

SÉRIE

CORROSÃO *DAS* ARMADURAS

FATORES INFLUENCIADORES NA PENETRAÇÃO D0S ÍONS CLORETOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

FATORES INFLUENCIADORES NA PENETRAÇÃO D0S ÍONS CLORETOS EM ESTRUTURAS DE CONCRETO

Fábio Giovanni Xavier de Oliveira
Engenheiro Civil

estruturasonline.

FÁBIOGIOVANNI
ENGENHARIA CONSULTIVA

A Patologia das construções é uma disciplina relativamente recente na engenharia civil. Com o passar dos anos, a maior incidência de manifestações patológicas, em virtude do envelhecimento das construções, deu a possibilidade aos engenheiros e pesquisadores de perceberem, que havia um carácter não aleatório nas causas e origens dos problemas ocorridos.

O presente e-book é parte integrante de uma série de escritos acerca dessa disciplina a patologia das construções. O enfoque será dado à corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado que é considerada um dos principais problemas de degradação do ambiente construído ao redor do mundo. O patamar de gastos envolvido com as atividades de recuperação das estruturas de concreto armado, acometidas por essa manifestação patológica, atinge as centenas de bilhões de dólares, nos países desenvolvidos ou em desenvolvimento.

Sumário

INTRODUÇÃO 5

FATORES INFLUENCIADORES DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM CONCRETO 11

REFERÊNCIAS 22

INTRODUÇÃO

Alguns agentes patogênicos à estrutura de concreto armado podem penetrar a barreira físico-química criada pelo concreto de cobrimento e alterar as condições do ambiente que mantém a estabilidade da armadura de aço. A qualidade do material, concreto, é a principal variável que guiará o curso desse processo.

Vários são os processos de transporte de massa em materiais porosos, no entanto, a difusão é o principal desses processos, em função da condição de umidade interna do concreto mais comumente encontrada. Outras situações específicas, como concretos submersos, ensaios de aceleração de penetração de agentes agressivos, processos eletroquímicos de recuperação estrutural, baixíssima umidade ambiente, entre outros, pode favorecer ao aparecimento de outros tipos de transporte de massa no concreto, no entanto, situações essas incomuns em estruturas convencionais.

Grande parte dos estudos acerca do transporte de cloretos em concreto está baseada na determinação do coeficiente de difusão, sendo a maior parte desses, versando sobre os fatores que influenciam a determinação desse parâmetro. Vários modelos, avaliam as características do meio ambiente - umidade e temperatura – no entanto, são as propriedades do concreto que possui maior interesse por parte dos pesquisadores: porosidade; tortuosidade da rede porosa; capacidade de combinação dos cloretos com produtos hidratados do cimento.

Essas propriedades do concreto que influenciam o transporte de massa, podem ser aferidas e até influenciadas mas, é mais comum, que as modelagens de transporte de massa em concretos e consequente determinação do coeficiente de difusão, sejam parametrizadas usando como variáveis as características de dosagem do material: relação água/cimento; tipo, teor e grau de hidratação do cimento; presença, tipo e teor de adições.

O dióxido de carbono responsável pela carbonatação do concreto, possui um processo de penetração similar ao dos íons

cloretos, no entanto, como o coeficiente de difusão do CO2 em água na forma líquida é muito baixo, a difusão desse composto é mais rápida através do estado gasoso da água, cerca de quatro ordens de grandeza maior, BERTLONI et alli (2004).

Os íons cloretos (Cl^-) podem estar presentes em estruturas de concreto sob algumas formas: incorporados à massa de concreto através da utilização de aditivos aceleradores de pega a base de Cloreto de Cálcio ($CaCl_2$); oriundos da aplicação de sais de degelo, geralmente Cloreto de Sódio ($NaCl$), em regiões de clima muito frio; presentes em regiões industriais específicas, com concentrações elevadas desse íon; ou oriundos da névoa salina advindos do mar, trazidos pelo vento.

