

## Modelagem de perfis de concentração de cloretos no concreto: novos modelos empíricos contemplando a zona de convecção

## Chloride concentration profiles modeling in concrete: new empirical models covering the convection zone

### RESUMO

**Thiago Alessi Reichert**  
[thiagoreichert@outlook.com](mailto:thiagoreichert@outlook.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**Carlos Eduardo Tino Balestra**  
[carlosbalestra@utfpr.edu.br](mailto:carlosbalestra@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

**André Luiz Pereira Vizzotto**  
[andre-vizzotto@hotmail.com](mailto:andre-vizzotto@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Estruturas litorâneas de concreto armado estão expostas aos efeitos do ambiente marinho, no qual a corrosão das armaduras, induzida pela ação de íons cloretos, destaca-se como principal causa de degradação. Desse modo, dados de concentração de cloretos no concreto podem ser utilizados para estimar a vida útil das estruturas, através de modelos de previsão. O objetivo deste trabalho é analisar a aplicação de dois modelos empíricos alternativos (*Gauss function* e *Ricker curve*) para a modelagem de perfis de concentração de cloretos. Para isso, foram utilizados dados obtidos de diferentes zonas de agressividade marinha, oriundos de estruturas de concreto armado expostas, por mais de 40 anos, sob degradação natural. Enquanto *Ricker curve* mostrou-se ineficiente como modelo de previsão, os resultados indicam que a Equação de Bragg (oriunda de *Gauss function*) configura-se como um modelo mais geral para estudo das concentrações de cloretos. Contudo, a Equação de Holliday Modificada mostrou-se mais eficiente para estimativas de vida útil das estruturas, ao modelar melhor os dados de concentração na região das armaduras do concreto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Concreto armado. Aço - Corrosão. Vida útil (Engenharia).

### ABSTRACT

Reinforced concrete coastal structures are exposed to the effects of the marine environment, in which the reinforcement corrosion, induced by the chloride ions action, stands out as the main cause of degradation. In this way, chloride concentration data in the concrete can be used to estimate the service life of the structures, through forecasting models. The objective of this work is to analyze the application of two alternative empirical models (*Gauss function* and *Ricker curve*) for chloride concentration profiles modeling. For this, data obtained from different zones of marine aggressiveness, from concrete reinforced structures exposed for more than 40 years, under natural degradation were used. While the *Ricker curve* proved to be inefficient as a prediction model, the results indicate that the Bragg Equation (derived from *Gauss function*) is configured as a more general model for studying chloride concentrations. However, the Modified Holliday Equation proved to be more efficient for estimating the service life of the structures, by better modeling the concentration data in the region of the concrete reinforcement.

**KEYWORDS:** Reinforced concrete. Steel - Corrosion. Service life (Engineering).

**Recebido:** 19 ago. 2020.

**Aprovado:** 01 out. 2020.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Em ambiente marinho, estruturas de concreto armado, com as mais diversas finalidades, estão expostas aos efeitos de degradação natural, em diferentes zonas de agressividade. Do ponto de vista econômico, a infraestrutura litorânea é essencial para as relações de comércio exterior de diversos países.

Assim, a degradação das estruturas em ambiente marinho afeta diretamente as operações comerciais. Nesse sentido, dentre as patologias observadas, a corrosão das armaduras, induzida por íons cloretos, destaca-se como principal causa de degradação dessas estruturas presentes em ambiente marinho.

Desse modo, a concentração de cloretos no concreto é utilizada para estimar a vida útil das estruturas, permitindo a elaboração de ações de manutenção e reabilitação. Os dados de concentração são representados, de forma gráfica, através dos perfis de concentração de cloretos que apresentam, frequentemente, um pico de concentração, correspondente à interface entre as zonas de convecção e de difusão dos perfis.

