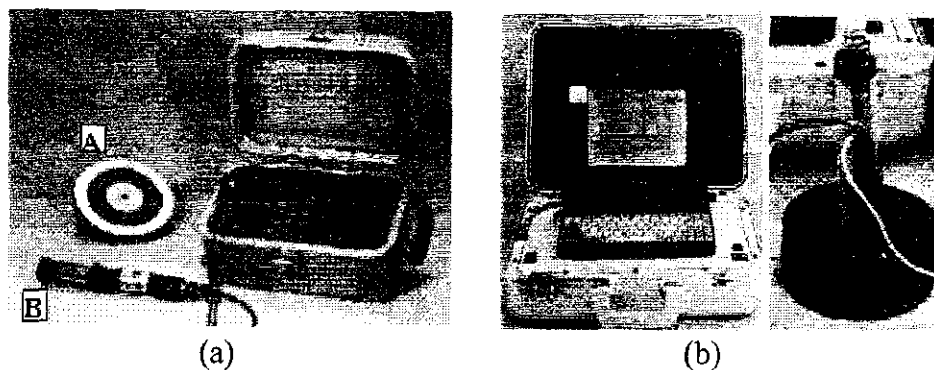


Figura 4.6 – Equipamentos portáteis: a) GECOR 6 b) Equipamento de polarização MS 4500¹⁸¹.

4.2.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A impedância eletroquímica ou impedância (AC) de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que um sinal elétrico alternado, enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica consiste na obtenção de medidas da impedância do sistema eletroquímico em função do sinal aplicado. A perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), geralmente do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema (corrente (I) e potencial (E) definidos), e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase ϕ em relação ao sinal aplicado. A impedância (Z) mede a relação entre ΔE e ΔI ⁶⁶.

Do ponto de vista teórico pode-se utilizar qualquer tipo de sinal: degrau, pulso, etc. A escolha do tipo de sinal $\chi(t)$ depende da conveniência experimental e da precisão desejada, sendo as ondas senoidais as mais utilizadas. A resposta ao sinal de entrada é também senoidal, com fase deslocada em relação ao sinal de entrada. Este ensaio avalia reações eletroquímicas com transferência de carga elétrica entre o eletrodo e o condutor iônico, e transporte de espécies reagentes/produto entre o eletrólito e a zona de reação, devido aos gradientes de potencial químico e elétrico.

A instrumentação necessária para realização deste tipo de ensaio é mais sofisticada do que para outros ensaios eletroquímicos, pois além de um potenciostato utiliza-se um analisador de espectro de frequência, apto para aplicar e analisar o sinal elétrico (AC) associado a um sistema de 3 eletrodos¹⁶⁵. Geralmente o concreto armado é mantido em seu

potencial de corrosão E_{corr} pelo potenciostato, sendo então aplicado um potencial senoidal de amplitude na faixa de ± 10 a ± 20 mV, em uma larga faixa de frequências. Atualmente modernas técnicas utilizam-se de equipamentos conhecidos como "Analisadores de Resposta em Frequência (FRA)" que aplicam técnicas digitais de geração de onda para produzir sinais de baixa frequência, com amplitude e frequência estáveis. Os analisadores do tipo do utilizado neste trabalho possuem correlatores digitais que comparam os dois sinais (o emitido e o recebido da célula de corrosão) e calculam o módulo e o ângulo de fase da impedância⁶⁶.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizada de maneira restrita em laboratório, é um método reproduzível e não destrutivo que fornece informações sobreⁿ⁸⁴:

- cinética da corrosão (velocidade instantânea do processo), desde que se conheça B;
- mecanismo do processo eletroquímico;
- evolução do estado passivo ou ativo das armaduras ao longo do tempo.

Também serve para avaliar a capacidade protetora de revestimentos orgânicos no processo de corrosão das barras de aço no concreto armadoⁿ⁸⁷.

A impedância $Z(\omega)$, de um sistema eletroquímico é um número complexo que pode ser representado tanto em coordenadas polares ($Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi)$), como em coordenadas cartesianas ($Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$). $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$ são, respectivamente, a parte real e imaginária da impedância. A relação $\Delta E / \Delta I$ de um sistema eletroquímico simples é a impedância Z , senoidal, que pode ser decomposta em um termo resistivo, em fase com o sinal de entrada, e um termo capacitivo com a fase defasada de 90° em relação ao sinal de entrada¹⁶⁵.

O método de EIE em sua formulação básica é muito atraente porque ele pode determinar resistência de polarização, além de adicionar informações extras sobre o processo de corrosão. Foram DAWSON et al¹⁸² e WENGER et al¹⁸³ que iniciaram pesquisas de corrosão usando esta técnica em sistemas de concreto.

4.2.2.2.1. Análise de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A análise de impedância pode ser feita de duas maneiras, pelo método gráfico ou por analogia com circuitos elétricos equivalentes. No método gráfico, parâmetros RC

ⁿ⁸⁷ <<http://www.abraco.org.br/21sroi.htm>>. Acesso em: 30 mar. 2002.

(resistência e capacitância) são determinados diretamente no gráfico de impedância, por exemplo, diagrama de Nyquist (Z_{real} vs $Z_{\text{imaginário}}$) ou diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs $\log f$ ou ϕ vs $\log f$). Alternativamente, um circuito equivalente com parâmetros RC é interpretado com um significado físico (modelagem). Segundo MANSFELD¹⁸⁴ uma superfície de corrosão pode ser descrita por um modelo de circuito equivalente incluindo fatores de mudança de área da superfície, resistência da superfície e capacitância das áreas corroídas.

Em estudos de corrosão, esta técnica tem sido utilizada com frequência, empregando-se o método de circuitos elétricos equivalentes para interpretar os dados experimentais. Embora interessante, a analogia entre sistemas eletroquímicos e sistemas elétricos deve ser considerada com cuidado, pois existem ambigüidades e limitações na análise dos resultados experimentais de impedância por circuitos elétricos equivalentes¹⁸⁵. Para um único conjunto de dados, dependendo do número de constantes de tempo, são possíveis vários circuitos elétricos equivalentes, dificultando assim, a escolha do circuito adequado ao sistema em estudo. Além disso, as informações do sistema são limitadas e, na maioria das vezes, existem dificuldades no ajuste do modelo elétrico e na interpretação dos parâmetros, que não possuem significados físico-químicos adequados¹⁸⁶.

Dados de impedância são tradicionalmente apresentados em um sistema real-imaginário em um plano complexo (diagrama de Nyquist). A capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de polarização podem ser estimadas por ajuste de um semi-círculo aos dados. Devido à grande resistência de polarização de algumas superfícies, apenas uma pequena parte do semi-círculo é observada no campo de frequência experimentalmente viável. Dados incompletos resultam em uma estimativa com menor precisão da resistência de polarização e da capacitância associada. Um certo potencial de polarização é aplicado para superar esta dificuldade, mas isto pode causar danos à interface aço-concreto. Diversos pesquisadores têm mostrado que o gráfico ângulo de fase (ϕ) vs $\log f$ (frequência) é sensível às transformações na superfície em corrosão¹⁸⁴.

Tanto a mudança de fase quanto o módulo da impedância são dependentes da frequência e os dados de impedância para o aço no concreto devem, portanto, ser obtidos em uma larga faixa de frequências (100 kHz a 10 mHz). Quanto maior for a impedância do sistema tanto mais passivo será este sistema¹⁸⁷. A queda no valor da impedância, geralmente, indica corrosão na superfície¹⁸⁸.

Os dados obtidos através de espectroscopia de impedância eletroquímica são normalmente apresentados nos diagramas de Nyquist e/ou de Bode. Estes gráficos apresentam 3 regiões principais para a frequência: alta (>10 kHz), média (10 kHz a 10^{-3} kHz) e baixa frequência ($<10^{-3}$ kHz)^{177,184}.

A resposta do sistema na região de baixa frequência geralmente é utilizada para caracterizar a extensão da corrosão na superfície. A resposta do sistema na região de média frequência por sua vez é normalmente atribuída ao processo corrosivo.

A resposta do sistema na região de alta frequência deve-se às propriedades interfaciais do concreto e da microestrutura da pasta do cimento e do concreto. Isto revela informação relacionada à porosidade e concentração de íons na solução de poro. Na região de alta frequência estudam-se as características da microestrutura do concreto, podendo-se avaliar a sua constante dielétrica que varia de 10^2 a 10^5 ¹⁷⁷.

Apesar destas possibilidades, o método de EIE não tem sido amplamente utilizado no estudo de concreto armado, porque os diagramas são complexos e de difícil interpretação.

Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist utiliza a frequência como variável. Consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular¹⁸⁹. É um plano real-imaginário de coordenadas cartesianas, onde se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância são representados no plano cartesiano sob uma larga faixa de frequências (100 kHz a 10 mHz), gerando configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante.

Pode-se especificar 3 regiões no diagrama de Nyquist (vide figura 4.7) para corrosão de barras de aço inseridas em concreto¹⁹⁰:

- frequências altas (>10 kHz): apenas o efeito da componente ôhmica (R_s) devido ao concreto e ao filme interfacial;
- frequências intermediárias (10 kHz a 10^{-3} kHz): existência do arco capacitivo;
- frequências baixas ($<10^{-3}$ kHz): processos difusionais podem ser identificados; estimativa de R_t (resistência à transferência de carga - segmento de reta situado entre a intersecção da parte esquerda e direita do semicírculo).

Diversas são as possibilidades de utilização do diagrama de Nyquist em estudos de corrosão de estruturas de concreto armado. As figuras 4.8 e 4.9 apresentam diagramas de Nyquist que mostram o comportamento resultante de ensaios acelerados em amostras de concreto com relação a/c de 0,45 e 0,6 respectivamente.

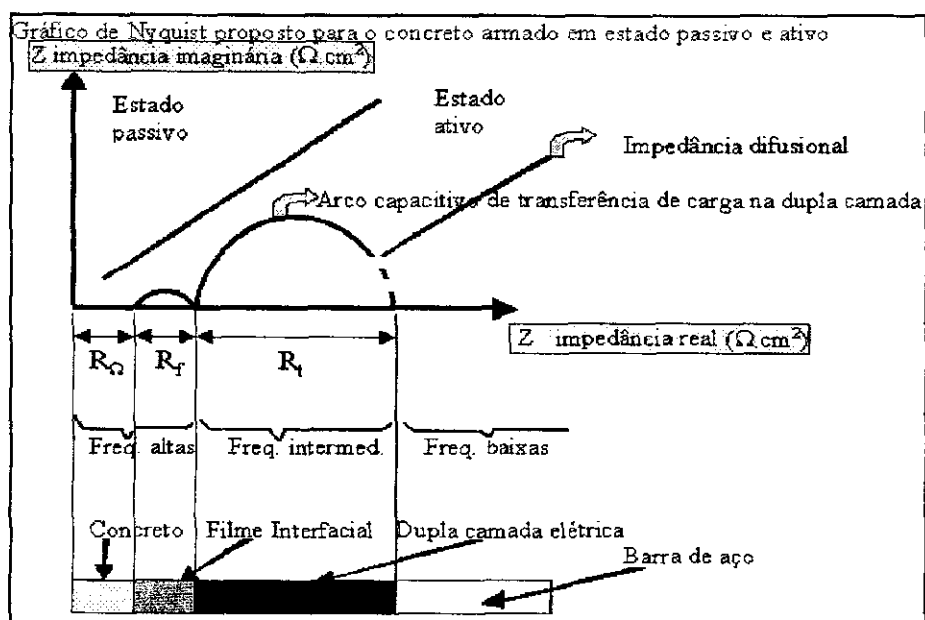


Figura 4.7 – Sugestão de análise teórica do diagrama de Nyquist para estruturas de concreto armado¹⁹⁰.

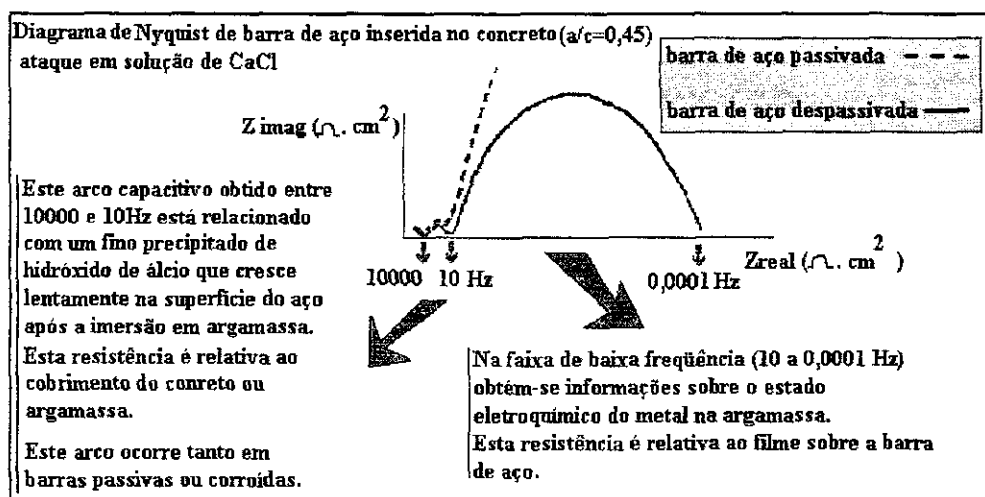


Figura 4.8 – Análise do diagrama de Nyquist de barra passivada e em processo de corrosão¹⁹².

O gráfico de Nyquist pode também ser utilizado para avaliar a proteção oferecida por revestimentos aplicados em barras de aço como pode ser observado nas figuras 4.10 e figura 4.11, respectivamente.

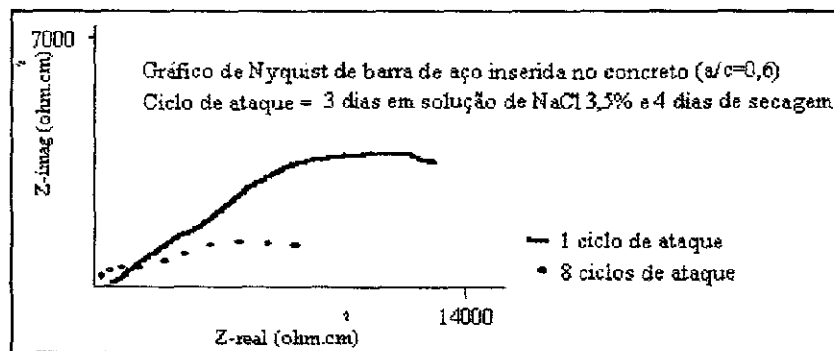


Figura 4.9 – Diagramas de Nyquist de barra passivada (1 ciclo de ataque) e em processo de corrosão (oito ciclos de ataque)¹⁹³.

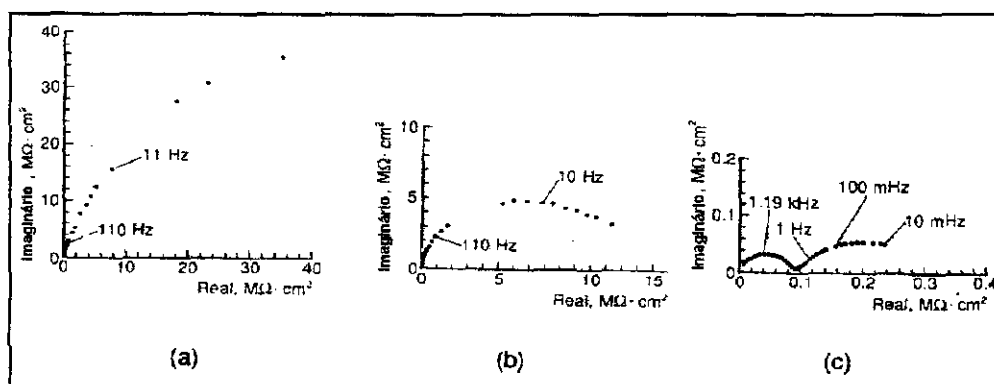


Figura 4.10 – Diagramas de Nyquist em superfície de aço revestida com revestimento epóxi submetida ao ataque corrosivo de solução 3% (peso) de NaCl em (a) 2 dias, (b) 8 dias e (c) 56 dias¹⁹⁴.

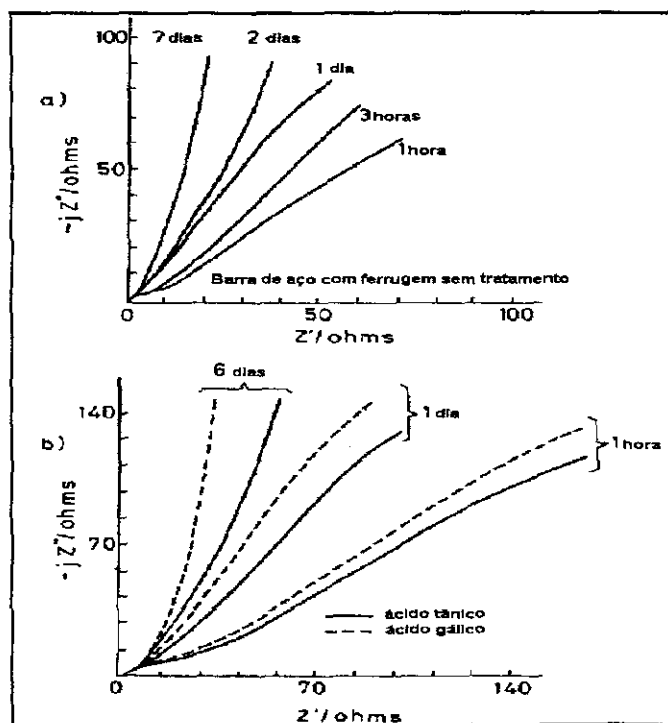


Figura 4.11 - Variação do diagrama de Nyquist (a) para aço com ferrugem e (b) para aço com ferrugem tratado por imersão em solução de 5% de ácido tânico ou 5% de ácido gálico respectivamente, em função do tempo de exposição a uma solução de 0,1 M de sulfato de sódio¹⁹⁵.

O comportamento dos diagramas descritos com ângulo de 45° , a baixas ou médias frequências sugere a ocorrência de um processo de difusão.

Alguns pesquisadores^{196,197} buscam estabelecer uma analogia entre o diagrama de Nyquist e a configuração de um circuito equivalente de componentes elétricos (resistores e capacitores), como pode ser observado na figura 4.12.

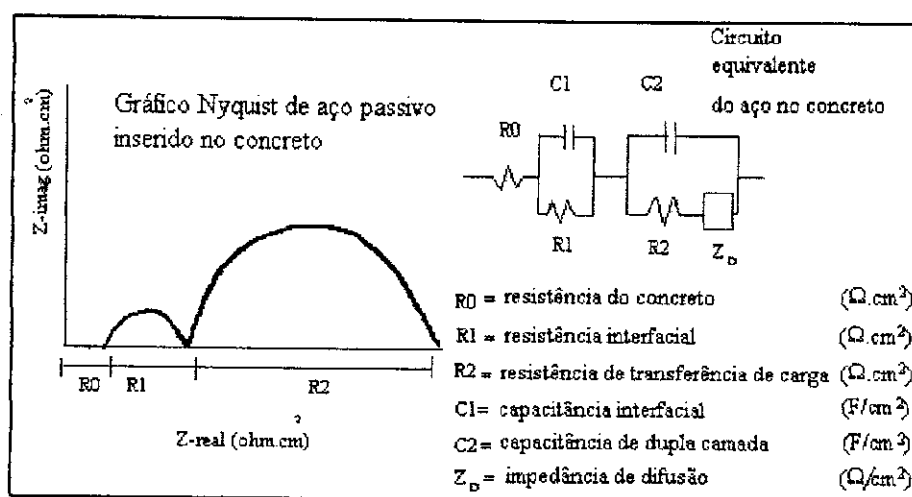


Figura 4.12 – Analogia entre diagrama de Nyquist e circuitos elétricos equivalentes¹⁹³.

Diagrama de Bode

O diagrama de Bode é representado em eixos ortogonais, tendo no eixo das ordenadas o logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) em ohms (Ω) ou o ângulo de fase (ϕ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo ou logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz¹⁹⁸. Dentre as vantagens do diagrama de Bode destaca-se que todos os pontos são distribuídos igualmente.

Na figura 4.13 são mostrados diagramas de Bode para barra de aço com revestimento epóxi, notando-se o efeito do tempo de imersão na degradação do sistema em estudo¹⁹⁹.

Similarmente ao diagrama de Nyquist, o diagrama de Bode também pode ser usado em estudos de corrosão em estruturas de concreto armado. A maioria dos ensaios submete as amostras a condições que propiciem o início e aceleração do processo de corrosão.

A figura 4.14 apresenta o diagrama de Bode para amostras de concreto com relação a/c de 0,6 submetidas a ensaios acelerados por ciclos de imersão (3 dias) em solução de NaCl 3,5% e secagem (4 dias).

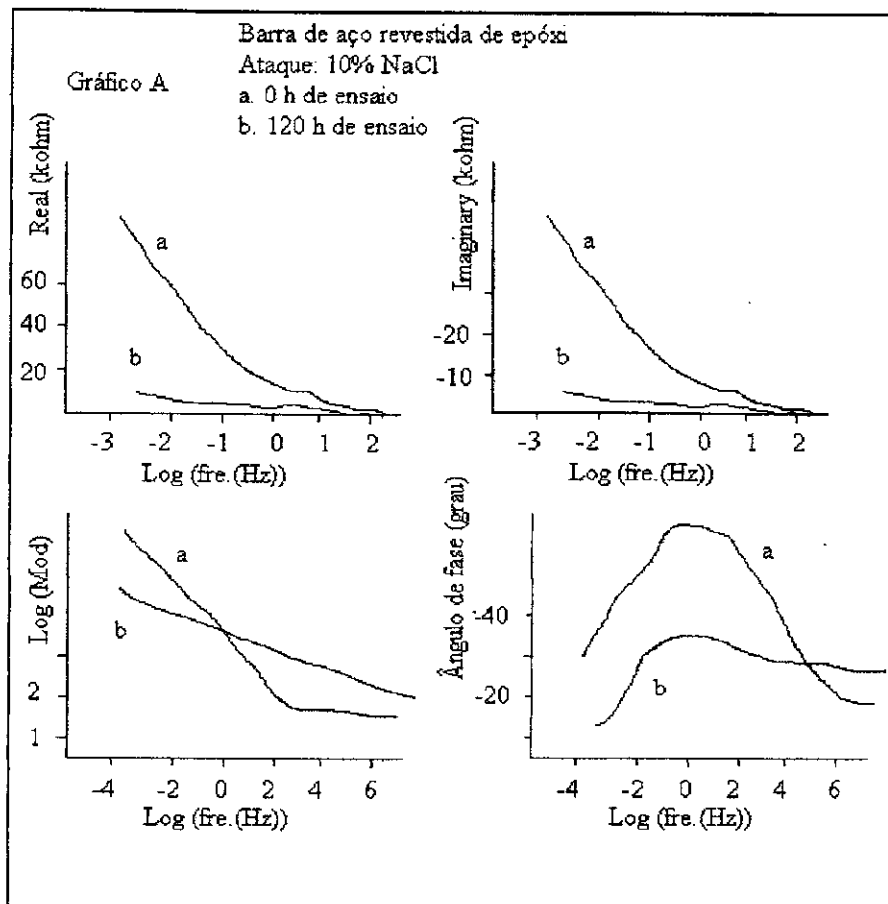


Figura 4.13 – Diagramas de Bode para barra de aço com revestimento epóxi, mostrando efeito de tempo de ensaio¹⁹².

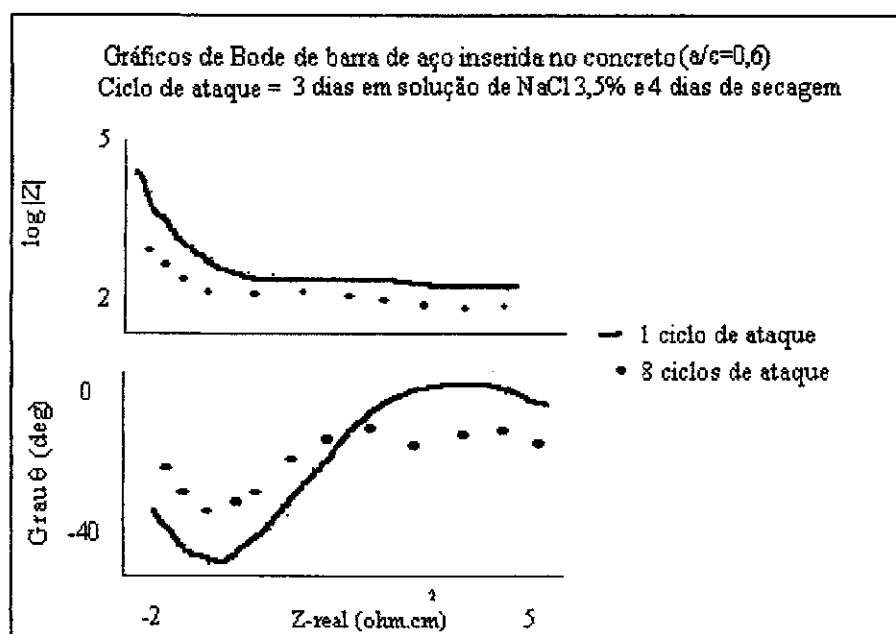


Figura 4.14 – Diagramas de Bode de barra de aço inserida em concreto ($a/c=0,6$) e ensaiada em solução de NaCl (3,5%)¹⁹³.

CAPÍTULO 5

Caracterização dos materiais

Este capítulo apresenta os materiais, as variáveis, os corpos-de-prova e também as metodologias dos ensaios utilizados para a obtenção dos resultados.

5.1 Materiais

5.1.1 Tipo de aço

Nos experimentos foram utilizados barras de aço CA-50 com diâmetro de 10 mm. Devido à maior presença da marca GERDAU no mercado brasileiro foi adotada a barra de aço desta empresa para a execução dos ensaios. O tipo de aço adotado e o diâmetro especificado representam grande participação nos projetos de armação que seguem a normalização brasileira NBR 7480²⁰⁰. As barras foram previamente expostas ao ar livre (período de 6 meses), depositadas sobre estrados de madeira, sujeitas às intempéries, simulando o período de estocagem em obras.

Nos ensaios preliminares, a carepa de laminação originada no processo de fabricação da barra de aço foi retirada por meio de jateamento com esferas de vidro. Mas, posteriormente, nos ensaios adotados neste estudo, esta foi mantida devido à sua importância no processo de revestimentos de conversão usados neste estudo para a proteção da barra, e também pelo caráter protetor que a carepa oferece, além da dificuldade de remoção desta carepa azulada de óxidos na obra.

5.1.2 Traço da argamassa e relação água/cimento

O aglomerado miúdo utilizado foi areia fina. A água potável foi obtida da rede pública de distribuição. O traço da argamassa (em massa) foi 1:2,19 e a relação água/cimento (a/c) de 0,55.

A decisão entre argamassa ou concreto na confecção dos corpos-de-prova foi baseada nas reduzidas dimensões dos corpos-de-prova adotados, o que impossibilitou sua moldagem com concreto, optando-se, portanto, pela argamassa.

A relação água/cimento, que já foi abordada no capítulo 2, influencia principalmente na permeabilidade, resistividade e absorção d'água da argamassa. A escolha

da relação a/c e do traço da argamassa baseou-se nos resultados experimentais obtidos por CASCUDO²⁰¹ com corpos-de-prova de concreto. O critério utilizado foi adotar uma relação a/c de valor intermediário e um traço de argamassa compatíveis com a realidade praticada em obras de estruturas de concreto armado e em trabalhos científicos, além de permitir, de maneira adequada, o ingresso dos cloretos durante os ciclos de molhagem e secagem.

5.1.3 Cimento

Através de consulta à Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), verificou-se a seguinte possibilidade de fornecimento na cidade de São Paulo dentre os fabricantes nacionaisⁿ⁸⁸: Camargo Corrêa (cimentos Eldorado / Cauê) e Ciplan (cimento Planalto). Devido à significativa inserção da marca Cauê no mercado brasileiro, foi adotada esta empresa como fornecedora de cimento para a confecção dos corpos-de-prova. O cimento utilizado foi CP II F 32 (32MPa).

5.1.4 Confecção dos corpos-de-prova

Na concepção do formato, estabelecimento das dimensões e composição dos corpos-de-prova, buscou-se incorporar as sugestões de diversos pesquisadores. Foi adotado o formato cilíndrico para o corpo-de-prova e, conseqüentemente, também para o cilindro de grafite usado como contra-eletrodo, com base no conhecimento do formato circular dos sinais elétricos internos. Para cada tipo de amostra foram moldados 5 corpos-de-prova permanentes e 48 corpos-de-prova temporários destinados às medições mensais (4 amostras destruídas mensalmente no período de 12 meses).

5.1.5 Aditivos

Os aditivos foram selecionados de recursos naturais do Brasil. Os aditivos adotados foram materiais naturais à base de tanino e lignina. No caso específico do tanino utilizou-se uma fonte tradicional e uma fonte alternativa.

A fonte tradicional, à base de tanino da Acácia-negra, foi obtida da empresa TANAC na forma de pó (teor de tanino em torno de 80%)ⁿ⁸⁹. Nesta amostra de tanino de

ⁿ⁸⁸ <<http://www.abcp.com.br>>. Acesso em: 14 jul. 2002.

ⁿ⁸⁹ <<http://www.tanac.com.br>>. Acesso em: 14 jul. 2002.

Acácia-negra foi realizada uma análise de ressonância magnética nuclear de próton (Anexo IV) para obtenção de informações sobre a composição do tanino. O resultado desta análise confirmou a existência de grande quantidade do grupo hidroxila (-OH) na composição do tanino da Acácia-negra.

O tanino de Acácia-negra, fornecido na forma de pó, foi diluído em solução aquosa contendo benzotriazol. Em ensaios preliminares, ao invés de utilizar-se deste produto diluído em soluções aquosas, testou-se a adição de tanino na forma de pó no momento da confecção da argamassa. Esta opção ocasionou a proliferação de microorganismos e a desagregação da argamassa.

Atualmente a extração comercial de tanino utiliza como matéria prima a casca de árvores. Para evitar o corte de árvores buscou-se fontes alternativas utilizado-se folhas e frutos de árvores (evitando a destruição de árvores) ou plantas de pequeno porte com fácil manuseio e rápido desenvolvimento. Esta seleção de fontes naturais alternativas de tanino seguiu critério semelhante ao adotado pelo pesquisador Nilson Borlina Maia, do Instituto Agrônomo de Campinas. A reportagem do Anexo III exemplifica esta tendência atual, adequada ao desenvolvimento auto-sustentável.

A fase de seleção do aditivo envolveu experimentos com folhas ou frutos de 50 espécies vegetais. Devido à inerente complexidade dos ensaios existentes para avaliação da composição de amostras vegetais *in natura*, as informações foram obtidas da literatura técnica. Após uma prévia seleção das espécies vegetais com teor significativo de tanino, ocorreu a extração do tanino para meio aquoso, através de infusão em água aquecida a 60°C. A esta solução resultante da infusão adicionou-se benzotriazol, com a principal função de fungicida. Estes ensaios preliminares avaliaram a resistência à corrosão do filme formado na barra de aço durante a imersão na solução à base de tanino, perante o ataque de cloretos.

A fonte alternativa de tanino escolhida foi a folha da Erva-mate. As principais qualidades da folha da Erva-mate são: a extração sem eliminar a árvore (apenas os galhos são cortados), as folhas já são vendidas comercialmente trituradas na forma de chá (existência de controle de qualidade) e um teor de tanino em torno de 15%ⁿ⁹⁰. Nos Anexos I e II estão descritos maiores detalhes sobre a Acácia-negra e a Erva-mate.

ⁿ⁹⁰ <<http://www.embrapa.br>>. Acesso em: 14 jul. 2002.

O licor negro (sub-produto da lignina sulfatada) oriundo do processo de fabricação do papel da empresa SUZANO foi o material escolhido como fonte de lignina. Esta empresa possui grande participação no mercado nacional da indústria papelreira e o licor negro é um sub-produto do processo industrial, contendo grande teor de lignina (de 40% a 50%)ⁿ⁹¹.

5.2 Variáveis

As variáveis independentes e dependentes adotadas na avaliação experimental dos ensaios realizados nos corpos-de-prova de argamassa estão descritas a seguir.

5.2.1 Variáveis independentes

As variáveis independentes deste trabalho são as seguintes:

- **estado superficial do aço:**
 - a) pré-corroída ao ar (branco);
 - b) com revestimento de conversão devido à imersão em solução de tanino de Acácia-negra;
 - c) com revestimento de conversão devido à imersão em solução de tanino de Erva-mate;
 - d) pintura com tinta epoxídica contendo tanino de Acácia-negra.
- **tipo de aditivo incorporado à argamassa**
 - a) sem aditivo (branco);
 - b) contendo adição de solução de lignina;
 - c) contendo adição de solução à base de tanino de Acácia-negra.

5.2.2 Variáveis dependentes

As seguintes variáveis dependentes foram utilizadas na composição dos corpos-de-prova de argamassa armada: taxa de corrosão gravimétrica e eletroquímica, potencial de corrosão, impedância eletroquímica e resistência de polarização.

Os ensaios eletroquímicos utilizados foram medidas de potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização (R_p), todas em função do tempo de ensaio.

5.3 Amostras de barras de aço

5.3.1 Caracterização química do aço

As barras de aço selecionadas neste estudo foram aço de construção civil CA-50, com diâmetro nominal de 10 mm, estando de acordo com a norma brasileira NBR 7480²⁰⁰.

ⁿ⁹¹ <<http://www.suzano.com.br>>. Acesso em: 14 jul. 2002.

A composição química deste aço, determinada por análise química quantitativa, está apresentada na tabela 5.1. Para a obtenção desta composição química foram realizados ensaios de acordo com as normas ASTM E 1019²³⁶ (Método de Combustão) e ASTM E 415²³⁷ (Método de Espectroscopia de Emissão Óptica).

Tabela 5.1 – Composição química (% em massa) do aço usado como armadura, obtida por análise química quantitativa.

Tipo de aço	Carbono C %	Manganês Mn %	Fósforo P %	Enxofre S %	Silício Si %
<i>Aço carbono 1020 de construção civil (CA-50)</i>	0,23	0,82	0,022	0,014	0,18

5.3.2 Caracterização microestrutural do aço

A avaliação microestrutural deste aço foi realizada, utilizando-se a secção transversal da barra. A observação da superfície foi feita após esta ser polida até acabamento com pasta de diamante (1µm). As figuras 5.1 e 5.2 mostram a microestrutura do aço usado. Este aço apresenta pequena quantidade de inclusões com formato alongado, que analisadas por EDS mostraram a presença de manganês e enxofre. A revelação da microestrutura foi feita por análise metalográfica utilizando-se Nital 3%, e esta mostra que este aço apresenta poucos grãos de ferrita (estrutura cúbica de corpo centrado) e cementita (Fe₃C), e uma predominância de grãos perlíticos (Fe₃C + ferrita) finos. Este tipo de aço apresenta em seu núcleo uma estrutura perlita-ferrita, e perifericamente, uma estrutura martensítica²⁰¹.

Estas características mostram que este aço utilizado na construção civil é confeccionado por processos modernos garantindo boa qualidade. A análise metalográfica também indica a propensão à corrosão localizada, caso existam condições adequadas.

5.3.3 Caracterização mecânica do aço

As barras de aço foram ensaiadas para determinação de suas propriedades mecânicas segundo as normas brasileiras NBR 6152²⁰², e NBR 6153²⁰³. Em função do pequeno tamanho do lote, para os ensaios de tração e de dobramento, foram destinadas 4 barras de aço (branco) com comprimento de 1,20 m e diâmetro de 10 mm. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.2.

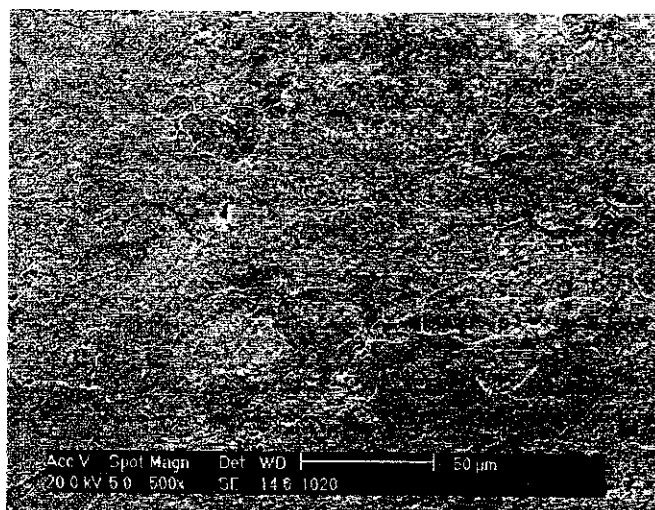


Figura 5.1 – Superfície de aço CA-50 após o ataque com Nital a 3% (Ampliação: 500 X).

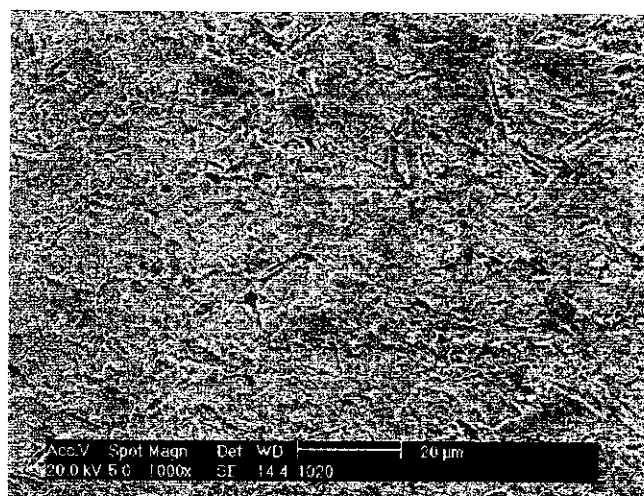


Figura 5.2 – Superfície de aço CA-50 após o ataque com Nital a 3% (Ampliação: 1000 X).

Tabela 5.2– Propriedades mecânicas determinadas para as barras de aço empregadas na pesquisa.

CP N°	Massa (kg/m)	Variação (mm) (± 6,0%)	Diâmetro calculado (mm)	Limite de escoamento (MPa) (min. 500)	Limite de resistência (MPa) (min. 679)	LR/LE (%) (min. 1,10)	Alongamento (%) (min. 8,0)	Dobramento
01	0,625	+1,4	10,08	615	722	17,3	21,0	aprovado
02	0,626	+1,5	10,08	621	727	18,0	18,0	aprovado
03	0,626	+1,4	10,08	621	728	18,0	18,0	aprovado
04	0,615	-0,3	10,08	625	747	16,0	18,0	aprovado

Avaliando os resultados apresentados na tabela acima, percebe-se que os valores dos ensaios relativos aos comportamentos mecânicos à tração e dobramento atenderam às exigências da NBR 7480²⁰⁰.

Para que na argamassa armada ocorra sinergia entre a argamassa e a armadura, além da associação destes dois materiais, é fundamental que haja aderência entre ambos. A

aderência entre a argamassa e as armaduras protegidas por revestimentos depende do tipo de veículo e da espessura de película seca. A aderência entre a argamassa e a armadura de aço CA - 50A é normalmente determinada através de ensaio de conformação superficial e ensaio de flexão (*beam test*), proposto pela recomendação de RILEM/CEB/FIP (1979) sob carregamento monotônico e de curta duração, ensaio de conformação superficial¹⁵¹.

A tinta epoxídica gera uma superfície mais lisa e a armadura com este revestimento tem atrito praticamente desprezível¹⁵¹. Devido a isso, foi necessária a avaliação da perda de aderência, principalmente nas amostras revestidas com tinta epoxídica. Adotou-se um ensaio mais simplificado, o ensaio não normatizado de arrancamento proposto pelo laboratório Falcão Bauer, utilizado com finalidade comparativa entre os sistemas de proteção das barras usados.

A amostra destinada ao ensaio de arrancamento foi constituída por barra de aço (80 cm de comprimento) moldada em cilindro de argamassa sem aditivo. Foram destinados 3 corpos-de-prova para cada tipo de proteção superficial na barra de aço.

As dimensões dos corpos-de-prova (20 cm x 10 cm), a preparação deste ensaio e a moldagem dos corpos-de-prova estão representados nas figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

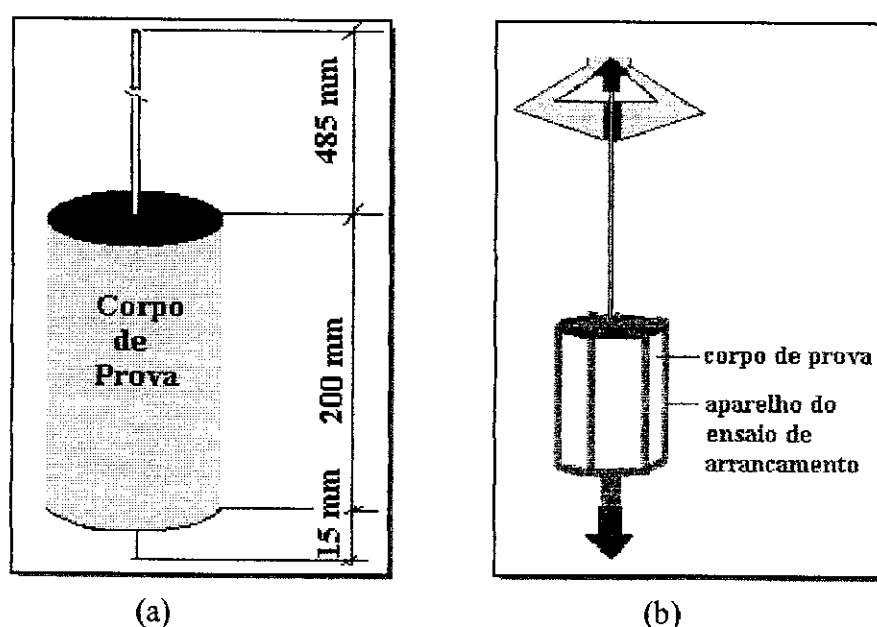


Figura 5.3 – (a) Corpo-de-prova confeccionado para ensaio de arrancamento e (b) corpo-de-prova submetido ao ensaio de arrancamento.

O ensaio de arrancamento pretendeu avaliar se a presença destes sistemas de proteção diminuiria demasiadamente o esforço de resistência ao movimento de arrancamento.



Figura 5.4 – Moldagem dos corpos-de-prova do ensaio de arrancamento.

Os resultados deste ensaio para cada tipo de proteção testada, nos corpos-de-prova 90 dias após a concretagem, são apresentados na tabela 5.3, e os valores médios são indicados na figura 5.5.

Tabela 5.3 – Resultados do ensaio de arrancamento.

