

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO, INDUZIDA POR
CARBONATAÇÃO, EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS**

Marcos Alberto Oss Vaghetti

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO, INDUZIDA POR CARBONATAÇÃO, EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS

Marcos Alberto Oss Vaghetti
(Mestre em Engenharia Civil)

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2005

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pela Orientadora, Co-Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller (UFRGS/RS)
Co-Orientador: Prof. Dr. Geraldo Cechella Isaia (UFSM/RS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Oswaldo Cascudo (UFG/GO)

Prof. Dr. Cláudio de Souza Kasmierczak (UNISINOS/RS)

Prof^a. Dr^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS/RS)

Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Aos meus pais e demais familiares,
À minha esposa Helenise e ao meu filho Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Após esse período de pesquisa teórico-experimental, muitas pessoas e entidades são partes importantes, se não fundamentais, para o desenvolvimento do trabalho, e, cabe a mim a tarefa de agradecer a todos, como reconhecimento do incentivo demonstrado:

à minha orientadora Iduvirges Lourdes Müller, pela orientação oportuna e eficiente de uma linha de pesquisa que é sempre instigante e desafiadora: a corrosão do aço no concreto. Agradeço, também, pela amizade, carinho e despreendimento nos momentos principais do trabalho;

ao meu co-orientador Geraldo Cechella Isaia, pelas valiosas contribuições no que concerne ao seu campo de atuação, que é o material concreto, por sua sempre disponibilidade de horário para as orientações, como também pela forte amizade estabelecida desde quando aluno de graduação e mestrado;

aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM (UFRGS) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGECC (UFSM), pela importante acolhida do meu trabalho e ensinamentos recebidos;

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelos recursos concedidos tanto na forma de Bolsa de Doutorado, como também de verba para aplicação em pesquisa científica;

à equipe de bolsistas de graduação Marciano, Marion, José e Giovano e alunos do mestrado Juarez, Markus, Júlio e Frizzo, da UFSM, pelo companheirismo e ajuda no desenvolvimento do trabalho experimental;

ao Laboratório de Materiais e Construção Civil - LMCC da UFSM, na pessoa de seu diretor Paulo Obregon do Carmo, por disponibilizar o espaço físico e os equipamentos para o desenvolvimento da pesquisa e aos seus funcionários Marialva, Vítor, João, Leisa, Adelar;

um agradecimento especial para o laboratorista Emerson Martins, pela amizade, empenho e dedicação nos ensaios e também para o bolsista de graduação Rodrigo M. Brizola, pela amizade e valiosa contribuição na parte experimental e elaboração dos gráficos da tese;

à equipe do Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LACOR da UFRGS, na pessoa dos bolsistas Fabiana, Vicente, Daniel, Leomar, Douglas, Vinícius e Thiago, e aos alunos de doutorado do PPGEM Pedro, Lúcia, Joseane, Andréia e Marcelo, pelo acolhimento com que fui recebido no curso e pelo apoio nas fases importantes da pesquisa;

às empresas que fizeram a doação dos materiais para a execução dos concretos, Engenho Da Cás Irmãos Ltda.(cinza de casca de arroz) e Prontomix Tecnologia de Concreto Ltda. (cinza volante);

á Graziela pela disponibilidade em assumir desafios;

à minha esposa, Helenise, companheira nas horas difíceis, como também alegre e alto astral nos momentos em que necessitei de fôlego para não desanimar e impulsionar o trabalho. Acima de tudo, pelo amor e carinho que faz da nossa união uma fortaleza, e em especial por me proporcionar a alegria maior de um homem, fazendo-o despertar uma vida, que é ter um filho;

ao meu filho Rodrigo, que veio ao mundo no decorrer da pesquisa, e que me deu luz e fé para alcançar meu objetivo;

aos meus pais Yolanda e Nilton e aos meus irmãos, Marcelo, Marcio e Myrta, pelo afeto e incentivo dedicados ao longo da pesquisa;

aos meus sogros, Helena e José, aos meus cunhados Amilton e Adriana, e, em especial, a minha afilhada Ayla pelo carinho durante esses anos;

a todos aqueles que ajudaram direta ou indiretamente no trabalho e não foram citados, mas que sempre merecem meu apreço e carinho;

e, finalmente, agradeço a DEUS, por dar-me saúde, força e coragem para enfrentar mais esse desafio na minha vida.