Ao entrar em contato com matriz de concreto, os íons cloretos interagem física e quimicamente com os produtos hidratados do cimento. Um parte desses íons é adsorvida pela superfície do C-S-H, outra parte desses íons cloretos livres na rede de poros do concreto, combinam-se com os Ferro-Aluminatos de Cálcio (C_4AF) e os Aluminatos Tricálcicos (C_3A), transformando-se em Cloro Aluminatos de Cálcio, também conhecidos como sais de

Friedel. A determinação da concentração limítrofe desse sal no concreto é muito complexa e pode ser afetada por diversos fatores. Quanto maior for o teor de Cloro Aluminatos de Cálcio formado, menor será a disponibilidade de cloretos livres que possam atingir a armadura e despassivá-la, no entanto, o equilíbrio entre o teor de cloretos livres e o teor de cloretos combinados é tênue, YUAN et alli (2009).

A penetração de cloretos no concreto oriundos de fontes externas, ocorre primordialmente através do processo de difusão, cujo processo é regido pela 2ª Lei de Fick, como visto acima em item que versava sobre o transporte de massa no concreto:

$$\partial C_S = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x}$$

cuja solução é dada por:

$$C(x,t) = C_S \left[1 - erf \left(\frac{x}{\sqrt{D_{app} t}} \right) \right]$$

onde *C(x,t)* é a concentração de cloretos a um distância *x* a partir na da superfície do concreto em dado tempo t. D_{app} é o coeficiente de difusão aparente, conhecido também como coeficiente de difusão efetivo, sendo na prática, obtido através de ensaios de concentração do teor de cloretos em função da profundidade *x* em relação à superfície do concreto.

Alguns autores tentaram criar modelagens matemáticas bastante complexas para prever esse erro, entre o coeficiente de difusão previsto por Fick e o coeficiente de difusão aparente, ou efetivo, alterando as condições de contorno para a solução numérica da equação de Fick, analisando entre outros fatores, o efeito da absorção nas camadas mais periféricas do concreto, efeito de lavagem provocado pela ação das chuvas, o grau de saturação do concreto, a capacidade de combinação dos cloretos com os produtos hidratados do cimento. No entanto, foi

o trabalho de ANDRADE et alli (1997) que, ao considerar o *Skin Effect*, consegui potencializar a correlação entre os parâmetros empíricos e os dados obtidos através da modelagem matemática proposta por Fick.

O *Skin Effect* é uma propriedade que as estruturas de concreto possuem acerca de suas camadas mais superficiais, que adquirem características diferentes do concreto da matriz. Tais variações decorrem do (a) efeito parede, que é o aumento natural do teor de argamassa próximo às formas; (b) da carbonatação do concreto; (c) da precipitação da Brucita, formada durante o contato dos produtos de hidratação do cimento com a água do mar.

Essas variações de propriedades físico-químicas entre o concreto de superfície e o concreto da matriz ocasionam uma elevada alteração no teor de cloreto entre essas regiões, sendo esse fato, o grande responsável pela baixa correlação obtida entre os perfis de cloretos calculados empiricamente e aqueles obtidos através da 2ª Lei de Fick.

FATORES INFLUENCIADORES DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS EM CONCRETO

A durabilidade das estruturas de concreto armado, segundo COSTA et al (1999) está intrinsicamente atrelada à capacidade do material de resistir à penetração dos íons cloretos. A qualidade do material, concreto – baixa porosidade e diâmetro reduzido dos poros; elevada capacidade de combinação dos cloretos com os produtos hidratados do cimento – é a característica majoritária nesse contexto, no entanto, o mesmo autor também cita, que as condições de exposição ao qual o concreto está submetido – temperatura, umidade relativa, concentração de cloretos - também possuem importância representativa nesse complexo processo.

O grau de saturação dos poros do concreto em estruturas submetidas à ação da névoa salina é função da umidade relativa do ambiente. Vários pesquisadores analisaram, ora os perfis, ora o coeficiente de difusão dos íons cloretos em concreto, tendo

como conclusão variações substanciais entre os resultados obtidos, considerando 100% de grau de saturação e outros inferiores a 100%.

A explicação para a situação reside na grande variedade nos diâmetros dos poros no concreto. Quando o concreto está completamente saturado, os íons cloretos possuem caminho livre ao processo de difusão, no entanto, quando a saturação do concreto é reduzida, observa-se que, inicialmente, apenas os poros com maiores dimensões perdem umidade, sendo por esses poros que os íons cloreto penetram com maior facilidade. Caso a saturação do concreto diminua ainda mais, essa perda de umidade também ocorrerá nos poros de menor diâmetro, por onde já existe uma dificuldade natural de trânsito dos íons de cloro. Só com uma diminuição mais acentuada da umidade interna do concreto, novo patamar de queda do processo difusório, desses íons, ocorrerá.