Amostra	Carga (kg)	Amostra	Carga (kg)
Branco (1)	4550	Acácia-negra (1)	4550
Branco (2)	5600	Acácia-negra (2)	5250
Branco (3)	5350	Acácia-negra (3)	5450
Tinta (1)	3700	Erva mate (1)	5150
Tinta (2)	4550	Erva mate (2)	4650
Tinta (3)	3450	Erva mate (3)	5400

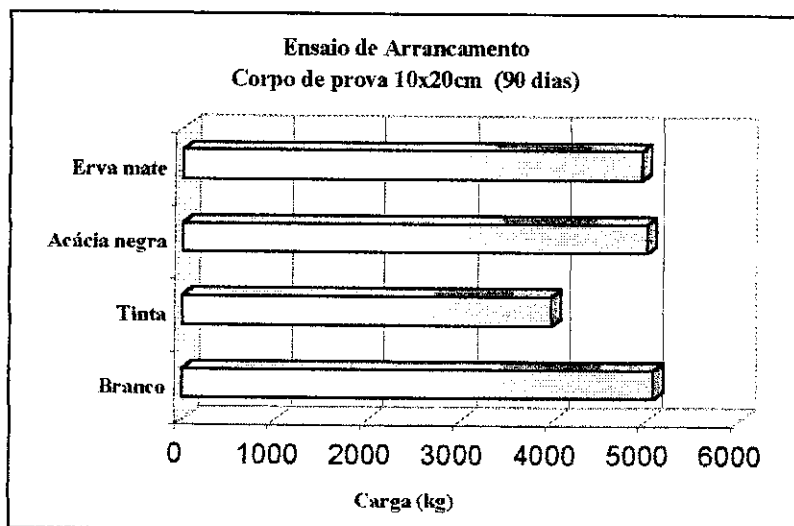


Figura 5.5 – Valores médios obtidos dos resultados do ensaio de arrancamento.

Este ensaio, não normatizado, foi realizado com finalidade comparativa de desempenho de aderência principalmente das barras de aço pintadas à mão em relação às

amostras sem revestimento (branco). A avaliação da média dos valores relativos às barras de aço com tinta (mesmo com a presença de uma camada de tinta relativamente espessa) obtida junto à prensa indicou apenas uma diminuição em torno de 25% perante as amostras sem revestimento (branco). Este valor foi considerado aceitável pelos especialistas do laboratório Falcão Bauer. Nos corpos-de-prova com aços tratados em soluções de tanino (Acácia-negra ou Erva-mate) não se verificou uma diminuição significativa na resistência ao arrancamento.

5.4. Caracterização das argamassas

Foram confeccionados três tipos de argamassa para a moldagem dos diversos corpos-de-prova: sem aditivo (branco) e com aditivo (tanino de Acácia-negra e lignina). As definições do traço de 1: 2,19 (em massa) e a relação água/cimento (a/c) de 0,55 ocorreram após análise de diversos traços de concreto submetidos a condições similares de corrosão e usados na tese de doutorado de CASCUDO²⁰¹.

5.4.1 Caracterização do cimento e agregado miúdo

Na preparação das argamassas foram disponibilizados 150 kg de cimento Portland CP II-F-32 da empresa Cauê e 300 kg de areia fina (zona 2) natural. Esta quantidade de areia atende a norma relativa à amostragem de agregados NM 26²⁰⁴.

Os ensaios físicos de cimento Portland realizados foram os seguintes:

- finura (peneira 0,075 mm) NBR 11579²⁰⁵;
- tempos de pega NM 65²⁰⁶;
- água da pasta de consistência normal NBR 11580²⁰⁷;
- índice consistência argamassa NBR 7215²⁰⁸;
- expansibilidade de Le Chatelier NBR 11582²⁰⁹;
- massa específica NBR NM 23²¹⁰;
- resistência à compressão NBR 7215²⁰⁸ (6 determinações para cada idade de ensaio).

A avaliação do agregado miúdo utilizou os seguintes ensaios:

- composição granulométrica NBR 7217^{211,212} (2 determinações);
- material pulverulento NBR 7219²¹³ (2 determinações);
- teor de argila em torrões e materiais friáveis NM 44²¹⁴;
- impurezas orgânicas NM 49²¹⁵;
- massa específica absoluta NBR 9776²¹⁶ (3 determinações);
- massa unitária seca NBR 7251²¹⁷ (3 determinações);
- massa unitária úmida NBR 7251²¹⁷ (3 medições).

Os resultados estão apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5 e figura 5.6.

Tabela 5.4 – Resultados dos ensaios físicos de cimento Portland.

Ensaio	Valores obtidos	Parâmetros NBR 11578
Finura (%)	6,5	max. 12,0
Tempos de pega		
<i>Início (h)</i>	02:50	min. 01:00
<i>Fim (h)</i>	04:05	max. 10:00
Índice consistência		
<i>pasta (mm)</i>	6	6 ± 1
<i>argamassa (mm)</i>	188	-
Expansibilidade		
<i>frio (mm)</i>	1,0	max. 5,0
<i>quente (mm)</i>	0,5	max. 5,0
Massa específica (g/cm ³)	3,11	-
Resistência à compressão		
03 dias: <i>valor médio (MPa)</i>	25,8	min. 10,0
<i>desvio relativo (%)</i>	3,5	max. 6,0
07 dias: <i>valor médio (MPa)</i>	33,3	min. 20,0
<i>desvio relativo (%)</i>	3,7	max. 6,0
28 dias: <i>valor médio (MPa)</i>	42,0	min. 30,0
<i>desvio relativo (%)</i>	2,1	max. 6,0

Tabela 5.5 – Resultados dos ensaios de agregado miúdo.

Ensaio	Valores obtidos	Parâmetros NBR 7217
Módulo de finura (%)	2,12	-
Material pulverulento (%)	1,70	max. 3,0 %
Torrões de argila (%)	0,04	max. 1,5 %
Impurezas orgânicas (padrão)	mais clara	igual ao padrão
Massa específica absoluta (g/cm ³)	2,63	-
Massa unitária seca (g/cm ³)	1,42	-
Massa unitária (g/cm ³)	1,16	-
Análise granulométrica (% retida)		
<i>peneira 4</i>	1	
<i>peneira 8</i>	3	
<i>peneira 16</i>	9	
<i>peneira 32</i>	23	-
<i>peneira 50</i>	30	
<i>peneira 100</i>	26	
<i>resíduo</i>	8	

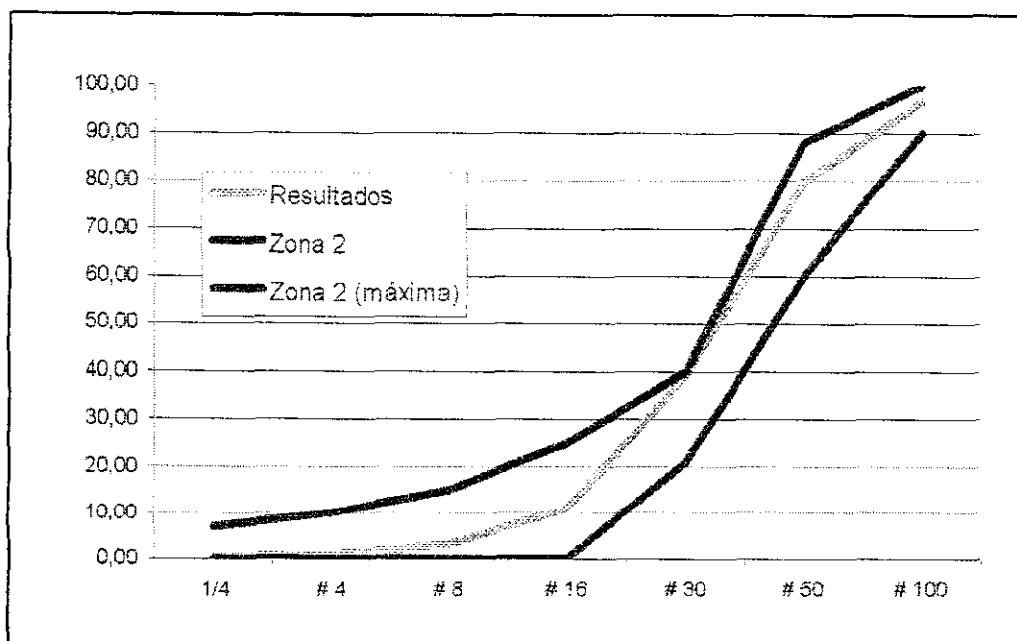


Figura 5.6 – Curva resultante da análise granulométrica do agregado miúdo que classifica a areia incluída na zona 2 (areia fina).

Os resultados obtidos nos ensaios relativos ao cimento e agregado miúdo indicam que os materiais atendem às exigências das normas nacionais.

5.4.2 Ensaio na argamassa fresca

O traço de argamassa utilizado foi 1: 2,19 (em massa) com relação a/c igual a 0,55. Este traço de argamassa foi adotado do traço 1: 2,19: 3,46 originalmente utilizado por CASCUDO na respectiva tese de doutorado. Desta maneira buscou-se obter similar resistência à compressão e mesma qualidade da pasta que permitiria a possibilidade de análise comparativa nas propriedades relacionadas à corrosão com os resultados de CASCUDO.

Foram preparados 3 tipos de argamassa: sem aditivo (branco), com adição de solução de tanino de Acácia-negra (0,03% em massa) e benzotriazol (0,8M), e com adição de licor negro (lignina) (0,03% em massa). Nas argamassas com adições não foi utilizada água de amassamento, mas apenas os aditivos líquidos. A figuras 5.7 mostra, respectivamente, a confecção de argamassa sem aditivo e com aditivo.

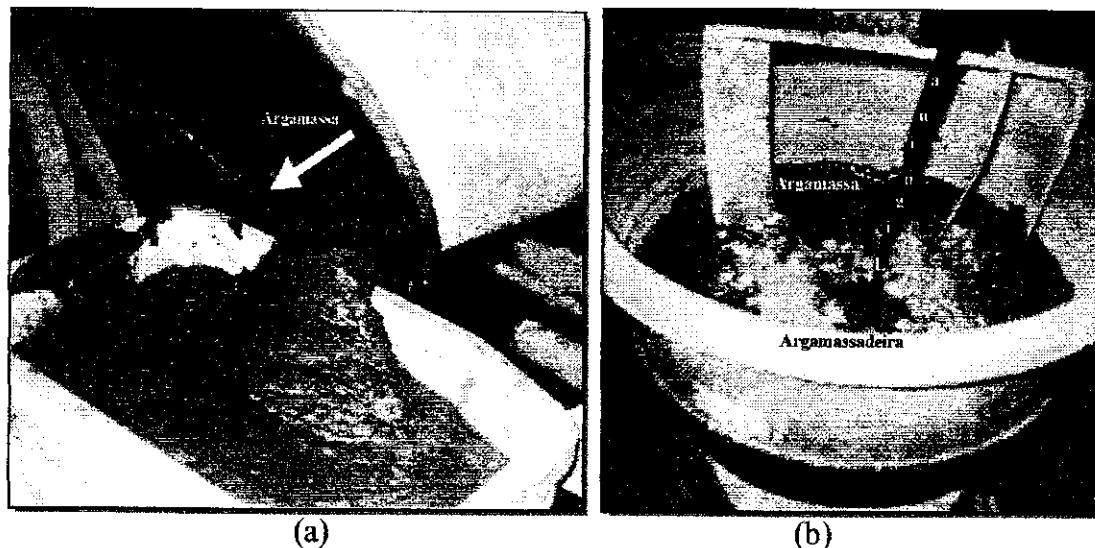


Figura 5.7 – Confeção de argamassa (a) sem aditivo e (b) com licor negro (lignina).

Nos três tipos de argamassa fresca foram realizados os ensaios de consistência na mesa NBR 7215²⁰⁸ (3 determinações), densidade de massa da argamassa NBR 13278²¹⁸ e teor de ar NM 47²¹⁹. Os resultados obtidos para os 3 tipos de argamassa estão apresentados na tabela 5.6. A figura 5.8 ilustra como foi realizado o ensaio de consistência.

Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios nas argamassas frescas.

Ensaio	Valores obtidos
Argamassa sem adição	
Índice de consistência (mm)	393
Densidade de massa da argamassa no estado fresco (g/cm^3)	2,14
Teor de ar (%)	2,40
Argamassa com tanino	
Índice de consistência (mm)	382
Densidade de massa da argamassa no estado fresco (g/cm^3)	2,12
Teor de ar (%)	3,49
Argamassa com lignina	
Índice de consistência (mm)	391
Densidade de massa da Argamassa no estado fresco (g/cm^3)	2,08
Teor de ar (%)	5,18

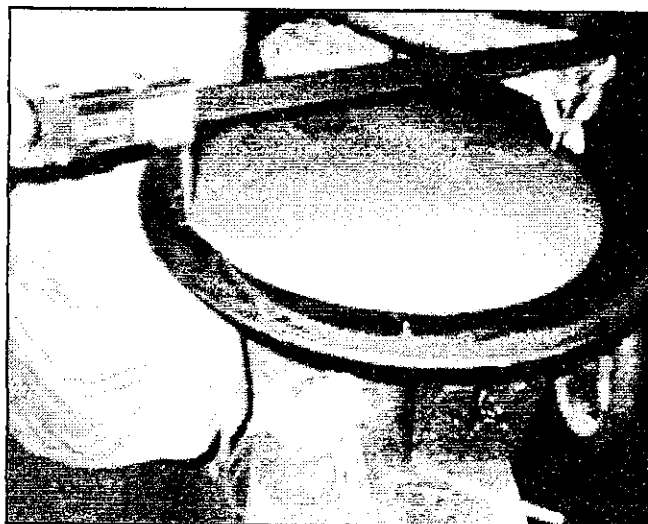


Figura 5.8 – Ensaio de consistência de argamassa na mesa.

Durante a confecção da argamassa não foi detectado qualquer tipo de incompatibilidade com os aditivos, o que se deve, principalmente, à baixa viscosidade dos líquidos.

5.4.3 Ensaios na argamassa endurecida

Na argamassa endurecida, além do ensaio de resistência à compressão, foram realizados ensaios relacionados com a durabilidade.

Nos três tipos de argamassa endurecida foram realizados os ensaios de:

- compressão axial em argamassa NBR 5739²²⁰: 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 3 dias, 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 7 dias e 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 28 dias;
- absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica NBR 9778²²¹: 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm;
- absorção de água por capilaridade NBR 9779²²²: 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm;
- resistividade elétrica ASTM G 57²²³: 3 corpos-de-prova de 10x20 cm;
- permeabilidade iônica (difusão de cloretos) NBR 9917²²⁴: 3 corpos-de-prova de 10 cm x 20 cm.

Os corpos-de-prova destinados aos ensaios de argamassa endurecida foram moldados em formas metálicas. Na figura 5.9 (a) mostra-se a preparação das formas metálicas de 5 cm x 10 cm.

Após esta preparação, todas as formas foram preenchidas com argamassa. Devido ao reduzido tamanho das formas metálicas, o preenchimento com argamassa foi realizado com auxílio de soquete e espátula. O procedimento de preenchimento do molde com argamassa foi conduzido alternando-se 4 camadas de argamassa com adensamentos intermediários realizados com 30 golpes de bastonete e batidas na lateral do molde metálico. Concluída a moldagem, os corpos de prova foram armazenados em bancada de laboratório com temperatura e umidade controladas durante 24 horas.

Posteriormente ao endurecimento da argamassa dos corpos-de-prova, estes foram desmoldados e levados a câmara climatizada com umidade e temperatura controladas (vide figura 5.9(b)) onde permaneceram por um prazo mínimo de 28 dias.



(a)



(b)

Figura 5.9 – (a) Preparo das formas dos corpos-de-prova 5 cm x 10 cm e (b) sala climatizada utilizada para o período de cura dos corpos-de-prova de argamassaⁿ⁹².

5.4.3.1 Ensaio de compressão axial em argamassa

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado nos 3 tipos de argamassas com corpos-de-prova nas 3 idades: 3, 7 e 28 dias. Na realização deste ensaio foram utilizados 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 3 dias, 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 7 dias e 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm aos 28 dias. O esquema, os resultados e o gráfico comparativo dos resultados deste ensaio estão apresentados na figura 5.10, tabela 5.7 e figura 5.11, respectivamente.

ⁿ⁹² < <http://www.eng.hawaii.edu/CE/ConcreteLaboratory.html> Concrete/Construction Laboratory>. Acesso em: 20 ago. 2002.

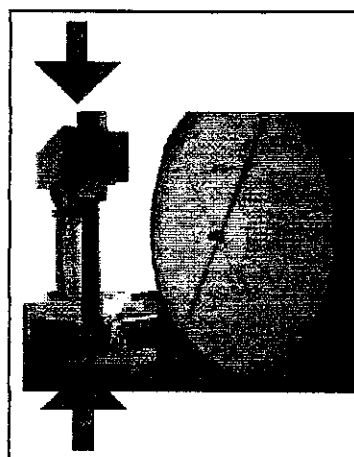


Figura 5.10 – Ensaio de compressão em corpo-de-prova de argamassa.

Tabela 5.7 – Ensaio de compressão axial em argamassa.

Ensaio	Tensão (MPa)
Argamassa sem adição	
Idade: 3 dias	16,9
Idade: 7 dias	21,6
Idade: 28 dias	27,4
Argamassa com tanino	
Idade: 3 dias	16,2
Idade: 7 dias	23,9
Idade: 28 dias	30,4
Argamassa com lignina	
Idade: 3 dias	13,7
Idade: 7 dias	20,7
Idade: 28 dias	27,2

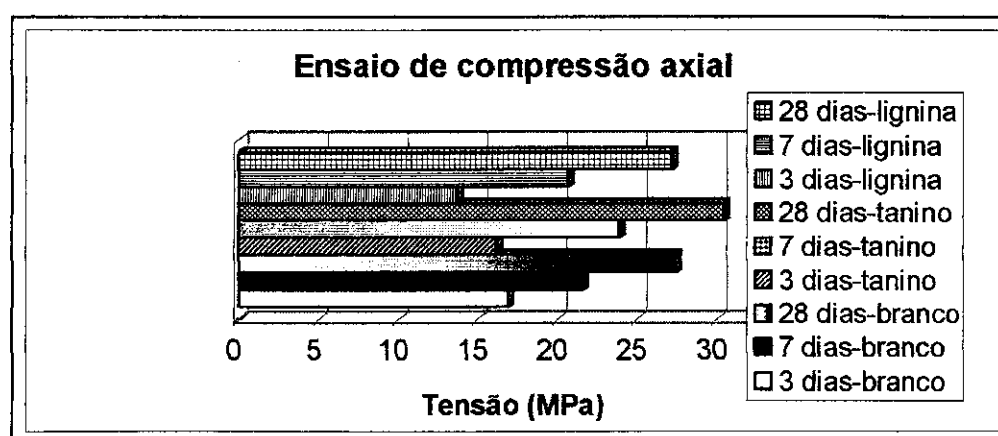


Figura 5.11 – Gráfico comparativo dos resultados do ensaio de compressão axial em argamassa.

A utilização de tanino como aditivo na argamassa incrementou o valor da resistência à compressão aos 7 e 28 dias. Já a lignina apresentou o comportamento de um aditivo retardador de endurecimento, devido à menor resistência apresentada no período de

3 dias. Esta característica da lignina foi ratificada, em um ensaio realizado em paralelo, com a adição de lignina a uma pasta deste mesmo tipo de cimento, quando a pasta não atingiu o endurecimento. Mas é importante destacar que a lignina não ocasionou uma perda de resistência à compressão.

5.4.3.2 Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica.

O ensaio de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica foi realizado nos 3 tipos de argamassa com corpos-de-prova na idade de 28 dias. Na realização deste ensaio foram utilizados 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm para cada tipo de argamassa. Os resultados deste ensaio estão na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Absorção de água por imersão.

Ensaio	Valor médio
Argamassa sem adição	
Absorção por imersão (%)	10,6
Absorção após imersão e fervura (%)	10,6
Índice de vazios após saturação (%)	20,6
Índice de vazios após saturação e fervura (%)	20,6
Massa específica aparente seca (g/cm^3)	1,9
Massa específica aparente após imersão (g/cm^3)	2,2
Massa específica aparente após imersão e fervura (g/cm^3)	2,2
Massa específica real (g/cm^3)	2,5
Argamassa com tanino	
Absorção por imersão (%)	9,8
Absorção após imersão e fervura (%)	9,9
Índice de vazios após saturação (%)	19,3
Índice de vazios após saturação e fervura (%)	19,5
Massa específica aparente seca (g/cm^3)	1,9
Massa específica aparente após imersão (g/cm^3)	2,1
Massa específica aparente após imersão e fervura (g/cm^3)	2,1
Massa específica real (g/cm^3)	2,4
Argamassa com lignina	
Absorção por imersão (%)	11,3
Absorção após imersão e fervura (%)	11,3
Índice de vazios após saturação (%)	21,1
Índice de vazios após saturação e fervura (%)	21,2
Massa específica aparente seca (g/cm^3)	1,9
Massa específica aparente após imersão (g/cm^3)	2,1
Massa específica aparente após imersão e fervura (g/cm^3)	2,1
Massa específica real (g/cm^3)	2,4

A análise dos resultados da tabela acima mostra apenas uma pequena variação dos diversos valores. Destacam-se a diminuição e a elevação do índice de vazios na argamassa aditivada com tanino e lignina, respectivamente.

5.4.3.3 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado nos 3 tipos de argamassas com corpos-de-prova na idade de 28 dias. Na realização deste ensaio foram utilizados 4 corpos-de-prova de 5 cm x 10 cm para cada tipo de argamassa. Os resultados deste ensaio estão na tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Ensaio de absorção de água por capilaridade.

Ensaio	Capilaridade (g/cm ²)	h _{max} (cm)
Argamassa sem adição	1,88	10
Argamassa com tanino	1,56	10
Argamassa com lignina	1,84	10

Na análise dos resultados da tabela acima se destacam a diminuição e a manutenção da capilaridade na argamassa aditivada com tanino e lignina, respectivamente.

5.4.3.4 Permeabilidade iônica (difusão de cloretos)

O ensaio para determinação da resistência à penetração de cloretos foi realizado conforme recomendação da ASTM C 1202²²⁵. Trata-se de um ensaio com princípio eletroquímico no qual uma fatia de concreto é colocada entre duas células e é gerada uma diferença de potencial entre elas. Após a cura da argamassa, para a confecção destes corpos-de-prova, foi necessário o corte de 5 cm em cada lado do corpo-de-prova de 10 cm x 20 cm utilizando-se de serra de disco de corte diamantado refrigerado a água²²⁶ (figura 5.12).

Com as amostras devidamente cortadas e isentas de impurezas, aplicou-se uma camada selante nas laterais dos corpos-de-prova com a finalidade de impermeabilizá-los. Depois que esta camada secou, os corpos-de-prova foram colocados no interior de um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (figura 5.13), de modo que os corpos-de-prova ficaram no vácuo durante 3 horas, e após, permaneceram saturados em água por 17 horas.

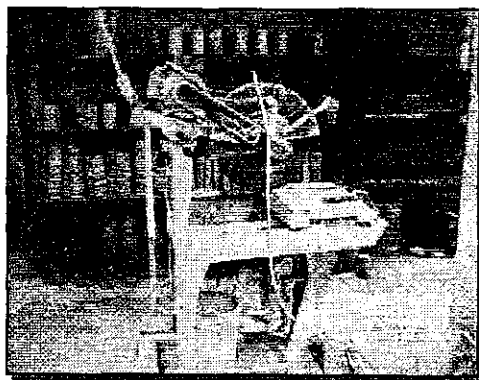


Figura 5.12 – Serra de disco de corte para concretoⁿ⁹³.

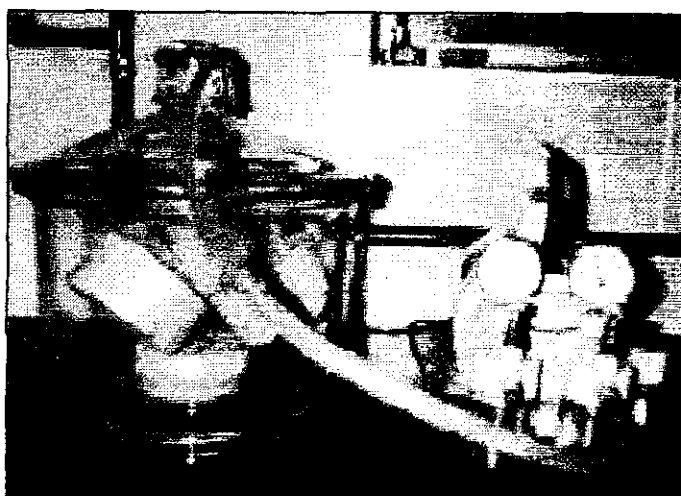


Figura 5.13 – Corpos-de-prova no dessecador²²⁷

As amostras foram então colocadas em células de polímero entre duas soluções, uma de cloreto de sódio e a outra de hidróxido de sódio. O ensaio consiste em registrar a intensidade de corrente que se desenvolve através da amostra, quando uma diferença de potencial de 60 volts é aplicada durante 6 horas. A realização do ensaio é mostrada na figura 5.14. O ensaio termina quando a temperatura atingir 90°C ou então, no final das 6 horas.

A tabela 5.10 apresenta valores de cargas passantes e seus respectivos riscos de penetração do íon cloreto.

ⁿ⁹³ < http://www.ce.eng.wayne.edu/Structures/prep_conc.htm >. Acesso em: 15 mai. 2002.

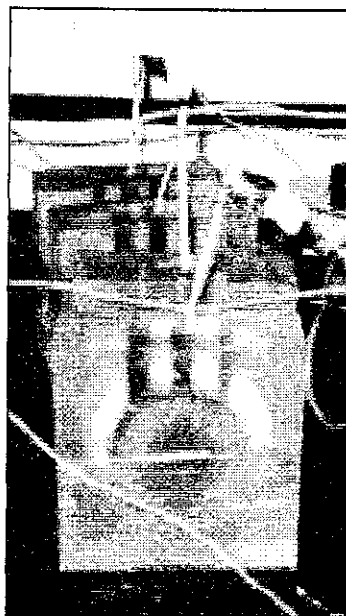


Figura 5.14 – Corpos-de-prova nas células de polímero durante o ensaio²²⁷.

Tabela 5.10 - Qualidade do concreto com base na carga passante segundo ASTM C 1202²²⁵.

Carga passante (C)	Risco de penetração do ion cloreto
>4.000	Alto
2.000 - 4.000	Moderado
1.000 - 2.000	Baixo
100 - 1.000	Muito baixo
<100	Desprezível

O ensaio de permeabilidade iônica foi realizado nos 3 tipos de argamassas com corpos-de-prova na idade de 90 dias. Na realização deste ensaio foram utilizados 2 corpos-de-prova de 10 cm x 10 cm para cada tipo de argamassa. Todos ensaios tiveram duração inferior ao período de 6 horas porque atingiram o patamar de 90°C. Os resultados estão apresentados na tabela 5.11.

Desta maneira ao invés de analisar-se a carga passante segundo o critério da tabela 5.10, foi realizada uma análise comparativa gráfica entre os valores de carga passante nos 3 tipos de amostras de argamassa (figura 5.15).

Tabela 5.11 – Ensaio de permeabilidade iônica.

Ensaio	Temperatura (°C)	Corrente (A)	Tempo (s)
Argamassa sem adição			
Branco 1	23	5,4	0
	52	9,9	1800
	88	14,6	3600
Branco 2	23	3,8	0
	48	7,9	1800
	88	13,1	3600
Argamassa com tanino			
Tanino 1	22	3,3	0
	38	6,3	1800
	61	10,1	3600
	88	14,6	4800
Tanino 2	22	2,8	0
	34	5,5	1800
	60	8,6	3600
	88	13,8	4800
Argamassa com lignina			
Lignina 1	22	3,9	0
	37	7,6	1800
	71	10,8	3600
	88	13,0	4800
Lignina 2	22	3,6	0
	37	7,8	1800
	58	9,5	3600
	88	13,8	4800

O valor da carga passante para os três tipos de amostra foram superiores a 4.000 C, indicando assim um alto risco de penetração do íon cloreto. Na análise dos resultados da tabela acima e da figura abaixo se destacam a menor e maior permeabilidade iônica na argamassa aditivada com tanino e lignina, respectivamente.

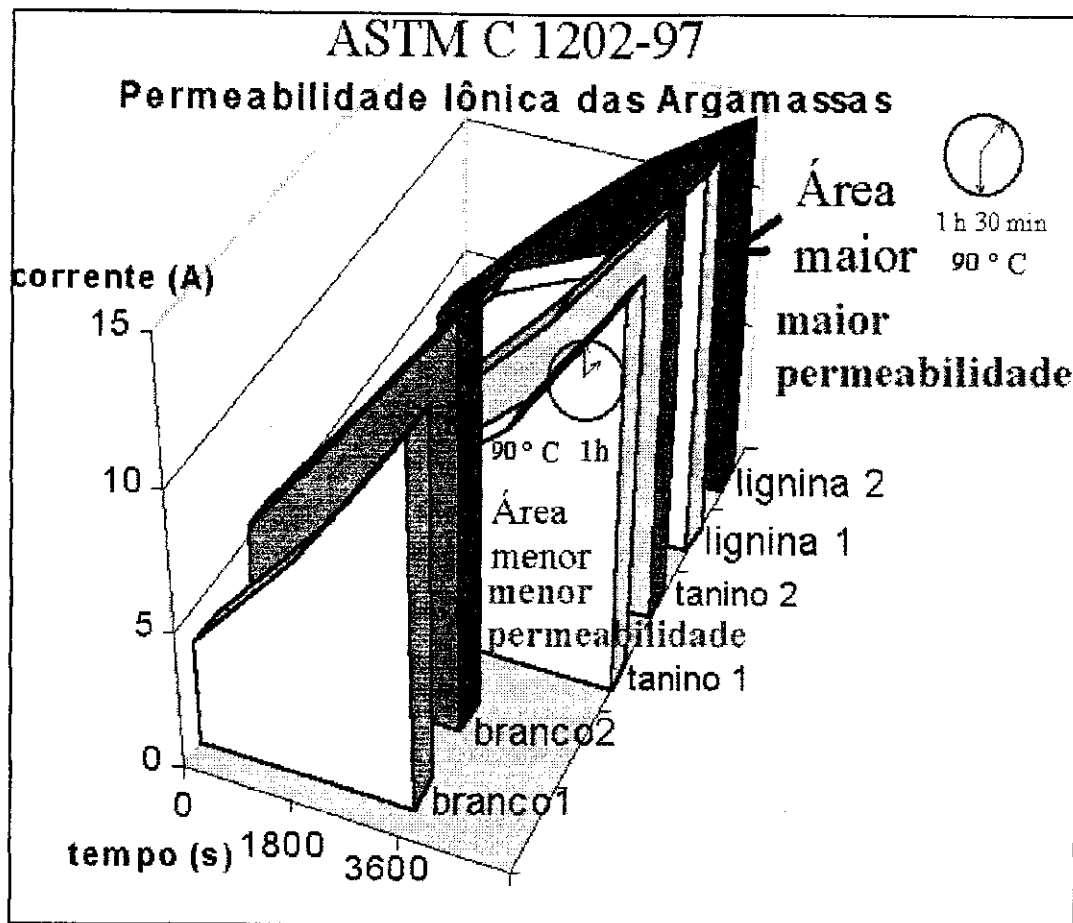


Figura 5.15 – Representação gráfica dos resultados relativos à permeabilidade iônica.

5.4.3.5 Resistividade elétrica

Para a determinação da resistividade elétrica, adotou-se uma adaptação da norma brasileira NBR 9204²²⁸. O ensaio de resistividade elétrica foi realizado nos 3 tipos de argamassas com corpos-de-prova na idade de 90 dias. Após a cura da argamassa, para a confecção destes corpos-de-prova foi necessário o corte de 5 cm em cada lado do corpo-de-prova de 10 cm x 20 cm, utilizando-se de serra de disco de corte diamantado refrigerado a água²²⁶ (vide figura 5.12). Na realização deste ensaio foram utilizados 2 corpos-de-prova de 10 cm x 10 cm para cada tipo de argamassa.

A aparelhagem específica do ensaio foi um voltímetro para medição de corrente contínua, um miliamperímetro, uma fonte de alimentação de corrente contínua e eletrodos, sendo aplicado potencial de 60 V. O esquema de disposição de montagem e o esquema elétrico do ensaio podem ser observados na figura 5.16.

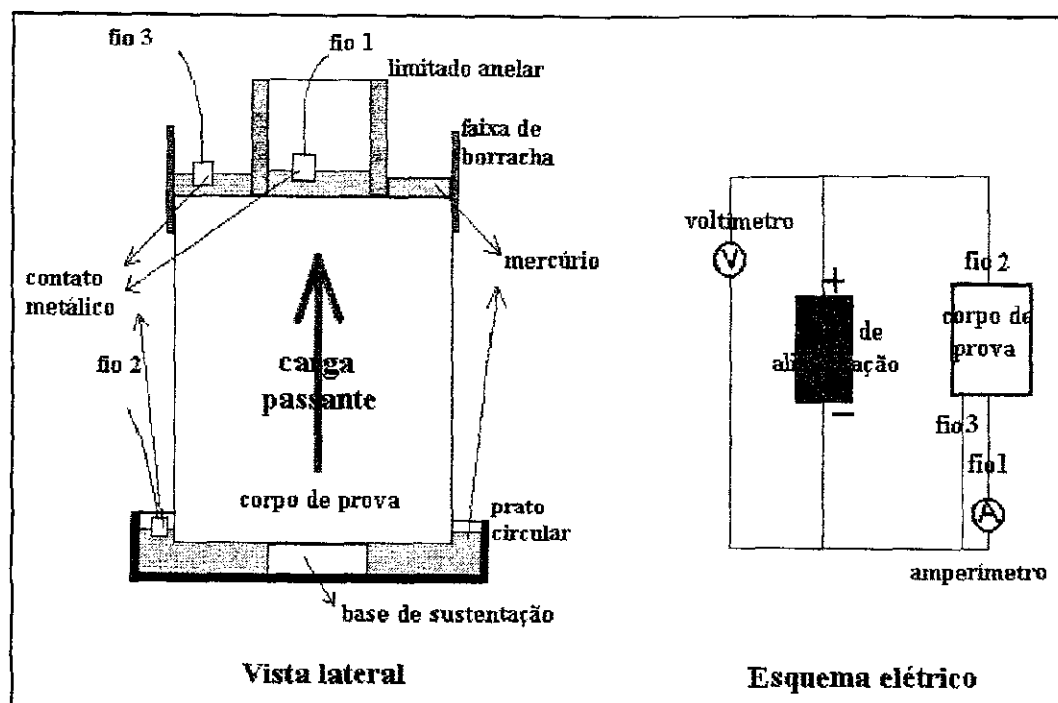


Figura 5.16 – Vista lateral da disposição de montagem dos eletrodos no corpo-de-prova pronto para o ensaio e esquema elétrico do ensaio.

Os resultados deste ensaio estão na tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Resultados de ensaio de resistividade elétrica.

Ensaio	Resistividade elétrica volumétrica 0% saturado ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistividade elétrica volumétrica 50% saturado ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Argamassa sem adição		
Branco 1	2.664	845
Branco 2	2.698	904
Argamassa com tanino		
Tanino 1	3.576	1.198
Tanino 2	3.269	1.057
Argamassa com lignina		
Lignina 1	3.465	1.194
Lignina 2	3.154	960

Os valores de resistividade elétrica das argamassas sem adição foram da ordem de $2.680 \Omega \cdot \text{cm}$ no estado seco e $874 \Omega \cdot \text{cm}$ no estado 50% saturado. Os valores de resistividade elétrica das argamassas com tanino foram de aproximadamente $3.420 \Omega \cdot \text{cm}$ no estado seco e $1.130 \Omega \cdot \text{cm}$ no estado 50% saturado. Os valores de resistividade elétrica das argamassas

com lignina foram de cerca de 3.300 Ω .cm no estado seco e 1.080 Ω .cm no estado 50% saturado.

AMPADU e TORII em experimento com argamassas similares obtiveram valores de resistividade nestes mesmos patamares²³¹.

A diminuição da densidade das argamassas contendo tanino e lignina, em relação à argamassa sem aditivo, e o incremento do teor de ar, assemelham-se ao efeito de um aditivo incorporador de ar.

Segundo PAGE et al.²³² é coerente o aumento da resistividade devido à utilização de aditivo superplastificante e incorporador de ar. McCARTER et al.²³³ justifica este aumento da resistividade devido à diminuição do tamanho de poro ou redução da conectividade capilar. A resistividade da argamassa independe da geometria da amostra. Esta propriedade do material é obtida da relação entre a voltagem aplicada e a corrente resultante em uma unidade da célula. A corrente é conduzida pelos íons dissolvidos na água de poro líquida. Argamassas que possuem maior porosidade apresentam uma menor resistividade.

Observa-se que no estado de baixa umidade, os corpos-de-prova possuem uma maior resistividade em relação aos corpos-de-prova com maior umidade. A condução elétrica é maior no estado mais saturado. A resistividade elétrica da argamassa é um parâmetro importante no controle da taxa de corrosão de armaduras, uma vez iniciado o processo¹⁷⁴.

A elevada resistividade da argamassa no estado seco não pode ser considerada como um fator tranquilizador, pois não representa uma situação normal das edificações. Essa medida não deve ser usada para comparar argamassas diferentes. Desta maneira apenas os valores de resistividade elétrica com 50% de saturação devem ser utilizados para comparação. Na análise dos resultados da tabela 5.12 se destacam a maior e menor resistividade na argamassa aditivada com tanino e lignina, respectivamente.

Segundo ANDRADE et al. e POLDER existe uma correlação inversa entre resistividade do concreto e taxa de difusão do cloreto^{234, 235}.

Neste trabalho observou-se uma correlação inversa entre a resistividade da argamassa e a permeabilidade iônica. Por exemplo, as amostras de argamassa sem aditivo (tipo branco) apresentam maior permeabilidade iônica e menor resistividade.

CAPÍTULO 6

Métodos experimentais

Nesta tese foram investigadas substâncias que poderiam atuar como potenciais inibidores de corrosão da armadura do concreto (tanino e lignina adicionados à argamassa), substâncias formadoras de filme superficial (tanino e benzotriazol), e revestimentos orgânicos contendo tanino e benzotriazol em sua composição.

Os métodos experimentais desta tese foram divididos em duas etapas: ensaios preliminares e finais. Nos **ensaios preliminares** utilizou-se basicamente pequenos segmentos de barra de aço que tiveram sua superfície modificada após a imersão em solução formadora de filme (contendo tanino e/ou benzotriazol). Foram testadas cerca de 50 soluções contendo tanino e/ou benzotriazol. Após formação do filme, as amostras eram imersas em solução saturada de Ca(OH)_2 com 5% (massa) de NaCl. Nesta etapa preliminar também foram realizados ensaios qualitativos com a adição de tanino ou lignina durante a confecção da argamassa, para seleção das condições ideais para uso dos aditivos, tanino ou lignina. A eficiência de proteção devido ao filme foi avaliada por meio de ensaio gravimétrico. Investigou-se nos ensaios preliminares dois revestimentos orgânicos (tinta) contendo tanino e benzotriazol em sua formulação, um monocomponente e outro bicomponente. Os ensaios preliminares indicaram um melhor desempenho para a tinta bicomponente.

Nos **ensaios finais** foram confeccionados corpos de prova de argamassa armada com as barras de aço possuindo filme superficial e traços de argamassa nas várias condições selecionadas nos ensaios preliminares. Os corpos de prova foram então ensaiados através de ciclos alternados de imersão em solução 3% (massa) de NaCl e secagem. Os ciclos corresponderam a 2 dias de imersão e 5 dias de secagem ao ar. Todos os sistemas de proteção foram testados através de ensaios gravimétricos e eletroquímicos.

6.1 Preparação das barras e chapas de aço

Diversos corpos-de-prova foram utilizados durante o desenvolvimento desta tese. Todas as barras de aço CA-50 (10 mm de diâmetro) foram cortadas em segmentos,

utilizando-se disco de corte abrasivo refrigerado, para evitar qualquer deformação da estrutura interna do material. As chapas de aço foram cortadas em formato quadrado, utilizando-se disco de corte abrasivo refrigerado.

As dimensões das amostras foram então determinadas com o auxílio de um paquímetro. Após o corte das amostras, a limpeza ocorreu manualmente, utilizando-se escova de aço. Posteriormente, as amostras foram lavadas com água e detergente em ultrassom durante 3 minutos e secas com fluxo de ar quente. Concluída a preparação, as amostras tiveram suas massas determinadas em balança de precisão, com resolução de 0,00001g. A elevada precisão é fundamental devido à pequena área exposta e, conseqüentemente à pequena perda de massa absoluta. Após esta etapa, as amostras foram devidamente identificadas e guardadas em sacos plásticos, sob vácuo.

6.2 Ensaios preliminares

Nos ensaios preliminares foram testados diversos tipos de corpos-de-prova, conforme ilustrado na figura 6.1, de tratamentos de superfície e revestimentos.

6.2.1 Corpos-de-prova usados nos ensaios preliminares

Nos ensaios preliminares foram utilizadas barras de aço de pequeno comprimento. Estas barras foram imersas em soluções formadoras de filme superficial e, posteriormente, ensaiadas em solução corrosiva. A figura 6.1 mostra as características das amostras utilizadas nos ensaios preliminares.

Amostras da barra de aço, conforme ilustrado na figura 6.1.(a), foram utilizadas em ensaios preliminares para avaliar o efeito dos sistemas de proteção, por meio de ensaios gravimétricos. A superfície deste tipo de amostra foi preparada por escovamento ou jateamento. Inicialmente as amostras de aço foram submetidas ao jateamento, tendo em vista uniformizar as condições de suas superfícies. O jateamento foi realizado com esferas de vidro, atingindo um acabamento superficial Sa 2,5, segundo a norma SIS SS 055900²³⁶. Todavia, após a análise dos primeiros resultados, percebeu-se a importância da manutenção da carepa de laminação sobre a barra de aço, para melhoria nas características da camada de conversão formada em solução contendo tanino.

Durante os ensaios preliminares também foram realizados alguns ensaios eletroquímicos com a barra sem proteção.