A zona de convecção ocorre mais próxima à superfície, possui a absorção capilar como mecanismo predominante e está sujeita a ciclos de molhagem e secagem. Após o pico de concentração, a zona de difusão ocorre nas camadas mais internas do concreto, sendo a difusão iônica o mecanismo predominante, em uma região com maior estabilidade do grau de saturação dos poros.

Governada pelas leis de Fick da difusão, os dados de concentração da zona de difusão são, geralmente, modelados pela solução da segunda lei de Fick. Conforme Liu *et al.* (2016) e Zhang *et al.* (2018), o procedimento usual consiste em deslocar o eixo das concentrações para a profundidade de pico, para que somente os dados após o pico sejam modelados, sendo comum apresentar uma extrapolação da solução para a zona de convecção (VIEIRA *et al.*, 2018). No entanto, Othmen, Bonnet e Schoefs (2018) destacam que essa extrapolação não representa de forma aceitável os dados na zona de convecção.

Diversos autores estão buscando modelos alternativos para modelagem dos perfis de concentração sem a necessidade de deslocamento do eixo das concentrações. Trocónis de Rincón *et al.* (2004) baseiam-se na equação de Hall para determinação do coeficiente de difusão, à ser aplicado na solução da segunda lei de Fick; Vieira *et al.* (2018) apresenta uma análise numérica, considerando variáveis do coeficiente de difusão, como temperatura, idade e umidade relativa; e Jiang *et al.* (2013) utilizam a metodologia de Poisson-Nernst-Planck, considerando a conservação de massa individual de espécies iônicas e eletroneutralidade total.

Em especial, o trabalho de Balestra *et al.* (2019) apresenta a Equação de Holliday Modificada, modelo que considera os dados tanto da zona de difusão quanto da zona de convecção. Ao incorporar a variável tempo, a equação atua como modelo de previsão da concentração de cloretos que foi validado utilizando oito perfis, oriundos de estruturas sob degradação natural em ambiente marinho, com mais de 40 anos e em diferentes zonas de agressividade.

Neste trabalho, dois perfis de Balestra *et al.* (2019) foram selecionados para estudo de novos modelos empíricos de concentração de cloretos no concreto, que modelem ambas as zonas dos perfis ao longo do tempo. Para isso, serão analisados

os modelos empíricos *Gauss function* de Liu *et al.* (2016) e *Ricker curve* de Archontoulis e Miguez (2013).

Enquanto o trabalho de Liu *et al.* (2016) refere-se a modelagem de perfis de concentrações de cloretos, o trabalho de Archontoulis e Miguez (2013) é voltado para aplicações de equações não lineares na agricultura. Por isso, algumas modificações podem ser necessárias nestes modelos de modo a incorporar a variável tempo às equações, para previsão da concentração de cloretos, e melhorar os ajustes, levando em conta dados reais dos perfis de concentração.

Desse modo, após as modificações, os novos modelos gerados serão validados, em cada caso, com base nos perfis de concentração de cloretos de Balestra *et al.* (2019). Ademais, os novos modelos empíricos terão suas eficiências de modelagem comparadas à Equação de Holliday Modificada.