Obrigado a todos.

Marcos

SUMÁRIO

LISTA DE ANEXOS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xv
LISTA DE TABELAS	xviii
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxii
INTRODUÇÃO	1
1 CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS	11
1.1 O COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO NO INTERIOR DOS CONCRETOS	12
1.1.1 Introdução	12
1.1.2 Potencial de eletrodo, potencial de equilíbrio e equação de Nernst	14
1.1.3 Potencial de corrosão e corrente de corrosão	16
1.2 O PROCESSO DA CORROSÃO	24
1.3 FORMAÇÃO DAS MICRO E MACROPILHAS DE CORROSÃO	27
1.4 INDUÇÃO DA CORROSÃO POR CARBONATAÇÃO	28
1.5 TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	35
1.5.1 Monitoramento do Potencial de corrosão	35
1.5.2 Resistência de Polarização	37
2 CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS	41
2.1 ADIÇÕES MINERAIS	44
2.1.1 Cinza volante	44
2.1.2 Cinza de casca de arroz	46
2.1.3 Escória granulada de alto-forno	47

2.2	INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM ALGUMAS PROPRIEDADES DO CONCRETO ENDURECIDO	49
2.2.1	Resistência à compressão axial	49
2.2.2	Permeabilidade	52
2.2.3	Carbonatação	53
2.2.4	Estrutura dos poros	57
2.3	ESTUDOS DE CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS	61
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	70
3.1	VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA PESQUISA	70
3.2	PLANEJAMENTO E DISPOSIÇÃO GERAL DOS ENSAIOS	72
3.3	CORPOS-DE-PROVA EMPREGADOS NA PESQUISA (AÇO E CONCRETO)	76
3.4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	79
3.4.1	Cimento	79
3.4.2	Agregados	80
3.4.3	Adições minerais	82
3.4.4	Água e Aditivo superplastificante	87
3.4.5	Barras de aço	88
3.5	PROPORCIONAMENTO E DOSAGEM DOS CONCRETOS	89
3.6	PROCEDIMENTOS DE CURA DOS CONCRETOS E IDADE DOS ENSAIOS	92
3.7	MÉTODOS DE INDUÇÃO E ACELERAÇÃO DA CORROSÃO	95
3.7.1	Indução por carbonatação acelerada	95
3.7.2	Aceleração por ciclos de molhagem/secagem	96
3.8	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	96
3.8.1	Potencial de corrosão	96
3.8.2	Resistência de polarização	97
3.9	MÉTODOS NÃO-ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO	98
3.9.1	Inspeção visual	98
3.9.2	Perda de massa gravimétrica e taxa de corrosão gravimétrica	99
3.9.3	Avaliação dos produtos de corrosão	100
3.10	ENSAIOS COMPLEMENTARES	100
3.10.1	Resistência à compressão axial	100
3.10.2	Profundidade de carbonatação e pH	103
3.10.3	Permeabilidade a gases	109
3.10.4	Absorção capilar d'água	113
3.10.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio	116
3.10.6	Teor de hidróxido de cálcio remanescente	120