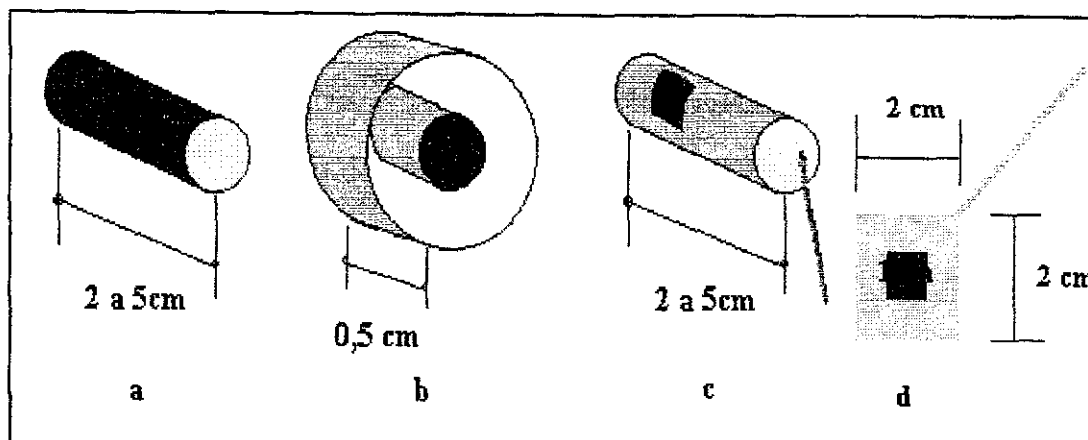


Figura 6.1 – Amostras utilizadas nos ensaios preliminares, destacando-se as áreas destinadas aos ensaios com a coloração escura: **a)** barra de aço (ensaio gravimétrico), **b)** barra de aço embutida em resina (ensaio eletroquímico), **c)** barra de aço parcialmente coberta com esmalte isolante elétrico (ensaio eletroquímico), **d)** chapa metálica de aço 1020 revestida com tinta, com 1 cm^2 de área exposta ao meio, e restante protegido com mistura de cera e resina *colophony*.

A amostra ilustrada na figura 6.1.(b) foi embutida em resina de cura a frio, deixando a secção transversal da barra de área de $0,79 \text{ cm}^2$ para exposição ao meio. Ensaios eletroquímicos foram realizados com este tipo de amostra em soluções sem e com tanino. A superfície metálica foi submetida a um processo de acabamento superficial através de desbaste abrasivo com lixas de carbetto de silício de granas 200, 400, 600 e 800, sucessivamente. Os resultados obtidos com esta geometria de corpo-de-prova e acabamento superficial não foram satisfatórios e, uma vez que, a secção transversal não representa a superfície que está sujeita a corrosão durante operação, este tipo de geometria foi abandonado. Foram então confeccionados corpos-de-prova nos quais uma área da parte longitudinal da barra foi exposta ao meio corrosivo, determinando-se uma pequena área para esta exposição. Esta geometria é mostrada na figura 6.1.(c). Nesta, a maior parte da barra de aço foi recoberta com esmalte protetor, restringindo-se apenas uma área de aproximadamente de $0,3 \text{ cm}^2$ para o ensaio eletroquímico. Esta barra de aço foi conectada a um fio condutor pelo contato feito com cola de prata, para realização de ensaios eletroquímicos.

Para avaliar e comparar o comportamento de dois tipos de revestimento de tinta, especialmente preparados para este estudo, foram confeccionados corpos-de-prova segundo ilustrado na figura 6.1 (d). Utilizou-se para estes corpos-de-prova, chapa plana de aço carbono 1020, deixando-se uma área de 1 cm^2 para exposição ao meio corrosivo, sendo o restante protegido por uma mistura de cera de abelha e resina *colophony*.

6.2.2 Ensaios preliminares nas barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de benzotriazol

O benzotriazol, ainda não utilizado em aço de construção civil CA-50, foi investigado com o objetivo de verificar a ação inibidora do filme, previamente formado em meio H_2SO_4 (0,5M) contendo BTAH (0,1M), sobre o aço imerso em uma solução de $Ca(OH)_2$ sat contendo 5% de NaCl.

No sentido de diminuir a presença de produtos de corrosão aderentes à barra de aço e que prejudicam a precisão do ensaio gravimétrico, também foi observada a importância do BTAH como inibidor do processo de dissolução do metal-base em banho de decapagem (solução de Clark).

Os métodos utilizados na caracterização do comportamento frente à corrosão dos aços em presença de BTAH foram ensaios gravimétricos, análise da superfície e análise química da solução por ativação com nêutrons.

O ensaio gravimétrico foi dividido nas seguintes etapas:

- **preparação da amostra:** de acordo com os procedimentos anteriormente descritos;
- **formação de filme:** três amostras foram suspensas através de linha de *nylon* e imersas na solução formadora de filme (solução à base de benzotriazol) pelo intervalo de 24 horas. Ao término desta etapa, as amostras foram lavadas com água, secas com fluxo de ar quente e pesadas (vide figura 6.2.(a));
- **ataque:** as três amostras com filme formado foram suspensas através de linha de *nylon* e submetidas à solução de $Ca(OH)_2$ sat adicionada de NaCl 5% pelo intervalo de 24 horas. Ao término desta etapa, as barras de aço foram lavadas em água com o auxílio de escova de cerdas macias, secas em fluxo de ar quente e pesadas (vide figura 6.2.(b));
- **decapagem:** a decapagem com solução de Clark aditivada por BTAH foi utilizada para retirar os produtos de corrosão aderentes. As amostras, em seguida, foram lavadas, secas em fluxo de ar quente e pesadas.

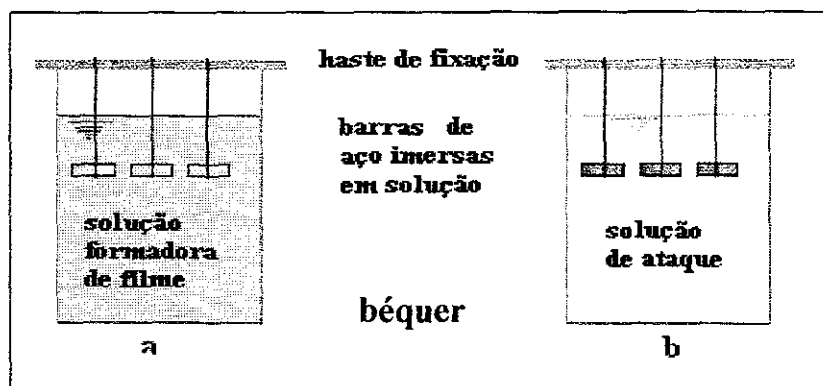


Figura 6.2 - Esquema experimental com barras de aço em (a) solução formadora de filme e em (b) solução de ataque corrosivo.

As amostras foram imersas em seis tipos de soluções formadoras de filme contendo H_2SO_4 (0,5M) adicionadas com seis diferentes teores de BTAH: 0,01M, 0,02M, 0,04M, 0,06M, 0,08M e 0,1M. Posteriormente, as amostras foram imersas em solução de $Ca(OH)_2$ saturado adicionado de NaCl 5%. O tempo de imersão na solução formadora de filme e na solução de ataque corrosivo foi de 24 h cada.

6.2.3 - Ensaio preliminares com barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de tanino de Acácia-negra, benzotriazol e ácido fosfórico

Nos ensaios preliminares com as barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de tanino de Acácia-negra, benzotriazol e ácido fosfórico, dois tipos de amostras foram preparadas: segmentos de barras de aço (ensaio gravimétrico) e eletrodos embutidos em resina (ensaio eletroquímico), ilustrados na figura 6.1 (a) e (b).

As soluções formadoras de filmes contêm água, ácido fosfórico, benzotriazol e tanino, em proporções variáveis. As amostras ficaram imersas nestas soluções formadoras de filme durante um período de 24 horas e posteriormente foram atacadas em solução saturada de $Ca(OH)_2$ adicionada de 5% (massa) de NaCl, também durante um período de 24 horas.

Os experimentos realizados foram análise gravimétrica e ensaios eletroquímicos. Os ensaios eletroquímicos realizados foram: medidas do potencial de circuito aberto *versus* tempo, resistência de polarização e curvas de Tafel. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado e como eletrodo auxiliar foi usado eletrodo de grafite.

A avaliação da eficiência do filme protetor perante a solução de ataque ocorreu através da comparação das velocidades de corrosão entre as barras de aço tratadas e não tratadas, estas últimas sendo consideradas como referência (branco).

Devido ao grande número de experimentos usado para avaliar o comportamento das barras de aço com filme formado em soluções contendo tanino, BTAH e H_3PO_4 em proporções variáveis, foi utilizada uma modelagem estatística experimental. Esta modelagem forneceu 3 lotes de experimentos buscando obter a melhor eficiência possível.

Os limites utilizados em cada uma das variáveis foram os seguintes:

- Tanino: de 0,2 a 0,7 % em massa;
- BTAH: de 0,01 a 0,1 M;
- H_3PO_4 : de 0 a 10 g/L.

6.2.4 - Ensaios preliminares nas barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de tanino e benzotriazol.

As espécies escolhidas para este estudo foram selecionadas de listas de plantas, existentes na literatura internacional²³⁷. Felizmente, grande porcentagem das plantas é originária ou está incorporada na flora brasileira. Outra estratégia para a identificação de novas fontes vegetais de tanino foi a adoção de critérios obtidos de artigos técnicos ligados à área de Nutrição²³⁸.

Esta pesquisa envolveu 50 fontes naturais de tanino utilizando-se de diversas partes das plantas (raiz, casca de árvore, folha e semente). A literatura técnica indica que os maiores teores de tanino localizam-se nas cascas de plantas de grande porte (árvores). Na avaliação realizada neste trabalho privilegiou-se a utilização de plantas de menor porte e de partes renováveis das plantas (folhas, flores e sementes).

A extração do tanino, que é hidrossolúvel, foi avaliada preliminarmente de três maneiras: imersão das amostras em água à temperatura ambiente (22°C), imersão em água aquecida (50°C) ou imersão em soluções aquosas contendo álcool etílico (20%) à temperatura ambiente (22°C)ⁿ⁹⁴. Os melhores resultados obtidos ocorreram com a utilização do procedimento experimental de imersão de 100 g da amostra vegetal em 300 mL de água aquecida em béquer de 500 mL.

Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, a solução foi coada em filtro de papel e recolhida em béquer de 500 mL e adicionada de 0,08 M de benzotriazol. Em cada béquer, três barras de aço foram imersas nestas soluções por um período de 72 horas, para a formação do filme superficial (vide figura 6.2.(a)). Posteriormente, as amostras de aço com o filme formado foram ensaiadas por imersão em solução saturada de Ca(OH)₂ adicionada de 5% NaCl (vide figura 6.2.(b)). A análise gravimétrica, a obtenção da velocidade de corrosão e a eficiência de proteção conferida pelo filme foram estimadas utilizando-se solução de Clark saturada em BTAH, para limpeza dos produtos de corrosão formados.

As partes das plantas testadas e seus respectivos nomes científicos estão apresentados nas tabelas 6.1 e 6.2. Diversas plantas utilizadas nestes ensaios experimentais

ⁿ⁹⁴ <<http://www.cornelluniversity.com>>. Acesso em: 10 jun. 2000.

estão ilustradas nas figuras 6.3 e 6.4. Nestas figuras também são indicadas as plantas que possuem em sua composição, porcentagem significativa de substâncias que podem facilitar a formação de filme superficial.

Tabela 6.1- Amostras de pequenos arbustos e seus respectivos nomes científicos e parte da planta utilizada no preparo das soluções formadoras de filme^{n95, n96, n97, n98}

Nº	Matéria-prima	Nome popular	Nome científico
1	Folha	Açafrão	<i>Crocus sativus</i>
2	Folha	Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>
3	Folha	Almeirão silvestre	<i>Cichorium intybus</i>
4	Folha	Arnica brasileira	<i>Solidago microglossa</i>
5	Folha	Arruda	<i>Ruta graveolens</i>
6	Folha	Babosa	<i>Aloe vera</i>
7	Folha	Bardana	<i>Arctium lappa</i>
8	Folha	Boldo	<i>Plectranthus barbatus</i>
9	Folha	Café	<i>Coffea arabica</i>
10	Flor	Calêndula	<i>Calendula officinalis</i>
11	Flor	Camomila	<i>Matricaria chamomilla</i>
12	Folha	Capim-limão	<i>Cymbopogon citratus</i>
13	Folha	Carqueja	<i>Baccharis trimera</i>
14	Folha	Coentro	<i>Coriandrum sativum</i>
15	Folha	Erva-cidreira	<i>Melissa officinalis</i>
16	Flor	Erva-doce	<i>Pimpinella anisum</i>
17	Folha	Espinheira-santa	<i>Maytenus ilicifolia</i>
18	Folha	Guaco	<i>Mika glomerata</i>
19	Folha	Hortelã	<i>Mentha piperita</i>
20	Folha	Losna	<i>Artemisia absinthium</i>
21	Folha	Louro	<i>Laurus nobilis</i>
22	Folha	Malva	<i>Malva sylvestris</i>
23	Folha	Manjeriço	<i>Ocimum basilicum</i>
24	Folha	Manjerona	<i>Origanum majorana</i>
25	Folha	Orégano	<i>Origanum vulgare</i>
26	Folha	Pariparoba	<i>Heckeria umbellata</i>
27	Folha	Quebra-pedra	<i>Phyllanthus niruri</i>
28	Folha	Salsinha	<i>Petroselinum crispum</i>
29	Folha	Serralha	<i>Sonchus oleraceus</i>

ⁿ⁹⁵ <<http://www.canalvip.com.br/neumart/pm>>. Acesso em: 23 jul. 1999.

ⁿ⁹⁶ <<http://www.lavras.br/cepe>>. Acesso em: 24 jul. 1999.

ⁿ⁹⁷ <<http://www.agrov.com.br/vegetais>>. Acesso em: 24 jul. 1999.

ⁿ⁹⁸ <<http://www.irmaosbenassi.com.br>>. Acesso em: 25 jul. 1999.

Tabela 6.2 - Amostras de flores e árvores usadas no preparo das soluções formadoras de filme e seus respectivos nomes científicos^{n99, n100, n101}

N°	Matéria-prima	Nome popular	Nome científico
1	Casca de árvore	Acácia-negra	<i>Acacia mearnsii</i>
2	Flor	Angélica	<i>Angelica archangelica</i>
3	Flor	Azaléia	<i>Rhododendron ferrugineum</i>
4	Casca de árvore	Barba-timão	<i>Stryphnodendron rotundifolium</i>
5	Flor	Bico-de-papagaio	<i>Euphorbia pulcherrima</i>
6	Casca de árvore	Catuaba	<i>Trichila catigua</i>
7	Flor	Cravo	<i>Dianthus caryophyllus</i>
8	Flor	Crisântemo	<i>Chrysanthemum</i>
9	Flor	Hibisco	<i>Hibiscus rosa</i>
10	Folha	Erva-mate	<i>Ilex paraguariensis</i>
11	Flor	Flamboyant	<i>Delonix regia</i>
12	Flor	Ipê roxo	<i>Tabebuia avellanedae</i>
13	Flor	Lírio amarelo	<i>Hemerocallis flava</i>
14	Flor	Manacá-da-serra	<i>Tibouchina mutabilis</i>
15	Flor	Maravilha	<i>Mirabilis jalapa</i>
16	Casca de árvore	Quebracho	<i>Quebracho lorentzii</i>
17	Flor	Pata-de-vaca	<i>Bauhinia forficata</i>
18	Flor	Paineira	<i>Chorisia insignis</i>
19	Flor	Primavera	<i>Bougainvillea spectabilis</i>
20	Flor	Quaresmeira	<i>Tibouchina granulosa</i>
21	Flor	Violeta	<i>Saintpaulia ionantha</i>

ⁿ⁹⁹ <<http://www.casaecia.arq.br/homepaisagismo.htm>>. Acesso em: 02 ago. 1999.

ⁿ¹⁰⁰ <<http://www.ciagri.usp.br/planmedi/index.htm>>. Acesso em: 02 ago. 1999.

ⁿ¹⁰¹ <http://www.casaecia.arq.br/bulbosas_e_rizomatosas3.htm>. Acesso em: 03 ago. 1999.

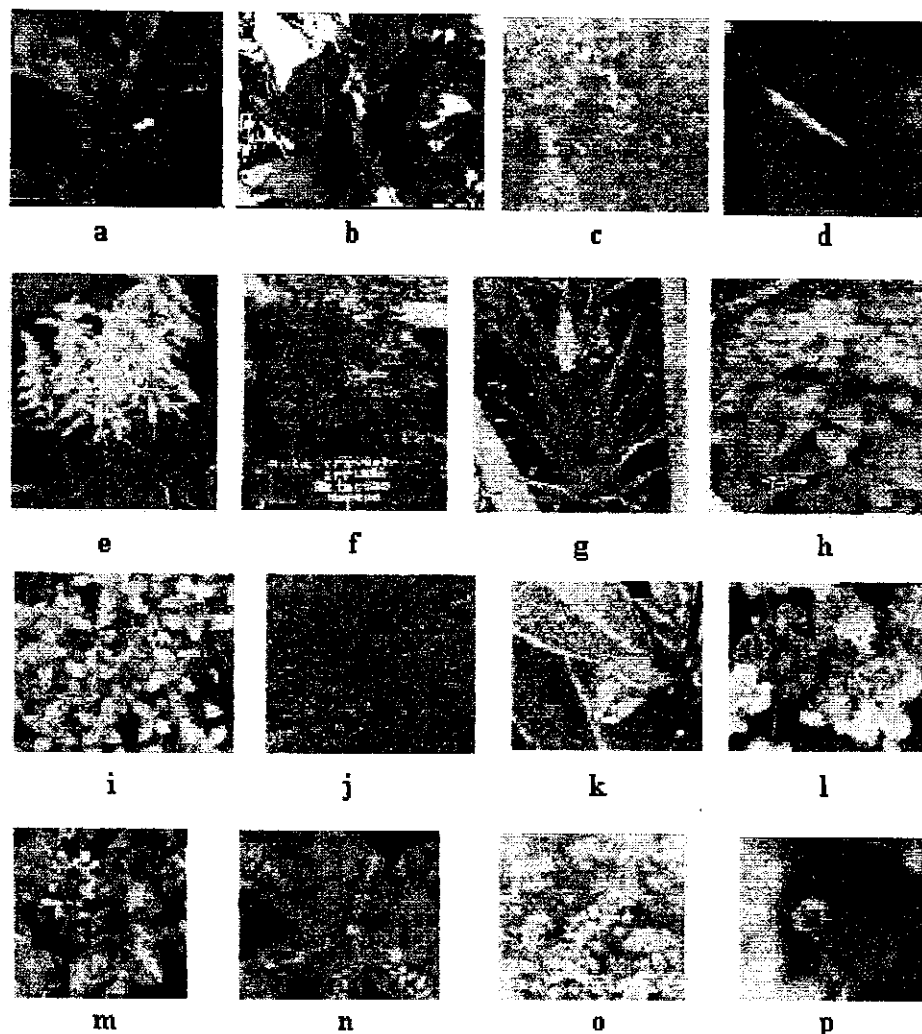


Figura 6.3 – a) acerola b) açafão c) alecrim (*tanino*) d) amora preta e) arnica brasileira f) arruda (*flavonóides*) g) babosa (*ácido gálico*) h) bardana (*tanino*) i) hortelã (*flavonóides*) j) losna (*tanino*) k) louro (*tanino*) l) malva (*tanino*) m) manjerição roxo (*tanino*) n) quebra-pedra (*tanino*) o) salsa p) serralha.

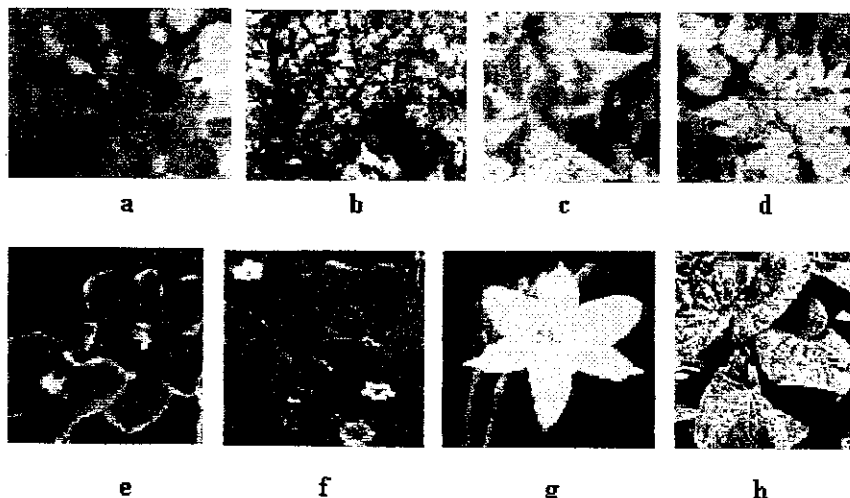


Figura 6.4 – a) hibisco b) manacá c) maravilha d) pata-de-vaca e) violeta f) primavera g) lírio amarelo h) pariparoba (*ácido tânico*).

6.2.5 - Aplicação nas barras de aço de tinta epóxi à base de água adicionada de tanino e benzotriazol

A tinta utilizada nos experimentos foi à base de água, adicionada de tanino extraído da Acácia Negra e BTAH. A solução de ensaio foi NaCl 5% (massa) em meio aquoso.

A tinta foi aplicada sobre placas de aço carbono 1020 até ficar numa espessura uniforme. Depois de secos, foi conectado aos corpos de prova um fio de cobre e, então, foi aplicada uma mistura de cera de abelha e resina *colophony* para vedar áreas que não devem ser expostas ao meio corrosivo, deixando somente 1cm² de área do aço pintado para exposição. Os corpos de prova tiveram a forma indicada na figura 6.5.

Para realizar os ensaios de monitoramento de potencial de corrosão ao longo do tempo, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano saturado. Esses ensaios são importantes para avaliar se o potencial de corrosão do sistema está estável, o que é fundamental para a execução posterior do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica.

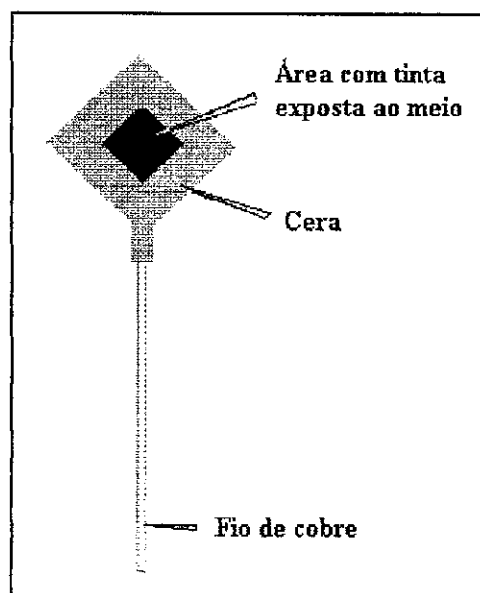


Figura 6.5 – Ilustração esquemática da amostra com revestimento de tinta usada nos ensaios eletroquímicos.

6.3 Ensaio finais

Os ensaios finais caracterizaram-se pela utilização de corpos-de-prova de argamassa com barra de aço inserida na região central. As pequenas dimensões dos corpos-de-prova facilitaram o manuseio e transporte durante os experimentos.

6.3.1 Corpos-de-prova dos ensaios finais

Nos ensaios finais foram concebidos 3 modelos de corpos-de-prova. Todos estes modelos continham barras de aço internamente, expondo pequena área ao processo corrosivo. A figura 6.6 mostra esquematicamente as características dos corpos-de-prova usados nos ensaios finais.

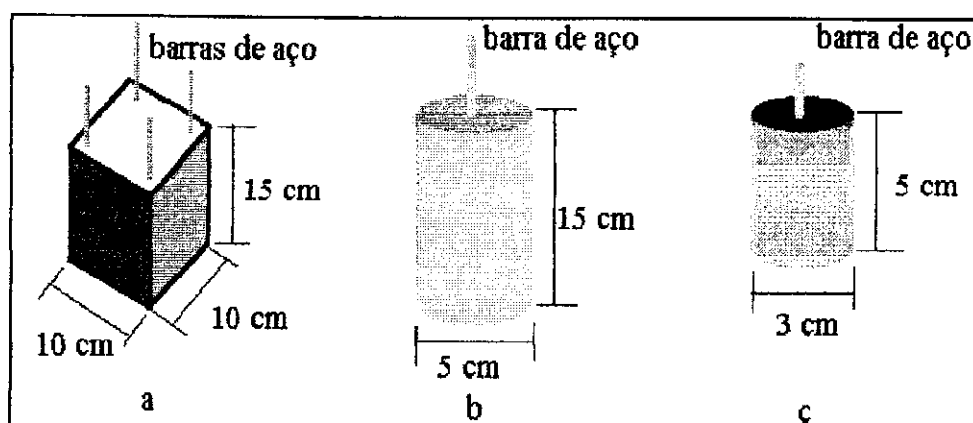


Figura 6.6 – Corpos-de-prova usualmente adotados em ensaios eletroquímicos: a) modelo prismático, b) modelo cilíndrico e c) modelo cilíndrico de argamassa adotado neste trabalho.

O modelo mostrado na figura 6.6.(a) foi usado em uma grande quantidade de trabalhos científicos publicados. Este modelo tem a vantagem de ensaiar num mesmo corpo-de-prova 4 barras de aço. Já o modelo mostrado em (b) privilegia um revestimento uniforme ao redor da barra de aço. A maior dimensão destes dois modelos é necessária pela adoção de sua confecção com o material concreto. O modelo ilustrado na figura 6.6.(c), de menores dimensões, foi adotado nos ensaios finais deste estudo devido ao uso do material argamassa, permitindo um revestimento uniforme ao redor da barra de aço e facilidade de manuseio. Nos corpos-de-prova adotados, o segmento de barra de aço de 6,5 cm de comprimento foi protegido com fita isolante, tanto na parte externa exposta à ação corrosiva do meio ambiente, quanto na área interna, deixando-se parte da área lateral (cerca de $6,3 \text{ cm}^2$) da barra para exposição aos meios de ensaio (vide figuras 6.7 e 6.8).

A parte inferior da barra de aço foi recoberta com dupla camada de fitas isolantes até uma altura de 1 cm da barra, o mesmo valor do revestimento de argamassa. Na outra extremidade a barra foi protegida apenas por uma camada de fita isolante, porque nesta região é necessária a retirada freqüente desta proteção, visando a conexão com contato elétrico para realização dos ensaios eletroquímicos. Após a realização do ensaio, a fita

isolante era novamente fixada na extremidade. Para a proteção das áreas não destinadas ao ensaio de corrosão foram utilizadas duas fitasⁿ¹⁰²: fita isolante IMPERIAL 3M (menor espessura e maior flexibilidade), e fita isolante Scotch 33+ (maior espessura e menor flexibilidade).

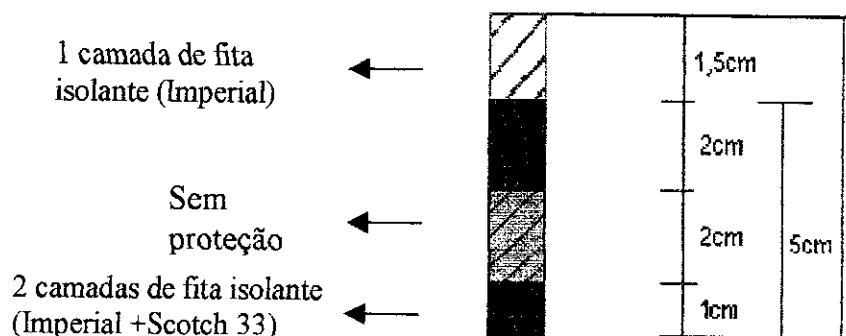


Figura 6.7 – Ilustração de preparação de barra de aço com fitas isolantes antes de ser envolvida por argamassa.

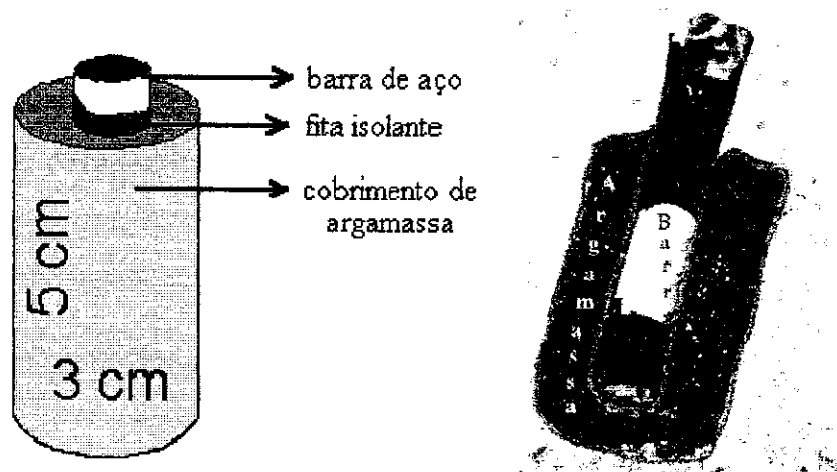


Figura 6.8 – Detalhes do corpo-de-prova destinado aos ensaios gravimétricos.

A mistura da argamassa deu-se em argamassadeira com capacidade nominal de 10 litros, em sala climatizada com temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade numa faixa de variação de 50% a 70%. A areia e o cimento foram introduzidos na argamassadeira e a mistura foi realizada através de movimento rotatório horizontal de 10 minutos de duração. Em seguida foi adicionada lentamente a parte líquida, numa operação que durou 10 minutos, até a obtenção de consistência adequada. A descarga da argamassa fresca foi feita diretamente em bandeja plástica com capacidade de 20 litros, com superfície limpa, não absorvente e estanque.

ⁿ¹⁰² <<http://www.3m.com/inl/br/produtos.html?1034,23>>. Acesso em: 23 ago. 2001.

Na moldagem dos corpos-de-prova de argamassa destinados aos ensaios gravimétricos foram utilizadas formas plásticas cilíndricas de 3 cm de diâmetro e 5 cm de altura. A forma dos corpos-de-prova destinados aos ensaios eletroquímicos foi similar aos destinados ao ensaio gravimétrico, todavia os corpos-de-prova usados nos ensaios eletroquímicos foram envolvidos com um cilindro de grafite, que funcionou como uma fôrma durante a moldagem, incorporando-se ao corpo-de-prova. O cilindro de grafite tem a finalidade de atuar como um contra-eletrodo.

O material grafite é frágil, possui estrutura hexagonal, com os átomos de carbono distribuídos em camadas planas. Atualmente utiliza-se grafite artificial ou sintético produzida a partir do petróleo. O grafite é utilizado em estudos eletroquímicos porque possui alta condutividade, boa estabilidade química, resistência a corrosão, estabilidade dimensional e baixa massa específicaⁿ¹⁰³. A figura 6.9 apresenta o aspecto dos corpos-de-prova de argamassa, que foram envolvidos por um cilindro de grafite para a realização dos ensaios eletroquímicos.

Após posicionamento das barras no interior das fôrmas, a argamassa foi então colocada dentro destas com o auxílio de uma pequena espátula. Este preenchimento de argamassa foi feito em 3 camadas para facilitar o adensamento, que ocorreu através de leves batidas na lateral externa da fôrma. A consistência das argamassas permitiu a correta fixação das barras de aço no momento da moldagem.

Em seguida à moldagem, todos os corpos-de-prova foram deixados dentro das fôrmas por cerca de 24 horas e as superfícies dos corpos-de-prova expostas ao meio ambiente foram recobertas com uma lona plástica, para evitar a saída prematura de água. Após o primeiro dia, as fôrmas foram desmontadas e os corpos-de-prova conduzidos à câmara úmida, com temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade superior a 90%, onde permaneceram por mais vinte e sete dias.

As figuras abaixo 6.10 e 6.11 mostram os corpos-de-prova já preparados para os dois tipos de ensaio, gravimétrico e eletroquímico, respectivamente.

ⁿ¹⁰³ <<http://yces.cwru.edu/ed/encycl/art-c01-carbon.htm>>. Acesso em: 23 set. 2001.

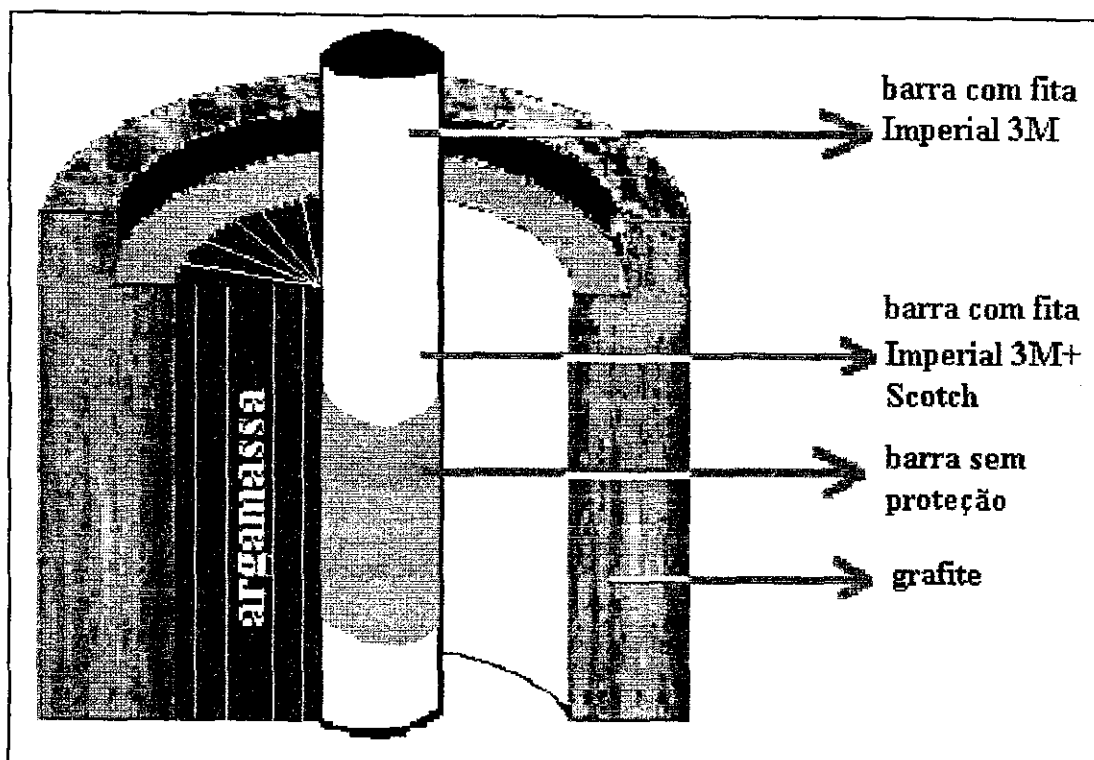


Figura 6.9 – Amostra destinada aos ensaios eletroquímicos: barra de aço parcialmente protegida com fitas isolantes, envolvida por cilindro de grafite e posteriormente preenchida com argamassa.

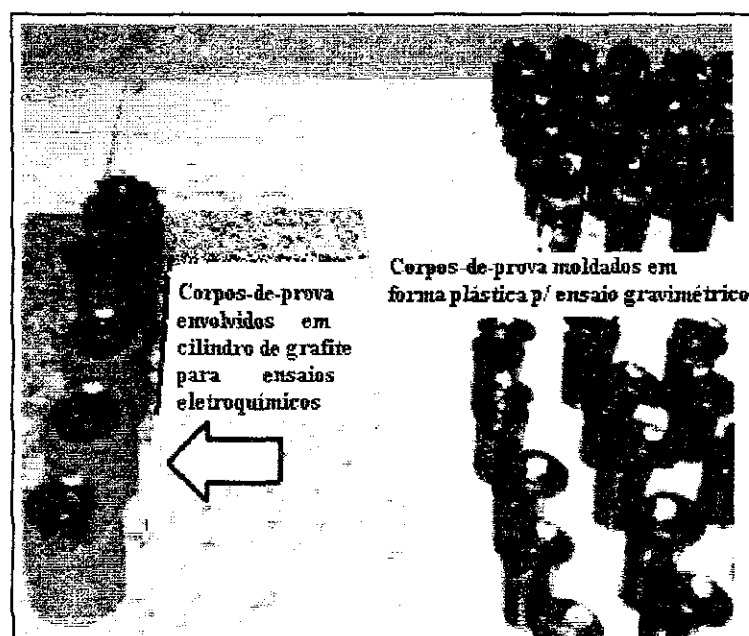


Figura 6.10 – Corpos-de-prova destinados aos ensaios gravimétricos e eletroquímicos.



Figura 6.11 – Corpos-de-prova envolvidos com cilindros de grafite destinados aos ensaios eletroquímicos.

6.3.2 Método de indução e aceleração da corrosão através do ataque por cloretos

Para a indução e aceleração da corrosão via ação de cloretos adotou-se ciclos de imersão alternados com período de emersão indicados na figura 6.12. O teor de 3% (massa) de cloreto de sódio foi utilizado na solução de ataque corrosivo (solução de ensaio). Este procedimento de imersão parcial consistiu em colocar os corpos-de-prova em um recipiente contendo a solução de ensaio, de tal forma que o nível dessa solução atingisse $1/3$ da altura dos corpos-de-prova. Esta solução era substituída semanalmente.

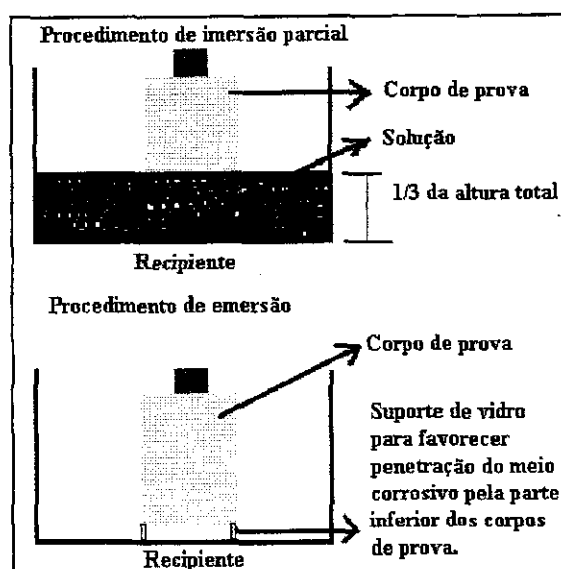


Figura 6.12- Ilustração do procedimento adotado para induzir/acelerar a corrosão nos corpos-de-prova.

Os períodos de molhagem e secagem foram alternados em ciclos de 7 dias, sendo que durante três dias procedia-se a imersão em solução, e nos quatro dias seguintes realizava-se a secagem. Esta proporção dos dias da semana foi escolhida porque a argamassa retém umidade e perde esta umidade para o ambiente em velocidade inferior àquela em que ela absorve. O ciclo de imersão-emersão acelera a corrosão porque facilita a difusão do oxigênio, propiciando assim a ocorrência do processo de maneira mais rápida. Isto porque a corrosão de armaduras geralmente é controlada por fenômenos de difusão do oxigênio. Outro aspecto favorável da utilização de ciclos de imersão-emersão é o acréscimo na concentração de cloretos nos poros do concreto. Este aumento ocorre, pois após a evaporação da água, os cloretos, inicialmente presentes em forma iônica na solução, precipitam-se como sais nos poros da pasta de cimento endurecida. E a cada ciclo, aumenta-se a concentração de cloretos na solução dos poros.

6.3.3 Método de determinação da taxa de corrosão gravimétrica e eficiência da proteção anticorrosiva.

A taxa de corrosão gravimétrica e a eficiência de proteção dos vários sistemas testados foram determinadas segundo procedimentos distintos, nos ensaios preliminares e ensaios finais.

Nos ensaios preliminares foram utilizadas amostras das barras de aço conforme ilustrado na figura 6.1.(a). A taxa de corrosão foi determinada usando a seguinte seqüência de etapas:

- preparação da superfície da barra de aço utilizando escova de aço;
- determinação da massa da amostra sem tratamento (branco);
- imersão da amostra nas soluções formadoras de filme durante período de 24 horas;
- pesagem da amostra com filme;
- imersão em solução saturada de Ca(OH)_2 adicionada de 5% (massa) de NaCl, durante período de 24 horas;
- determinação da massa da amostra após ataque;
- decapagem em solução de Clark;
- determinação da massa da amostra após decapagem.

A análise gravimétrica nos ensaios preliminares consistiu em avaliar a variação de massa da amostra ao longo das diversas etapas do procedimento experimental, a saber: formação de filme (24h), ataque em solução saturada de Ca(OH)_2 adicionada de 5% (massa) de NaCl (por 24h) e decapagem em solução de Clark. A eficiência dos filmes

protetores perante a solução de ataque ocorreu pela comparação das velocidades de corrosão entre as barras de aço contendo ou não proteção alguma (branco).

Nos ensaios finais foram utilizadas amostras das barras de aço indicadas na figura 6.7. A taxa de corrosão foi determinada através da seguinte seqüência de etapas:

- rompimento da argamassa da amostra;
- remoção dos produtos de corrosão da barra pela adaptação do procedimento de limpeza ASTM G 1²³⁹, com a imersão da barra de aço em solução à base de ácido clorídrico, com diluição de 50% em água destilada (em volume) contendo 3,5 g por litro de solução, de hexametilenotetramina usado como inibidor de corrosão;
- limpeza da barra de aço utilizando água e escovação com cerdas de plástico duras.

Os resultados das imersões de um minuto nos banhos de limpeza, em ensaios prévios, permitiram a construção de um gráfico que indicou que 3 imersões eram suficientes para a adequada remoção dos produtos de corrosão.

No momento do rompimento da argamassa, aplicou-se sobre a superfície de argamassa recém-rompida uma solução aquosa à base de repolho roxo para identificação do respectivo pH. Diferentemente dos indicadores de pH usualmente utilizados (por exemplo, timolftaleína) esta solução não possui apenas um único ponto de viragem, mas apresenta uma gama de cores em função da variação do pH. A figura 6.13 (a) mostra a alteração das cores de amostras de soluções tampão com vários pH. A figura 6.13 (b) apresenta uma amostra que recebeu a aplicação da solução aquosa de repolho roxo. A coloração verde clara resultante da amostra indica um valor de pH acima de 12.

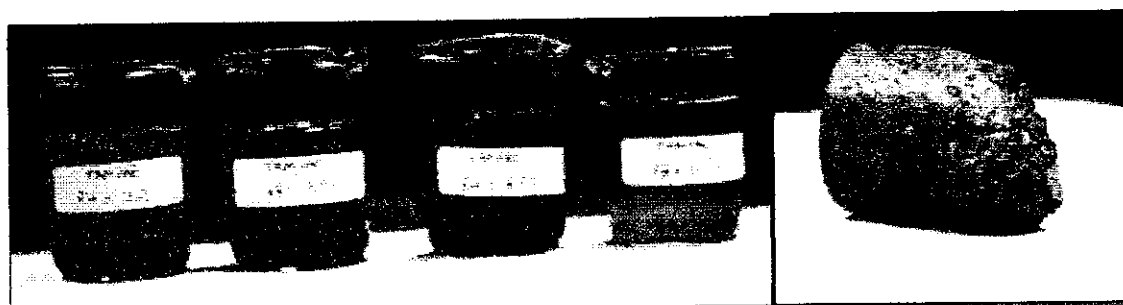


Figura 6.13 – a) escala de cores para os diversos valores de pH utilizando solução aquosa de repolho roxo, b) amostra de argamassa com superfície rompida após aplicação da solução aquosa de repolho roxo.