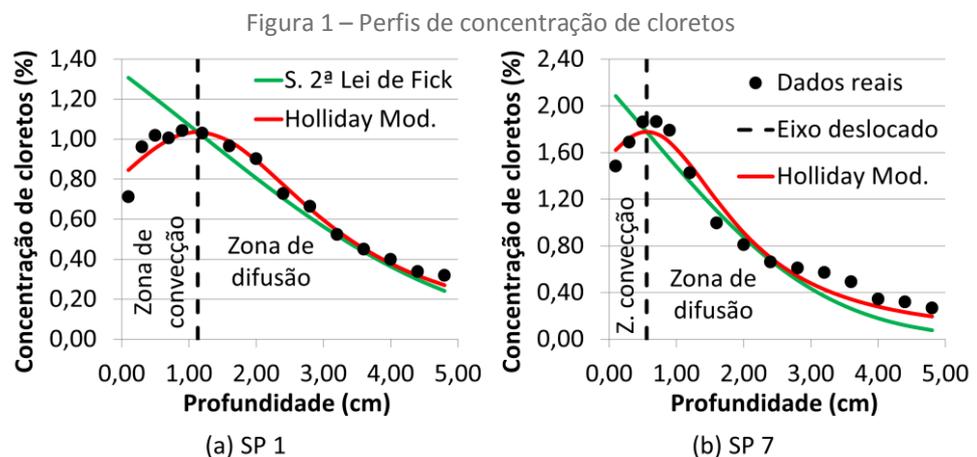
### MATERIAIS E MÉTODOS

A modelagem de perfis de concentração de cloretos através da solução da segunda lei de Fick da difusão (Eq. 1) tem-se demonstrado ineficiente na representação completa do fenômeno físico, uma vez que os dados da zona de convecção não são contemplados pela extrapolação dos resultados. Nesse sentido, conforme a Figura 1, a Equação de Holliday Modificada (Eq. 2) destaca-se como modelo empírico de modelagem de perfis de concentração de cloretos que leva em consideração os dados da zona de convecção.

$$C(x, t) = Cp \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x - \Delta x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (1)$$

$$C(x, t) = \frac{Cp}{1 + (x - \Delta x)^2 / (D \cdot t)} \quad (2)$$

Nas quais:  $C(x, t)$  é a concentração de cloretos (expressa em % de cloretos em relação à massa de concreto);  $x$  é a profundidade em relação à superfície do concreto (em cm);  $\Delta x$  é a profundidade de pico (em cm);  $Cp$  é a concentração máxima de cloretos na profundidade de pico;  $D$  é o coeficiente de difusão aparente (em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ); e  $t$  é o tempo de exposição (em segundos).



Fonte: Adaptado de Balestra *et al.* (2019).

Nesse sentido, Balestra *et al.* (2019) observou que a Equação de Holliday Modificada representa os dados em ambas as zonas dos perfis, enquanto que a solução da segunda lei de Fick apresenta grandes variações com respeito aos dados reais da zona de convecção. Ademais, segundo Song, Lee e Ann (2008) os dados da zona de convecção não podem ser descartados para o estudo da concentração de cloretos.

Para este trabalho, foram selecionados dois perfis de concentração oriundos de estruturas com mais de 40 anos, em zona de variação de maré e de respingos de maré, sendo identificados, respectivamente, por SP 1 e SP 7. A escolha desses perfis de Balestra *et al.* (2019) justifica-se pela utilização de dados provenientes de degradação natural de estruturas nas duas zonas mais agressivas do ambiente marinho (LIMA, 2005).

Com isso, os modelos *Gauss function* (Eq. 3) de Liu *et al.* (2016) e *Ricker curve* (Eq. 4) de Archontoulis e Miguez (2013), serão aplicados para a modelagem dos perfis de concentração de cloretos, através de regressão não-linear pelo método dos mínimos quadrados. Ademais, modificações nos modelos podem ser necessárias de modo a melhorar os ajustes aos dados de concentração de cloretos.

$$C(x) = C_0 + \frac{a}{b\sqrt{0,5 \cdot \pi}} \cdot \exp \left[ -2 \left( \frac{x - x_0}{b} \right)^2 \right] \quad (3)$$

$$C(x) = a \cdot x \cdot \exp(-b \cdot x) \quad (4)$$

Nas quais:  $C(x)$  é a concentração de cloretos, em função da profundidade  $x$  no concreto; e  $a$ ,  $b$  e  $x_0$  são constantes de ajuste dos modelos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