4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	123
4.1	DESEMPENHO DAS MISTURAS COM ADIÇÕES MINERAIS	125
4.1.1	Potencial de corrosão	125
4.1.2	Densidade de corrente de corrosão eletroquímica	135
4.1.3	Perda de massa e taxa de corrosão gravimétrica	147
4.2	FATORES INTERVENIENTES NA ANÁLISE DOS RESULTADOS	157
4.2.1	Coeficiente de carbonatação x Resistência à compressão axial	158
4.2.2	Coeficiente de permeabilidade x Resistência à compressão axial	161
4.2.3	Coeficiente de absorção x Resistência à compressão axial	165
4.2.4	Porosimetria por intrusão de mercúrio	169
4.2.5	Teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente	177
4.2.6	Resistência ôhmica dos concretos	181
4.3	ANÁLISE DA INSPEÇÃO VISUAL E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS	184
4.3.1	Inspeção Visual	184
4.3.2	Produtos de corrosão	190
4.4	DURABILIDADE COM VISTAS À CORROSÃO DAS ARMADURAS	191
4.4.1	Desempenho das misturas em igualdade de relação a/ag	192
4.4.2	Desempenho das misturas em igualdade de resistência à compressão axial	201
4.4.3	Simulações da vida útil de projeto, com base nos coeficientes de carbonatação (K_c)	207
4.4.4	Simulações da vida útil residual, com base nas taxas de corrosão gravimétrica (i_g)	212
4.4.5	Análise crítica sobre o desempenho dos concretos à corrosão	218
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	222
5.1	CONCLUSÕES	223
5.1.1	Sobre o desempenho dos concretos com adições minerais frente à corrosão das armaduras	223
5.1.2	Sobre as técnicas eletroquímicas	227
5.1.3	Sobre as técnicas não-eletroquímicas	228
5.1.4	Sobre os ensaios complementares	229
5.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	232
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	234
	ANEXOS	252

LISTA DE ANEXOS

<i>Tabela A1</i>	- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,50)	253
<i>Tabela A2</i>	- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,60)	254
<i>Tabela A3</i>	- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,70)	255
<i>Tabela A4</i>	- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de aceleração (a/ag=0,50)	256
<i>Tabela A5</i>	- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de aceleração (a/ag=0,60)	257
<i>Tabela A6</i>	- Valor da média dos potenciais(mV) para o período de aceleração (a/ag=0,70)	258
<i>Tabela A7</i>	- Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,50	259
<i>Tabela A8</i>	- Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,60	259
<i>Tabela A9</i>	- Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,70	260
<i>Tabela A10</i>	- Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,50	260
<i>Tabela A11</i>	- Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,60	261
<i>Tabela A12</i>	- Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,70	262
<i>Tabela A13</i>	- Valores individuais da taxa de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, calculadas em função da perda de massa (mg), da área lateral exposta da barra (dm^2) e do tempo de exposição à corrosão (tempo: 450 dias), para as três relações a/ag	263
<i>Tabela A14</i>	- Características do concreto fresco	264

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

Figura 1.1	– Estrutura da dupla camada elétrica (WEST, 1971)	14
Figura 1.2	– Diagrama de Evans (CASCUDO, 1997)	18
Figura 1.3	– Representação gráfica da lei de Tafel (GENTIL, 1996)	20
Figura 1.4	– Polarização por concentração (GENTIL, 1996)	21
Figura 1.5	– Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C (CASCUDO, 1997)	23
Figura 1.6	– Ilustração simplificada das reações anódicas e catódicas (BROOMFIELD, 1997)	26
Figura 1.7	– Esquema para a medição do potencial de corrosão (CASCUDO, 1997)	35
Figura 1.8	– Esquema para a medição da resistência de polarização	39

Capítulo 2

Figura 2.1	– Resultados do pH da solução dos poros, para os quatro conjuntos de argamassa e teores de CV (GOÑI et al., 1997)	54
Figura 2.2	– Resultados da porosidade total, para os quatro conjuntos de argamassa e teores de CV (GOÑI et al., 1997)	59

Capítulo 3

Figura 3.1	– Câmara de carbonatação	73
Figura 3.2	– Esquema geral dos ensaios	76
Figura 3.3	– Perspectiva do corpo-de-prova	78
Figura 3.4	– Vista superior e frontal	78
Figura 3.5	– Corte AA	78
Figura 3.6	– Curva granulométrica do cimento e adições minerais	85
Figura 3.7	– Pozolanicidade aos 14 dias das cinco misturas	87
Figura 3.8	– Preparação da barra de aço	89
Figura 3.9	– Consumo de cimento dos traços estudados	91
Figura 3.10	– Bandejas com c.p. triturados para determinação da umidade de equilíbrio	93
Figura 3.11	– Corpos-de-prova na estufa para ajuste da umidade interna	94
Figura 3.12	– Corpos-de-prova embalados na estufa para equilíbrio da umidade interna	94
Figura 3.13	– Ensaio de potencial de eletrodo ou de corrosão	97