A monitoração do comportamento de corrosão das barras na argamassa foi realizada mediante o emprego das técnicas eletroquímicas, entre as quais medidas de potencial de corrosão vs tempo, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização.

O arranjo experimental usado nas medidas de potencial de corrosão vs tempo está ilustrado na figura 6.15.

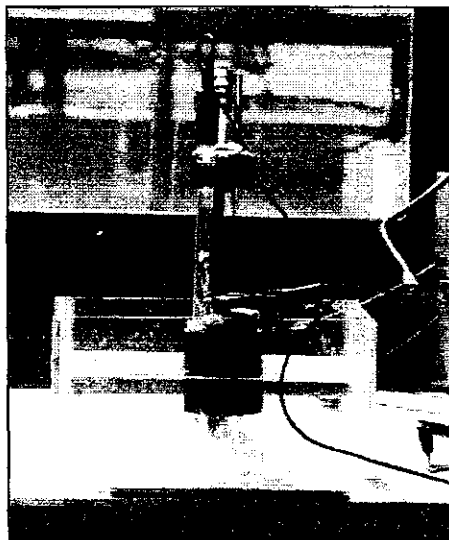


Figura 6.15- Arranjo experimental usado para medidas de potencial de corrosão vs tempo.

O equipamento utilizado no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização foi um potenciostato ACM AUTOTAFEL e um analisador de resposta de frequência ACM AUTOZRA, utilizando um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) apoiado sobre uma esponja umedecida sobre a camada superior de argamassa da amostra.

Para as medidas de resistência de polarização, aplicou-se no eletrodo de trabalho uma pequena polarização em torno do potencial de corrosão (E_{corr}) de ± 10 mV, adotando-se para tanto um procedimento potenciodinâmico com taxa de varredura de 10 mV/min.

6.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

Nos ensaios preliminares, as amostras de barra de aço foram analisadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análise de energia dispersiva (EDS) para obtenção das características dos produtos de corrosão ou os filmes formados. O microscópio eletrônico utilizado foi o modelo PHILLIPS XL30, dotado de um detector de Raios X por espectrômetro de dispersão de energia (EDS), modelo EDAX, para a execução das microanálises químicas. As amostras não receberam a aplicação de qualquer cobertura para evitar possíveis alterações nos produtos de corrosão ou nos filmes formados.

CAPÍTULO 7

Resultados

Neste capítulo estão apresentados os resultados dos ensaios preliminares e finais obtidos nesta pesquisa. Inicialmente são apresentados os resultados dos ensaios preliminares.

7.1 Resultados dos ensaios preliminares

Nos ensaios preliminares foram testados os seguintes sistemas de proteção:

- revestimento superficial formado em soluções à base de benzotriazol;
- revestimento superficial formado em soluções à base de tanino de Acácia-negra, benzotriazol e ácido fosfórico;
- revestimento superficial formado em soluções à base de taninos alternativos e benzotriazol;
- tintas epóxi à base de água adicionadas de tanino e benzotriazol.

7.1.1 Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço tratadas por imersão em soluções à base de benzotriazol

7.1.1.1 Análise visual da superfície

Observa-se na figura 7.1.(a) que em solução de Ca(OH)_2 sat e NaCl 5% (massa), em barra sem filme protetor, ocorre corrosão localizada, principalmente na região de saliências da barra, portanto estando associada a regiões de irregularidades da superfície da amostra. A figura 7.1.(b) mostra que o filme formado não é homogêneo e produtos de corrosão de cor marrom estão geralmente associados a regiões de defeito na amostra (geralmente saliências), enquanto um filme azulado e de brilho metálico é observado no resto da amostra. Verifica-se também que o filme formado em presença de BTAH, figura 7.1.(c), não evitou a ocorrência de corrosão localizada em solução de Ca(OH)_2 sat e NaCl 5% (massa). Novamente, a corrosão localizada ocorreu principalmente em regiões de saliências ou próximas a elas.

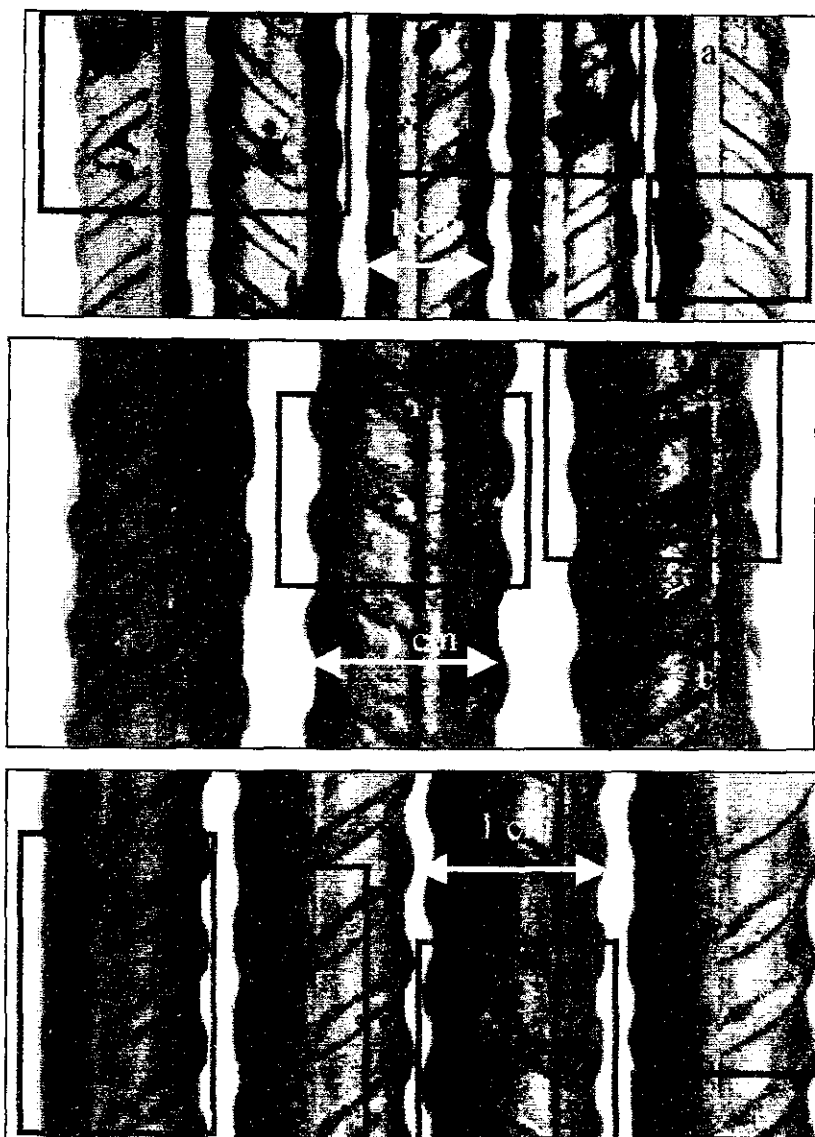


Figura 7.1 – (a) Barras de aço jateadas e sem filme protetor após imersão em solução de Ca(OH)_2 sat e NaCl 5% (massa); (b) Barras de aço com filme formado em solução de H_2SO_4 (0,5 M) contendo BTAH (0,1 M); (c) Barras de aço com filme protetor atacadas por Ca(OH)_2 sat e NaCl 5%.

7.1.1.2 Verificação do efeito inibidor do BTAH sobre aço CA-50 em diferentes meios através de análise da solução pelo método de ativação de nêutrons

Com o objetivo de determinar as concentrações dos principais elementos de liga (Fe e Mn) dissolvidos em solução, barras de aço CA-50 foram imersas por 3 horas em solução de H_2SO_4 (0,5M) sem e com BTAH em concentração de $(5 \cdot 10^{-3} \text{ M})$ e por 1 hora em solução de H_2SO_4 (0,5M) na ausência e presença de BTAH em concentração de $(1 \cdot 10^{-2} \text{ M})$. Amostras deste aço foram também imersas em água e em água adicionada de BTAH em concentração de $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ por 1 dia. Estas duas últimas soluções tiveram por objetivo

investigar a possibilidade de formação do filme em presença de água destilada. Após o término do período de imersão, as barras de aço foram removidas da solução, esta foi agitada, recolhendo-se alíquotas (cerca de 50 ml) de cada uma das soluções. Estas foram enviadas para análise por ativação com nêutrons e os resultados são apresentados na tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Teor de Fe e Mn presentes em solução obtidos da análise por ativação com nêutrons.

Descrição das amostras	Mn (ng/ml)	Fe (µg/ml)
Aço CA-50 em água de torneira por 1 dia.	72,4±3,5	6,4±0,3
Aço CA-50 em água de torneira + BTAH ($1 \cdot 10^{-2}$ M) por 1 dia.	84,8±18	6,7±0,4
Aço CA-50 em H_2SO_4 0,5 M por 3 horas.	4.422±6	606±5
Aço CA-50 em H_2SO_4 0,5 M + BTAH ($5 \cdot 10^{-3}$ M) por 3 horas.	4.262±85	597±104
Aço CA-50 em H_2SO_4 0,5 M por 1 hora.	1.793±80	209±5
Aço CA-50 em H_2SO_4 0,5 M + BTAH ($1 \cdot 10^{-2}$ M) por 1 hora.	503±4	66,3±1,4

Os resultados da tabela 7.1 mostram que o BTAH não atuou como inibidor da corrosão do aço CA-50 em presença de água, nem em solução de H_2SO_4 0,5M com uma concentração de BTAH de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Com o aumento na concentração de BTAH para $1 \cdot 10^{-2}$ M, observou-se um pequeno efeito inibidor, resultando na redução do ataque dos elementos da liga do aço da ordem de 67%.

CHIN e NOBE²⁴⁰ estudaram o efeito do benzotriazol sobre a corrosão do ferro em solução H_2SO_4 0,5M e concluíram que o BTAH não atuou como inibidor de corrosão. ARANHA et al.²⁴¹ mostraram que o BTAH é um inibidor efetivo para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de H_2SO_4 2-5 M.

7.1.2 Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço com revestimento superficial formado em soluções à base de tanino de Acácia-negra, benzotriazol e ácido fosfórico

7.1.2.1 Análise gravimétrica

A análise gravimétrica foi realizada para avaliar a variação de massa da amostra ao longo das diversas etapas do procedimento experimental: formação de filme (24h), ataque em solução saturada de $Ca(OH)_2$ adicionada de 5% (massa) de NaCl (24h) e decapagem em solução de Clark. A eficiência foi obtida comparando-se amostras com filme (após tratamento) e amostras sem filme (branco). Foram testados 60 tipos de soluções formadoras de filme com variação nas concentrações de tanino, BTAH e ácido fosfórico. Na tabela 7.2, destacam-se alguns resultados obtidos.

Tabela 7.2 – Eficiências de proteção obtidas por filme protetor formado nas soluções de ensaio.

Eficiência %	N° ensaio	Tanino (% em massa)	BTAH (M)	H₃PO₄ (g/L)
+10	28	0,45	0,10	00
+12	6	0,70	0,01	10
+23	5	0,70	0,01	02
+51	38	0,50	0,08	00
+59	32	0,20	0,08	00
+72	26	0,60	0,08	00
+72	24	0,45	0,08	00
+78	25	0,30	0,08	00

A análise dos resultados gravimétricos é complexa devido à manipulação simultânea de 3 variáveis. Desta maneira serão analisadas isoladamente cada uma das variáveis.

O ácido fosfórico diminui o valor do pH da solução, oferece proteção temporária contra a corrosão e facilita uma maior interação da superfície metálica com a solução. As concentrações utilizadas foram até 10 g/L. Os primeiros resultados experimentais indicaram grande influência do ácido fosfórico na redução da taxa de corrosão. Mas, utilizando-se determinados teores de tanino e BTAH, apenas na ausência de ácido fosfórico é que foi possível atingir valores significativos de eficiência. A figura 7.2 mostra os valores médios de eficiência, obtidos de soluções formadoras de filme utilizando 3 concentrações de ácido fosfórico.

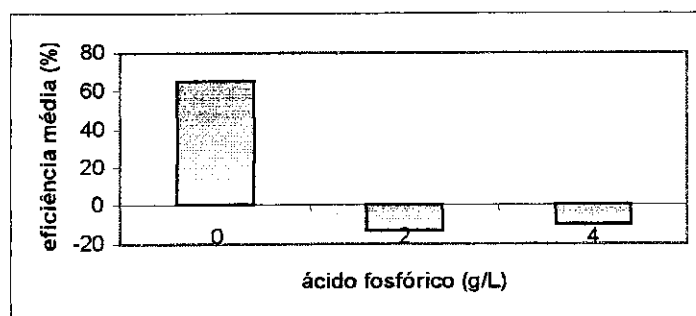


Figura 7.2 – Valores médios de eficiência de inibição de corrosão de soluções formadoras de filme de tanato em função da concentração de ácido fosfórico.

O benzotriazol (BTAH) foi testado, anteriormente, isoladamente como agente inibidor de corrosão de barras de aço carbono CA-50 por CRIVELARO, COSTA e AGOSTINHO²⁴². A eficiência apresentada foi considerada insatisfatória. Mas a utilização

conjunta de BTAH e tanino em solução formadora de filme apresentou eficiências consideradas satisfatórias. As melhores eficiências foram obtidas utilizando-se 0,08M de benzotriazol. A figura 7.3 mostra os valores médios de eficiência obtidos de soluções formadoras de filme utilizando 4 concentrações de benzotriazol.

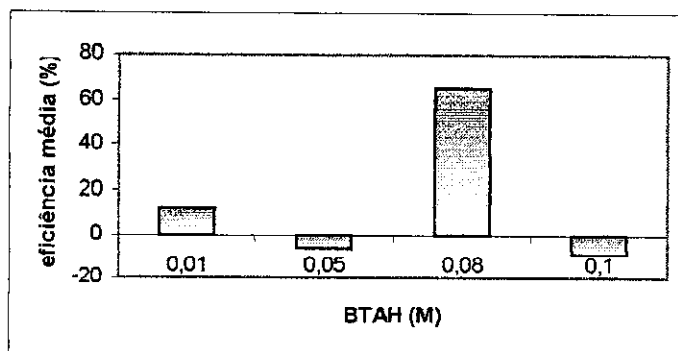


Figura 7.3 – Valores médios de eficiência de inibição de corrosão de soluções formadoras de filme de tanato em função da concentração de benzotriazol (BTAH).

O tanino também foi testado isoladamente como agente inibidor de corrosão de barras de aço CA-50 por CRIVELARO e COSTA²⁴³, mas também não apresentou eficiências satisfatórias. Nos diversos ensaios realizados observou-se, porém, que as melhores eficiências ocorreram com pequenas concentrações de tanino, pois a utilização de soluções com elevada concentração de tanino apresentaram filmes espessos, mas pouco aderentes. A figura 7.4 mostra os valores médios de eficiência obtida de soluções formadoras de filme utilizando 3 concentrações de tanino.

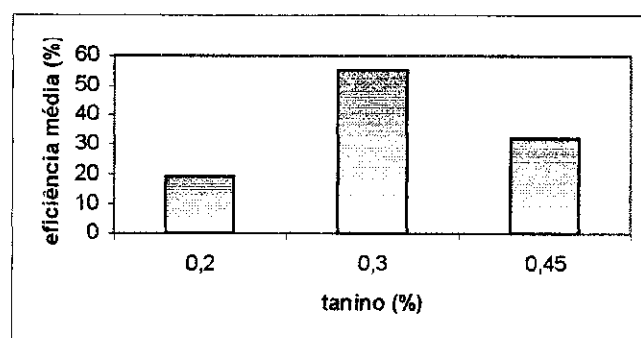


Figura 7.4 – Valores médios de eficiência de inibição de corrosão por filme formado em soluções com tanino em função da concentração de tanino.

7.1.2.2 Ensaios eletroquímicos

As medidas de potencial de circuito aberto versus tempo foram conduzidas até 6.000 segundos, conforme mostra a figura 7.5. Após a estabilização do potencial ao longo

do ensaio, adotou-se este como o potencial de corrosão (E_{corr}) da amostra ensaiada. Este procedimento foi realizado tanto para as amostras sem filme (branco) quanto para as amostras com filme de baixa eficiência, a fim de se fazer uma comparação entre ambas.

Na tabela 7.3 são apresentados, além dos valores de E_{corr} , os parâmetros eletroquímicos mais importantes derivados das curvas obtidas. Os valores de potencial de corrosão são apresentados como um valor médio das amostras ensaiadas.

O que se pode notar é que a presença do filme, de baixa eficiência de proteção, causou uma diminuição do E_{corr} e em R_p das barras de aço. Este resultado indicou uma baixa eficiência protetora do filme e está de acordo com os resultados dos ensaios gravimétricos realizados.

A figura 7.5 mostra exemplos de curvas de potencial de circuito aberto versus tempo, obtidas para amostras sem filme e com filme de **baixa eficiência**.

As curvas de potencial de circuito aberto vs tempo obtidas para as amostras com filme apresentaram um comportamento diferente das amostras sem filme.

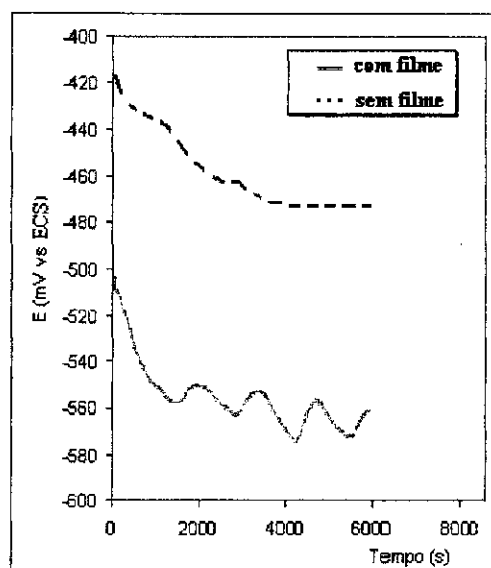


Figura 7.5 - Curvas de potencial de circuito aberto versus tempo obtidas para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.

Como pode ser visto na figura 7.5, o potencial da amostra sem filme tende a estabilização após cerca de 4.000 s. Já no caso da amostra com filme, o potencial oscilou ao longo de todo o tempo de ensaio, entre -580 e -550 mV, sem apresentar uma tendência à estabilização em um determinado valor. Esta oscilação no potencial de circuito aberto pode ter ocorrido devido a sucessivos ataques por cloreto na superfície da barra, nas regiões de

defeito do filme formado nas soluções com tanino, seguido pela repassivação nas regiões de ataque.

A presença de íons cloreto na solução de ensaio pode ser responsável pela formação de corrosão localizada na superfície da amostra com filme, quebrando, assim, a película protetora e abaixando o potencial. Os produtos de corrosão formados oferecem uma certa proteção ao substrato de aço, levando o potencial de circuito aberto para um valor mais elevado; a ação dos pites, então, promove mais uma vez a quebra da película protetora, abaixando novamente o potencial e assim sucessivamente.

Também foram realizados ensaios para determinar a resistência de polarização (R_p), cujos resultados são dados na tabela 7.3. Exemplos de curvas obtidas são mostrados na figura 7.6, para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.

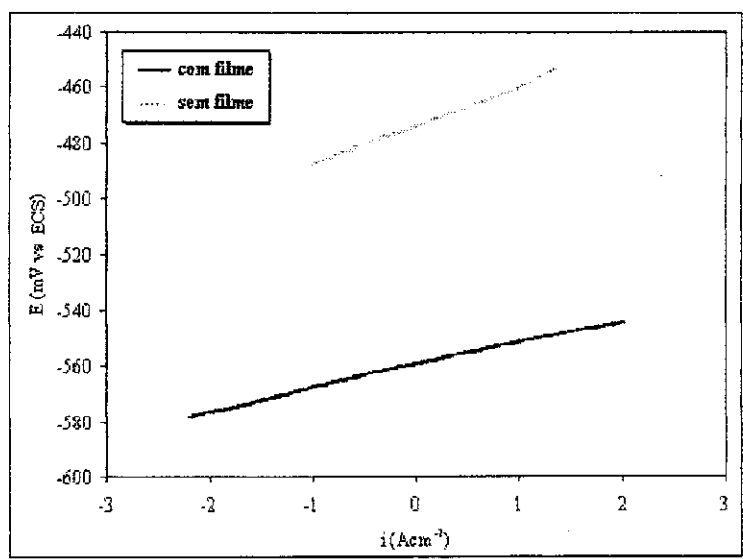


Figura 7.6- Exemplos de curva de resistência de polarização para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.

Na tabela 7.3, os valores de resistência de polarização indicados são valores médios. Pode-se observar que, assim como no caso das curvas de potencial de circuito aberto versus tempo, em que os valores de potencial de corrosão foram mais negativos para as amostras com filme protetor de baixa eficiência, também para as curvas de resistência de polarização os valores de R_p das amostras com filme de baixa eficiência foram inferiores aos das amostras sem filme. Os valores mais baixos de R_p para amostras com filme de baixa eficiência indicam que a presença deste filme não oferece proteção eficiente aos processos de corrosão das amostras de aço CA-50. Isto também é comprovado pelos valores mais elevados de densidade de corrente de corrosão para as barras de aço com filme de baixa

eficiência, como é mostrado na tabela 7.3. Mais uma vez, estes resultados concordam com os ensaios gravimétricos realizados.

As curvas de polarização obtidas mostraram discrepâncias entre as barras de aço com e sem filme (branco). Na figura 7.7 são mostradas as curvas de polarização para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência. As inclinações médias anódica e catódica (b_a e b_c , respectivamente) obtidas de 3 ensaios para cada tipo de amostra são mostradas na tabela 7.3.

Nas amostras sem filme foi possível delimitar uma região linear para a curva e, assim, obter os valores das inclinações anódicas e catódicas da própria curva, calculando-se, depois, o valor da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) pela seguinte equação:

$$i_{corr} = [(b_a * |b_c|) / 2,303 * (b_a + |b_c|)] * [1/R_p] \quad (7.1)$$

Os valores calculados de i_{corr} são mostrados na tabela 7.3. Verifica-se novamente que as amostras com filme de baixa eficiência tiveram um desempenho, frente à corrosão, inferior ao das amostras sem filme. Verificam-se valores mais elevados de densidade de corrente de corrosão para barras de aço com a superfície recoberta pelo filme formado nas soluções de tanino.

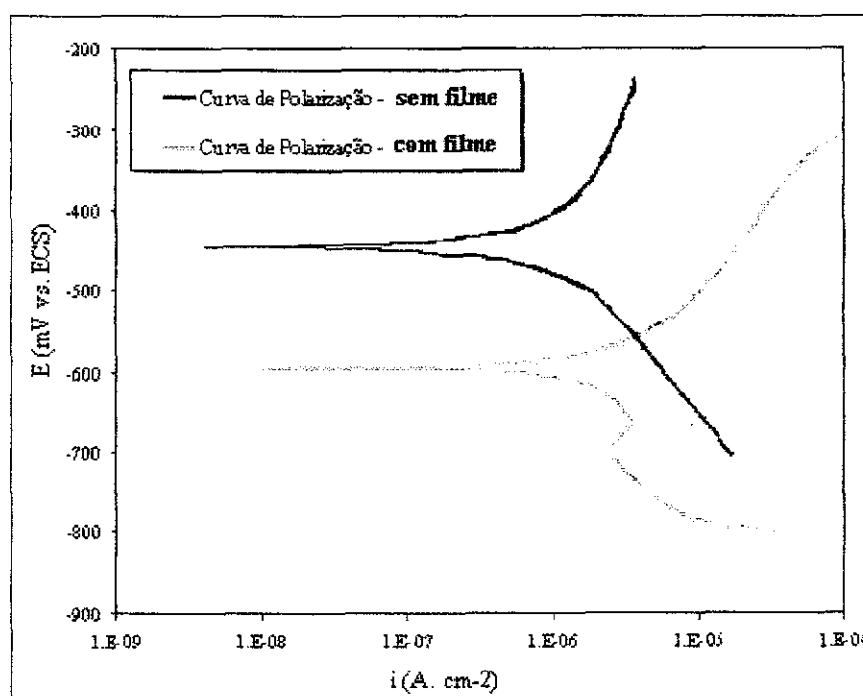


Figura 7.7 - Exemplos de curvas de polarização para amostras sem filme e com filme de baixa eficiência.

Observa-se na curva de polarização correspondente ao aço com filme, que, na região catódica, um pico de densidade de corrente ocorre para potenciais da ordem de -700 mV (ECS). Este pico divide a curva catódica em dois trechos e indica a existência de duas inclinações catódicas. Os valores para as inclinações catódicas obtidas no caso das amostras com filme foram tomados como um valor médio para os dois trechos encontrados. A reação catódica passou a apresentar valores maiores de densidade de corrente de corrosão, indicando uma reação catódica mais fácil para potenciais superiores a -700 mV (ECS). É possível que tenha ocorrido a redução de uma película de filme de óxido na superfície da barra, em potenciais desta ordem, expondo a superfície metálica e facilitando a reação catódica.

A solução do ensaio era aerada e seria de se esperar que a reação catódica predominante do processo de corrosão da barra fosse a reação de redução do oxigênio, conforme a equação:



Tabela 7.3- Parâmetros eletroquímicos obtidos. Cada resultado apresentado é uma média dos resultados obtidos para as amostras ensaiadas.

	Sem filme	Com filme de baixa eficiência
E_{corr} (mV)	$-475 \pm 51,0$	$-551 \pm 17,0$
R_p ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$18,8 \pm 6,57$	$8,34 \pm 2,82$
b_a (V/década)	$0,599 \pm 0,0682$	$0,235 \pm 0,0336$
$ b_c $ (V/década)	$0,374 \pm 0,191$	$0,642 \pm 0,00641$
i_{corr} (μAcm^{-2})	$5,23 \pm 1,88$	$10,1 \pm 3,09$

Os resultados da tabela 7.3 mostram que os ensaios eletroquímicos apoiaram os resultados dos ensaios gravimétricos, verificando-se um efeito deletério do filme de baixa eficiência formado nas várias soluções de tanino adotadas, reduzindo a resistência à corrosão do aço. É importante ressaltar que apesar do ataque localizado do cloreto em algumas regiões das amostras, ocorreu também corrosão generalizada sobre o aço e este predominou em relação à corrosão localizada.

7.1.2.3 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com aumento superior a 100 vezes permitiram observar com detalhes as superfícies metálicas das barras de aço.

Na figura 7.8(a), percebe-se que a superfície metálica da barra de aço (sem filme protetor) é rugosa e composta de diversas irregularidades.

As figuras 7.8(b) e 7.9 apresentam, respectivamente, superfícies metálicas de barras de aço com baixa e alta eficiência de resistência a corrosão.

O filme de alta eficiência apresenta um cobrimento fino e aderente em toda a superfície da barra de aço. Os filmes formados em soluções de tanino, BTAH e ácido fosfórico causaram diminuição e aumento na resistência à corrosão da barra de aço em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado adicionada de 5% (em massa) de NaCl.

No caso de filmes de baixa eficiência ocorreu provavelmente uma baixa cobertura da barra de aço pelo filme nas regiões de irregularidades da superfície, principalmente nas áreas das mostras e nervuras para ancoragem no concreto.

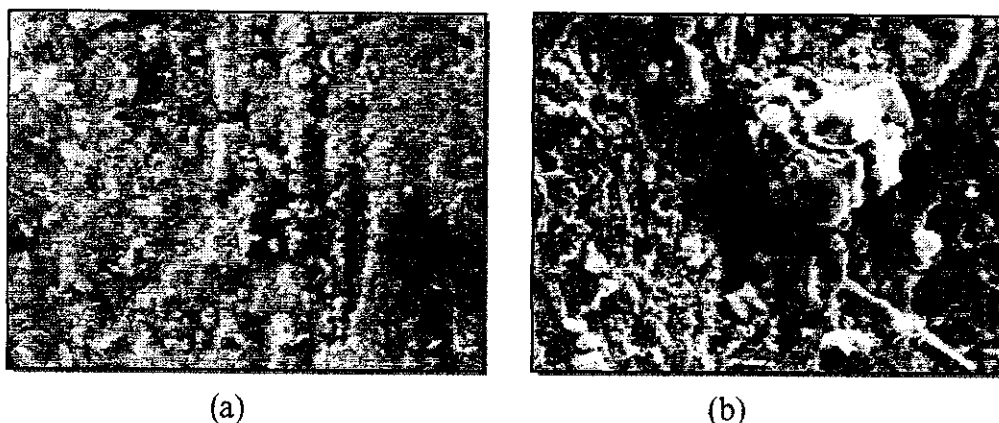


Figura 7.8 – a) MEV da superfície de amostra de aço sem filme protetor (branco). Aumento de 250 vezes e b) MEV da superfície de amostra de aço com filme de baixa eficiência. Aumento de 150 vezes.

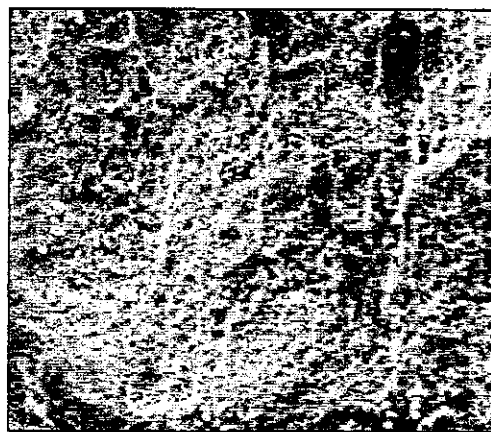


Figura 7.9 – MEV da superfície de amostra de aço com filme de alta eficiência. Aumento de 115 vezes.

7.1.3 Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço com filme formado em soluções à base de tanino e benzotriazol.

7.1.3.1- Eficiências dos filmes superficiais formados nas soluções com tanino

Os resultados experimentais das eficiências dos filmes superficiais das soluções à base de tanino de diversas plantas testadas e seus respectivos nomes científicos estão apresentados nas tabelas 7.4 a 7.5.

Tabela 7.4- Eficiência dos filmes formados em solução preparada com amostras de flores e pequenos arbustos e seus respectivos nomes científicos^{n99, n100, n101}

Nº	Matéria-prima	Nome popular	Nome científico	Eficiência(%)
1	Casca de árvore	Acácia-negra	<i>Acacia meunrsii</i>	78
2	Rizoma	Angélica	<i>Angelica archangelica</i>	34
3	Flor	Azaléia	<i>Rhododendron ferrugineum</i>	40
4	Casca de árvore	Barba-timão	<i>Stryphnodendron roundifolium</i>	72
5	Flor	Bico-de-papagaio	<i>Euphorbia pulcherrima</i>	58
6	Casca de árvore	Catuaba	<i>Anemopaegma mirandum</i>	55
7	Flor	Cravo	<i>Dianthus caryophyllus</i>	32
8	Flor	Crisântemo	<i>Chrysanthemum</i>	26
9	Flor	Hibisco	<i>Hibiscus rosa</i>	28
10	Folha	Erva-mate	<i>Ilex paragnariensis</i>	70
11	Flor	Flamboyant	<i>Delonix regia</i>	31
12	Flor	Ipê roxo	<i>Tabebuia avellanadae</i>	46
13	Flor	Lírio amarelo	<i>Hemerocallis flava</i>	24
14	Flor	Manacá-da-serra	<i>Tibouchina mutabilis</i>	26
15	Flor	Maravilha	<i>Mirabilis jalapa</i>	29
16	Casca de árvore	Quebracho	<i>Quebracho lorentzii</i>	67
17	Flor	Pata-de-vaca	<i>Bauhinia forficata</i>	61
18	Flor	Painera	<i>Chorisia insignis</i>	35
19	Flor	Primavera	<i>Bougainvillea spectabilis</i>	34
20	Flor	Quaresmeira	<i>Tibouchina granulosa</i>	29
21	Flor	Violeta	<i>Saintpaulia ionantha</i>	23

Tabela 7.5- Eficiência dos filmes formados em solução preparada com amostras de hortaliças e legumes contendo seus respectivos nomes científicos^{n95, n96, n97, n98}

Nº	Matéria-prima	Nome popular	Nome científico	Eficiência(%)
1	Rizoma	Açafrão	<i>Crocus sativus</i>	62
2	Folha	Alecrim	<i>Rosmarinus officinalis</i>	58
3	Folha	Almeirão silvestre	<i>Cichorium intybus</i>	35
4	Flor	Arnica brasileira	<i>Solidago microglossa</i>	38
5	Folha	Arruda	<i>Ruta graveolens</i>	54
6	Folha	Babosa	<i>Aloe vera</i>	50
7	Folha	Bardana	<i>Arctium lappa</i>	53
8	Folha	Boldo	<i>Plectranthus barbatus</i>	37
9	Folha	Café	<i>Coffea arabica</i>	45
10	Flor	Calêndula	<i>Calendula officinalis</i>	51
11	Flor	Camomila	<i>Matricaria chamomilla</i>	62
12	Folha	Capim - limão	<i>Cymbopogon citratus</i>	42
13	Folha	Carqueja	<i>Baccharis trimera</i>	32
14	Folha	Coentro	<i>Coriandrum sativum</i>	49
15	Folha	Erva-cidreira	<i>Melissa officinalis</i>	63
16	Semente	Erva-doce	<i>Pimpinella anisum</i>	32
17	Folha	Espinheira-santa	<i>Maytenus ilicifolia</i>	54
18	Folha	Guaco	<i>Mika glomerata</i>	28
19	Folha	Hortelã	<i>Mentha piperita</i>	54
20	Folha	Losna	<i>Artemisia absinthium</i>	39
21	Folha	Louro	<i>Laurus nobilis</i>	57
22	Folha	Malva	<i>Malva sylvestris</i>	46
23	Folha	Manjeriçao	<i>Ocimum basilicum</i>	50
24	Folha	Manjerona	<i>Origanum majorana</i>	41
25	Folha	Orégano	<i>Origanum vulgare</i>	38
26	Folha	Pariparoba	<i>Heckeria umbellata</i>	49
27	Folha	Quebra-pedra	<i>Phyllanthus niruri</i>	56
28	Folha	Salsinha	<i>Petroselinum crispum</i>	51
29	Folha	Serralha	<i>Sonchus oleraceus</i>	44

Dentre os diversos tipos de amostras testadas as plantas que participaram da preparação de soluções que resultaram em filmes com melhores eficiências de proteção são:

- Acácia-negra (*Acacia meansii*) 78%
- Barba-timão (*Stryphnodendron rotundifolium*) 72%
- Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) 70%
- Quebracho (*Quebracho lorentzii*) 67%

Nas tabelas 7.6 e 7.7 estão relacionadas às propriedades das plantas que participaram do preparo de soluções que resultaram em filmes de melhores eficiências.

Tabela 7.6 - Principais características botânicas da erva-mate.

Nome popular:	Erva-mate ^{n104, n105}
Nome científico:	<i>Ilex paraguariensis</i>
Divisão:	MAGNOLIOPSIDA
Classe:	Dicotiledônea
Sub-classe:	Rosiflorae
Ordem:	Celastrales
Família:	Aquifoliaceae
Sub-família:	<i>Ilex</i>
Espécies:	<i>I. paraguariensis</i> , <i>I. aquifolium</i> , <i>I. guayusa</i> , <i>I. vomitoria</i>
Composição química:	tanino 16%

Tabela 7.7 - Principais características botânicas do quebracho.

Nome popular:	Quebracho ⁿ¹⁰⁶
Nome científico:	<i>Quebrachia lorentzii</i>
Divisão:	MAGNOLIOPSIDA
Classe:	Dicotiledônea
Sub-classe:	Rosiflorae
Ordem:	Sapindales
Família:	Anacardiaceae
Principais espécies:	<i>Anacardium occidentale</i> , <i>Feronia limonia</i> , <i>F. elephantum</i> , <i>Limonium acidissima</i> , <i>Schinus limonia</i> , <i>Mangifera indica</i> , <i>Quebrachia lorentzii</i> (quebracho), <i>Sclerocarya caffra</i> (marula), <i>Rhus copallina</i> , <i>Rhus typhina</i> .
Composição química:	seis alcalóides: aspidospermina, aspidospermatina, aspidosamina, quebraquina, hipoquebraquina e quebrachamina; tanino condensado (17%).

A extração do tanino de casca de árvores é muito adotada porque é nessa região da planta que ocorre a maior concentração de tanino. A acácia-negra é a fonte mais explorada (região sul do Brasil), mas em uma escala menor também ocorre a exploração do barbatimão (região nordeste do Brasil) e do quebracho (região centro-oeste do Brasil). Mas este tipo de extração penaliza a flora devido à necessidade de corte da árvore e o conseqüente desmatamento.

Uma possível alternativa é a utilização de plantas de pequeno porte ou de partes renováveis, tais como folhas, sementes e flores. A composição química existente nestas

ⁿ¹⁰⁴ <<http://www.worldnature.com>>. Acesso em: 15 set. 2000.

ⁿ¹⁰⁵ <http://www.naturalhub.com/natural_food_guide_fruit_common.htm>. Acesso em: 15 set. 2000.

plantas, ou seja, a quantidade de taninos e flavonóides mostrou ter influenciado a eficiência do filme formado. É importante destacar a similaridade de alguns resultados de eficiência atrelados ao grau de "parentesco" na classificação botânica. Isto pode ser verificado no caso do quebracho e erva-mate que pertencem à mesma sub-classe botânica (*Rosiflorae*).

No estudo da viabilidade técnica e econômica da utilização destes produtos naturais de tanino é muito preocupante a oscilação do teor de tanino devido a diversos fatores, por exemplo: alterações da luminosidade nas diversas estações do ano, variações na quantidade de chuva, grau de amadurecimento da parte da planta colhida e nutrientes presentes no solo. O produto para ser viável deve ter um grau de industrialização e controle de qualidade.

A erva - mate, usada no chimarrão, foi escolhida como fonte alternativa devido aos seguintes itens: atendimento das exigências acima descritas, ser industrializado e ter controle de qualidade necessário ao consumo humano.

7.1.4 Resultados dos ensaios preliminares nas barras de aço com tintas epóxi adicionadas de tanino e benzotriazol.

Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica de aços revestidos com duas tintas epóxi, uma tinta monocomponente e outra bicomponente, ambas com adição de tanino e BTAH em sua formulação, mostraram que a tinta monocomponente não fornecia proteção adequada à barra de aço. A tinta bicomponente proporcionou proteção à barra por períodos prolongados. A impedância associada a esta última tinta foi cerca de 100 vezes maior que a impedância da tinta monocomponente

A proteção anticorrosiva proporcionada pela tinta bicomponente pode ter sido causada por um efeito de barreira física contra o agente agressivo, mas também pela participação dos aditivos na tinta atuando como uma proteção adicional. Com base nos resultados obtidos, a tinta bicomponente foi selecionada para estudo, enquanto a monocomponente foi descartada devido às pobres características de proteção desta última.

Resultados do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para amostra de aço, com e sem revestimento de epóxi bicomponente, são mostrados na figura 7.10. Nota-se nesta figura que o aumento da impedância da amostra com tinta em comparação à amostra não revestida, poderia justificar sua aplicação em sistemas nos quais a corrosão seja um problema crítico.

ⁿ¹⁰⁶ <<http://www.professorberti.hpg.ig.com.br/plantasmedicinais/plantcdef.htm>>. Acesso em: 15 set. 2000.

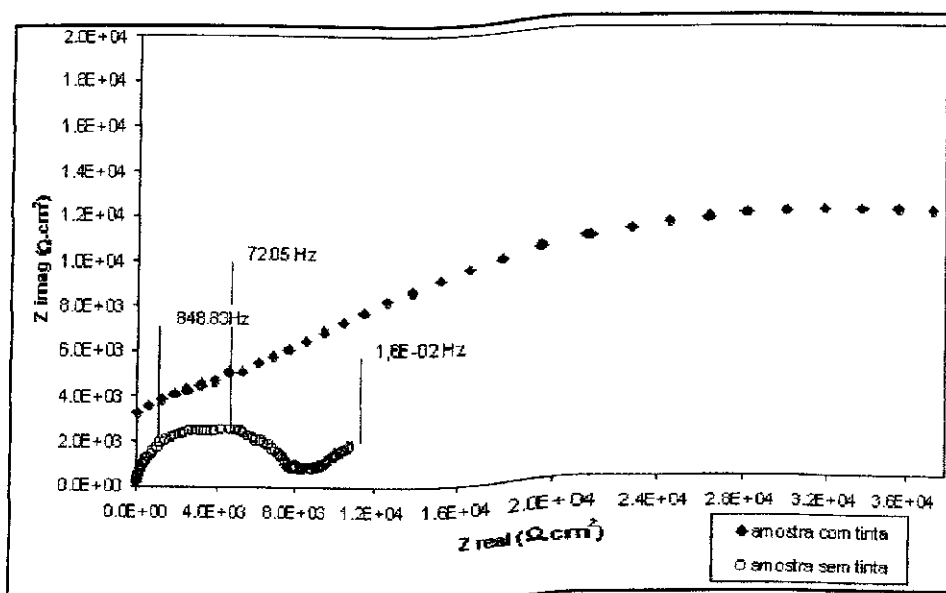


Figura 7.10- Diagrama de Nyquist para amostras com tinta bicomponente e sem tinta.

Em seguida apresentam-se os resultados dos ensaios com os corpos-de-prova com revestimento de argamassa relativos às técnicas eletroquímicas: potenciais de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência de polarização. Na sequência são apresentados os resultados do ensaio de perda de massa e a taxa de corrosão, obtidos ao final do experimento. Por fim, são realizadas observações da superfície das barras de aço ao final do trabalho, quando da abertura dos corpos de prova.





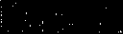
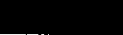
7.2 Resultados dos ensaios finais

7.2.1 Resultados dos ensaios eletroquímicos para caracterização do comportamento de corrosão.

A seguir estão apresentados os resultados de medidas dos potenciais de corrosão vs tempo, espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência de polarização.

7.2.1.1 Potenciais de corrosão

Os resultados das medidas de potencial de corrosão vs. tempo de ensaio fornecem informações qualitativas, indicando a probabilidade de ocorrência de corrosão. As figuras 7.11 a 7.13 são gráficos de potencial de corrosão após 2, 4 e 6 meses de ensaio, respectivamente.