Em estudo realizado por GUIMARÃES et al (2000), que analisaram a influência do grau de saturação na determinação do coeficiente de difusão em concretos expostos à ação da

névoa salina, foram obtidos coeficientes de difusão para as condições de 100%, 90%, 75% e 55% de grau de saturação. O coeficiente de difusão obtidos para 100% de GS foi bem maior que aquele obtido para 90%, que por sua vez, não foi muito superior que o coeficiente de difusão obtido para 75% de GS. Quando o GS reduziu de 75% para 55%, uma nova queda brusca no coeficiente de difusão foi experienciada.

O grau de penetração dos íons cloretos na matriz cimentícia de estruturas de concreto é inversamente proporcional à capacidade dessa matriz de se combinar com os cloretos. Um importante estudo realizadado no Canadá, ZIBARA (2001) organizou e discorreu sobre os principais autores que estudaram os fatores que influenciam a combinação entre os íons cloretos e os produtos da matriz cimentícia hidratados ou não. Nesse trabalho, ficou claro que esse fenômeno não está completamente entendido.

O C_3A (aluminato de cálcio) é conhecido como o principal composto responsável pela capacidade de combinação entre os íons de cloro e a pasta cimentícia, inclusive, acreditava-se que

esse composto era o único responsável pelo mecanismo de ligação entre cloretos e a matriz do concreto.

O C_3A se combina quimicamente com os íons cloretos e geram como produto os sais de Friedel. Particularmente para os íons de cloro adicionados ao concreto, a importância desse composto no mecanismo é fundamental, [ROBERTS (1962); HOLDEN et al (1983); RASHERDUZZATARET et al (1992) SANDBERG & LARSSON (1995) apud ZIBARA (2001)]. Para os íons cloretos oriundos de fontes externas, ou seja, aqueles decorrentes da névoa salina ou decorrentes de sais de degelo, a importância do C_3A no mecanismo parece ser minimizada, [BYFORS et al (1986); BAYFORS (1986, 1990); WAWRA & SETZER (1997) apud ZIBARA (2001)].

Os silicatos de cálcio hidratados desempenham um papel de consumo dos cloretos livres e dissolvidos nos poros, através da adsorção física de certo grau de íons em sua superfície. Essa adsorção ocorre através da formação de uma dupla camada iônica, onde inicialmente cátions são aderidos à superfície dos silicatos deixando a superfície eletricamente positiva, e em

seguida, ânios migram a essa região por afinidade eletrostática, entre esses os ânios estão os cloretos. Já nesse fenômeno, os íons cloretos oriundo de fontes externas, possuem uma maior tendência de ligação que aqueles íons incorporados à massa do concreto, [BLUNK et al (1986); WAWRA & SETZER (1997) apud ZIBARA (2001)].

A reação entre o $CaCl_2$ e o C_4AF (ferro aluminatos de cálcio) gera o $C_3F.CaCl_2.10H_2O$ (Sal de Friedel), no entanto, parece que a influência do C_4AF é secundária em relação do C_3A na formação desses sais. Não está bem entendido as razões da reação preferencial dos íons cloreto com o C_3A, no entanto, BAYORS (1986, 1990) apud ZIBARA (2001) percebeu que, em cimentos com baixo teor de C_3A e elevado teor de C_4AF, a capacidade de combinação dos íons cloretos foi similar àquelas obtidas em cimentos com elevado teor de C_3A.

Vários estudos publicados na literatura indicam que o cátion associado ao ânion cloreto desempenha um papel significante na combinação dos coretos à massa cimentícia [TUTTI (1982),

BLUNK et al (1986), TRITTHART (1989), AL HASSAINI et al (1990), ARYA et al (1990), ARYA e NEWMAN (1990), BYFOR (1990) WOWRA e SETZAR (1997, 2000), XU (1997), apud ZIBARA (2001)]. Todos esses estudos analisaram a capacidade de combinação de íons cloretos ao concreto, comparando os íons oriundos do $NaCl$ e do $CaCl_2$. Em todos esses trabalhos, independente se o sal foi incorporado à massa ou oriundo de fontes externas, o resultado indica que os cloretos oriundos do $CaCl_2$ possuem uma maior capacidade de formação dos Sais de Friedel que aqueles provenientes do $NaCl$. A explicação é simples, na formação dos Sais de Friedel a molécula do $CaCl_2$ participa da composição, enquanto que os cloretos oriundo do $NaCl$, terão ainda que reagir com o Ca^{+2} para participarem da reação de composição do $C_3F.CaCl_2.10H_2O$.