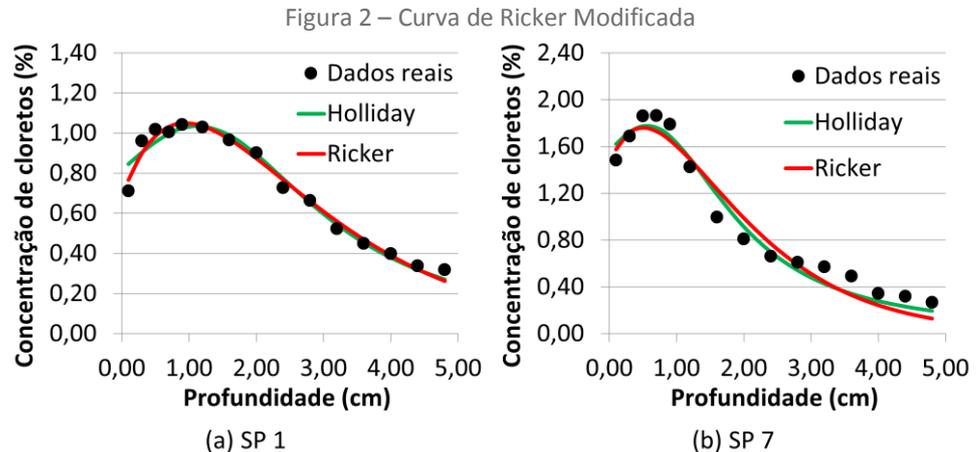
Conforme Castro, Trocónis de Rincón e Pazini (2001), um modelo somente pode ser aplicado para a previsão da concentração de cloretos após incorporar a variável tempo em sua equação, pois a forma do perfil muda com o tempo. Desse modo, uma vez que os modelos empíricos apresentados nas Eqs. (3) e (4) não apresentam a variável tempo, é necessário introduzir o tempo em suas equações de modo a desenvolver modelos de previsão da concentração de cloretos.

Nesse sentido, caso não seja possível expressar a concentração de cloretos ao longo do tempo, os modelos não serão úteis para estimativas de vida útil das estruturas, pois os resultados serão válidos apenas para o período em que os dados de concentração de cloretos foram obtidos. Essa incorporação pode ocorrer de forma empírica, através de métodos aproximados ou análises dimensionais, podendo ser validada com o uso de dados reais.

Nas modelagens com o modelo de *Ricker curve* (Eq. 4), de Archontoulis e Miguez (2013), verificou-se a necessidade de acrescentar mais uma constante à equação, de modo a melhorar o ajuste aos dados de concentração. Assim, o modelo “Curva de Ricker Modificada” foi obtido, conforme apresentado na Eq. (5).

$$C(x) = c_1 \cdot (x + c_2) \cdot \exp(-c_3 \cdot x) \quad (5)$$

Com isso, foram realizadas as modelagens para os perfis SP 1 e SP 7, conforme a Figura 2. Em comparação com Holliday Modificada, observa-se que a Curva de Ricker Modificada apresentou, para o SP 1, um ajuste melhor para a zona de convecção e resultado muito semelhante para a zona de difusão, enquanto que, para o SP 7, os erros de ajuste foram um pouco maiores na zona de difusão.



Fonte: Autoria própria (2020).

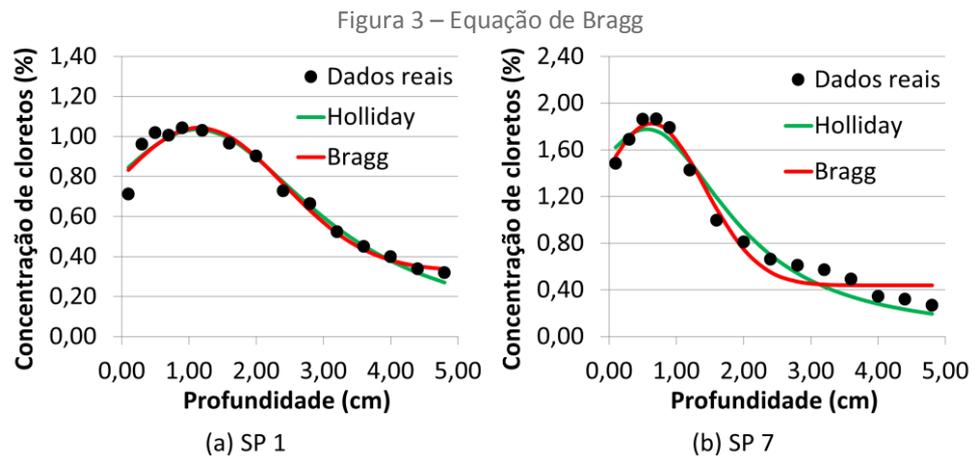
Desse modo, verifica-se a eficiência estatística do modelo para ajuste dos perfis de concentração. A próxima etapa de estudo é verificar a interpretação física do modelo. Parâmetros físicos comuns para os modelos de concentração de cloretos em função da profundidade incluem coeficiente de difusão, profundidade de pico, concentração de pico, concentração superficial e a variável tempo.