Legenda	Sistema de Proteção
	Branco
	Tinta adicionada com Tanino de Acácia - negra / barra
	Tanino de Erva-mate / barra
	Tanino de Acácia-negra / barra
	Lignina de Eucalipto / argamassa
	Tanino de Acácia-negra / argamassa

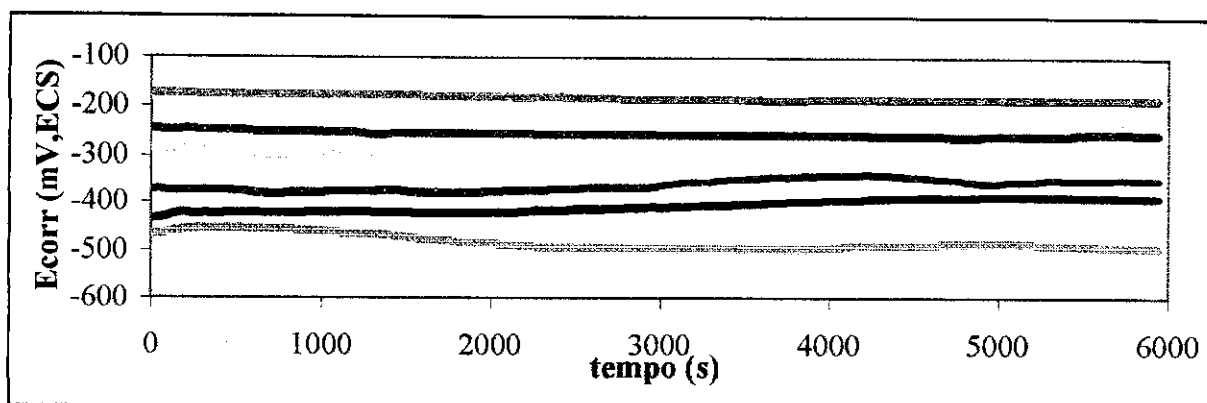


Figura 7.11 – Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 2 meses de ensaio.

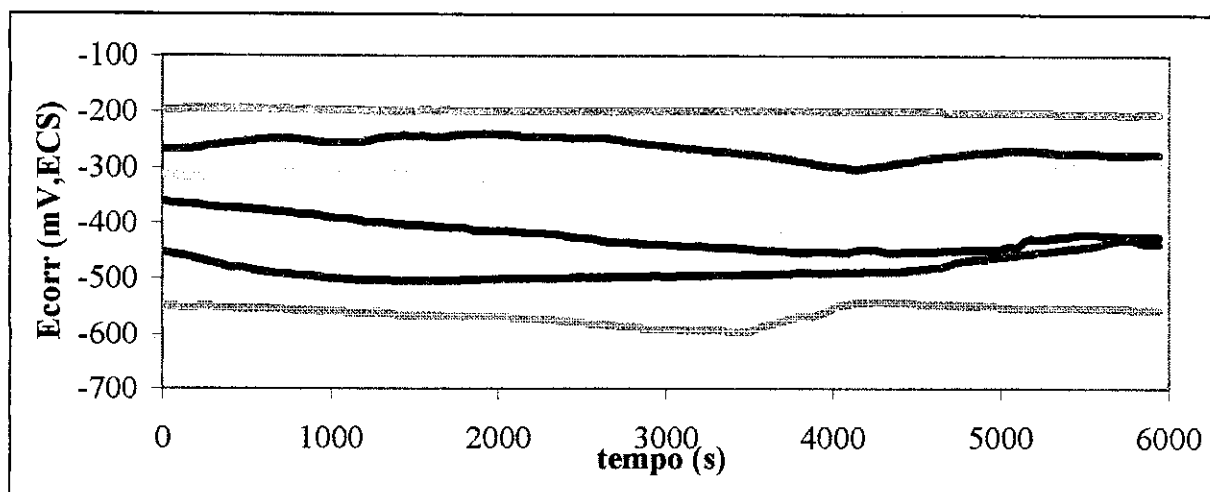


Figura 7.12 – Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 4 meses de ensaio.

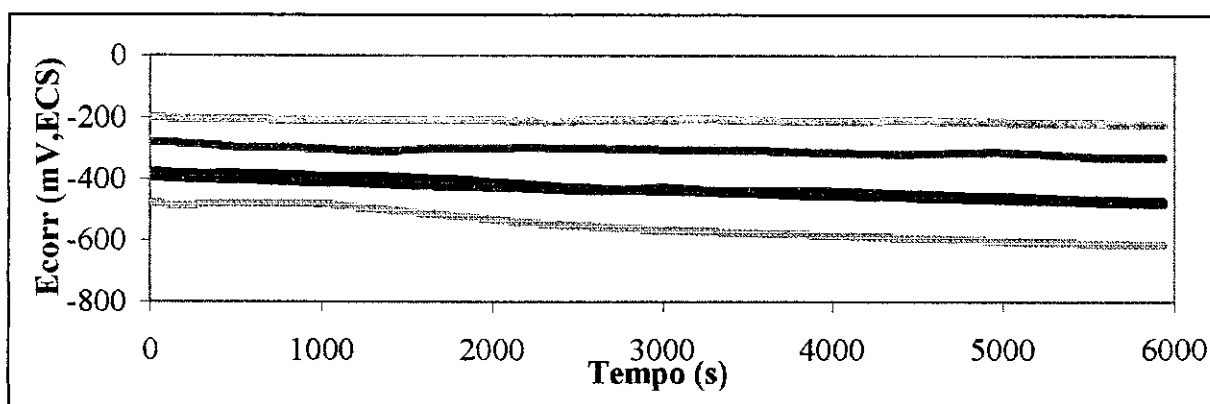


Figura 7.13 – Gráfico potencial de corrosão vs tempo após 6 meses de ensaio.

Observando os resultados apresentados nas figuras 7.11 a 7.13, pode-se notar que os potenciais de corrosão relativos aos segundo, quarto e sexto meses de ensaio respectivamente apresentaram algumas oscilações.

Os corpos-de-prova com tinta adicionada com tanino de Acácia-negra aplicada sobre a barra apresentaram-se os mais estáveis possíveis. As oscilações, nos demais corpos-de-prova, atingiram valores máximos próximos a 100 mV. E apenas após um período aproximado de 1 hora e 30 minutos de duração de ensaio atinge-se patamares de estabilização necessários para a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e resistência de polarização (R_p). Estas ocorrências de oscilações durante o ensaio de potencial de corrosão vs. tempo também foram observadas por outros pesquisadores em corpos-de-prova similares²⁴⁴.

Segundo CARNEY & NAISH²⁴⁵ a resistividade da argamassa ou do concreto favorece a limitação da corrente que pode fluir entre o anodo e o catodo, reduzindo assim a corrente de i_{corr} para i_{corr}' devido à queda ôhmica (*iR drop*) como pode ser observado na figura 7.14.

Na figura 7.14 percebe-se que devido à queda ôhmica não existe um valor único de E_{corr} , mas sim uma faixa de valores, e portanto o potencial do corpo-de-prova pode assumir qualquer valor entre o potencial da área anódica e o da área catódica, podendo também apresentar oscilações entre estes valores.

Outro fator provável causador das oscilações dos potenciais de corrosão é a utilização dos ciclos de molhagem e secagem dos corpos-de-prova. Na figura 7.15 estão representadas linhas do fluxo corrente-potencial ao longo de uma secção bidimensional de concreto armado.

Quando a superfície do concreto é umedecida, ocorre uma diminuição da resistividade deste e, devido a isso, o fluxo de corrente é aumentado causando conseqüentemente, uma alteração nos valores dos potenciais de corrosão.

Esta alteração dos valores de potenciais de corrosão quando a amostra é umedecida está ilustrada na figura 7.16, com o deslocamento da corrente de i_{corr} para i_{corr}' devido à natureza das características das duas polarizações que estão em direção negativa.

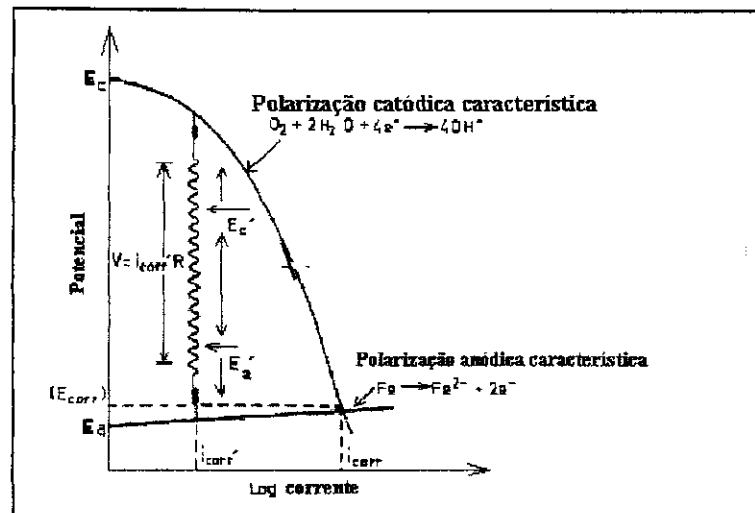


Figura 7.14 – Diagrama de Evans para aço em estado corrosivo no concreto²⁴⁶.

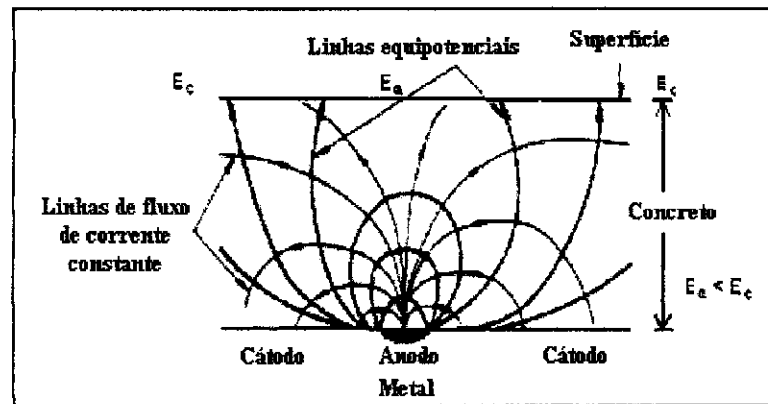


Figura 7.15 – Distribuição de linhas de corrente e potencial no concreto próximo à região anódica de corrosão²⁴⁶.

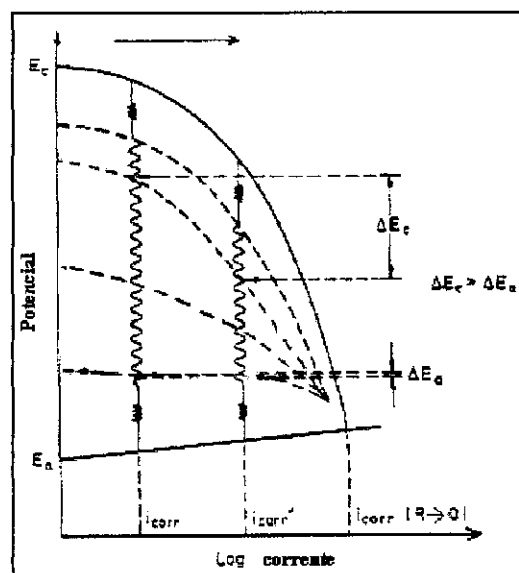


Figura 7.16 – Diagrama de Evans mostrando o efeito da molhagem na oscilação do potencial²⁴⁶.

JOHN et al.²⁴⁶ confirmam os resultados de potencial de corrosão para amostras similares ao tipo branco após 2 meses de ensaio imersas em solução que simula água do mar. Os valores dos resultados das amostras com barras de aço pré-corroídas em ambiente úmido variaram de -540 mV a -475 mV (ECS). Destaca também que estes valores modificam-se em função do tipo de condição superficial. Por exemplo, nas mesmas condições e prazos, alterando-se para barras de aço polidas, a faixa de valores varia de -680 mV a -390 mV (ECS).

Segundo CASTILLO²⁴⁷ et al., os valores de potencial de corrosão de argamassa com barras de aço inseridas apresentam também grandes oscilações com o tempo, da ordem de 150 mV, como ilustra a figura 7.17.

De acordo com BROWNE²⁴⁸, os cloretos diminuem a resistividade da argamassa e tendem a alterar os valores de potencial para valores mais negativos. Além disso, pode ocorrer a mudança de estado superficial dos aços de passivo para ativo. O transporte de íons cloreto somente ocorre em presença de água.

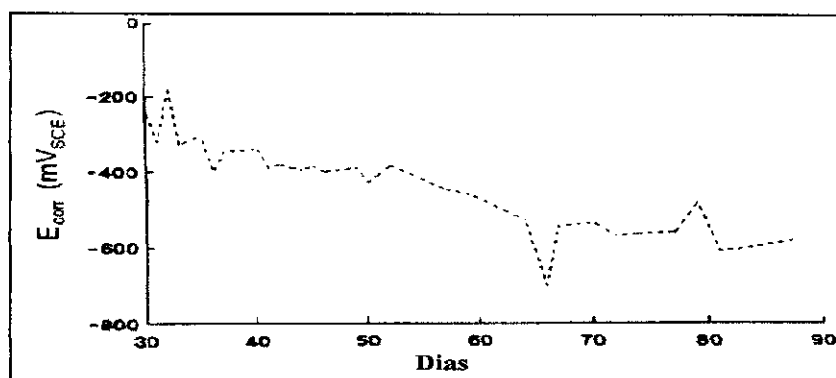


Figura 7.17 – Diagrama de potencial de corrosão de argamassa com barras de aço inseridas vs tempo mostrando oscilação do potencial²⁴⁷.

Nas estruturas submetidas a ciclos de molhagem e secagem os íons cloreto penetram no concreto principalmente por sucção capilar da água que os contém. A principal possibilidade é a ocorrência do mecanismo de transporte por difusão dos íons cloreto após serem adsorvidos no concreto. Outra possibilidade é migração de íons cloreto dentro do concreto dá-se através do campo elétrico decorrente da deflagração de pilhas eletroquímicas de corrosão, que tendem a concentrar o cloreto nas regiões anódicas, intensificando a corrosão das armaduras de concreto. Este campo elétrico é resultante da própria ação das pilhas de corrosão, sendo de baixa intensidade e, portanto o transporte é muito lento.

É importante avaliar o tempo necessário para se atingir níveis de potenciais nos quais a probabilidade de corrosão é elevada. No caso específico desta pesquisa, devido ao uso de eletrodo de calomelano saturado (ECS), tem-se 3 intervalos de valores (ASTM C 876)²⁴⁹:

- $E > -126 \text{ mV (ECS)}$ → acima de 95% de probabilidade de não ocorrência de corrosão;
- $-126 \text{ mV (ECS)} > E > -276 \text{ mV (ECS)}$ → atividade de corrosão é incerta;
- $E < -276 \text{ mV (ECS)}$ → acima de 95% de probabilidade de ocorrência de corrosão.

A figura 7.18 mostra um gráfico comparativo dos potenciais de corrosão dos diversos materiais ensaiados. Analisando o gráfico da figura 7.18 é possível extrair as seguintes informações. O contínuo processo de molhagem e secagem dos corpos de prova, na solução de ensaio (solução agressiva), faz convergir os valores de potencial de corrosão para o estado de maior probabilidade de corrosão ativa. Os diversos tipos de amostras apresentaram valores de potenciais de corrosão em patamares distintos.

Segundo o critério adotado pela norma ASTM C 876, as amostras com tinta aplicada na barra tiveram, no início dos ensaios seus valores de potenciais de corrosão da ordem de -170 mV (ECS) , o que corresponde a atividade de corrosão incerta, no final dos ensaios os valores indicavam ainda atividade de corrosão incerta.

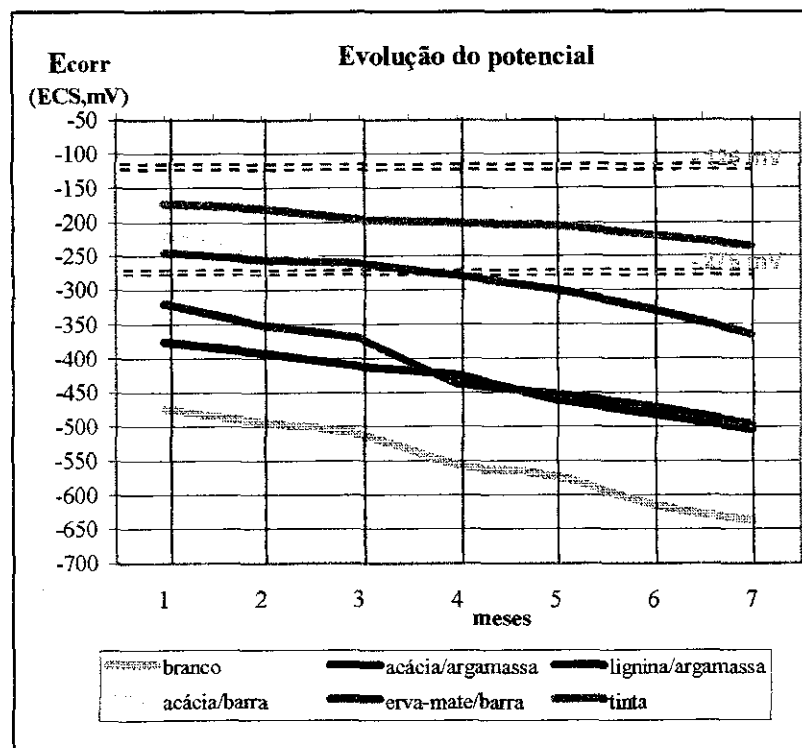


Figura 7.18 – Gráfico comparativo dos potenciais de corrosão das amostras durante 7 meses de ensaio e linhas horizontais indicando probabilidade de corrosão segundo critério ASTM C 876.

As amostras com tratamento superficial em solução à base de tanino (Acácia-negra e Erva-mate) tiveram comportamentos similares ao longo do ensaio. Após o período de 4 meses, os valores de potenciais de corrosão começaram a indicar maior probabilidade de atividade de corrosão porque ultrapassam a linha horizontal inferior.

As amostras com aditivos na argamassa (Acácia-negra e lignina) tiveram comportamentos similares ao longo do ensaio. Desde o início do ensaio, os valores dos potenciais de corrosão já indicavam alta probabilidade de atividade de corrosão. Isto provavelmente porque as barras utilizadas no preparo dos corpos-de-prova eram pré-corroídas. Nas amostras sem nenhuma proteção (branco), os valores dos potenciais já indicavam alta probabilidade de corrosão desde o início dos ensaios pelo mesmo motivo dos corpos-de-prova com aditivos.

Estas faixas de valores de potencial adotadas na norma ASTM C 876 foram estabelecidas a partir de estudos em pontes contaminadas por cloretos. E em uma obra de grande porte, uma série de outros fatores influenciam o processo. Desta maneira, estes valores da norma não devem ser tomados como absolutos, mas apenas como referência. Em estudo de medida de potencial realizado por ELSENER e BOHNI²⁴⁹, obteve-se para pilares localizados no mar outras faixas de valores relacionados à probabilidade de corrosão:

- $E > -323 \text{ mV (ECS)}$ → acima de 95% de probabilidade de não ocorrência de corrosão;
- $-323 \text{ mV (ECS)} > E > -473 \text{ mV (ECS)}$ → atividade de corrosão é incerta;
- $E < -473 \text{ mV (ECS)}$ → acima de 95% de probabilidade de ocorrência de corrosão.

POURBAIX, no diagrama adaptado para o sistema Fe-H₂O (figura 2.6), com solução contendo 335 ppm de cloreto, sugere que a faixa de valores correspondente a um estado corrosivo seja entre -500 e -800 mV (ECS).

A figura 7.19 mostra um gráfico comparativo dos potenciais de corrosão dos vários sistemas ensaiados durante os sete meses, mostrando as faixas de probabilidades de ocorrência de corrosão segundo critério de ELSENER e BOHNI.

Analisando o gráfico da figura 7.19, de acordo com os critérios propostos por ELSENER & BOHNI e POURBAIX, praticamente apenas as amostras do tipo branco apresentariam alta probabilidade de corrosão. Destaca-se também que os corpos-de-prova com aditivos na argamassa entraram na região de alta probabilidade de corrosão após 6 meses de ensaio. Nota-se, também, que os potenciais de corrosão dos corpos-de-prova com

tratamento na barra tendem, após 6 meses, para a região onde a atividade de corrosão é incerta. Após a análise dos resultados perante estes 3 critérios propõe-se que os critérios de ELSENER & BOHNI e POURBAIX sejam mais adequados, em função dos resultados obtidos da análise visual da superfície da barra e dos ensaios gravimétricos realizados nas amostras.

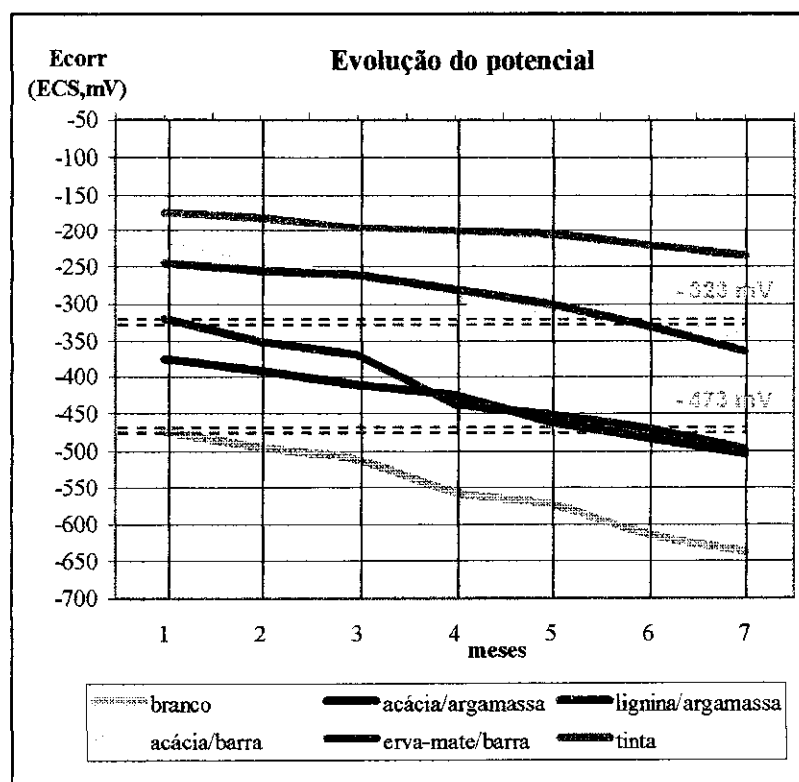


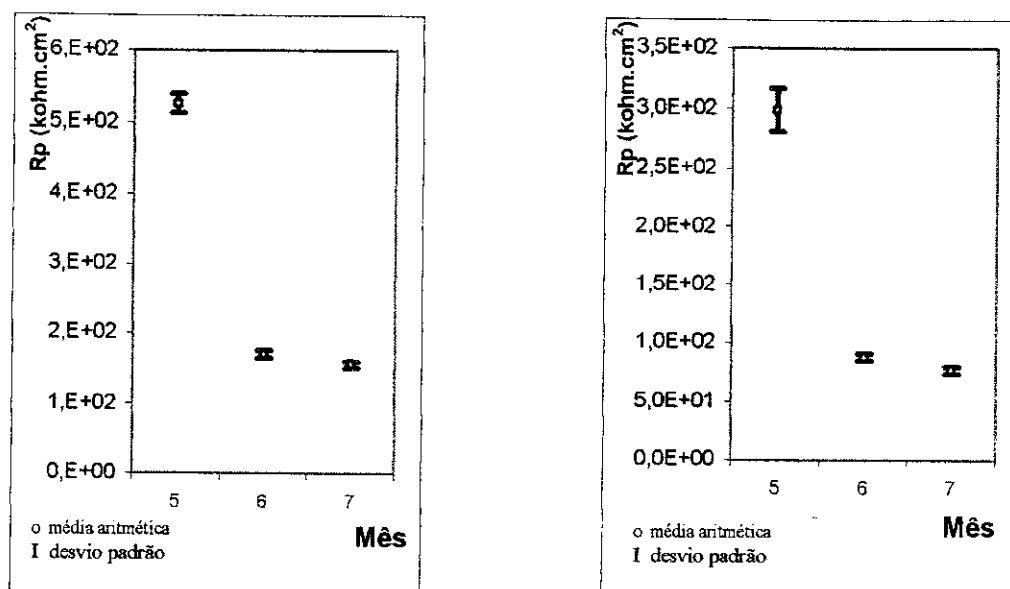
Figura 7.19 – Gráfico comparativo dos potenciais de corrosão nas amostras nos 7 meses de ensaios e linhas horizontais indicando probabilidade de corrosão, segundo critério proposto por ELSENER & BOHNI.

Essa relatividade de valores não desmerece este método de avaliação de corrosão. Este ensaio combinado com os resultados de outros ensaios permite uma indicação da situação de corrosão no corpo-de-prova.

7.2.1.2 Taxas de corrosão estimadas através da técnica de resistência de polarização (R_p)

Os valores obtidos no ensaio de resistência de polarização (R_p) resultam da soma dos elementos resistivos na superfície do metal, sem a possibilidade de detectar a contribuição individual de cada processo eletroquímico²⁵².

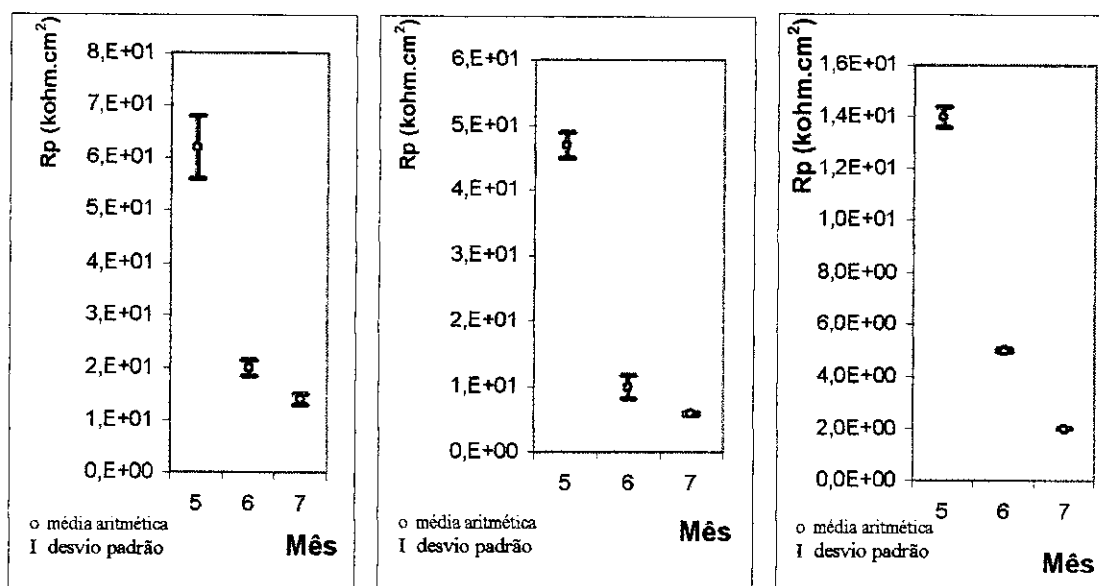
Os resultados de resistência de polarização (R_p) e velocidade de corrosão instantânea em função do tempo de ataque, obtidos mediante o emprego da técnica de resistência de polarização, são apresentados nas figuras 7.20 a 7.22. O principal objetivo desta avaliação foi fazer uma análise comparativa dos valores das taxas de corrosão dos diversos corpos-de-prova.



(a)

(b)

Figura 7.20 – Medidas de resistência de polarização dos corpos-de-prova com barra tratada por imersão em solução com (a) tanino de Acácia-negra e (b) tanino de Erva-mate.



(a)

(b)

(c)

Figura 7.21 – Medidas de resistência de polarização dos corpos-de-prova com aditivos na argamassa: (a) tanino de Acácia-negra (b) lignina e (c) corpos-de-prova sem proteção na barra e na argamassa (branco).

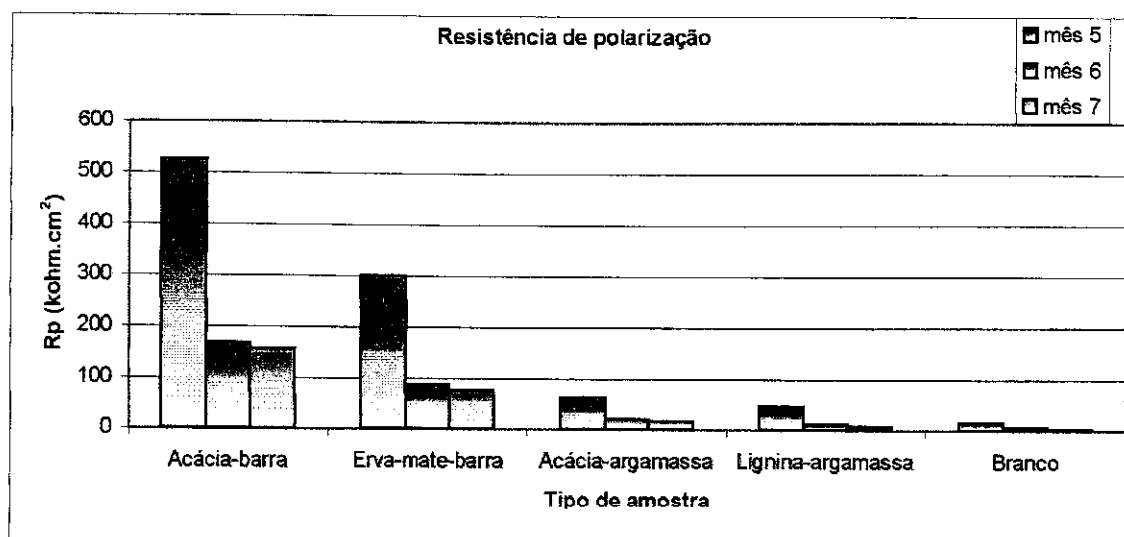


Figura 7.22 – Resultados de resistência de polarização (R_p) das amostras após 5, 6 e 7 meses de ensaio.

Os resultados das medidas de resistência de polarização são geralmente analisados após a conversão dos valores para taxa de corrosão (i_{corr}). Mas, mesmo observando os valores de resistência de polarização, é possível estabelecer uma análise comparativa entre os tipos de corpos-de-prova. Os corpos-de-prova com barras protegidas com tinta não foram submetidos ao ensaio de resistência de polarização devido ao caráter isolante da tinta. Os corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução com tanino (Acácia-negra ou Erva-mate) apresentaram maiores valores de resistência de polarização em relação aos corpos-de-prova com aditivo na argamassa. Entre o quinto e o sexto mês, ocorreu uma significativa redução nos valores de resistência de polarização dos diversos tipos de corpos-de-prova ensaiados. Coincidentemente, o critério de avaliação indicado na figura 7.22 também mostra uma maior probabilidade de corrosão para os diversos tipos de corpos-de-prova após seis meses de ensaio.

Os valores das taxas de corrosão foram estimados adotando um valor de B de 26 mV e estes valores são apresentados nas figuras 7.23 e 7.24. Nestas figuras são também indicadas as taxas relacionadas com velocidades de corrosão consideradas alta, média e baixa, para efeito de comparação. Nota-se que as menores taxas de corrosão estão associadas aos corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução com tanino, seguidos pelos corpos-de-prova com aditivos na argamassa e finalmente os corpos-de-prova sem qualquer tratamento de proteção (branco).

É importante destacar que os sistemas alternativos (tanino de Erva-mate e lignina) de proteção apresentam desempenho ligeiramente inferior à utilização do tanino da Acácia-negra. Uma possível explicação é o maior teor de tanino presente na Acácia-negra (~80%) e Erva-mate (~20%).

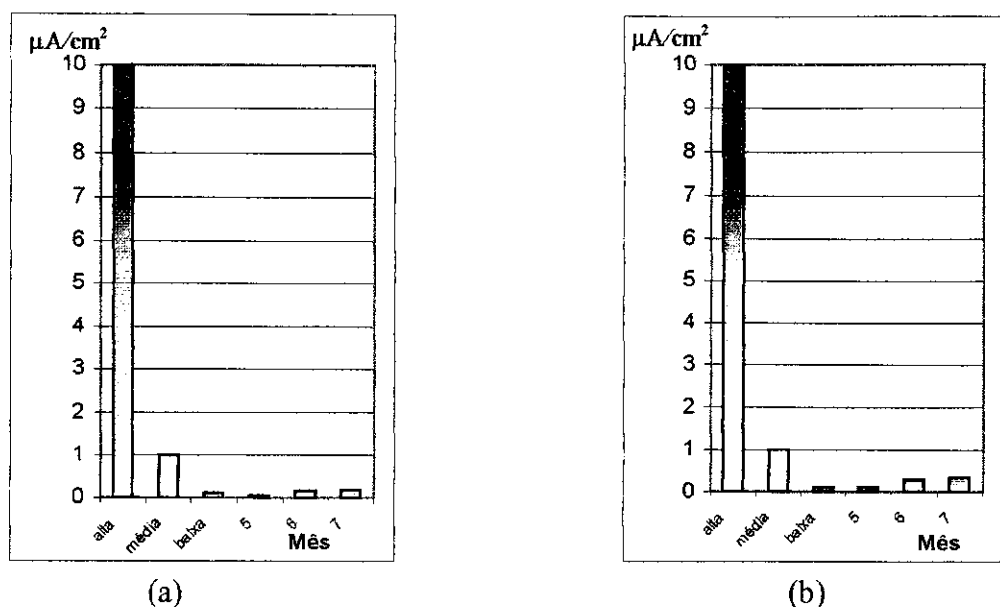


Figura 7.23 – Taxas de corrosão estimadas de corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução de tanino de (a) Acácia-negra e (b) Erva-mate.

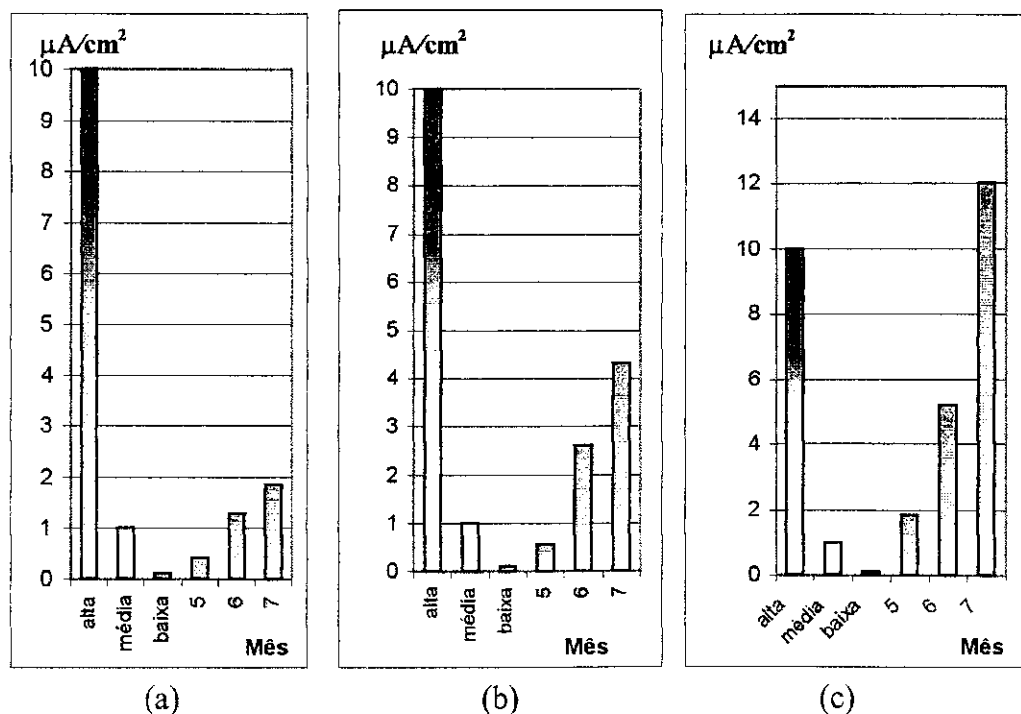


Figura 7.24 – Taxas de corrosão estimadas de corpos-de-prova: (a) com aditivo na argamassa – tanino de Acácia-negra; (b) com aditivo na argamassa – lignina; (c) sem aditivo.

Existem critérios utilizando a taxa de corrosão para avaliação do estado corrosivo de corpos-de-prova. ANDRADE & ALONSO dedicam atenção especial na obtenção de um critério coerente com os resultados obtidos através de ensaios gravimétricos. Mostra disso é a evolução dos valores apresentados em um critério estabelecido no ano de 1990²⁵³ e outro em 1994 (vide tabela 7.8).

HANSSON et al.²⁵¹ pesquisando taxas de corrosão em estruturas de concreto definiram critério com valores mais amplos para indicar corrosão (vide tabela 7.8).

Tabela 7.8 – Critérios de grau de corrosão apresentados para estruturas de concreto armado.

	ANDRADE & ALONSO 1990	ANDRADE & ALONSO 1994	HANSSON 1994
Grau de corrosão	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Estado passivo	$i_{\text{corr}} < 0,1$	$i_{\text{corr}} < 0,2$	$i_{\text{corr}} < 0,1$
Baixo	$0,1 \leq i_{\text{corr}} < 0,2$	$0,2 \leq i_{\text{corr}} < 0,5$	$0,1 \leq i_{\text{corr}} < 1,0$
Moderado para alto	$0,2 \leq i_{\text{corr}} < 1,0$	$0,5 \leq i_{\text{corr}} < 5,5$	$1,0 \leq i_{\text{corr}} < 10$
Alto	$1,0 \leq i_{\text{corr}} < 100$	$5,5 \leq i_{\text{corr}} < 100$	$10 \leq i_{\text{corr}}$

Adotando o critério de ANDRADE & ALONSO (1994) pode-se verificar que os corpos-de-prova do tipo branco apresentam valores que indicam moderado grau de corrosão no sexto mês. Mas utilizando o critério de HANSSON apenas no sétimo mês caracteriza-se alto grau de corrosão.

Pelos valores de taxas de corrosão obtidos em ensaios similares em corpos-de-prova de argamassa do tipo branco realizados por SCRIVENER²⁵² e ANDRADE & ALONSO²⁵⁶ é possível avaliar a magnitude destes valores no intervalo de 7 meses (vide figura 7.25).

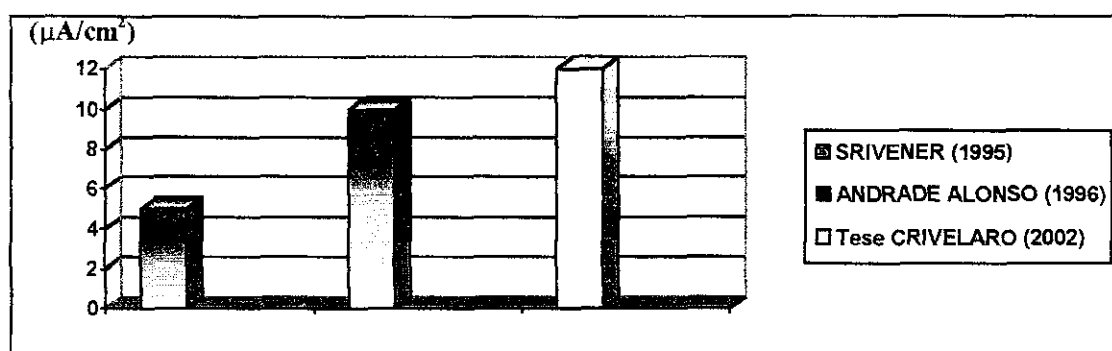


Figura 7.25 – Avaliação comparativa de valores de taxas de corrosão de amostras do tipo branco obtidos por outros pesquisadores após 7 meses de ensaio.

Avaliando os valores da figura 7.25, percebe-se que o valor obtido para o corpo-de-prova usado nesta tese após sete meses de ensaio está coerente com os valores obtidos por outros pesquisadores em experimentos similares, embora apresentando taxas um pouco maiores.

7.2.1.3 Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permite estudar o comportamento eletroquímico dos corpos-de-prova nas diversas condições adotadas, e dos resultados é possível avaliar o comportamento de corrosão destes corpos-de-prova em função do tempo de ensaio.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram representados graficamente através de dois tipos de gráficos de Bode, $\log |Z|$ versus \log frequência e $-\text{ângulo de fase}$ vs \log frequência. Estes gráficos permitem analisar simultaneamente os níveis de impedância ($|Z|$) e indicar alterações no comportamento eletroquímico e processos ativos eletroquimicamente (ângulo de fase). Os diagramas de Bode, $\log |Z|$ versus \log frequência, são apresentados nas figuras de 7.26 a 7.31.

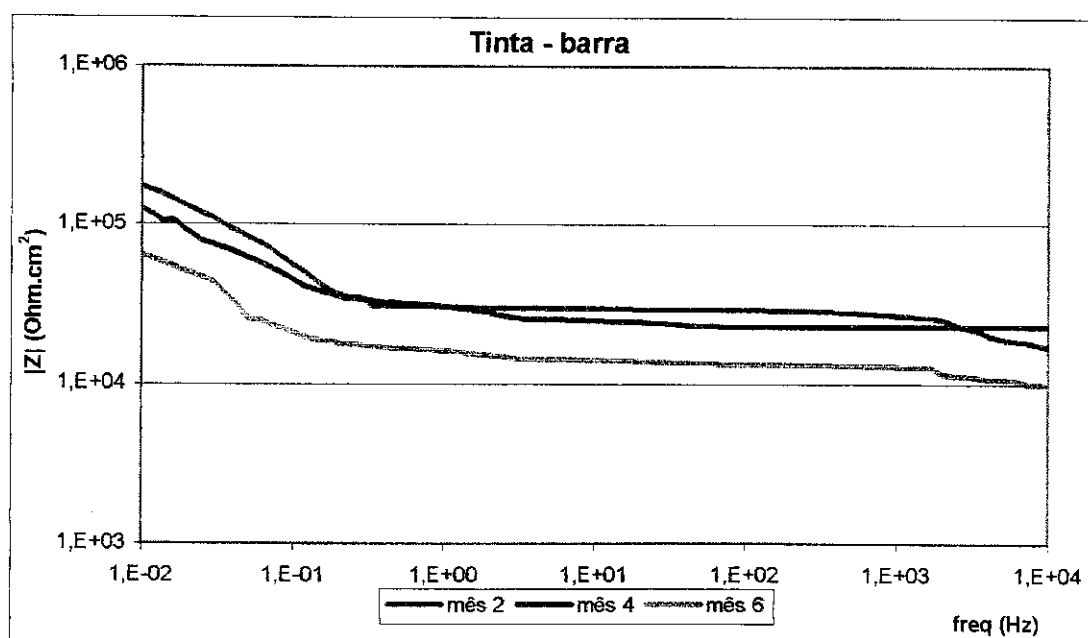


Figura 7.26 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova com tinta contendo tanino de Acácia-negra.