SUMÁRIO DOS ESTUDOS DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO PELA CINZA VOLANTE NA LIGAÇÃO COM CLORETOS

Admixed Chloride					
Author	type of mix W/CM	Cl^- content (% wt cement)	Replacement level (%)	Age (days)	Effect on Cl^- binding
Arya et al. (1990)	Paste 0.5	1.0 (NaCl)	30 (Class F)	28	Increase
Arya & Newman (1990)	Paste 0.5	0.5, 1.0, 2.0 ($NaCl$, $CaCl_2$)	30	28	Increase
Arya & Xu (1995)	Paste 0.5	1.0 (NaCl)	35	4, 7, 28, 90, 180	Increase
Byfors et al. (1986)	Paste, 3 Type I 0.6	1.0 (NaCl)	25	90	Increase
Holden et al. (1983)	Paste 0.5	0.4 (NaCl)	30 (Class F)	84	Little Effect
Hussain & Rasheeduzzafar (1994)	Paste (Types I,V) 0.6	0.3, 0.6, 1.2 (NaCl)	30 (Class F)	180	Increase
Kayyali & Quasrawi (1992)	Paste 0.4	1.0, 2.0, 2.5 (NaCl)	30 (Class F)	28, 84	Increase*
Maslehuddin et al. (1997)	Mortar 0.5	0.8 (NaCl)	20 (ClassF, Class C)	90	Increase
External Chloride					
Author	type of mix W/CM	[Cl^-] (mole/L)	Replacement level (%)	Age, Exposure (days)	Effect on Cl^- binding
Arya et al. (1990)	Paste 0.5	0.56 (NaCl)	30 (Class F)	28, 28	Increase
Byfors (1986)	Paste 0.4	0.085, 0.56, 2.26 (NaCl)	25	240, 7	Increase
Dhir et al. (1997)	Paste 0.55	0.1, 0.5, 1.0, 5.0 (NaCl)	17, 33, 50, 67	42, 14	Increase
Nagataki et al. (1993)	Paste 0.5	0.54 (NaCl)	30	28, 91	Decrease
Wiens & Schiessl (1997)	Paste 0.5	0.05, 0.1, 0.5 (NaCl)	20, 40 (Class F)	365, 14	Increase

Fonte: ZIBARA (2001)

As adições pozolânicas também desempenham um papel importante na capacidade de combinação entre cloretos e o

concreto, algumas, influenciando no aumento de formação de sais de Friedel e outras nem tanto. ZIBARA (2001) analisou a influência da microssílica e da cinza volante e verificou que, a maioria dos trabalhos indicaram que a cinza volante aumenta o teor de sais de Friedel, ao que parece, devido ao elevado teor de alumina presente nesse material. Por outro lado, a microssílica incorporada à massa do concreto reduz a formação desse sal, provavelmente por não incorporar teores de alumina e ainda reduzir o Ph do concreto, devido ao consumo do hidróxido de cálcio (reação pozolânica), sendo a solubilidade dos sais de Friedel maior em ambientes menos básicos, PAGE &VENNESLAND (1983) apud ZIBARA (2001).

A substituição do cimento por elevados teores de escoria de alto forno desempenha um papel favorável no teor de cloretos combinados, também devido ao elevado teor de alumina que constitui esse material.

Apesar do Ph do concreto possuir uma influência considerável na solubilidade dos Sais de Friedel nos compostos cimentícios, poucos estudos versam sobre a influência da carbonatação na

combinação dos íons cloretos ao concreto. KAYYAILI e HAQUE (1988) apud ZIBARA (2001) estudaram os efeitos da carbonatação acelerada em argamassas com e sem adições, cuja às massas, foi incorporado 1% de íons cloro em relação aos materiais cimentantes. O resultado foi de que, em todas as amostras, a carbonatação aumentou a concentração de cloretos na solução dos poros. A explicação dada pelo autor, além da redução do Ph, foi de que a medida que o processo de carbonatação ocorre, o teor de $Ca(OH)_2$ reduz, liberando novas moléculas de CO_2 a reagiram com outros mais complexos compostos cujo cloreto participa da composição.