Figura 3.14	– Célula de trabalho para o ensaio de resistência de polarização	98
Figura 3.15	– Ensaio de resistência à compressão axial	101
Figura 3.16	– Resistência à compressão axial (MPa) – 28 dias	102
Figura 3.17	– Resistência à compressão axial (MPa) – 91 dias	102
Figura 3.18	– Corpos-de-prova após ensaio de carbonatação	104
Figura 3.19	– Coeficientes de carbonatação acelerada (Kc) em mm/ $\sqrt{\text{sem}}$	104
Figura 3.20	– Valores do pH para a relação a/ag = 0,50	107
Figura 3.21	– Valores do pH para a relação a/ag = 0,60	107
Figura 3.22	– Valores do pH para a relação a/ag = 0,70	107
Figura 3.23	– Ensaio de pH	108
Figura 3.24	– Diagrama esquemático do ensaio e da célula de permeabilidade (Fonte: HOPPE, 2002).....	110
Figura 3.25	– Coeficientes de permeabilidade ao O ₂ (Kp) em m ²	112
Figura 3.26	– Ensaio de permeabilidade ao oxigênio	112
Figura 3.27	– Esquema do ensaio de absorção capilar d'água (Fonte: HOPPE, 2002)	114
Figura 3.28	– Ensaio de absorção capilar d'água	114
Figura 3.29	– Coeficientes de absorção capilar da d'água (Ka) para 24 horas, em g/m ²	115
Figura 3.30	– Curvas do diâmetro dos poros (μm) x volume cumulativo de mercúrio (ml/g), para a relação a/ag = 0,50	117
Figura 3.31	– Curvas do diâmetro dos poros (μm) x volume cumulativo de mercúrio (ml/g), para a relação a/ag = 0,60	117
Figura 3.32	– Curvas do diâmetro dos poros (μm) x volume cumulativo de mercúrio (ml/g), para a relação a/ag = 0,70	117
Figura 3.33	– Distribuição do diâmetro dos poros (nm)	118
Figura 3.34	– Preparação da pasta	119
Figura 3.35	– Corpos-de-prova para os ensaios	119
Figura 3.36	– Teor de hidróxido de cálcio remanescente (CH) da pasta não carbonatada, aos 91 dias	121
Capítulo 4		
Figura 4.1	– Potencial de corrosão ao longo do tempo para a relação a/ag=0,50	126
Figura 4.2	– Potencial de corrosão ao longo do tempo para a relação a/ag=0,60	127
Figura 4.3	– Potencial de corrosão ao longo do tempo para a relação a/ag=0,70	128
Figura 4.4	– Potencial e densidade de corrente de corrosão para a relação a/ag = 0,50	136
Figura 4.5	– Potencial e densidade de corrente de corrosão para a relação a/ag = 0,60	137
Figura 4.6	– Potencial e densidade de corrente de corrosão para a relação a/ag = 0,70	138
Figura 4.7	– Comparação múltipla das médias para a relação a/ag = 0,50, com os grupos em ordem decrescente de valores da i _E	141