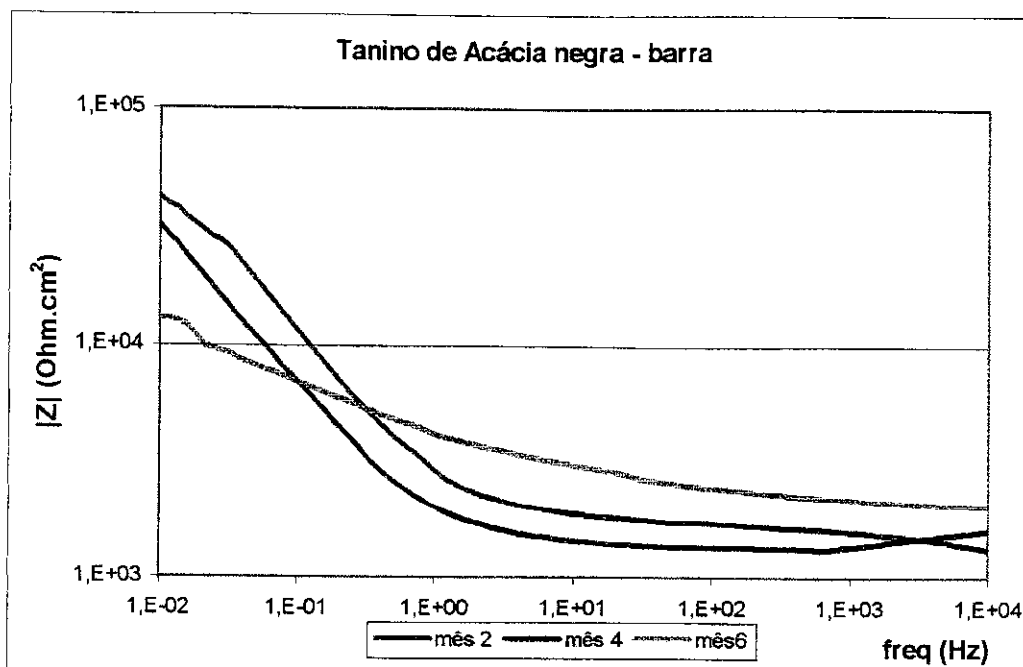


Figura 7.27 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em tanino de Acácia-negra.

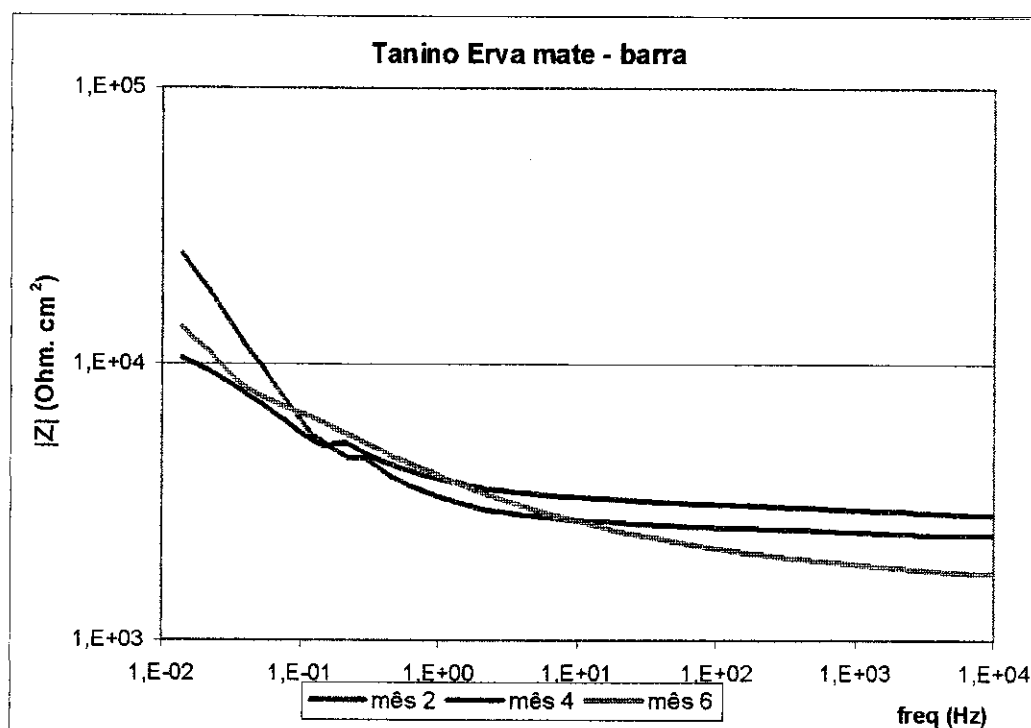


Figura 7.28 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova com barras tratadas em solução com tanino de Erva-mate.

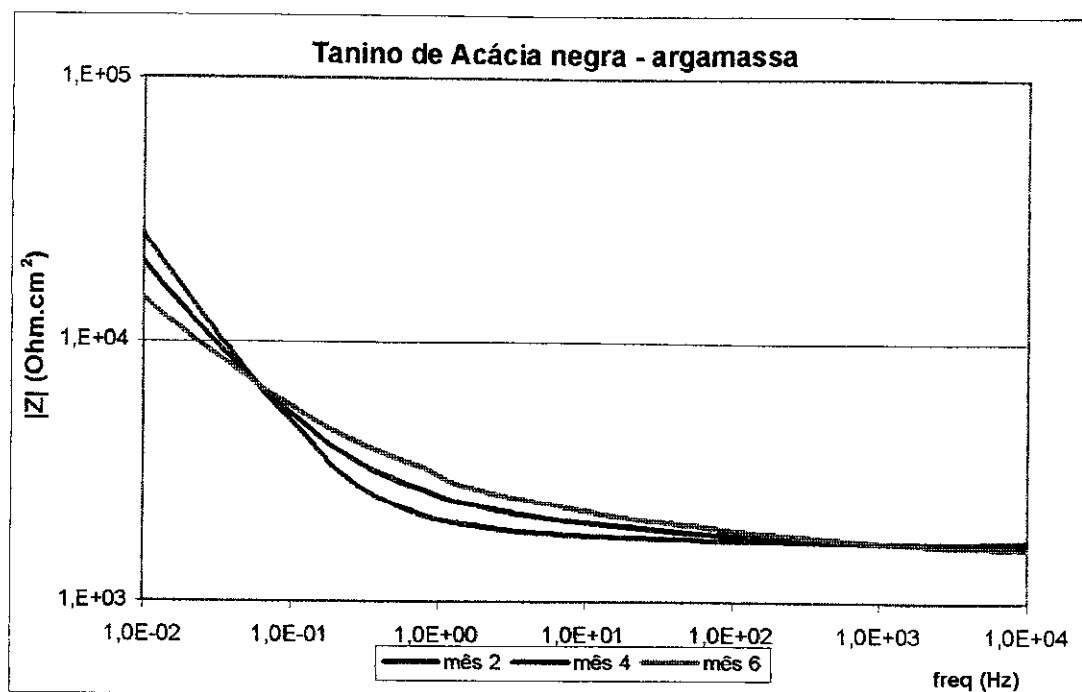


Figura 7.29 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova com tanino de Acácia-negra adicionado na argamassa.

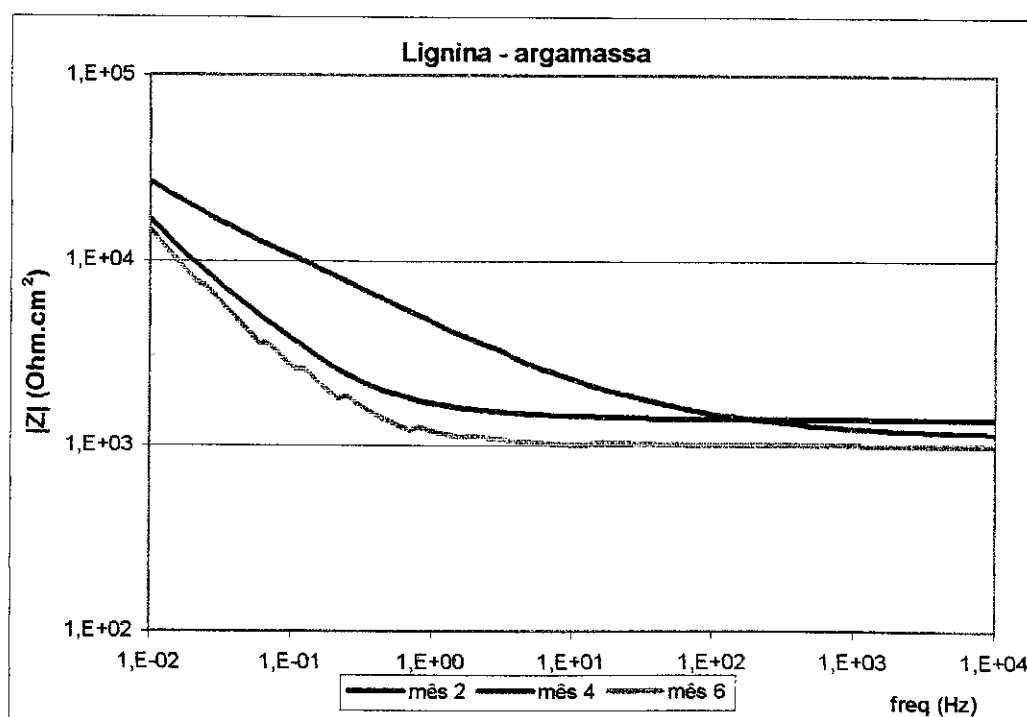


Figura 7.30 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova com lignina adicionada na argamassa.

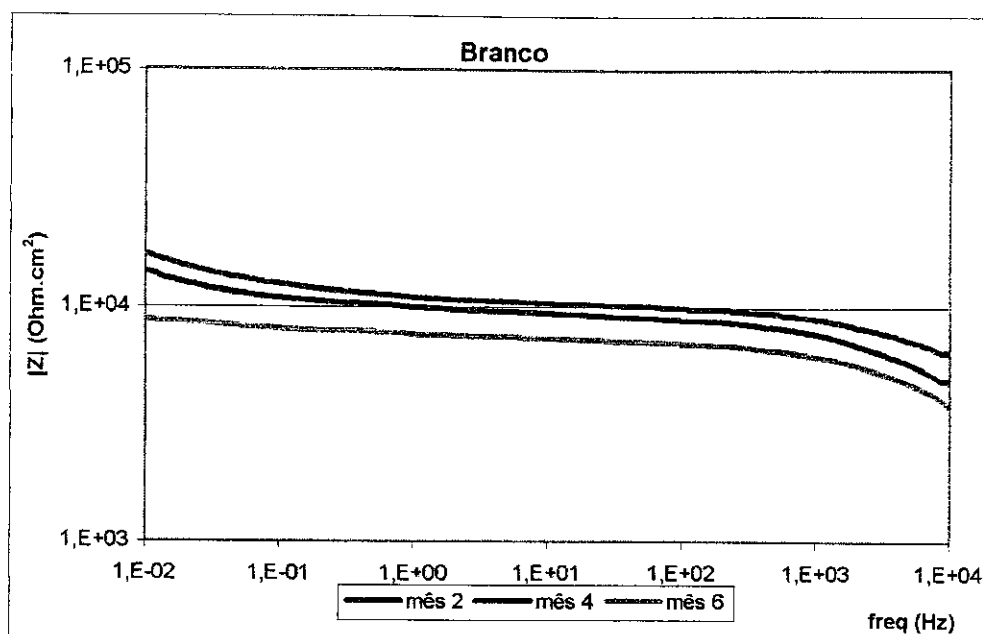


Figura 7.31 – Gráficos de Bode $\log |Z|$ vs \log frequência para corpos-de-prova do tipo branco.

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é, na maioria das vezes, utilizado para avaliar sistemas protetores frente à corrosão, utilizando uma analogia com circuitos elétricos, calculando prováveis valores de resistência e capacitância. Uma vez que, os sistemas usados neste trabalho são altamente complexos, é extremamente difícil propor um circuito elétrico equivalente simples. Procurou-se então utilizar um método comparativo, adotando-se valores de $|Z|$ a baixas frequências. Os resultados referentes aos processos corrosivos se manifestam a baixas frequências, sendo por este motivo escolhida uma das frequências mais baixas entre as medidas neste trabalho. Os valores de $|Z|$ à frequência de 0,014 Hz foram obtidos dos gráficos e com estes valores foi construído o gráfico da figura 7.32. Neste gráfico pode-se notar um decréscimo nos valores de impedância para todos os tipos de corpos-de-prova, ao longo do tempo. Os maiores valores de impedância, que se mantiveram mais elevados em relação aos demais tipos de corpos-de-prova ao longo do tempo, corresponderam àqueles contendo barras com revestimento de tinta. Por outro lado, o pior desempenho foi o correspondente aos corpos-de-prova sem qualquer proteção. Os corpos-de-prova com barras de aço tratadas por imersão em solução de tanino de Acácia-negra apresentaram maiores valores de impedância em relação às tratadas em solução de tanino de Erva-mate. As amostras com aditivo na argamassa mostraram comportamentos similares.

A diferença nos valores de impedância diminuiu significativamente entre o segundo e o sexto mês de ensaio. Nota-se que é neste período que ocorre um aumento nas taxas de corrosão dos diversos corpos-de-prova.

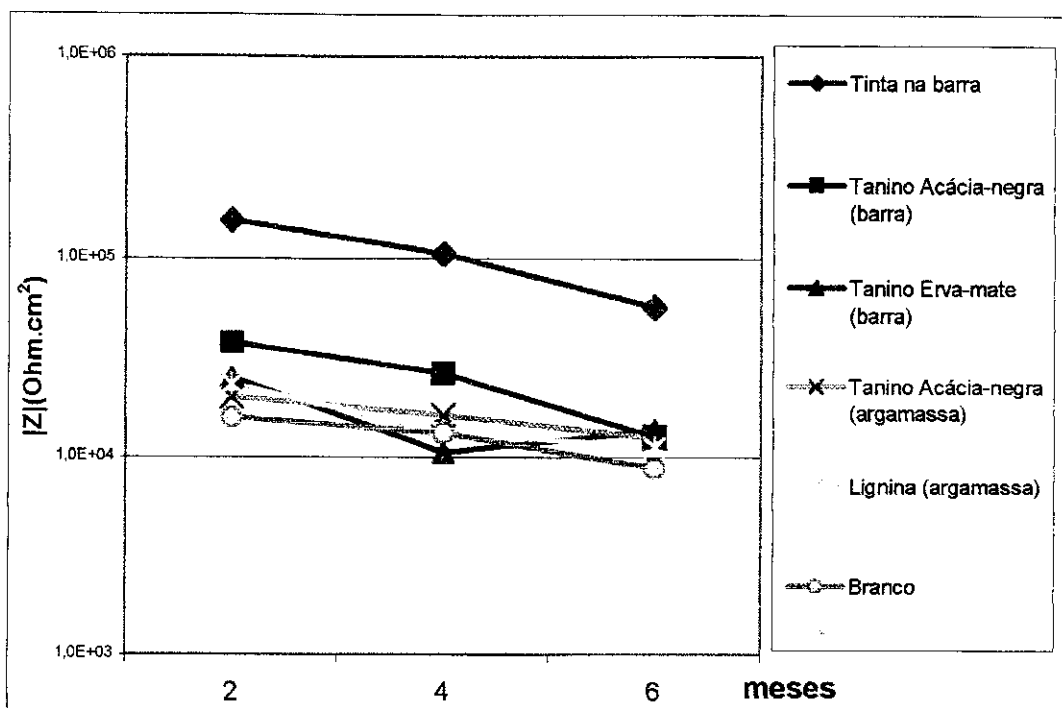


Figura 7.32 – Variação de $|Z|$ na frequência de 0,014 Hz em função do tempo de ensaio.

GONZÁLEZ²⁵⁸ também estudou o efeito de aditivo na argamassa usando EIE. Maiores valores de $|Z|$ foram obtidos em frequências de médias a baixas para argamassa com aditivo. Além disso, em baixas frequências foi observado para o sistema sem aditivo um comportamento menos capacitivo em comparação com a argamassa aditivada (vide figura 7.33).

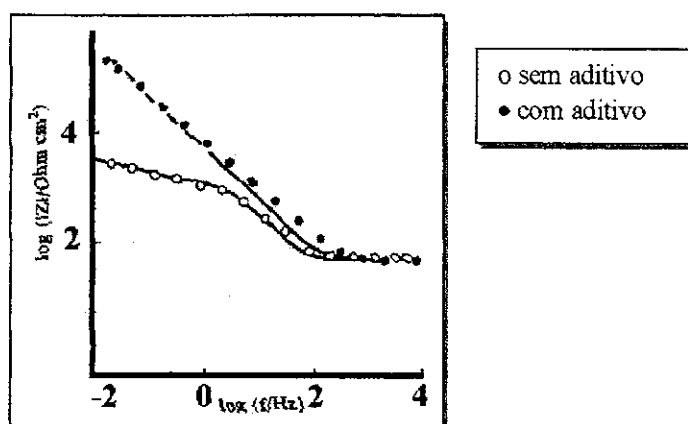


Figura 7.33 – Gráficos de Bode no experimento de GONZÁLEZ²⁵⁸.

As figuras 7.34 e 7.35 permitem uma comparação entre o efeito do tanino aplicado na barra e o tanino adicionado à argamassa, por meio de gráficos de Bode de ângulo de fase. Maiores valores de ângulo de fase foram relacionados com corpos-de-prova com tanino aplicado na barra de aço, principalmente nos primeiros seis meses de ensaio. À medida que ocorre a degradação das propriedades de corrosão dos dois tipos de corpos-de-prova, o sistema torna-se menos capacitivo e a diferença entre eles diminui.

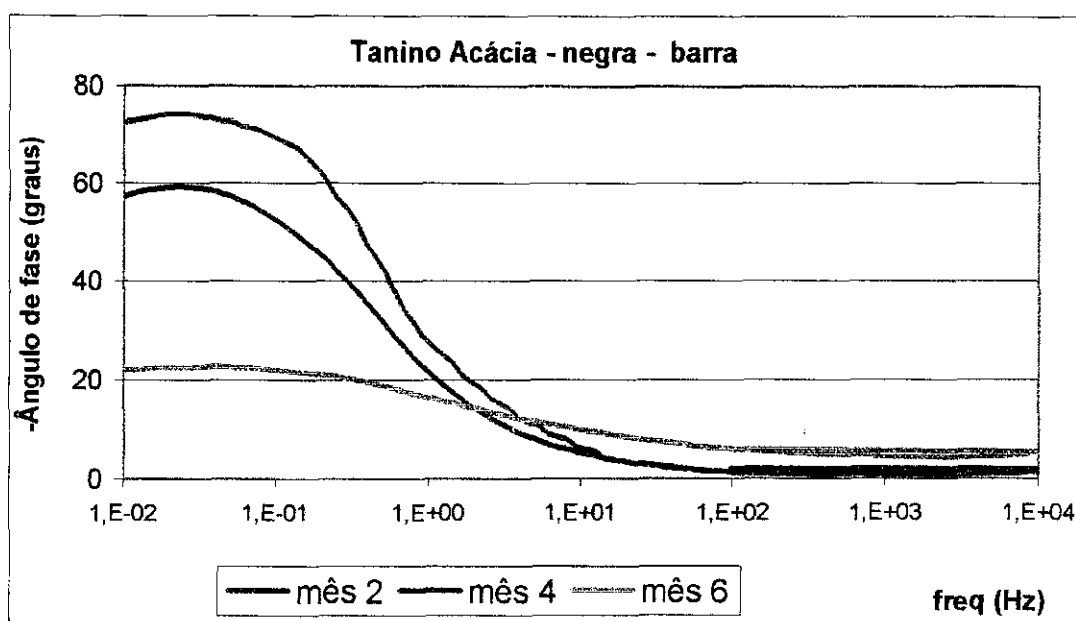


Figura 7.34 – Gráficos de Bode (ângulo de fase vs log frequência) para corpos-de-prova com barras tratadas com tanino de Acácia-negra.

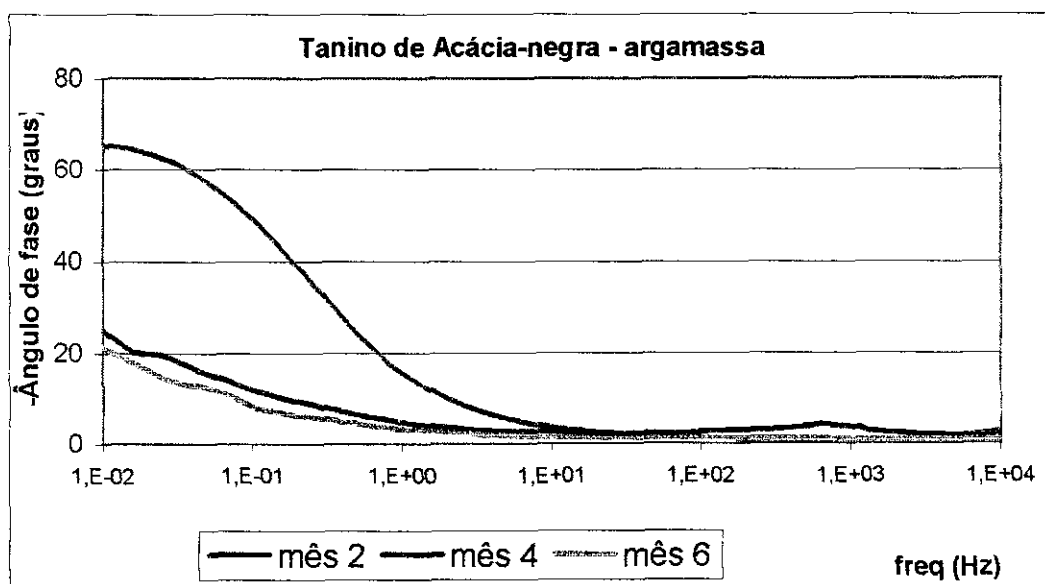


Figura 7.35 – Gráficos de Bode (ângulo de fase vs log frequência) para corpos-de-prova com tanino de Acácia-negra (argamassa).

MONTEMOR et al.²⁵⁷ realizou experimentos com corpos-de-prova com aditivo, para diminuir a porosidade do concreto, ao longo de um período de aproximadamente 400 dias em meio de cloreto de sódio (3%) (vide figura 7.36). Os gráficos de Bode indicam uma evolução de uma situação de maior proteção (a) para menor proteção (e). No gráfico de Bode ($\log |Z|$ vs \log frequência), um melhor desempenho é indicado por maiores valores de $|Z|$ e maior inclinação em relação ao eixo horizontal, na região de baixas frequências. No gráfico de Bode (ângulo de fase vs \log frequência), melhores desempenhos são associados com maiores ângulos de fase a baixas frequências.

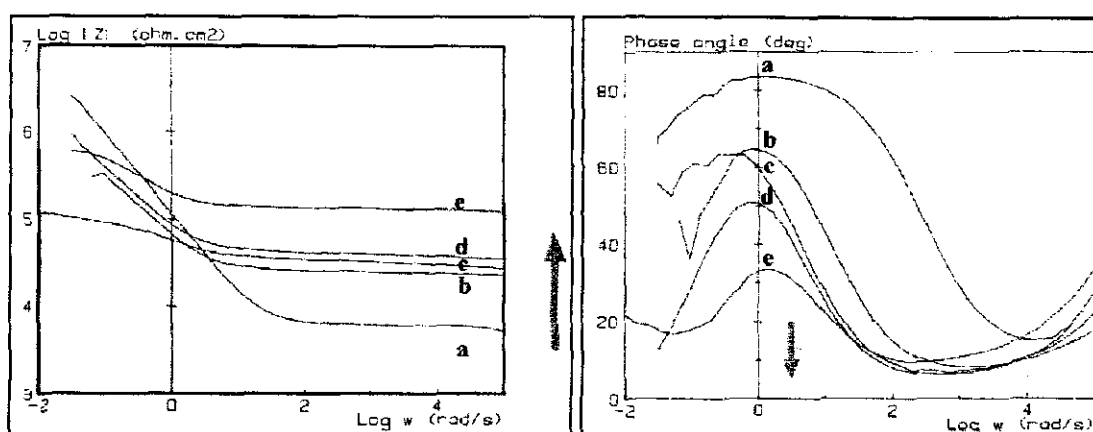


Figura 7.36 – Gráficos de Bode de experimentos realizados por MONTEMOR²⁵⁷.

Avaliando os resultados experimentais das figuras 7.26 a 7.31 percebe-se uma similaridade nos comportamentos das curvas dos resultados da figura 7.36. Em uma escala decrescente, corpos-de-prova com tinta aplicada na barra apresentam o melhor desempenho, indicados pelos maiores valores de $|Z|$ e de ângulos de fase nas baixas frequências. Em seguida, em um segundo lugar na classificação dos sistemas estudados encontram-se os corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução contendo tanino e, finalmente, os corpos-de-prova com aditivo na argamassa.

7.2.1.4 Resultados de taxa de corrosão estimadas por métodos gravimétricos

A velocidade de corrosão pode se classificar como velocidade média de corrosão e velocidade instantânea de corrosão.

A velocidade média de corrosão permite estimar o tempo de vida útil de um determinado material e pode ser obtida pela medida da diferença de massa apresentada pelo material metálico durante um intervalo de tempo de exposição ao meio corrosivo.

A dimensão dessa medida é de $ML^{-2}.T^{-1}$ (por exemplo, $mg .dm^{-2} .dia^{-1}$). A maioria das publicações científicas apresenta os resultados na forma de taxa de corrosão (i). Desta maneira é necessário estabelecer uma relação com a perda de massa por meio da lei de Faraday:

$$m = A . i . t / n . F \quad (7.3)$$

$$i = m . n . F / A . t \quad (7.4)$$

onde: m = massa do metal que se corrói; t = tempo;
 F = constante de Faraday (96500 C); A = massa atômica do metal;
 i = taxa de corrosão = corrente por unidade de área;
 n = número de moles de elétrons transferidos.

Utilizando esta fórmula para o aço temos o seguinte fator de conversão:

$$i_{corr} (mdd) = 2,49 . i_{corr} (\mu A/cm^2) \quad (7.5)$$

A taxa de corrosão gravimétrica expressa a velocidade com que o aço se dissolve dentro do período ativo de corrosão. As figuras 7.37 a 7.42 mostram, respectivamente, os valores médios da taxa de corrosão gravimétrica das barras de aço para os cinco tipos de amostras relativos aos 2, 4, 6, 8, 10 e 12 meses de ensaio.

Os gráficos das figuras 7.37 a 7.42 foram desenhados em escalas diferentes para possibilitar a leitura das taxas de corrosão. As barras com revestimento de tinta não foram avaliadas pelo método gravimétrico devido à dificuldade de remoção completa da tinta para pesagem.

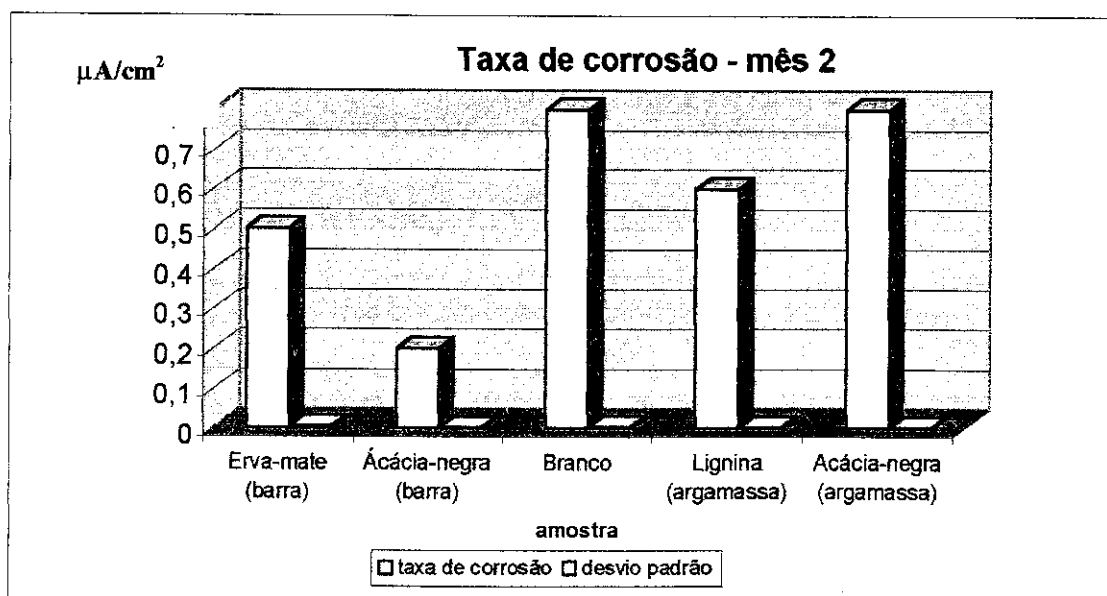


Figura 7.37 – Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em dois meses de ensaio.

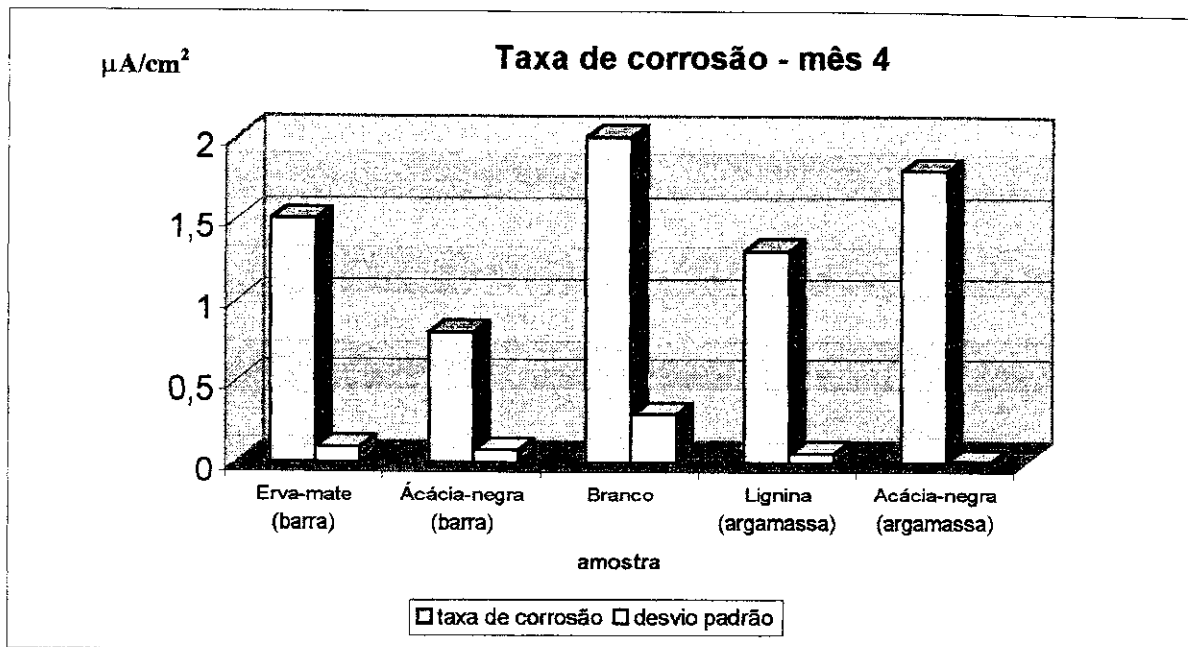


Figura 7.38 – Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em quatro meses de ensaio.

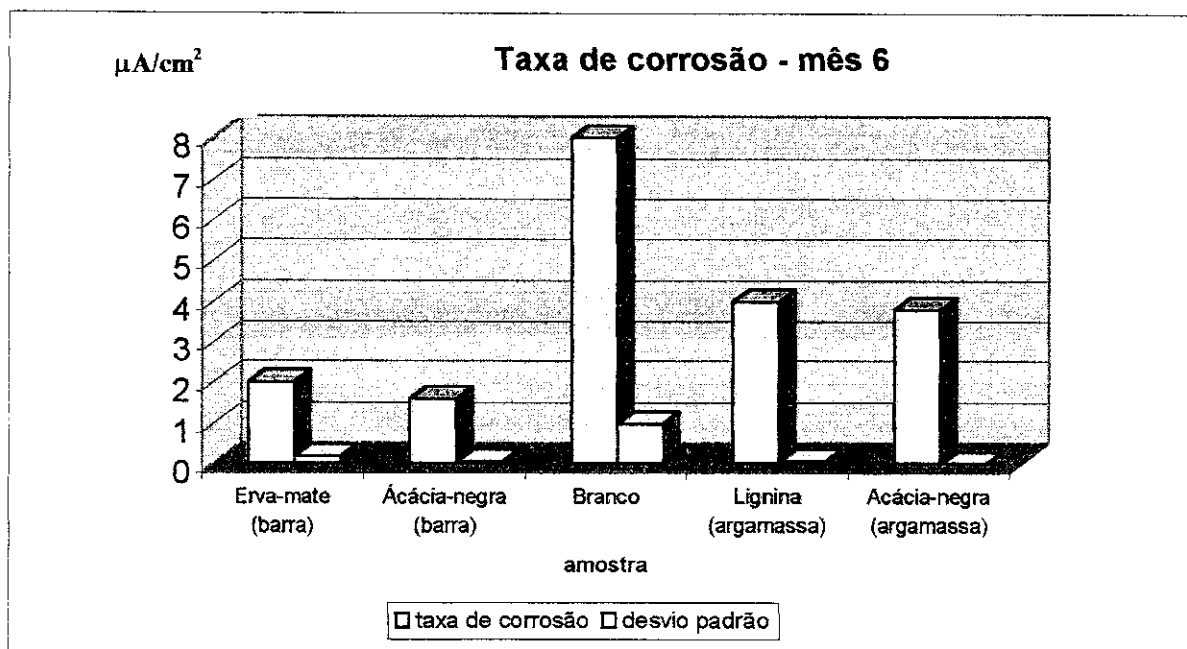


Figura 7.39 - Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em seis meses de ensaio.

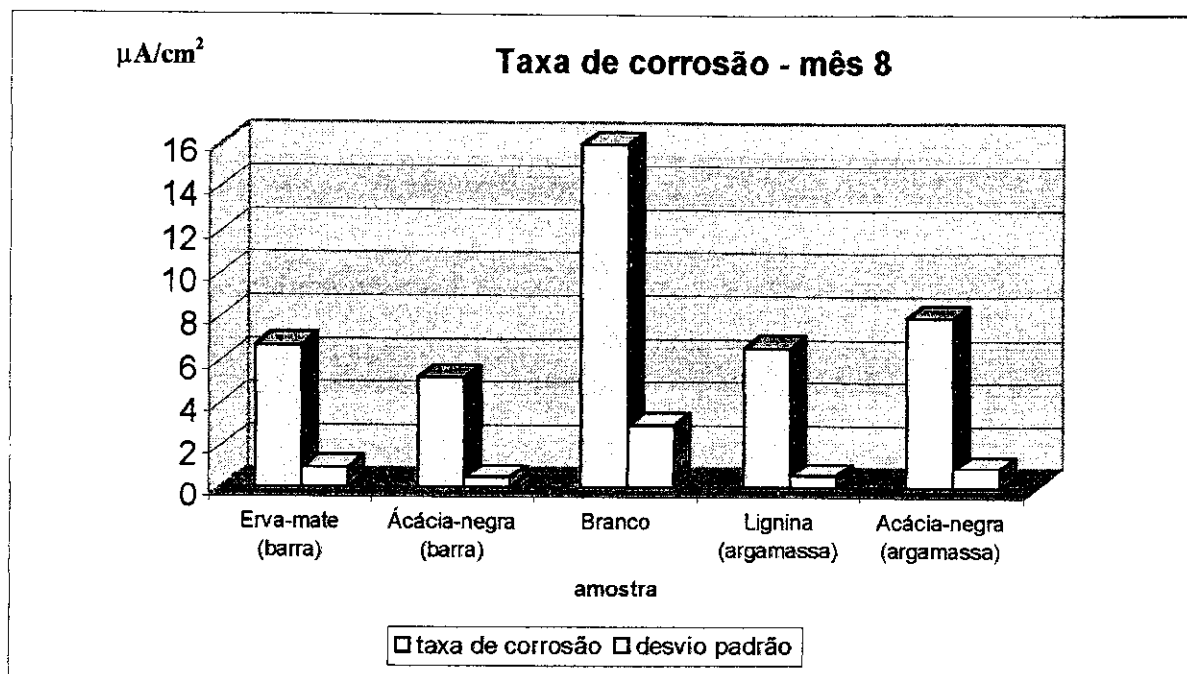


Figura 7.40 - Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em oito meses de ensaio.

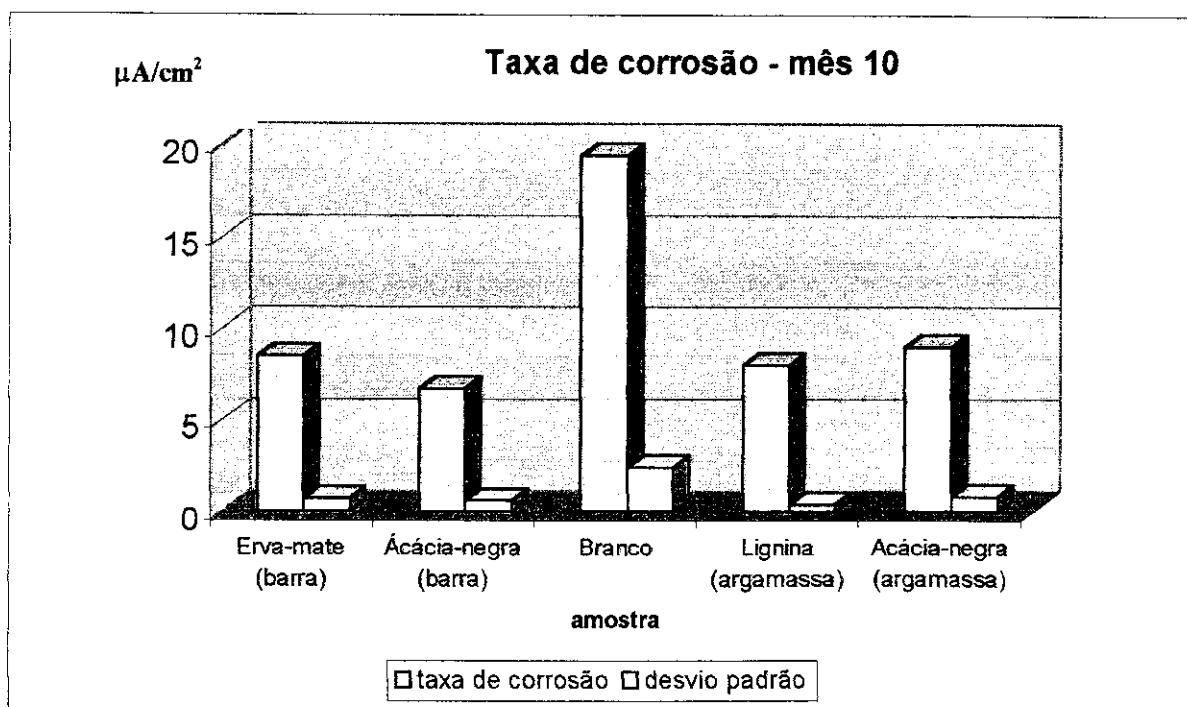


Figura 7.41 - Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em dez meses de ensaio.

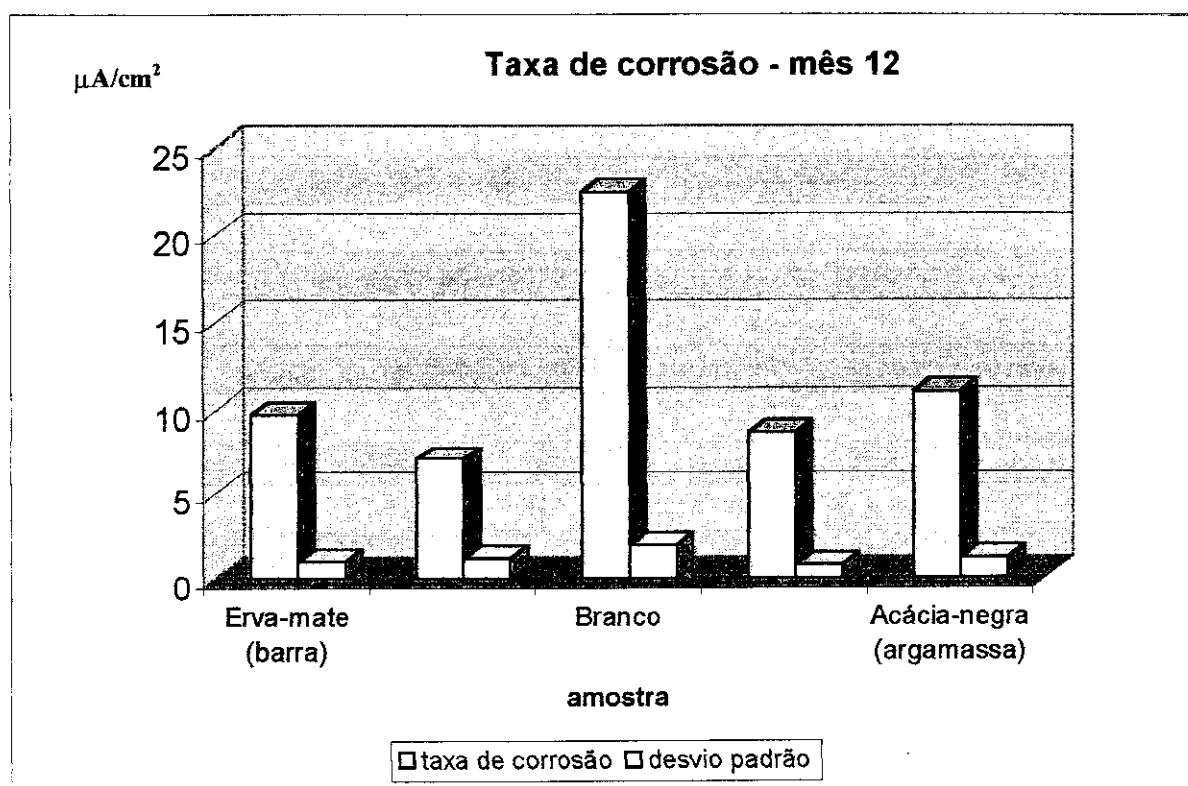


Figura 7.42 - Taxa de corrosão gravimétrica média da barra em doze meses de ensaio.

Das figuras anteriores, observa-se claramente que os valores de taxa de corrosão aumentaram durante o período de realização dos ensaios. Os maiores valores de desvio padrão ocorreram nas amostras do tipo branco.

Os resultados de taxa de corrosão nos meses iniciais podem ser considerados de baixo valor. A partir do sexto mês de ensaio, os valores tomaram-se significativos.

Com estes valores foi construído o gráfico da figura 7.43. Neste gráfico, apenas a curva relativa à amostra do tipo branco apresentou um crescimento contínuo. As demais curvas das amostras com sistemas de proteção apresentaram uma tendência à estabilização após 8 meses de ensaio. Após este período, nota-se uma diminuição também no crescimento na taxa de corrosão da barra sem proteção (branco).