SUMÁRIO DOS ESTUDOS DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO CIMENTO POR ESCORIA GRANULADA DE ALTO FORNO NA LIGAÇÃO COM CLORETOS

Admixed Chloride					
Author	type of mix W/CM	Cl^- content (% wt cement)	Replacement level (%)	Age (days)	Effect on Cl^- binding
Arya et al. (1990)	Paste 0.5	1.0 (NaCl)	70	28	Increase
Arya & Newman (1990)	Paste 0.5	0.5, 1.0, 2.0 (NaCl, $CaCl_2$)	70	28	Increase
Arya & Xu (1995)	Paste 0.5	1.0 (NaCl)	65	4, 7, 28, 90, 180	Increase
Holden et al. (1983)	Paste 0.5	0.4 (NaCl)	65	84	Increase
Maslehuddin et al. (1997)	Mortar 0.5	0.8 (NaCl)	70	90	Increase
Xu (1997)	Paste 0.5	1.0 (NaCl, $CaCl_2$)	65	180	Increase[1]
External Chloride					
Author	type of mix W/CM	[Cl^-] (mole/L)	Replacement level (%)	Age, Exposure (days)	Effect on Cl^- binding
Arya et al. (1990)	Paste 0.5	0.56 (NaCl)	70	28, 28	Increase
Dhir et al. (1997)	Paste 0.55	0.1, 0.5, 1.0, 5.0 (NaCl)	33.3, 50.0, 66.7	42, 14	Increase
Nagataki et al. (1993)	Paste 0.5	0.54 (NaCl)	30	28, 91	Increase

Fonte: ZIBARA (2001)

A análise da temperatura do concreto na relação de combinação dos íons cloro aos compostos do cimento indica que, o aumento da temperatura promove a elevação da solubilidade dos compostos cujo cloro encontra-se combinado, além do fato de que o aumento da temperatura também promove uma maior

excitação das moléculas, o que pode reduzir as camadas de íons de cloros, e outros íons, adsorvidas nas paredes dos capilares, YUAN et alli (2009). Um estudo citado pelo mesmo autor, que analisou a capacidade de combinação dos cloretos com os aluminatos, confirmam esse comportamento, para uma concentração de cloretos entre 0,1M e 1,0M. Quando a concentração atinge patamares da ordem de 3,0M, um aumento na temperatura resulta em uma maior formação do sal de Friedel, já que a temperatura é um catalisador de reações químicas.

REFERÊNCIAS

BERTOLINI, Luca; **ELSENER**, Bernhard. **PEDEFERRI**, Pietro. **POLDER**, Rob. **Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis and repair**. Wiley-VCH. Alemanha, 2004.

YUAN, Quiang; **SHI**, Caijun; **SCHUTTER**, De Geert; **AUDENAERT**, Katrien; **DENG**, Dehua. **Chloride binding of cement-based materiais subject to external environment: A review**. Constructions and Building Materials. Vol. 23. 2009.

ANDRADE, C.; **DIEZ**, J. M.; **ALONSO**, Cruz. **Mathematical Modelling of concrete surface "Skin Effect" on diffusion in chloride contamined media**. Cement Based Materials. Vol. 44, EUA, 1997.

COSTA, A.; **APPLETON**, J. **Chloride penetrations into concrete in marine environment – Pat I: Main parameters affecting chloride penetration**. RILEN. Material and Structures. Vol. 32. 1999.

GUIMARÃES, André T. C.; **HELENE**, Paulo. **Difusão de cloretos e a influência do grau de saturação do concreto: Ensaio em laboratório e medição de obra em uso**. BT/PCC/265. EPUSP, São Paulo. 2000.

TUUTTI, Kyösti. **Corrosion of steel in concrete**. Lund University. Thesis. 473p. Swendish. 1982.

YUAN, Quiang; **SHI**, Caijun; **SCHUTTER**, De Geert; **AUDENAERT**, Katrien; **DENG**, Dehua. **Chloride binding of cement-based materiais subject to external environment: A review**. Constructions and Building Materials. Vol. 23. 2009.

ZIBARA, Hassan. **Binding of external chlorides by cements pastes**. Thesis. University of Toronto. Toronto, Canada, 2001.