Na Eq. (5), a constante  $c_1$  possui unidade de concentração de cloretos por comprimento;  $c_2$  está relacionado à comprimento; e  $c_3$  é inversamente proporcional ao comprimento. No caso de modelagem de perfis de concentração de cloretos, unidades de comprimento estão relacionadas à profundidade no interior do concreto. Sendo assim, não foi possível determinar correlações físicas para os parâmetros do modelo da Eq. (5).

Como o pico de máxima concentração de cloretos refere-se a um ponto de máximo da equação, pode-se realizar uma análise através de sua derivada primeira. Com isso, verificou-se que os parâmetros do modelo não apresentam correlação direta com a profundidade de pico (valor de profundidade para o qual a derivada primeira da equação deve ser nula) e a concentração de pico. Ademais, por análise dimensional, concluiu-se que não é possível incrementar a variável tempo ao modelo da Curva de Ricker Modificada, impossibilitando o seu uso como modelo de previsão da concentração de cloretos.

Alternativamente, realizou-se as análises do modelo *Gauss function* (Eq. 3), de Liu *et al.* (2016). Com isso, observou-se que sua equação pode ser escrita de uma forma mais geral, conforme a Eq. (6), sendo esse modelo conhecido como Equação de Bragg. Por ser uma forma mais simplificada do modelo, as modelagens foram geradas a partir da Eq. (6) para os perfis de concentração de cloretos, conforme apresentado na Figura 3.

$$C(x) = c_1 + (c_2 - c_1) \cdot \exp[-c_3 \cdot (x - c_4)^2] \quad (6)$$



Fonte: Autoria própria (2020).

Verificando as unidades dos parâmetros do modelo,  $c_1$  e  $c_2$  possuem valores de concentração de cloretos;  $c_3$  é inversamente proporcional ao quadrado do comprimento; e  $c_4$  possui unidade de comprimento. Analisando os valores dos parâmetros dos modelos, após as modelagens, verifica-se que  $c_2$  corresponde à concentração de pico  $C_p$ ;  $c_3$  está relacionado ao coeficiente de difusão  $D$ ; e  $c_4$  é a profundidade de pico  $\Delta x$ .

De fato, através da análise da derivada primeira da Equação de Bragg (Eq. 7), verifica-se que  $C'(c_4) = 0$ , confirmando que  $c_4$  é a profundidade de pico, e, aplicando  $x = c_4$  na Equação de Bragg observa-se que  $C(c_4) = c_2$ , confirmando que  $c_2$  é a concentração de cloretos na profundidade de pico.

$$C'(x) = 2 \cdot c_3 \cdot (c_1 - c_2) \cdot \exp[-c_3 \cdot (x - c_4)^2] \cdot (x - c_4) \quad (7)$$

A constante  $c_1$  corresponde à uma concentração inicial de cloretos constante no interior de todo o concreto, antes da exposição do concreto ao ambiente marinho, que corresponde a condição inicial  $C(x, 0) = C_0$ . Essa constante também é apresentada na solução geral da segunda lei de Fick (Eq. 8), na qual pode-se observar que quando  $C_0 = 0$  a Eq. (8) é simplificada para a Eq. (1).