Segundo os critérios de HANSSON et al.²⁵¹, apenas os resultados dos corpos-de-prova do tipo branco e de argamassa com tanino de Acácia-negra ultrapassaram o valor de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, caracterizando um estado de corrosão elevada.

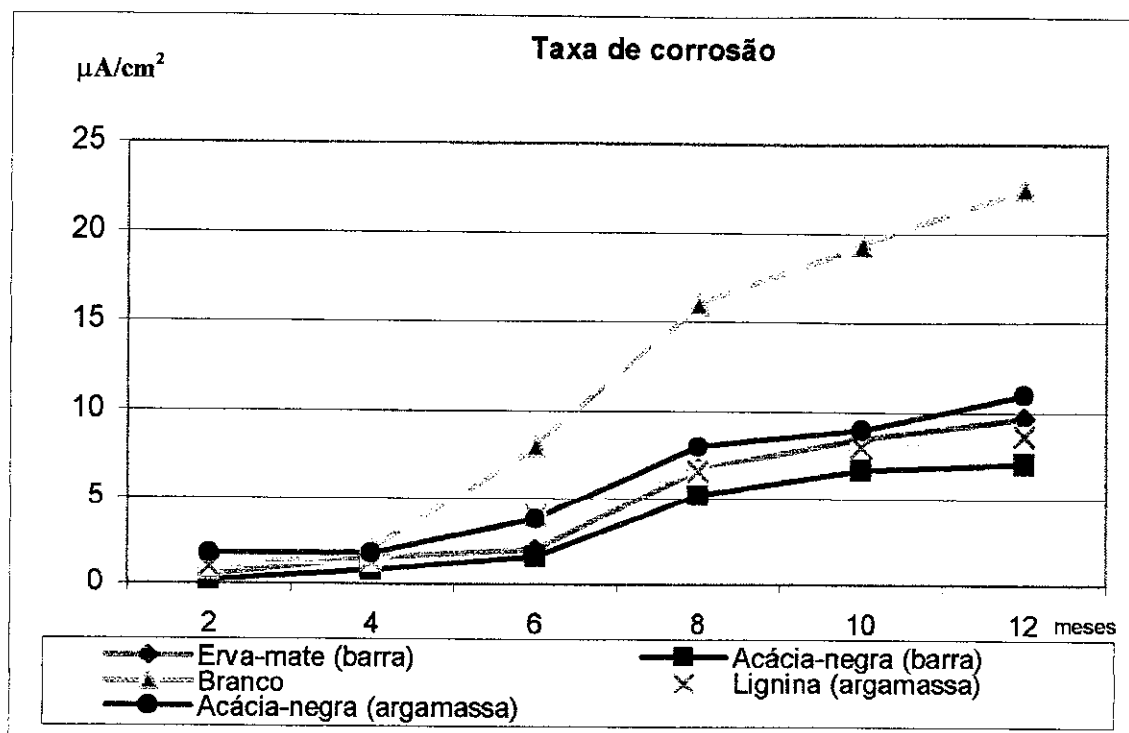


Figura 7.43 - Perda gravimétrica das barras em tempos crescentes de ensaio.

Na figura 7.44 é possível perceber manchas superficiais causadas por produtos de corrosão em amostra de argamassa do tipo branco. Na figura 7.45 destacam-se os produtos de corrosão localizada após rompimento do corpo-de-prova após processo de limpeza. Na figura 7.46 é apresentada uma barra de aço com revestimento, após o rompimento do corpo-de-prova. A tinta da barra foi removida parcialmente para verificar a ocorrência de conversão de ferrugem. Pela coloração escura da barra de aço (negro-azulada) sob o revestimento, percebe-se que ocorreu conversão de ferrugem.

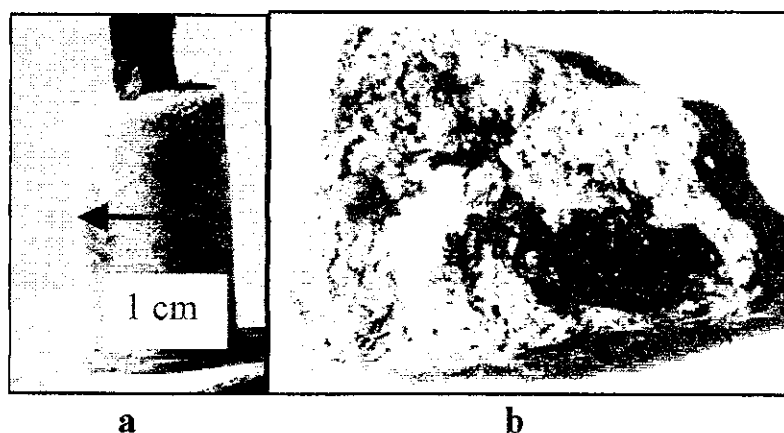


Figura 7.44 – Amostra de argamassa com mancha de produtos de corrosão: (a) visão externa, (b) visão interna, após rompimento do corpo-de-prova.



Figura 7.45 – Produtos de corrosão localizada em barra de aço sem proteção.

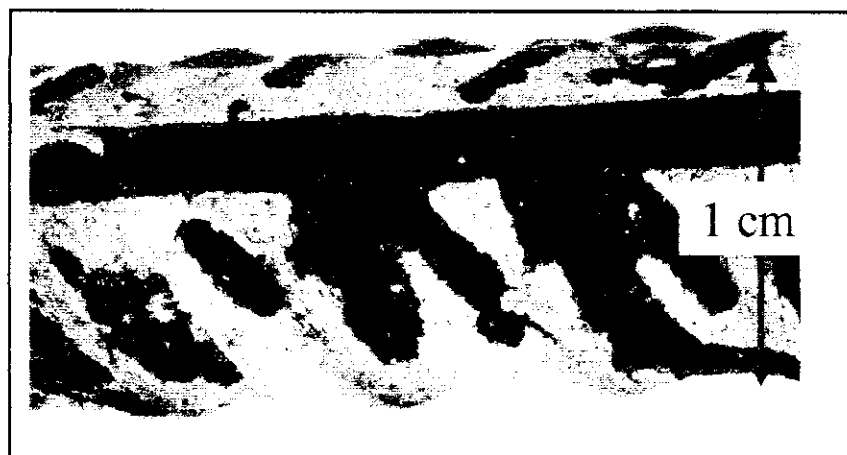


Figura 7.46 – Barra de aço com revestimento parcialmente removido para verificação de reação de conversão de ferrugem.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 Considerações gerais

O risco de corrosão em estruturas de concreto/argamassa contaminadas por cloretos está associado ao teor de cloretos livres existente. A capacidade de fixação de cloretos é dependente das características dos materiais. Neste experimento, no qual o ingresso ocorreu principalmente por absorção capilar, a fixação de cloretos atua no sentido de reduzir o teor de cloretos livres. Desta forma, quanto maior a capacidade de fixação de cloretos, maior a probabilidade de se prolongar a fase de iniciação. Mas, existe uma capacidade máxima de fixação de cloretos, sendo que a partir deste limite todo cloreto que ingressa na estrutura se apresenta como cloreto livre.

Analisando os resultados dos ensaios, é possível perceber um retardamento da instalação do estado corrosivo em todos os tipos de amostra. A composição química do cimento tem grande influência em relação à fixação de íons cloretos. Isto porque os compostos C_3A e o C_4AF combinam-se com os íons cloreto para formar os cloroaluminatos, o que diminui o seu fluxo de penetração. Segundo MONTEIRO e NEPOMUCENO²⁵⁷, o cimento CII F-32 apresenta um maior período de iniciação de corrosão em relação aos cimentos CP III e CP V-ARI-RS. O cimento utilizado neste estudo (CII F-32) possui conteúdo de C_3A no valor de 10,5%. O desempenho de concretos em contato constante com água do mar, confeccionados com cimentos possuindo conteúdo de C_3A superior a 10%, é considerado satisfatório, porque proporciona uma baixa permeabilidade⁵⁶.

Os valores de relação a/c adotados em experimentos variam de 0,4 a 0,8. A adoção da relação a/c= 0,55 originou uma porosidade que permitiu, em tempos relativamente curtos, o início de processos corrosivos. Isto foi importante para a obtenção de resultados em amostras sob estado de corrosão. A porosidade obtida pode ser classificada como mediana, porque para a obtenção de uma baixa porosidade é necessária uma relação a/c inferior a 0,45²⁵⁷. A redução da relação a/c significa uma alteração nos poros capilares

influenciando a permeabilidade de concretos e argamassas, numa faixa de 0,05 μm a aproximadamente 3 μm ⁴⁶.

Nos ensaios gravimétricos, apenas amostras sem proteção apresentaram manchas superficiais formadas por produtos de corrosão solúveis, que percolaram pela rede porosa da argamassa. Ocorreu uma significativa diferença no comportamento frente à corrosão das amostras sem proteção (branco) e com sistemas protetores. Um fator que contribuiu foi a utilização de barra de aço com condição superficial de pré-corrosão, necessária para utilização de tratamentos contendo tanino. Segundo CASCUDO²⁰¹ barras de aço com condição superficial de pré-corrosão resultam em taxas de corrosão gravimétrica 27% mais altas comparativamente às barras íntegras.

A análise metalográfica do aço utilizado mostrou uma estrutura martensítica e inclusões, potencialmente susceptível à corrosão, pois os elevados teores de carbono e manganês (formação de inclusões) favorecem o estado de corrosão.

Durante os ensaios preliminares, a primeira utilização do benzotriazol ocorreu de maneira isolada nas soluções, com a função de inibidor. Mas devido aos resultados insatisfatórios, posteriormente utilizou-se o benzotriazol como agente fungicida inserido em soluções à base de tanino. Os resultados sugerem que o tanino pode ter reagido com os produtos de corrosão do ferro atuando como um agente conversor.

Os ensaios de caracterização dos materiais utilizados permitiram obter importantes informações preliminares. Uma grande preocupação existiu na quantificação das perdas de propriedades causadas pelos tratamentos protetores que atuaram sobre a barra, em relação à aderência com a argamassa. A diminuição de aderência (cerca de 20%), causada pelo revestimento sobre a barra de aço, foi considerada aceitável. Outros benefícios obtidos com a adição dos aditivos utilizados nas argamassas foram: melhor resistência à compressão, menor absorção de água por capilaridade, menor permeabilidade iônica (difusão de cloretos). Estas duas últimas características devem ter contribuído para o aumento na resistência à corrosão dos corpos-de-prova com aditivos em comparação ao corpo-de-prova sem proteção.

O material concreto funciona como um eletrólito com uma típica resistividade elétrica de 50 $\Omega\cdot\text{m}$, similar a um material semicondutor. O concreto em estado seco pode atingir resistividades da ordem de $10^9 \Omega\cdot\text{m}$, valor este característico de um material

isolante. Esta sensível alteração nos valores de resistividade evidencia que a corrente é conduzida, principalmente, através do meio aquoso (eletrólito) presente nos poros do material²⁵⁶. Os valores de resistividade elétrica para os três tipos de argamassas utilizadas (branco, aditivada com lignina e aditivada com tanino) variaram de $10^2 \Omega.m$ a $10^3 \Omega.m$. As argamassas com aditivos apresentaram maior resistividade elétrica e, conseqüentemente, o aumento da resistividade elétrica deve ter um efeito protetor contra a corrosão.

Os resultados eletroquímicos de taxas de corrosão apresentaram valores numéricos mais elevados em relação aos resultados gravimétricos²⁰¹. A taxa de corrosão eletroquímica é uma medida instantânea obtida com os corpos-de-prova imediatamente após retirada da etapa de imersão, ou seja, em condições favoráveis para a corrosão. Os valores de taxas de corrosão gravimétricos representam a média do período ativo de corrosão. Considerando-se a figura 7.44, observa-se que as taxas de corrosão nos primeiros meses de ensaio, particularmente nos quatro primeiros meses, foram comparativamente bem inferiores aos demais meses, o que deve portanto ter sido parcialmente responsável pelas menores taxas de corrosão gravimétrica em relação à eletroquímica.

Medidas dos potenciais de corrosão com o tempo de ensaio permitiram a indicação da mudança do estado passivo para o estado ativo de corrosão das barras. Outra contribuição importante desta técnica foi a determinação da estabilização do potencial de eletrodo antes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência de polarização. A análise dos níveis de potenciais obtidos segundo os critérios de ELSENER & BOHNI²⁴⁹ e POURBAIX²⁴ permite concluir que apenas as amostras sem proteção (tipo branco) apresentariam alta probabilidade de corrosão.

Os valores obtidos no ensaio de resistência de polarização (R_p) resultaram da soma dos elementos resistivos na superfície do metal e permitem a obtenção da velocidade de corrosão instantânea em função do tempo de ataque. Os corpos-de-prova com barras protegidas com tinta não foram submetidos ao ensaio de resistência de polarização devido ao caráter isolante da tinta. Os corpos-de-prova com barras sem qualquer tratamento de proteção (tipo branco) apresentaram moderado grau de corrosão já no sexto mês de ensaio.

As menores taxas de corrosão, no sétimo mês de ensaio, foram associadas aos corpos-de-prova com barras tratadas por imersão em solução com tanino ($\sim 0,5 \mu A/cm^2$),

seguidos pelos corpos-de-prova com aditivos na argamassa ($\sim 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e finalmente os corpos-de-prova com barras sem qualquer tratamento de proteção ($12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Resultados da literatura²⁵⁷ para corpos-de-prova de argamassa com relação a/c de 0,4 e 0,7, indicaram valores de taxa de corrosão, obtidos por ensaios eletroquímicos, numa faixa entre 1 a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, no segundo mês de ensaio. GONZÁLEZ et al.²⁵⁸ utilizando corpos-de-prova de argamassa com barras pré-corroídas, similares aos usados neste trabalho, também obteve baixas taxas de corrosão por métodos eletroquímicos, nos meses iniciais de ensaio. YALÇYN e ERGUN²⁵⁹ também confirmam baixas taxas de corrosão nos meses iniciais em ensaios de corrosão, utilizando-se de corpos-de-prova similares de concreto armado.

BAUER²⁶⁰ realizou ensaios corrosão acelerada por efeito de cloretos (3% NaCl) em corpos-de-prova de argamassa de relação a/c 0,6, com formato similar ao adotado neste trabalho. Constatou-se que o início da corrosão ocorreu apenas no terceiro mês de ensaio. No sexto mês de ensaio o valor de taxa de corrosão foi de aproximadamente $18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Desta maneira, percebe-se concordância dos resultados obtidos neste trabalho, com valores obtidos por outros pesquisadores em experimentos similares.

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram a mesma ordem de classificação dos vários sistemas de proteção usados. A classificação em ordem crescente, do pior para o melhor desempenho, foi a seguinte: branco, corpos-de-prova com aditivos na argamassa, corpos-de-prova com tratamento superficial da barra de aço, e corpos-de-prova com revestimento de tinta.

8.2 Conclusões

Os corpos-de-prova com tanino como aditivo na argamassa apresentaram uma sensível melhora na resistência à corrosão em comparação aos corpos-de-prova sem qualquer aditivo e àqueles com aditivo de lignina na argamassa. Os possíveis efeitos responsáveis pela melhoria observada no comportamento de corrosão nos corpos-de-prova com tanino como aditivo na argamassa foram:

- menor permeabilidade da argamassa;
- aumento na resistividade elétrica da argamassa.

Embora a lignina adicionada à argamassa tenha causado uma pequena melhoria na resistividade elétrica em relação aos corpos-de-prova sem aditivo, esta também causou um aumento no índice de vazios e na absorção de água por imersão. Entre os métodos de proteção testados neste trabalho, a adição de lignina à argamassa foi a que menor efeito teve na resistência à corrosão. Os resultados sugerem que a lignina sulfatada pode atuar como retardador de pega, mas não promove melhora significativa na resistência à corrosão em longo prazo.

A proteção da superfície por tratamentos em soluções contendo tanino, particularmente quando Acácia-negra foi usada como fonte de tanino, resultaram em uma melhoria representativa na resistência à corrosão das barras de aço testadas, ao longo de 1 ano de ensaio. Considerando-se o baixo custo, facilidade de aplicação e baixa toxicidade deste tratamento, este se apresenta como um método de proteção de alta potencialidade para uso imediato.

A aplicação de tinta à base de epóxi com tanino, foi o método de proteção que causou maior aumento na resistência à corrosão da barra de aço. Isto era esperado, uma vez que a tinta de epóxi atua por um mecanismo de barreira, além da provável proteção adicional associada à presença de tanino como aditivo. Este revestimento, todavia resultou em uma diminuição na resistência ao arrancamento da ordem de 25%, valor que embora considerado aceitável por especialistas, deve ser considerado. Uma vez que este método de proteção é de maior custo que os demais adotados e de maior dificuldade de aplicação, acredita-se que seu uso seria justificado apenas para situações onde a corrosão seja um fator predominante.

8.3 Sugestões para trabalhos futuros

- Continuar a avaliação dos corpos-de-prova com os vários tipos de tratamento por tempos mais prolongados.
- Investigar os produtos formados pelos tratamentos superficiais em soluções contendo tanino.
- Caracterizar os produtos formados após o ensaio e quebra dos corpos-de-prova.
- Comparar os resultados com os de inibidores tradicionais e comerciais como o nitrito de sódio e/ou cálcio.
- Avaliar o efeito do teor de tanino como aditivo na porosidade da argamassa e no comportamento frente à corrosão.

Anexo I

Acácia-negra (*Acacia mearnsii*)

A botânica (do grego "*botáne*": planta, vegetal) é o ramo da ciência que estuda e classifica as plantas em função de sua forma, estrutura e composição, agrupando-as em famílias com características semelhantes. O primeiro sistema de classificação das espécies vegetais (e também animais) foi criado pelo naturalista e médico sueco Carl von Linné (1707-1778), considerado o "pai da história natural". Até hoje, os nomes científicos das espécies são compostos por duas palavras: a primeira, com inicial maiúscula, refere-se ao gênero a que pertence a espécie; a segunda, em minúscula e sem significado isolado, define determinada espécie. Quando possível, o binômio é seguido pela abreviatura do nome do autor que classificou a espécie.

Os taninos estão distribuídos ao longo do reino vegetal¹. Uma divisão muito utilizada na Botânica é a seguinte: **Briófitas** - plantas sem sistema de transmissão de seiva (musgos, hepáticas e antoceros) e **Traqueófitas** - plantas dotadas de sistemas de vasos condutores de seiva (vasculares).

As **Traqueófitas** possuem os seguintes sub-grupos: **Pteridófitas** (sem sementes) - aproximadamente 12.000 espécies; **Gimnospermas** (com sementes expostas, não possuem frutos) - aproximadamente 750 espécies e **Angiospermas** (possuem frutos, proteção e dispersão da semente) - aproximadamente 275.000 espécies.

Os taninos ocorrem tanto nas **Gimnospermas** como nas **Angiospermas**². Nas Angiospermas, os taninos são mais comuns nas **Dicotiledôneas** (planta com 2 cotilédones) que nas **Monocotiledôneas** (plantas que possuem apenas um cotilédone na semente). Exemplos de plantas da família das Dicotiledôneas são acácia, lótus, quebracho, eucalipto, carvalho e pinheiro.

1. Acácia-negra (*A.mearnsii*)

Taxonomia: de acordo com o sistema de Cronquist, a taxonomia de *A.mearnsii* obedece à seguinte hierarquia³:

Divisão:	<i>Magnoliophyta</i> (Angiosperma);
Classe:	<i>Magnoliopsida</i> (Dicotiledônea);
Ordem:	<i>Fabales</i> ;
Família:	<i>Mimosaceae</i> (Leguminosae-Mimosoideae);
Espécie:	<i>Acacia mearnsii</i> De Wild. (in Pl.Bequaert 3, 61,1925);

Nomes vulgares no exterior:

Etimologia:

acacia del centenario (Argentina), *wattle* (Austrália)⁴; *Acacia*, do grego *akakia*, *achachia* (espinho), devido aos muitos espinhos no caule e ramos⁵; *mearnsii*, em honra de E. A. Mearns (1856-1916), o coletor do tipo da espécie.

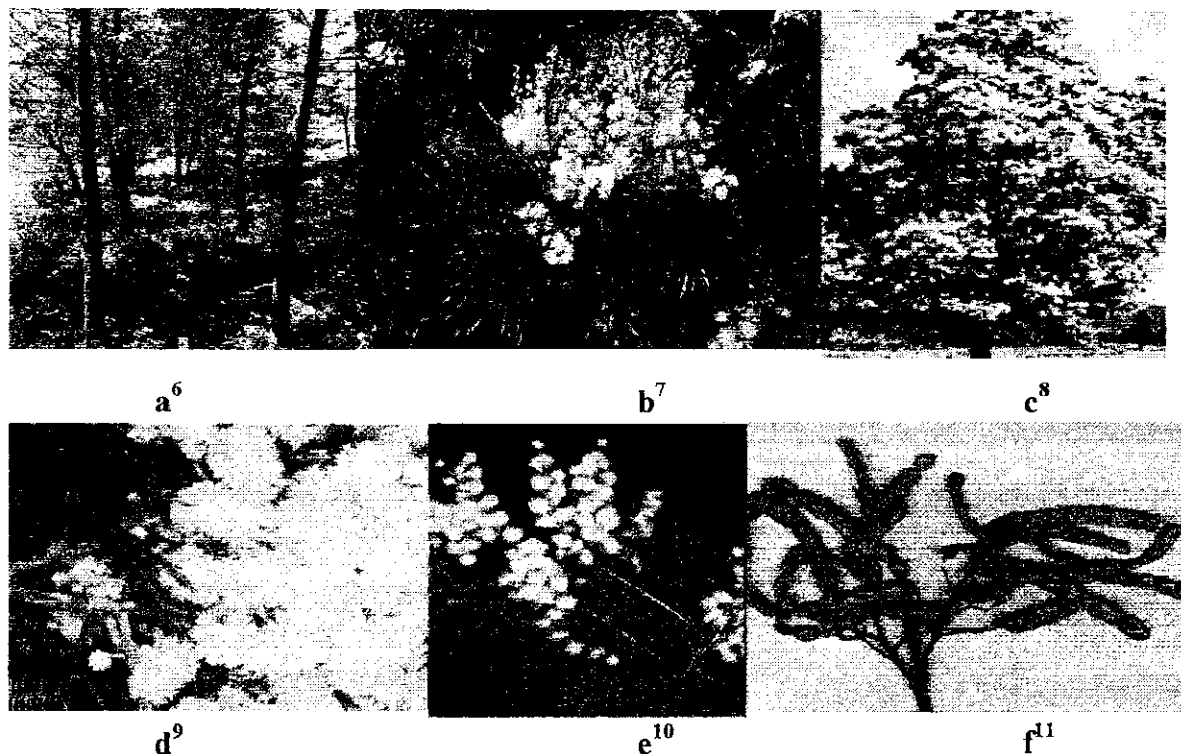


Figura 1— Acácia-negra. **a.** Árvores jovens **b.** Flores e folhas **c.** Árvore adulta florida **d.** Detalhe das flores **e.** Detalhe de flores e folhas **f.** Detalhe dos frutos.

1.2. Descrição Botânica

Árvore perenifólia, com 6 a 10 m de altura e 10 a 30 m de diâmetro no tronco. Copa arredondada com tronco reto. A casca do tronco é lisa com fissuras leves. As folhas são alternas e bipinadas, composta de 8 a 21 pares de pinas subopostas e quinze a 70 pares de folíolos grisáceos de uns 3 mm de comprimento, verde escuros, brilhantes na página superior. As flores em inflorescências esféricas estão reunidas em racemos nas extremidades dos ramos, de coloração amarelo pálido. O fruto é do tipo legume com 5 a 15 cm de comprimento por 4 a 8 mm de largura, recobertos de pêlos curtos¹².

É uma planta hermafrodita. Os principais vetores de polinização são as abelhas e diversos insetos pequenos. A floração acontece no Brasil de setembro a outubro. Os frutos amadurecem de novembro a janeiro³.

O cultivo da acácia-negra é economicamente vantajoso. Uma árvore com 7 anos de cultivo produz de 3 a 5 kg de casca seca¹². Deste tipo de árvore não se retira apenas o tanino e a madeira para utilização como combustível. Ela é utilizada para melhorar o potencial produtivo do solo porque adiciona nitrogênio (leguminosa) e material orgânico no solo. Alguns fazendeiros fazem rotação de cultura com plantação de tabaco. A acácia-negra é espécie muito próxima de *Acacia dealbata* que possui folhagem prateada e legume levemente monoliforme.

1.3. Ecologia e fitogeografia

A acácia-negra é originária da Austrália e ocorre no sul do país, especialmente na planície costeira e nos pequenos declives dos planaltos adjacentes, perto de Sydney, bem como em regiões de baixa e média altitude da Tasmânia. Essa região de ocorrência situa-se entre as latitudes 34° e 44° S. Nessas áreas as altitudes variam desde o nível do mar até 850 m. O clima adequado para o plantio é o temperado sub-úmido e úmido, com temperatura média na estação fria entre 0 a 5°C, e temperatura média anual acima de 16°C. A precipitação anual adequada encontra-se entre 625 e 875 mm. A acácia-negra prefere solos drenados, férteis e profundos³.

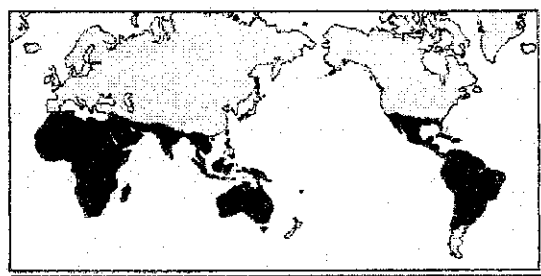


Figura 2- Distribuição geográfica do plantio de *Acacia* no mundo¹³.

Existem aproximada 750 espécies de *Acacia* na Austrália. No emblema da fauna e flora nacional da Austrália está presente a *Acacia pycnantha* e o dia da *Acacia* é 1° de setembro¹³.

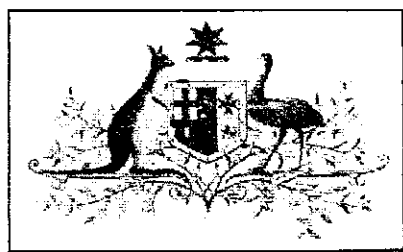


Figura 3- Emblema da fauna e flora nacional da Austrália¹³.

Anexo II

Erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill)

2.1. Lenda indígena

"Era sempre assim: a tribo derrubava um pedaço de mata, plantava, mas depois de quatro ou cinco anos a terra se exauria e a tribo precisava emigrar à terra além. Cansado de tais andanças, um velho índio um dia se recusou a seguir adiante. A mais jovem de suas filhas, a bela Jary, terminou permanecendo junto ao pai. Um dia chegou um pajé e perguntou ao velho índio o que desejava para ser feliz: "Quero renovadas forças para poder seguir adiante". Entregou-lhe o pajé uma planta muito verde, e ensinou que ele plantasse, colhesse as folhas, secasse ao fogo, triturasse, botasse os pedacinhos num "porongo", acrescentasse água quente ou fria e sorvesse esta infusão. "Terás nessa nova bebida uma companhia saudável mesmo nas horas tristonhas da mais cruel solidão. Foi assim que nasceu e cresceu a "caá-mini" e a bebida "caá-y" que os brancos mais tarde adotaram com o nome de chimarrão. Sorvendo a verde seiva o ancião ganhou força, e pôde empreender a longa viagem até o reencontro com os seus. E a tribo toda adotou o costume de beber da verde erva, amarguentinha e gostosa, que dava força e coragem e confortava amizade mesmo nas horas tristonhas da mais total solidão".

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill), possui a seguinte taxonomia^{14,15}:

Divisão:	<i>Anthophyta</i>
Classe:	<i>Magnoliopsida</i>
SubClasse:	<i>Rosidae</i>
Ordem:	<i>Celastrales</i>
Família:	<u><i>Aquifoliaceae</i></u>
Gênero:	<u><i>Ilex</i></u>
Nomes populares:	mate, chá-mate, chá-do-paraguai, chá-dos-jesuítas, chá-das-missões, mate-do-paraguai, chá-argentino, chá-do-brasil, congonha, congonha-das-missões, congonha, erva, mate-legítimo, mate-verdadeiro, erva-de-são bartolomeu, orelha-de-burro, chá-do-paraná, congonha-de-mato-grosso, congonha-genuína, congonha-mansa, congonha-verdadeira, erva-senhorita.
Nomes indígenas:	caá, caá-caati, caá-emi, caá-ete, caá-meriduvi, caá-ti, kaingangue: kongóñ.
Nomes no exterior:	Inglês: <i>maté, Brazilian tea, Paraguay tea</i> ; Espanhol: <i>yerba maté, té de los jesuita, cimarrón</i> .

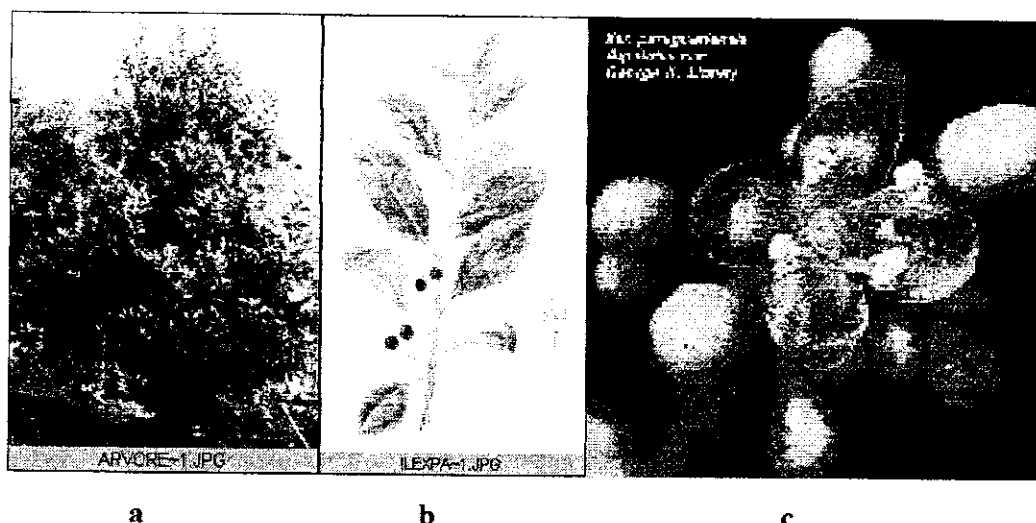


Figura 1- Erva-mate: a) arbusto b) ramo com frutos c) flor ^{16,17,18}.

2.2. Descrição Botânica

A família das *Aquifoliaceae*, possui muitas espécies diferentes, pois só o gênero *Ilex* tem de 550 a 660 espécies. Na América do Sul existem aproximadamente 280 espécies conhecidas da família das aquifoleaceas, 60 das quais encontram-se no Brasil.

O porte da planta de erva-mate faz lembrar a laranjeira. O caule é um tronco de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 centímetros de diâmetro, podendo chegar aos 50 centímetros. A altura é variável, dependendo da idade e do tipo de sítio. Podem atingir 15 metros de altura, mas geralmente, quando podadas, não passam de 7 metros.

As folhas, parte mais importante do vegetal, são colocadas de forma alternada nos ramos. Estas mostram-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice. Suas bordas são providas de pequenos dentes, visíveis principalmente da metade do limbo para a extremidade. A folha inteira mede de oito a dez centímetros de comprimento por quatro ou cinco de largura¹⁹.

Na floração, apresenta cachos com 30 a 40 flores brancas com 4 pétalas, agrupadas em cimeiras fasciculadas nas axilas das folhas. O fruto é uma drupa globular muito pequena, pois mede de 6 a 8 mm, de coloração verde quando novo, passando a vermelho-arroxeadado em sua maturidade. Cada fruto possui quatro ou cinco sementes.

As flores são pequenas, dispostas na axila das folhas superiores, e abrem nos meses de outubro a dezembro. Em relação ao comportamento das flores, a erva mate é uma planta dióica (ambos os sexos). O fruto é uma baga-dupla globular muito pequena, medindo

somente 6 a 8 milímetros²⁰. É de cor verde quando novo, passando a vermelho-arroxeadado em sua maturidade. Nesta fase os frutos atraem os pássaros que deles se alimentam, expelindo depois as sementes envolvidas em dejeções, o que favorece a disseminação das plantas (disseminação endozóica). O fruto bem maduro compõe-se de quatro sementes pequeninas, apresentando tegumento (casca) áspero e duro²¹.

2.3. Ecologia e fitogeografia

A área de dispersão natural da erva-mate, abrange aproximadamente 540.000 km², compreendendo territórios do Brasil, Argentina e Paraguai, situados entre as latitudes de 21° e 30° ao sul e longitudes de 48°30' e 56°10' a oeste, com altitudes variáveis entre 500 e 1000 m. A espécie pode ocorrer, não obstante, em pontos isolados, fora destes limites²².

A Argentina é o maior produtor (140.000 ton./ano) e consumidor mundial de erva-mate com suas principais plantações localizadas na região nordeste do país. O Brasil é o segundo maior produtor mundial, seguido do Paraguai. Só no Brasil estão situados 450.000 km² do total. Ocorre também em regiões subtropicais e temperadas da América do Sul. No Brasil sua área de dispersão inclui a região centro-norte do Rio Grande do Sul, quase todo o Estado de Santa Catarina, centro-sul e sudoeste do Paraná, sul de Mato Grosso do Sul e manchas em São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (vide figura 2)²³. Da produção brasileira de erva-mate, cerca de 96% é consumida na forma de chimarrão.

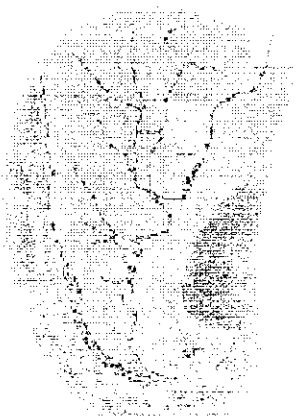


Figura 2- Mapa de parte da América do Sul com indicação da região onde existem plantações de erva-mate²⁴.

A presença de erva-mate é mais freqüente em solos com baixo teor de nutrientes e alumínio, por isso é considerada tolerante a solos de baixa fertilidade natural. A textura dos

solos na região de ocorrência da erva mate é muito variável, preferindo os solos que mostram equilíbrio na presença de areia, silte e argila.

É mais freqüente em solos de texturas média entre 15 e 35% de argila e argilosa acima de 35%. Prefere solos medianamente profundos a profundos, não ocorrendo ou com ocorrência esparsa em solos rasos²⁵. Com relação à umidade do solo, a erva-mate vegeta preferencialmente em solos com umidade mais permeável (características dos solos de regiões em que o clima atuante é o Cfb). Solos ácidos (pH entre 5,8 e 6,8) são mais adequados ao plantio²⁶.

2.4. Evolução Histórica

O uso desta planta como bebida tônica e estimulante já era conhecido pelos índios da América do Sul. Em túmulos pré-colombianos de Ancon, perto de Lima no Peru, foram encontradas folhas de erva mate ao lado de alimentos e objetos, demonstrando o seu uso pelos incas. Desde os primórdios da ocupação castelhana no Paraguai, indicado por Don Hernando Arios de Saavedra (governante de 1592-1594), observou-se a utilização da erva mate pelos indígenas. Observou-se que os indígenas brasileiros, que habitavam as margens do rio Paraná, utilizavam-se igualmente desta *Aquifoliacea*.

Orientados pelos jesuítas, instalados nas províncias do Paraguai, Buenos Aires e Tucuman, os indígenas iniciaram as plantações de erva mate. Concomitante a implantação de ervais, os jesuítas aprofundaram-se no estudo do sistema vegetativo da planta, visto que as sementes caídas das erveiras não germinavam naturalmente. Os jesuítas definiram preceitos sobre a época de colheita de sementes, do preparo e cultivo da erva mate. As bandeiras paulistas que de 1628 a 1632 percorreram as regiões de Guairá, regressaram trazendo índios guaranis prisioneiros, e com eles o hábito da bebida. Todavia, após a independência das colônias espanholas, o chá inglês desbancou a hegemonia da erva-mate, que perdeu mercado. O declínio do plantio de erva-mate, ligado aos jesuítas, ocorreu em torno de 1820, após diversas guerras entre os impérios espanhol e português. Posteriormente a estes fatos iniciou-se a plantação em escala comercial no Brasil. No início do século 20 ocorreu a grande expansão das áreas plantadas nos estados brasileiros do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul²³.

Anexo III

Perfume de manjerição pode salvar pau-rosa

Pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas prova que uso é possível

HERTON ESCOBAR

Nilson Borlina Maia tem uma missão: transformar tempero de pizza em perfume e, de quebra, salvar uma das espécies vegetais mais ameaçadas da Amazônia. Nada mau para o pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), cujo trabalho foi selecionado para apresentação em um congresso internacional no Canadá. Maia comprovou que o manjerição, um dos principais temperos da cozinha italiana, pode ser explorado comercialmente também para a produção de linalol, um óleo essencial usado na composição de perfumes famosos, como o Chanel n.º 5, francês. Por trás da fragrância preferida de Marilyn Monroe, entretanto, esconde-se um histórico de devastação do pau-rosa da Amazônia, hoje a única fonte de linalol para a indústria perfumista.

“Nosso objetivo era exatamente encontrar uma fonte alternativa de linalol”, diz Maia. “Procuramos outras plantas aromáticas com linalol na composição e potencial agrícola.” Entre coentro, laranja, louro, canela, camomila e lavanda, o manjerição não é o que contém

a maior quantidade de linalol – apenas 30% do seu óleo é formado pela substância, comparado com 86% do óleo de pau-rosa. Mas é o mais fácil de plantar.

O que falta em conteúdo, o manjerição compensa em quantidade. “É uma ótima alternativa para aumentar a renda dos pequenos produtores”, diz o consultor de prospecção do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) Alfred Le Roy Trujillo, que supervisiona a pesquisa.

Maia agora estuda as melhores condições de nutrição e cultivo para elevar a taxa de linalol do manjerição e tornar o óleo mais adequado às necessidades da indústria dos perfumes. A tecnologia necessária para obter o linalol com maior índice de pureza, conhecida como extração por CO₂ supercrítico, não existe no Brasil e os pesquisadores negociam parceria com uma empresa americana. A pesquisa teve início em 1999 e até agora custou apenas R\$ 4.500, com financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). “É a prova de que boa pesquisa não precisa ser cara”, diz Maia. Seu trabalho foi um dos 4 escolhidos, entre 500 de todo o mun-

do, para ser apresentado oralmente no 26.º Congresso da Sociedade de Horticultura Científica do Canadá, em agosto.

Mercado – Ainda é cedo para citar números, mas a produção do linalol pelo manjerição faria despencar o preço do produto, que dá fragrância e ajuda a fixar o cheiro dos perfumes. Para Maia, porém, só a redução de custo, mesmo que significativa, não será suficiente para salvar o pau-rosa. Para atrair a indústria,

ele aposta nas características ecológicas (ou inofensivas) do manjerição. “O preço dos perfumes é tão alto que o custo da matéria-prima não importa muito. O valor de

marketing é muito mais importante do que uma vantagem econômica que possamos oferecer.” Após décadas de exploração, o pau-rosa virou raridade na Amazônia. Os mateiros que buscam a árvore precisam se embrenhar cada vez mais na mata para encontrá-la. Depois o óleo é processado e vendido para o exterior, movimentando um mercado milionário. É um dos casos clássicos de roubo do patrimônio genético do País, que não recebe nada pela exploração da espécie.

PRODUÇÃO
DE LINALOL
É VIÁVEL
NO PAÍS

Fonte: OESP <<http://www.estadao.com.br>>. Acesso em: 22. set. 02.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AYTO, John. **Dictionary of word origins**. New York: Arcade, 1990.
2. MAYS, Geoff. **Durability of concrete structures**. London: E&F Spon, 1992. p. 4-12.
3. METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.
4. AITCIN, P. C. Concretes of yesterday, today and tomorrow. In: CONCRETO, 41., Salvador 1999. Salvador. **Anais ...** Salvador: IBRACON, 1999.
5. HELENE, P. R. L. **Manual prático para reparo e reforço de estruturas de concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1992.
6. HELENE, P. R. L.; OLIVEIRA, P. S. F. Recuperação de estruturas de concreto com armaduras corroídas: novas alternativas. **Engenharia**, São Paulo, n. 470, p. 26-32, ago. 1988.
7. BORGARD, B. et al. **Mechanism of corrosion of steel in concrete**. Corrosion rates of steel in concrete, ASTM STP 1065: American Society for Testing and Materials. Philadelphia, p. 174-188, 1990.
8. FONTANA, M. G. **Materials performance**, p. 27, 1983.
9. THOMPSON, N. G. et al. **Materials performance**, Houston, v. 34, n. 34, p. 43, Sept. 1995.
10. ANDRADE, C.; GONZÁLES, J. A. Tendencias actuales en la investigación sobre corrosion de armaduras. **Informes de la Construcción**, v. 40, n. 398, p. 7-14, nov./dic. 1988.
11. PATERSON, A. C. The structural engineer in context. In: HOBBS, D. W. **Alkali-silica reaction in concrete**. London: Telford, p. 335-342, 1988.
12. HENDRY, M. J. **Coat. Lngs**, n. 2, v. 18, 1985.
13. GALVÁN, J. C. et al. **Electrochim. Acta**, v. 37, p. 1983, 1992.
14. FELIU, S. J.; GALVÁN, J. C.; MORCILLO, M. **Corrosion Science**, v. 30, p. 989, 1990.
15. LEA, F. M. Chemistry of cement and concrete. In: HEWLETT, P. C. (Ed.). **Lea's chemistry of cement and concrete**. New York: **Chemical Publishing**, p. 621-627, 1971.
16. RUSSO, C. **Les lésions dans le bâtiment**. Paris: Librairie Polytechnique, 1923.
17. LOSSIER, H. La pathologie du vetón armé. **Le Gene Civil**, Paris, v. 88, n. 6, p. 136-39, fév., 1923.
18. CASTELI, C. **Patologia del cemento armado**. Genova: Vitali-Ghianda, 1951.
19. INSTITUTO EDUARDO TORROJA. **Patologia de las construcciones: curso de estudios mayores de construcción**, Madrid: CEMCO, 1976.
20. LICHTENSTEIN, N. B. **Patologia das construções: procedimentos para formulação do diagnóstico de falhas e definição de conduta adequada à recuperação de edificações**. São Paulo: EPUSP, 1985. Dissertação de Mestrado.
21. STAEHLE, R.W. Understanding situation-dependent strength : a fundamental objective in assessing the history of stress corrosion cracking. In: **PROCEEDINGS OF ENVIRONMENT-INDUCED CRACKING OF METALS**, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1989. **Proceedings...** p. 561-612, 1994.
22. GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.
23. HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: EPUSP, 1993. Tese Livre-Docência em Engenharia.
24. POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston : National Association of Corrosion Engineers, p. 263-70, 1974.
25. HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo. Pini/IPT, 1986.
26. SCHIESSL, P. **Corrosion of reinforcement**. In: **DURABILITY OF CONCRETE STRUCTURES**. s. I, April, 1984.

27. ANDRADE, C. Monitoring techniques. In: SCHIESSL, P. (Ed.). **Corrosion of steel in concrete**. London: Chapman and Hall, p. 79-95, 1988.
28. ANDRADE, C.; ALONSO, M. C.; GONZALEZ, J. A. An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability. In: BERKE, N. S., CHAKER, V., WHITING, D. (Eds.). **Corrosion rates of steel in concrete**. Philadelphia: ASTM, p. 29-37, 1990. (STPM Special Technical Publication, 1065).
29. ACI COMMITTEE 222. Corrosion of metals in concrete. ACI 222R-89. In: AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Manual of concrete practice**. Detroit, 1990. v. 1.
30. SATO, N. **Passivity of metals** (Ed.). Princeton: Electrochemical Society, 1978.
31. ROSENBERG, A. et al. Mechanisms of corrosion of steel in concrete. In: SKALNY, J. P. (Ed.). **Materials science of concrete**. Westerville: The American Ceramic Society. p. 285-313, 1989.
32. HELENE, P. R. L. **Introdução a prevenção da corrosão das armaduras no projeto das estruturas de concreto: avanços e recuos**. São Paulo: EPUSP, 1998.
33. SAGOE-CRENTSIL, K. K.; GLASSER, F. P. **Cement and concrete research**, v. 23, n. 6, p. 1380-1388, Nov. 1993.
34. ATWOOD, W. G.; JOHNSON, A. A. Proc. Am. Soc. Civ. Engrs. n. 49, p. 1038, 1923. In: LEA, F. M., **The chemistry of cement and concrete**, New York: Chemical Publishing Company, p. 621-627, 1971.
35. STEVEN, F. D.; KENDELL, K. **Corrosion**. Boston: National Association of Corrosion Engineers Annual Conference. Paper 644, p. 1-14, 1998.
36. MATTA, Z. G. More deterioration of reinforced concrete in the Arabian Gulf. **Concrete International**, p. 50-51, Nov. 1993.
37. CASTRO, P.; MALDONADO, L. Penetration of chlorides and rebars corrosion in concrete columns of two schools at a marine site. **Corrosion**. Denver: National Association of Corrosion Engineers Annual Conference. Paper 321, 1996.
38. CASTRO, P.; VELEVA, L.; BALANCÁN, M. Corrosion of reinforced concrete in a tropical marine environment and in accelerated tests. **Construction and Buildings Materials**, v. 11, n. 2, p. 75-81, 1997.
39. MALDONADO, L.; VELEVA, L. Corrosivity category maps of a humid tropical atmosphere: the Yucatán Peninsula, Mexico. **Materials and Corrosion**, n. 50, p. 261-266, 1999.
40. CASTRO, P.; MALDONADO, R. Study of chloride diffusion as a corrosive agent in reinforced concrete for a tropical marine Environment. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1557-1562, 1993.
41. TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Sweden: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.
42. MIRANDA, T. R. V. et al. Utilização do nitrito de sódio como inibidor do processo corrosivo de armaduras. In: SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 4., Rio de Janeiro, 1990. **Anais...** Rio de Janeiro: ABRACO, p. 94-109, 1990.
43. POURBAIX, M. Corrosão de metais e ligas metálicas em presença de cloretos. In: SIMPÓSIO SUL AMERICANO DE CORROSÃO METÁLICA, 2., Rio de Janeiro, 1971. **Anais...** São Paulo: ENGETE, p. 21-30, 1971.
44. RAMOS, R. C. M, HELENE, P. R. L. Fatores que influenciam o mecanismo de ataque de cloretos às armaduras do concreto. In: SEMINÁRIO SOBRE CORROSÃO NORTE NORDESTE, Fortaleza, 1995. **Anais...** Fortaleza: ABRACO, 1995.
45. DELAGRAVE, A. et al. Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes (part. II). **Cement and Concrete Research**, Elsevier Science, v. 26, n. 5, p. 749-760, 1996.
46. MEHTA, P. K. **Concrete: structure, properties and materials**. New Jersey: Prentice-Hall, 1986, 450 p.
47. ANDRADE, C. **Corrosão de armaduras**. São Paulo: EPUSP, 1992. Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana.

48. HANSSON, C. M., et al. The effect of cement type on the diffusion of chloride. **Nordic Concrete Research**, n. 4, p. 70-80, 1985.
49. DHIR, R. K.; BYARS, E. A. **Magazine of Concrete Research**, v. 45, n. 162, p. 1-9, 1993.
50. SWAMY, N. **Proceedings of the International Congress on the Chemistry of Cement**, Trodheim: ICC, 1997.
51. GONZALEZ, J. A. et al. **Magazine of Concrete Research**, v. 50, n. 3, p.189-199, 1998.
52. FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill: Singapore, p. 1-25, 1987.
53. WOLYNEC, S. **Noções básicas de eletroquímica: equilíbrio**. São Paulo: EPUSP/PMT, s.d. cap. 1.1-1.21. (Apostila).
54. SADOE-CRENTSIL, K. K.; YILMAZ, V. T.; GLASSER, F. P. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1380-1388, Nov. 1993.
55. MIRANDA, T.; WENGER, F. Estudo da corrosão de armaduras de concreto em presença de cloretos e de inibidores. In: SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONTRUÇÃO CIVIL, 4., Rio de Janeiro, 1990. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABRACO, p 94-109, 1990.
56. RASHEEDUZZAFAR, S. S.; AL-GAHTANI, A. S.; DAKHIL, F. H. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20,n. 1, p. 723-738, 1990.
57. BUILDING Research Establishment Digest. **The durability of steel in concrete: part 2; Diagnosis and Assessment of Corrosion, Cracked Concrete**, n. 264, Aug., p. 8, 1982.
58. AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Corrosion of metal in concrete**. ACI 222 R-85, p. 3-32, 1985.
59. BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **Structural use of concrete**. part 1: Code of practice for design and construction. London, BS 8110, 1985.
60. SCHIESSL, P.; BAKKER, R. F. M. Measures of protection. In: SCHIESSL, P. (Ed.). **Corrosion of steel in concrete**. London: Chapman and Hall, 1988.
61. PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, 1993.
62. COSTA, I. **The effect of minor addition elements on the corrosion behaviour of bare and coated steels**. Manchester: University of Manchester. PhD thesis. 1991.
63. RAY, A. et al. Microstructure and properties of thermomechanically strengthened reinforcement bars: a comparative assessment of plain-carbon and low-alloy steel grades. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 6, n. 3, p. 335-43, Jun.1997.
64. THANGAVEL, K.; RENGASWAMY, N. S. Relationship between chloride/hydroxide ratio and corrosion rate of steel in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 283-292, 1998.
65. DILLON, C. P. **Forms of corrosion: recognition and prevention**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1982.
66. CASCUDO, O. **Controle da corrosão de armaduras em concreto**. São Paulo: Pini, 1997.
67. ROOSEDAAL, S. J. **Passivation mechanisms in the initial oxidation of iron by oxygen and water vapor**. PhD. thesis. Apresentada na Universiteit Utrecht (Holanda), 1999.
68. LOGANI, R.C. et al. **Canadian Metall. Quarterly**, n. 10, p. 3, 1971.
69. RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, p. 265, 1988.
70. AL-TAYYIB, A. J. et al. Corrosion behavior of pre-rusted rebars after placement in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n. 6, p. 955-60, 1990.
71. BAMFORTH, P. B.; PRICE, W. F. **Concrete 2000 economic and durable construction through excellence: factors influencing chloride ingress into marine structures**. United Kingdom: E&FN Spon, p. 1105-1118, 1993.

72. FIGG, J. Salt, sulfate, rust and other chemical effects. In: PROCEEDINGS OF INTERNATIONAL EXPERIENCE WITH DURABILITY OF CONCRETE IN MARINE ENVIRONMENT, 1989, Berkeley. **Proceedings ...** Berkeley, p.50-68, 1989.
73. CORLEY, W. G. Designing corrosion resistance into reinforced concrete, **Materials Performance**, v. 34, n. 9, p. 55, Sept. 1995.
74. MERCER, A. D. Types of inhibitors used in neutral aqueous solutions. In: PROCEEDINGS OF THE 7TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 1990, Ferrara. **Proceedings ...** Ferrara, 1990. Sez. V, Suppl. n. 9.
75. ROZENFELD, I. L. **Corrosion inhibitors**. New York: McGraw-Hill, 1981.
76. MAEDER, U. A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete. In: PROCEEDINGS OF THIRD CANMET/ACI INTERNATIONAL CONFERENCE, 1996, Canada. **Proceedings ...** Canada, 1996. SP-163.
77. HETTIARACHCHI, S.; GAYNOR, A. T. **Corrosion inhibitors for rebar corrosion control**, p. 62-66, 1992.
78. BERKE, N. S. A review of corrosion inhibitors in concrete. **Materials performance**, v. 28, n. 1, p. 41, Jan. 1989.
79. FRONDISTOU-YANNAS, S. Evaluation of rust-tolerant coatings for severe environments. **Journal of Protective Coating and Linings**, p. 26-35, Aug. 1986.
80. BERKE, N. S.; HICKS, M. C.; TOURNEY, P. G. Evaluation of concrete corrosion inhibitors. In: INTERNETIONAL CORROSION CONGRESS. CORROSION CONTROL FOR LOW-COST RELIABILITY, 12., Houston. **Proceedings ...** Houston, p. 3271-3286, 1993.
81. GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço arbl em meio de ácido sulfúrico**. São Paulo: EPUSP. p. 25-27. Tese de Doutorado.
82. RODRIGUES, P. R. P. **Ação do benzotriazol como inibidor de corrosão para o aço inoxidável austenítico 304 em meio de H₂SO₄ 2m empregando como solventes água e mistura água-etanol**. São Paulo: Instituto de Química da USP. Tese de Doutorado, p. 32-34.
83. BEECH, I. B. **Palestra proferida no curso de Biodeterioração de Materiais de Construção e Qualidade do Ar Interno**.
84. STEELE, A.; GODDARD, D. T.; BEECH, I. B. An atomic force microscopy study of the biodeterioration of stainless steel in the presence of bacterial biofilms. **International Biodeterioration**.
85. SHIRAKAWA, M. A. et al. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE DURABILIDADE DE MATERIAIS : COMPONENTES E ESTRUTURAS, 3., São Paulo, 1988. **Anais ...** São Paulo, 1988.
86. WALKER, R. **Journal Chemical**, v. 57, p. 11, 1980.
87. AGOSTINHO, S. M. L. et al. **J.C. Rubim. Corr.**, v. 43, p.149, 1987.
88. DA COSTA, S. L. F. **Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons Fe(III), em meios de H₂SO₄ 0,5M e de HCl 1,0M**. São Paulo: Instituto de Química da USP. *Dissertação de Mestrado*.
89. MACIEL, J. M. **Construção e caracterização de um eletrodo de cilindro rotativo de liga cobre – níquel 90/10 e sua aplicação em estudos de corrosão**. São Paulo, SP: Instituto de Química da USP. Tese de Doutorado.
90. RODRIGUES, P. R. P.; AGOSTINHO, S. M. L. **British. Corr. J.** v. 33, n. 3, p. 211, 1998.
91. RODRIGUES, P. R. P. **O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meio ácido sulfúrico**. São Paulo: Instituto de Química da USP. Tese de Doutorado.
92. ARANHA, H. **Viabilidade do emprego do inibidor de corrosão benzotriazol para o aço inoxidável 304 em banhos de decapagem realizados em indústrias siderúrgicas**. São Paulo: Instituto de Química da USP. Tese de Doutorado.
93. ZUCKER W. V. Tannins: does structure determine function? An ecological perspective. **The American Naturalist**, v. 121, p. 335-365, 1983.

94. NUTRITIONAL toxicology of tannins and related polyphenols in forage legumes reed JD, **Journal of Animal Science**, v. 73, n. 5, p. 1516-1528, May 1995.
95. SORINAS, L. et al. Propriedades anticorrosivas de taninos pertencientes a los grupos II e III de la clasificacion de Blazej. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 16, n. 2, 1997.
96. ESAU, K. **Anatomy of seed plants**. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1977.
97. FAURE, M. E.; LANDOLT, D. The influence of gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces. **Corrosion Science**, v. 34, p. 1481-1494, Sept. 1993.
98. MARCHIORI, J. N. C. **Dendrologia das angiospermas: leguminosas**. Santa Maria: Ed. da Universidade Federal de Santa Maria, 1997. 200 p.
99. LOPES, G. K. B.; SCHULMAN, H. M. E.; LIMA, H. L. Polyphenol tannic acid inhibits hydroxyl radical formation from fenton reaction by complexing ferrous ions. **Biochimica et biophysica Acta**. n. 1472, p. 142-152, 1999.
100. KANNER, J. et al. Natural antioxidants in grapes and wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 42, p. 64-69.
101. SILVA, R. Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. **Phytochemistry; Chemistry, Biochemistry, Molecular Biology**, v. 30, p. 1259-1264, 1991.
102. TEISSEDE, P. L. et al. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolic antioxidants from grapes and wines. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 70, p. 55-61.
103. SHIBATA, Y., et.al. The effect of tannic acid on the corrosion of mild steel in boiler systems. **Corrosion Engineering**, v. 41, n. 8, p. 607-622, 1992.
104. MORI, K.; CHOU, T. Effect of tannins on discoloration of natural pigments, **Yakugaku Zasshi**, v. 115, n. 3, p. 221 - 233, 1995.
105. MANDELLI, R. R. et al. History of the development of a rust converter primer. In: PROCEEDINGS OF CORROSION, National Association of Corrosion Engineers, 1999, São Paulo. **Proceedings ... São Paulo**, p.409-421, 1999.
106. MATAMALA, G.; SMELTZER, W.; DROGUETT, G. Tannin anticorrosive conversion primer to improve traditional coating systems. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE CORROSION Y PROTECTION, 4., 1992. p. 591- 601. **Anais ...**, 1992.
107. OCAMPO, L. M. Otimização da formulação de um convertedor de ferrugem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROÇÃO, 1989. **Anais ...** 1989.
108. IGARTUBURU, J. M. et al. An acidic xyloglucan from grape skins. **Phytochemistry**, v. 46, p. 1307-1312, 1997.
109. FABRE, S. Destination de l'oxygène consommé par le vin. **Œnologues**, v. 71, p. 23-26, 1994.
110. ARNOLD, R. A.; NOBLE, A. C. Bitterness and astringency of grape seed phenolics in a model wine solution. **Am. J. Enol. Vitic.**, v. 29, p. 150-152, 1978.
111. HO, P.; HOOGG T. A.; SILVA, M. C. M. Application of a liquid chromatographic method for the determination of phenolic compounds and furans in fortified wines, **Food Chemistry**, n. 64, p. 115-122, 1999.
112. YINRONG, L.; FOO, L. Y. The polyphenol constituents of grape pomace, **Food Chemistry**, n. 65, p. 1-8, 1999.
113. LARWENCE, A. Feed value of grape marc. VI. Extraction, fractionation, and quantification of condensed tannins. **Chemical Abstracts**, v. 116, p. 20017, 1991.
114. CROITOR, N.; SEGAL, B. Bioactive substance concentrate from grape marc. **Chemical Abstracts**, n. 124, p. 28617, 1995.
115. HANG, Y. D. Citric acid and its manufacture with *Asperigillus niger* from grape pomace. **Chemical Abstracts**, n. 110, p. 93581, 1988.
116. FRANCIS, F. J. A new group of food colorants. **Trends in Food Science and Technology**, n. 3, p. 27-31, 1992.
117. MATAMALA, G.; DROGUETT, G. Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1351-1362, 2000.

118. MORCILLO, M. et al. Corrosion of rusted steel in aqueous solutions of tannic acid. **Corrosion**, v. 48, n. 12, p. 1032-1039, 1992.
119. FAURE, M.; LANDOLT, D. The influence of gallic acid on the reduction of rust on painted steel surfaces. **Corrosion Science**, v. 34, p. 1481-1494, 1993.
120. GUST, J.; BOBROWICZ, J. Sealing and anti-corrosive action of tannin rust converters, **Corrosion**. National Association of Corrosion Engineers, p. 24 – 30, 1993.
121. ROSS, T. K.; FRANCIS, R. A. The treatment of rusted steel with mimosa tannin. **Corrosion Science**, v. 18, p. 351- 361, 1978.
122. FAURE, M., et al. Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Mossbauer Spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 40, n. 415, p. 793 – 803, 1998.
123. RASTREPIN, V. N.; BAZHMIN, V. P. **J. Appl. Chem.** n. 40, p. 1259, 1967.
124. SEAVELL, A. J. The preparation of an iron tannate anticorrosive pigment of commercial potential. **JOCCA**, n. 8, v. 75, 1992.
125. DESLAURIERS, P. J., **Materials Performance**, n. 26, p. 35, 1987.
126. VACCHINI, D. Organic rust converters. **Anticorrosion Method Materials**, n. 9, v. 32, p. 9-12, 1985.
127. FAVRE, M.; LANDOLT, D. On the mechanism of protection of coated steel by tannins. In: PROCEEDINGS OF THE 7TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 1990, Ann. Univ. Ferrara, N.S. **Proceedings ... Ferrara**, n. 9, v. 5, p. 585-601, 1990.
128. IWANOW, J.; KUZNETSOV, Y. I.; SETKOWICZ, K. Corrosion inhibitors in rust converters containing Mimosa and Oak tannins. In: PROCEEDINGS OF THE 7TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 1990, Ann. Univ. Ferrara, N.S. **Proceedings ... Ferrara**, n. 9, v. 5, p. 795-806, 1990.
129. MERCER, A. D. Types of inhibitors used in neutral aqueous solutions. In: PROCEEDINGS OF THE 7TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, 1990, Ann. Univ. Ferrara, N.S. **Proceedings ... Ferrara**, n. 9, v. 5, p. 449-469, 1990.
130. MATAMALA, G.; DROGUETT, G. Use of tannic anticorrosive primer to improve tradicional coating systems. **Corrosion**, v. 50, p. 270-275, 1994.
131. GUNASEKARAN G. et al. Inhibition by phosphonic acids - an overview. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, n. 4, v. 44, p. 248, 1997.
132. KILPELAINEN, I., et al. Application of two-dimensional NMR spectroscopy to wood lignin structure determination, identification of some minor structural units of hard and softwood lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, p. 2790-2794, 1994.
133. RODRIGUEZ, L. C. E. Sustentabilidade da produção em florestas de eucaliptos manejadas para o abastecimento da indústria brasileira de celulose. **Revista Embrapa**, p. 23-26, maio, 2000.
134. TABACOF, B. Setor anuncia novos investimentos: US\$ 6 bi. **Celulose e Papel**, n.16, p. 6-9, 2000.
135. NASCIMENTO, E. A. et al. Oxidative ammonolysis of the eucalyptus grandis kraft lignin. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, n. 1, v. 5, p. 5-14, 1994.
136. KARHUNEN, P. et al. Synthesis and crystal structure determination of model compounds for the dibenzodioxocine structure occurring in wood lignins. **Journal of Chemistry Society**, v. 1, p. 2303-2308, 1996.
137. NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. TERRONES, M. G. H. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, 1993, Belo Horizonte. **Proceedings ... Belo Horizonte**, p.81-87, 1993.
138. DUNSTER, A. M.; PARSONAGE, J. R. A study of the effects of saccharide retarders on Portland cement hydration using trimethylsilylation. **Advances in Cement Research**, n. 4, v. 1, 1988.

139. BERALDO, A. L. Influência da granulometria de espécies vegetais na pega e endurecimento de argamassas de cimento Portland. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5, 1999, Salvador. **Anais ...** Salvador: Congresso Brasileiro de Cimento, 1999.
140. MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; VELOSO, D. P. Studies of *Eucalyptus Grandis* lignin Part II: High-performance size-exclusion chromatography of milled wood lignin, Kraft and Organosolv lignins. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 3, n. 2, p. 3-7, 1993.
141. MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; TERRONES, M. G. H. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHERS WOOD COMPONENTS, 1993, Belo Horizonte. **Proceedings ...** Belo Horizonte, p. 79, 1993.
142. MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; VELOSO, D. P. Oxidative ammonolysis of the *Eucalyptus Grandis* Kraft Lignin. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 5, n. 1, p. 5-14, 1994.
143. COLLEPARDI, M.; MONOSI, S.; MORIONI, G. Influence of gluconate, lignosulfonato ou glucose na hidratação de C₃A na presença de gesso. **Cement and Concrete Research**, n. 14, p. 105-112, 1984.
144. UCHIKAWA, H.; SAWAKI, D.; HANEHARA, S. Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 2, p. 353-364, 1995.
145. STRANEL, O.; SEBOK, T. Relationships between the properties of ligninsulphonates and parameters of modified samples with cement binders. Part I Characterizing ligninsulphonates and studying their sorption properties. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 2, p. 185-191, 1997.
146. COLLEPARDI, M. Combined effect of lignosulphonate and carbonate on pure Portland clinker compounds hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 3, 1980.
147. SEBOK, T. Study of sorption of lignosulphonates on the limiting surface of cement particles and intergrain solution. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 3, 1986.
148. GNECCO, C. **Apostila de curso de pintura**. São Paulo: Tintas Sumaré, Sherwing William.
149. GUSTAFSON, D. P.; NEFF, T. L. **Epoxy-coated rebar: handle with care**, construction, p. 356-359, 1994.
150. SMITH, J. L.; VIRMANI, Y. P. **Performance of epoxy coated rebars in bridge decks**. McLean: Federal Highway Administration, 1996, (Publication n.FHWA-RD-96-092).
151. ISA, M. M. **Aderência concreto-armadura: influência da corrosão e da proteção catódica**. São Paulo: EPUSP, p. 5-35, 1997. Tese de Doutorado.
152. MOETAZ, M.; EL-HAWARY, U. Evaluation of bond strength of epoxy-coated bars in concrete exposed to marine environment. **Construction and Building Materials**, v. 13, p. 357-362, 1999.
153. TREECE, R. A.; JIRSA, J. O. Bond strength of epoxy-coated reinforcing bars. **ACI Materials Journal**. v. 86, n. 2, p. 167-174, 1989.
154. TREECE, R. A.; JIRSA, J. O. Bond strength of epoxy-coated reinforcing bars. In: **ACI Mater J. USA: ACI**, v. 86, 1989.
155. FAZENDA, J. **Tintas & vernizes 2. ed.** São Paulo: 1995. **Ciência e Tecnologia**
156. MANDELLI, R. R.; BAUMAN, C.; BIRRIEL, E. J. History of the development of a rust converter primer. **Nacional Association of Corrosion Engineers**, p. 409-421, 1999.
157. THOMAS, N. L. **J. Oil Chem. Assoc.**, v. 74, n. 3, 1991.
158. FAVRE, M. et al. Influence of gallic acid on the phase transformation in iron oxide layers below organic coatings studied with Moessbauer spectroscopy. **Corrosion Science**, n. 4/5, v. 40, p. 793-803, 1998.
159. HOFFMANN, K.; STRATMANN, M. **Corrosion Science**, n. 34, p. 1625, 1993.
160. BJEGOVIC, D.; MIKULIC, D.; SEKULIC, D. Non-destructive corrosion rate monitoring for reinforced concrete structures. In: **WORLD CONFERENCE ON NONDESTRUCTIVE TESTING**, 15., Roma, 2000. **Anais ...** p. 5-21, 2000.

161. PING, G., et al. Effect of uneven porosity distribution in cement paste and mortar on reinforcing steel corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1055-1064, 1994.
162. FLORIAN, D.; MANSFELD, F. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies - I. Background and methods of Analysis. **Corrosion**, v. 36, n. 5, p. 301-307, 1981.
163. MANSFELD, F.; KENDIG, M. W.; TSAI, S. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies - II. Experimental approach and results. **Corrosion**, v. 38, n. 11, p. 570-580, 1982.
164. ASTM G 1. Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. ASTM. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. Philadelphia, 1990.
165. ANDRADE, C.; ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**, v. 10, n. 5, p. 315-328, 1996.
166. BAUER, E.; NEPOMUCENO, A.; LINS, V. F. C. Emprego de técnicas eletroquímicas no estudo da corrosão das armaduras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO, 5., 1999. **Anais ...**
167. ESCALANTE, E.; ITO, S. **Measuring the rate of corrosion of steel in concrete**. Corrosion rates of steel in concrete. ASTM STP 1065: Philadelphia. American Society for Testing and Materials, p. 86-102, 1990.
168. CLEAR, K. C. Measuring rate of corrosion of steel in field concrete structures, **Transportation Research**, n. 1211, p. 28-37, 1989.
169. TULLMIN, M. A. A.; HANSSON, C. M.; ROBERGE, P. R. Electrochemical techniques for measuring reinforcing steel corrosion. In: MEASURING RATE OF CORROSION OF STEEL IN FIELD CONCRETE STRUCTURES. **Transportation Research Record**, n. 1211, p. 28-37, 1989.
170. ALONSO, C.; ANDRADE, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars. **ACI Materials Journal**, n. 2, v. 87, p.130-7, Mar./Apr., 1990.
171. AL-AMOUDI, O. S. B.; MASLEHUDDIN, M. The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 139-146, 1993.
172. ASTM C 876 Standard Test Method for Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM C 876. In: ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, Philadelphia, 1991.
173. MCKENZIE, S. G. Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete. **Corrosion Prevention & Control**, n. 1, p. 7-11, Feb. 1987.
174. FARIAS, R. F. S. **Corrosão das armaduras do concreto: mecanismos e controle**. São Paulo: EPUSP, 1991. Dissertação de Mestrado.
175. RODRÍGUEZ, J. et al. On-site corrosion measurements in concrete structures, **Construction Repair**, n. 6, v. 9, p. 27-30, Nov/Dec., 1995.
176. CRIVELARO, M. **Monitoramento da corrosão das armaduras em estruturas de concreto usando dispositivo feito de material reciclável**. São Paulo: Mackenzie, 1997. Dissertação de Mestrado.
177. ANDRADE, C. et al. Impedance measurements on cement paste. **Cement and Concrete Research**, n. 8, v. 27, p. 1191-1201, 1997.
178. PAGE, C. L.; NGALA, V. T., PAGE, M. M. Corrosion inhibitors in concrete repair systems. **Magazine of Concrete Research**, n. 52, p. 25-37, 2000.
179. ANDRADE, C.; GONZALEZ, J. A. Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras. **Informes de la Construcción**, n. 398, v. 40, p. 7-14, nov./dic., 1988.
180. LAMBERT P.; PAGE, C. L.; VASSIE, P. R. W. Investigations of reinforcement corrosion. **Mater. Struct.**, n. 24, p. 351-358, 1991.
181. BROOMFIELD, J. P.; RODRIGUEZ, J. Corrosion rate and life prediction for reinforced concrete structures. **GEOCISA**, Jun. 1993.

182. JOHN, G.; SEARSON, P.; DAWSON, J. *Brit. Corros. J.*, n. 2, v. 16, p.102-106, 1981.
183. LEMOINE, L.; WENGER, F.; GALLAND, J. Study of the corrosion of concrete reinforcement by electrochemical impedance measurement. *ASTM STP 1065*, p. 118-133, 1990.
184. GU P. et al. Characterization of surface corrosion of reinforcing steel in cement paste by low frequency impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, n. 2, v. 24, p. 231-242, 1994.
185. ZOLTOWSKI, P. A new approach to measurement modelling in electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, n. 375, p. 45-57, 1994.
186. ZOLTOWSKI, P. The admittance of a simple electrocatalytic process coupled with an additional electrochemical adsorption reaction. *J. Electroanal. Chem.*, n. 240, p. 53-60, 1988.
187. JOHN, D. G.; SEARSON, P. C.; DAWSON, J. L. Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions. *British Corrosion Journal*, n. 2, v. 16, p. 103-6, 1981.
188. GU, P. et al. Effect of uneven porosity distribution in cement paste and mortar on reinforcing steel corrosion. *Cement and Concrete Research*, n. 6, v. 24, p. 1055-1064, 1994.
189. TÉCNICAS eletroquímicas no estudo e avaliação da corrosão de armaduras em concreto: uma revisão. In: SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 4., Rio de Janeiro, 1990. *Anais ... Rio de Janeiro: ABRACO*, 1990.
190. CIGNA R.; PROVERBIO, E.; ROCCHINI, G. A study of reinforcement behaviour in concrete structures using electrochemical techniques. *Corrosion Science*, n. 5-8, v. 35, p. 1579-1584, 1993.
191. ELSENER, B.; WOJTAS, B.; BÖHNI, H. Inspection and monitoring of reinforced concrete structures electrochemical methods to detect corrosion. Corrosion Control for low-cost reliability. In: 12TH INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 12, Houston, 1993. *Anais ... Houston*, 1993.
192. LEMOINE, L.; WENGER, F.; GALLAND, J. Study of the corrosion of concrete reinforcement by electrochemical impedance measurement. *Corrosion rates of steel in concrete*, ASTM STP 1065, p. 118-133, 1990.
193. HAROVEL, G. *Corrosion rates of steel in concrete*, ASTM STP 1065, Philadelphia, p. 52-65, 1990.
194. AMIRADIN, A.; BARREAU, C.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the efficiency of anti-corrosive pigments in an epoxy resin. Corrosion Control for low-cost reliability. In: INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, 12, Houston, 1993. *Anais ... Houston: ICC*, 1993.
195. FELIU, S. et. al. An electrochemical impedance study of the behaviour of some pretreatments applied to rusted steel surfaces. *Corrosion Science*, n. 5-8, v. 35, p. 1351-1358, 1993.
196. CASTELLOTE, M. et al. Oxygen and chloride diffusion in cement paste as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-migration test. *Cement and Concrete Research*, n. 31, p. 621-625, 2001.
197. GU, P. et al. A study of corrosion inhibitor performance in chloride contaminated concrete by electrochemical impedance spectroscopy. *American Concrete Institute Materials Journal*, n. 5, v. 94, 1997.
198. FLIS, J. et al. Impedance study of reinforcing steel in simulated pore solution with tannin. *J. Eletrochem. Soc.*, n. 8, v. 143, 1996.
199. MONTICELLI, C.; FRIGNANI, A.; BRUNORO, G. Corrosion inhibition of steel in alkaline chloride solution. *Corrosion Science*, n. 5-8, v. 35, p. 1483-1489, 1993.
200. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado*. Rio de Janeiro: ABNT, 1996. (NBR 7480).

201. CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão.** Rio de Janeiro: EPUSP, 2000. Tese de Doutorado.
202. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais metálicos – determinação das propriedades mecânicas à tração.** Rio de Janeiro: ABNT, 1992. (NBR 6152).
203. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Produto metálico – ensaio de dobramento semi-guiado.** Rio de Janeiro: ABNT, 1990. (NBR 6153).
204. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado.** Rio de Janeiro: ABNT, 1996. (NBR 7480).
204. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados-amostragem.** Rio de Janeiro: ABNT, 2000. (NM 26).
205. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - determinação da finura por meio da peneira 75micrômetros (número 200).** Rio de Janeiro: ABNT, 1991. (NBR 11579).
206. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - determinação do tempo de pega.** Rio de Janeiro: ABNT, 1996. (NM 65).
207. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - determinação da água da pasta de consistência normal .** Rio de Janeiro: ABNT, 1991. (NBR 11580).
208. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro: ABNT, 1996. (NBR 7215).
209. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – determinação da expansibilidade de Le Chatelier.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991. (NBR 11582).
210. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação de massa específica.** Rio de Janeiro: ABNT, 2000. (NM 23).
211. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado para concreto.** Rio de Janeiro: ABNT, 1983. (NBR 7211).
212. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – determinação da composição granulométrica. ago.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 7217).
213. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – determinação do teor de materiais pulverulentos.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 7219).
214. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis.** Rio de Janeiro: ABNT, 1995. (NM 44).
215. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo- determinação de impurezas orgânicas.** Rio de Janeiro: ABNT, 2001. (NM 49).
216. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco Chapman.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 9776).
217. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado em estado solto- determinação da massa unitária.** Rio de Janeiro: ABNT, 1982. (NBR 7251).
218. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa para assentamento de paredes e revestimentos de paredes e tetos - determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.** Rio de Janeiro: ABNT, 1995. (NBR13278).
219. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – determinação do teor de ar em concreto fresco – método pressométrico.** Rio de Janeiro: ABNT, 1995. (NM 47).

220. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1994. (NBR 5739).
221. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por imersão - índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 9778).
222. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos- determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro: ABNT, 1995. (NBR 9779).
223. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for field measurement of soil resistivity using the Wenner Four - Electrode Method**. Pennsylvania: ASTM, 2001. (ASTM G57).
224. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto - determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis**. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. (NBR 9917).
225. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration**. Pennsylvania: ASTM 1997. (ASTM C1202).
226. REGATTIERI, C. E. X.; SILVA, M. G.; HELENE, P. R. L. Influência das adições do cimento na resistência à penetração de íons cloreto. In: **CONCRETO**, 43., Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: IBRACON.
227. CARINE, T.; HELENE, P. R. L. Influência do uso de aditivos superplastificantes na resistência à penetração de íons cloreto em concretos. In: **CONCRETO**, 43., Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: IBRACON.
228. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto endurecido – Determinação da resistividade elétrica – volumétrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1985. (NBR 9204).
229. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Fitas adesivas sensíveis a pressão para fins de isolamento elétrica**. Rio de Janeiro: ABNT, 1983. (NBR 5037).
230. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**. Pennsylvania: ASTM 1990. (ASTM G1).
231. AMPADU, K. O.; TORII, K. Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerated ashes. **Cement and Concrete Research**, n. 31, p. 431-436, 2001.
232. PAGE, M. et al. The effect of a polynaphthalene sulfonate superplasticizer on the contribution of the interfacial transition zone to the electrical resistivity of mortars containing silica and limestone fine aggregate. **Cement and Concrete Research**, n. 30, p. 683-691, 2000.
233. MCCARTER, W. J.; GEARING, S.; BUZZED, N. Impedance measurements on cement paste. **J. Master Sci Lett**, n. 10, v. 7, p. 1056-1057, 1988.
234. ANDRADE, C.; SANJUAN, M. A.; ALONSO, M. C. **Measurement of chloride diffusion coefficient from migration tests**, National Association of Corrosion Engineers, p. 319, 1993.
235. POLDER, R. B. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete- a RILEM TC-154 technical recommendation. **Construction and Building Materials**, n. 15, p. 125-131, 2001.
236. SIS S5055900, 3rd ed., 1989.
237. BERLYN, G. P.; MIKSCHE, J. P. **Botanical microtechnique and cytochemistry**, Iowa State University Press, 1976.
238. BAIRD, C. **Environmental chemistry**, p. 386-392, 1995.
239. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens**. Pennsylvania: ASTM 1990. (ASTM G1).

240. CHIN, J. R.; NOBE, K. Electrochemical characteristics of iron in H₂SO₄ containing benzotriazole, **J. Electrochem. Soc.**, n. 4, v. 118, p. 545-58, 1971.
241. ARANHA, H. et al. **Inibidor benzotriazol em banhos de decapagens industriais para aços inoxidáveis tipo 304 sobre a dissolução da carepa e sobre o coeficiente de seletividade**, 34., Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, p. Q4-138, 1994.
242. CRIVELARO, M.; COSTA, I.; AGOSTINHO, S. Avaliação do benzotriazol como inibidor de corrosão em estruturas de concreto armado. In: **CONCRETO**, 41., Salvador, 1999. **Anais ...** Salvador: IBRACON, 1999.
243. CRIVELARO, M.; COSTA, I. **A importância da pesquisa de aditivos inibidores de corrosão alternativos**. In: CONGRESO DE INGENIERIA, Buenos Aires, 2000.
244. KITOWSKI, C. J.; WHEAT, H. G. Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions. **Corrosion Science**, n. 3, v. 53, p. 216-225, 1997.
245. NAISH, C. C.; CARNEY, R. F. A. Variability of potentials measured on reinforced concrete structures. **Materials Performance**, n. 4, v. 27, p. 45-48, 1988.
246. JOHN, D. G.; SEARSON, P. C.; DAWSON, J. L. Use of AC impedance technique in studies on steel in immersed conditions. Corrosion and Protection Centre, University of Manchester, Institute of Science and Technology. **British Corrosion Journal**, n. 2, v. 16, p. 101-106, 1981.
247. AVILA-MENDONZA, J.; FLORES, J. M.; CASTILLO, U. C. Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete. In: **PROCEEDINGS OF CORROSION**, National Association of Corrosion Engineers, 1994. **Proceedings ...** n. 11, v. 50, 1994.
248. BROWNE, R. D. Mechanism of corrosion of steel in concrete in relation to design, inspection and repair of offshore and coastal structure. In: **SYMPOSIUM OF PERFORMANCE OF CONCRETE IN MARINE ENVIROMENT**. Detroit, 1980. **Proceedings ...** Detroit, p. 169-204, 1980.
249. ELSENER, B.; BOHNI, H. Potential Mapping and Corrosion of Steel in Concrete. In: BERKE, N. S.; CHAKER, V.; WHITING, D. (Eds.). **Corrosion Rates of Steel in Concrete**. Philadelphia, ASTM, p.143-56, 1990. (STP 1065).
250. NEWTON, C. J.; SYKES, J. M. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. **Corrosion Science**, n. 11, v. 28, p.1051-1074, 1988.
251. HANSSON, C. M.; ENEVOLDSEN, J. N.; HOPE, B. B. The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, n. 7, v. 24, p. 1373-1382, 1994.
252. SCRIVENER, K. L.; CONSTANTINOU, A. G.; SANJUÁN, M. A. Electrochemical and microstrutural performance of steel reinforced carbonated and non-carbonated mortars in a saline environment. **Corrosion**. Paper 284, 1995.
253. GONZÁLEZ, J. A. et al. Some questions on the corrosion of steel in concrete. Part II: Corrosion mechanism and monitoring, service life prediction and protection methods. **Materials and Structures**, v. 29, p. 97-104, 1996.
254. MONTEMOR, M. F. et al. The assessment of the electrochemical behaviour of fly ash-containing concrete by impedance spectroscopy. **Corrosion Science**, n. 5-8, v. 35, p. 1571-1578, 1993.
255. CORPS of Engineers, 1985. **Standard practice for concrete**, EM 1110-2-20000, U. S. Army Corps of Engineers, Office, Washington, D. C.
256. BUENFELD, N. R.; NEWMAN, J. B. Examination of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortars and concrete. **Materials and Structures**, n. 20, p. 3-10, 1987.
257. MONTEIRO, E. C. B.; NEPOMUCENO, A. A. Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras, sob a ação conjunta de CO₂ e íons cloretos. In: **PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES**, Florianópolis, 1996. **Proceedings ...** Florianópolis, p. 379-389, 1996.

258. GONZÁLEZ, J. A. et al. The behaviour of pre-rusted steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 3, v. 26, p. 501-511, 1996.
259. YALÇYN, H.; ERGUN, M. The prediction of corrosion rates of reinforcing steels in concrete. **Cement and Concrete Research**, n. 10, v. 3, p. 1593-1599, 1996.
260. BAUER, E.; HELENE, P. Investigação comparativa da influência da escória de alto-forno na corrosão das armaduras. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis, 1996. **Proceedings** ... p. 433-444, 1996.

Revisão Bibliográfica (anexos)

- 1 <<http://tidepool.st.usm.edu/crswr/111plantae.html>>. Acesso em: 08 ago. 00
- 2 <<http://www.cornelluniversity.com>>. Acesso em: 09 set. 00.
- 3 CARVALHO, P. E. R. *Acacia mearnsii* (Acácia-negra). **Embrapa**, Instrução técnica, n. 1, p.1-6, set.98.
- 4 GRAHAM, L. E.; COOK, M. E. The origin of plants: body plan changes contributing to a major evolutionary radiation. In: PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 97., 2000. **Proceedings** ... p. 4535-4540, 2000.
- 5 BURKART, A. **Leguminosas mimosoideas**. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1979, 299 p.
- 6 <<http://www.hear.org/pier/acmea.htm>>. Acesso em: 01 ago. 00.
- 7 <<http://www.boprc.govt.nz/www/green/weed115.htm>>. Acesso em: 04 ago. 00.
- 8 <http://www.austforever.com.au/flora/black_wattle.htm>. Acesso em: 10 ago. 00.
- 9 <http://www.museums.org.za/bio/plants/fabaceae/acacia_mearnsii.htm>. Acesso em: 10 ago. 00.
- 10 <<http://farrer.csu.edu.au/ASGAP/APOL19/sep00-4.html>>. Acesso em: 10 ago. 00.
- 11 <http://home.mweb.co.za/co/contec/images/Wattle_seed_pods.JPG>. Acesso em: 12 ago. 00.
- 12 SHERRY, S. P. **The Black Wattle**. University of Natal Press, p. 402, 1971.
- 13 <<http://www.anbg.gov.au>>. Acesso em: 04 abr. 00.
- 14 <http://www.mobot.org/MOBOT/research/library/kohler/1758_014.jpg>. Acesso em: 15 ago. 00.
- 15 SCHULTES, R. E. **Bot. Mus. Leaflet**, Harvard Univ., v. 27, n. 143, 1979.
- 16 <<http://www.hort.purdue.edu/newcrop/1492/mate.html>>. Acesso em: 22 abr. 00.
- 17 <<http://agronomy.ucdavis.edu/gepts/pb143/crop/mate/mate.htm>>. Acesso em: 10 mai. 00.
- 18 <http://leda.lycaenum.org/Images/Ilex_paraguariensis_Specimen.7127.shtml>. Acesso em: 12 mai. 00.
- 19 FONTANA, H. P. et al. Estudios sobre la germinación y conservación de semillas de verba maté (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Infor. Técn.** 52: 14. **Estación Exper. Agrop. Cerro Azul**, INTA, 1990.
- 20 <<http://www.pr.gov.br/seec/ervamate/erva02.html>>. Acesso em: 24 mai. 00.
- 21 VALDUGA, E. **Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia Química do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, 1995.
- 22 COSTA, S. G. **A erva-mate**. Curitiba: Fundação Cultural de Curitiba (Coleção Farol do Saber), 1995, 86 p.
- 23 MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da Erva-Mate**, Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMATER - Paraná). Curitiba, 1989.
- 24 <<http://agronomy.ucdavis.edu/gepts/pb143/crop/mate/map.gif>>. Acesso em: 22 mai. 00
- 25 Produção de mudas de erva-mate por estaquia. **Embrapa**, Curitiba, 1989.
- 26 URBAN, T. **O livro do mate**. Rio de Janeiro: Salamandra, 1990, 93p.



M22631



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.