$$C(x, t) = C_0 + (C_p - C_0) \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x - \Delta x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad (8)$$

Com base na Figura 3, verifica-se que, devido à concentração inicial, a Equação de Bragg apresenta dificuldade em modelar o final da zona de difusão do perfil SP 7, em comparação com a Holliday Modificada, enquanto que, para o SP 1, ambos os modelos apresentam ajustes eficientes. Assim, uma vez que as armaduras se encontram mais internas no concreto na zona de difusão, devido a camada de cobertura, a solução pela Holliday Modificada é mais indicada.

A determinação correta da concentração de cloretos na região em que se encontram as armaduras no concreto é essencial para obtenção de estimativas de durabilidade confiáveis. No concreto armado, há uma concentração crítica de cloretos na superfície das barras de aço para a qual ocorre a ruptura local do filme passivante (FRANÇOIS; KHAN; DANG, 2013). Após a ruptura do filme passivante, o processo de corrosão por pites é desencadeado, através da formação de pontos de corrosão que se tornam progressivamente mais profundos, reduzindo localmente a seção transversal das armaduras (SCHEWEITZER, 2010).

Por outro lado, verificou-se a possibilidade de incrementar a variável tempo  $t$  na Equação de Bragg, demonstrando sua capacidade de atuar como modelo de previsão da concentração de cloretos. Através da análise dimensional da Equação de Bragg, conclui-se que a constante  $c_3$  é inversamente proporcional ao produto  $D \cdot t$  (coeficiente de difusão e tempo). Assim, a Equação de Bragg pode ser reescrita, conforme a Eq. (9), de modo a incorporar a variável tempo  $t$  e apresentar o significado físico dos parâmetros de ajuste do modelo, que foram substituídos conforme as conclusões anteriores.

$$C(x, t) = C_0 + (Cp - C_0) \cdot \exp[-(x - \Delta x)^2 / (D \cdot t)] \quad (9)$$

Na qual:  $C(x, t)$  é a concentração de cloretos (expressa em % de cloretos em relação à massa de concreto);  $x$  é a profundidade em relação à superfície do concreto (em cm);  $\Delta x$  é a profundidade de pico (em cm);  $C_0$  é a concentração inicial de cloretos no interior do concreto;  $Cp$  é a concentração máxima de cloretos na profundidade de pico;  $D$  é o coeficiente de difusão aparente (em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ); e  $t$  é o tempo de exposição (em segundos).

Desse modo, a Equação de Bragg (Eq. 9) apresenta interpretação física para os parâmetros de ajuste, e modela as zonas de convecção e de difusão, assim como a Equação de Holliday Modificada. Ademais, ao possuir a variável tempo, o modelo pode ser utilizado para a previsão da concentração de cloretos no concreto.

Portanto, a Equação de Bragg, ao apresentar a constante de concentração inicial de cloretos  $C_0$ , pode ser destacada como modelo mais genérico para o estudo de concentração de cloretos. Contudo, verificou-se que quando  $C_0 = 0$  a Equação de Holliday Modificada é mais eficiente para a modelagem dos perfis de concentração, principalmente para os dados localizados na zona de difusão.

## CONCLUSÃO

Apesar de apresentar bom ajuste estatístico, não há interpretação física para os parâmetros da Curva de Ricker Modificada. Além disso, o modelo não apresenta a variável tempo, inviabilizando seu uso para previsão de vida útil das estruturas.

A Equação de Bragg destacou-se como modelo mais genérico, ao apresentar uma constante de concentração inicial de cloretos, semelhante a solução geral da segunda lei de Fick. Contudo, o modelo apresentou maiores erros de modelagem para as camadas mais profundas (após a profundidade de pico, na zona de difusão), região onde encontram-se as armaduras no concreto armado.

A modelagem da concentração de cloretos na região em que se encontram as armaduras no concreto é essencial para obtenção de estimativas de durabilidade confiáveis. Nesse sentido, este trabalho reforçou a maior eficiência estatística e física da Equação de Holliday Modificada, de Balestra *et al.* (2019), para modelagem de perfis de concentração de cloretos e previsão da vida útil de estruturas de concreto armado sob degradação natural em ambiente marinho.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pelo auxílio financeiro ao desenvolvimento das pesquisas.

## REFERÊNCIAS

ARCHONTOULIS, S. V.; MIGUEZ, F. E. Nonlinear regression models and applications in agricultural research. **Agronomy Journal**, v. 107, n. 2, p. 786-798, Mar. 2015. DOI 10.2134/agronj2012.0506. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2134/agronj2012.0506>. Acesso em: 14 jul. 2020.

BALESTRA, C. E. T.; REICHERT, T. A.; PANSERA, W. A.; SAVARIS, G. Chloride profile modeling contemplating the convection zone based on concrete structures present for more than 40 years in different marine aggressive zones. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 345-358, Feb. 2019. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.271. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/abs/pii/S0950061818329647>. Acesso em: 10 abr. 2020.

CASTRO, P.; TROCÓNIS DE RINCÓN, O.; PAZINI, E. J. Interpretation of chloride profile from concrete exposed to tropical marine environments. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 529-537, Apr. 2001. DOI 10.1016/S0008-8846(01)00453-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884601004537>. Acesso em: 24 maio 2020.

FRANÇOIS, R.; KHAN, I.; DANG, V. H. Impact of corrosion on mechanical properties of steel embedded in 27-year-old corroded reinforced concrete beams. **Materials and Structures**, v. 46, n. 6, p. 889-910, 2013. DOI 10.1617/s11527-012-9941-z. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1617%2Fs11527-012-9941-z>. Acesso em: 24 maio 2020.

JIANG, L. *et al.* Modeling the chloride concentration profile in migration test based on general Poisson Nernst Planck equations and pore structure hypothesis. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 596-603, Mar. 2013. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.049. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061812008859>. Acesso em: 10 jun. 2020.

LIMA, M. G. Ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. (ed.). **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 21, p. 713-751. ISBN 85-9857-604-2.

LIU, P. *et al.* Predictive convection zone depth of chloride in concrete under chloride environment. **Cement and Concrete Composites**, v. 72, p. 257-267, Sept. 2016. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2016.06.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946516302797>. Acesso em: 14 jul. 2020.

OTHMEN, I.; BONNET, S.; SCHOEFS, F. Statistical investigation of different analysis methods for chloride profiles within a real structure in a marine environment. **Ocean Engineering**, v. 157, p. 96-107, June 2018. DOI 10.1016/j.oceaneng.2018.03.040. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0029801818303056>. Acesso em: 10 jun. 2020.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes and preventative methods**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 430 p. ISBN 978-1-4200-6770-5.

SONG, H.; LEE, C.; ANN, K. Y. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 2, p. 113-121, Feb. 2008. DOI 10.1016/j.cemconcomp.2007.09.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946507001527>. Acesso em: 10 maio 2020.

TROCÓNIS DE RINCÓN, O. *et al.* Chloride profiles in two marine structures – meaning and some predictions. **Building and Environment**, v. 39, n. 9, p. 1065-1070, Sept. 2004. DOI 10.1016/j.buildenv.2004.01.036. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360132304000484>. Acesso em: 10 maio 2020.

VIEIRA, D. R. *et al.* Service life modeling of a bridge in a tropical marine environment for durable design. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 315-325, Feb. 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.080. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061817324765>. Acesso em: 24 maio 2020.

ZHANG, J. *et al.* Instantaneous chloride diffusion coefficient and its time dependency of concrete exposed to a marine tidal environment. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 225-234, Apr. 2018. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.107. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061818301302>. Acesso em: 10 maio 2020.