Figura 4.8	–	Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag = 0,60$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_E	143
Figura 4.9	–	Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag = 0,70$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_E	143
Figura 4.10	–	Densidades de corrente de corrosão em $\mu A/cm^2$ para a resistência de 40 MPa	146
Figura 4.11	–	Taxas médias de corrosão gravimétrica em $\mu A/cm^2$ ao final do período de aceleração da corrosão (450 dias)	148
Figura 4.12	–	Regressão linear entre as correntes eletroquímica e gravimétrica para a relação $a/ag = 0,50$	149
Figura 4.13	–	Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag = 0,50$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_G	150
Figura 4.14	–	Correlações lineares entre as correntes eletroquímica e gravimétrica para as relações $a/ag = 0,60$ e $a/ag = 0,70$	151
Figura 4.15	–	Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag = 0,60$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_G	153
Figura 4.16	–	Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag = 0,70$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_G	153
Figura 4.17	–	Taxa de correção gravimétrica em $\mu A/cm^2$ para a resistência de 40 MPa	156
Figura 4.18	–	Coeficientes de carbonatação acelerada - K_c (mm/\sqrt{sem}) para a resistência de 40 MPa	159
Figura 4.19	–	Coeficientes de permeabilidade K_p ($\times 10^{-17}m^2$) para 40 MPa	162
Figura 4.20	–	Coeficientes de absorção K_a (g/m^2) para a resistencia de 40 MPa	166
Figura 4.21	–	Microporos (%) $\times K_a$ (g/m^2), na resistência de 40 MPa	167
Figura 4.22	–	Macroporos + mesoporos (%) $\times K_a$ (g/m^2), na resistência de 40 MPa	167
Figura 4.23	–	Diâmetro crítico dos poros $\times K_a$ (g/m^2), na resistência de 40 MPa	168
Figura 4.24	–	Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura "TR"	169
Figura 4.25	–	Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura "VB"	169
Figura 4.26	–	Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura "VA"	170
Figura 4.27	–	Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura "A"	170
Figura 4.28	–	Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura "E"	170
Figura 4.29	–	Tamanho dos poros para a resistência de 40 MPa	173
Figura 4.30	–	Diâmetro crítico dos poros (nm)	174
Figura 4.31	–	Relação entre o teor de CH remanescentes aos 91 dias (%) e o coeficiente de carbonatação acelerada - K_c (mm/\sqrt{sem})	178
Figura 4.32	–	Teor de CH remanescente para 40 MPa	180

Figura 4.33	– Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para a relação $a/ag=0,50$	182
Figura 4.34	– Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para a relação $a/ag=0,60$	182
Figura 4.35	– Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para a relação $a/ag=0,70$	182
Figura 4.36	– Aspecto do aço corroído da mistura “VA” (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 10 vezes	185
Figura 4.37	– Aspecto do aço corroído da mistura “VA” (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 25 vezes	185
Figura 4.38	– Aspecto do aço corroído da mistura “TR” (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 10 vezes	186
Figura 4.39	– Aspecto do aço corroído da mistura “TR” (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 25 vezes	186
Figura 4.40	– Aspecto da seção transversal do aço corroído da mistura “A” (relação $a/ag = 0,60$), com aumento de 500 vezes	187
Figura 4.41	– Aspecto da seção transversal do aço corroído da mistura “A” (relação $a/ag = 0,60$), com aumento de 1000 vezes	187
Figura 4.42	– Aspecto das partículas do cimento CPV – ARI (a) e da cinza Volante (b), com aumento de 1000 vezes	188
Figura 4.43	– Aspecto das partículas da cinza da casca de arroz (a) e da escória (b), com aumento de 1000 vezes	188
Figura 4.44	– Análise por EDS, de 5 pontos de uma região do aço corroído da mistura “VA” (relação $a/ag = 0,60$), com aumento de 20 vezes	189
Figura 4.45	– Aspecto do aço corroído da mistura “VA” (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 500 vezes e 3000 vezes, analisado por EDS	190
Figura 4.46	– Aspecto do aço íntegro (a) e do aço corroído (b) da mistura “VA” (relação $a/ag = 0,60$), com aumento de 500 vezes	190
Figura 4.47	– Coeficientes de carbonatação acelerada (Kc) para as três relações a/ag	196
Figura 4.48	– Taxa de corrosão gravimétrica (I_G) para as três relações a/ag	196
Figura 4.49	– Índice de desempenho (ID) da I_G para as três relações a/ag	197
Figura 4.50	– Relação entre o Kc e o I_G para as três relações a/ag	199
Figura 4.51	– Índice de desempenho (ID) da I_G para a resistência de 40 MPa	202
Figura 4.52	– Índice de desempenho (ID) do Kc para a resistência de 40 MPa	203
Figura 4.53	– Relação entre o Kc e a I_G para a resistência de 40 MPa	205
Figura 4.54	– Modelo de vida útil proposto por Tuutti (1982)	213
Figura 4.55	– Simulação da vida útil residual das barras de aço ($\phi = 5\text{mm}$), através da I_G para as misturas na relação $a/ag = 0,60$	214
Figura 4.56	– Simulação da vida útil residual das barras de aço ($\phi = 5\text{mm}$), através da I_G para as misturas na resistência de 40 MPa	214

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- A** – concreto com teor de 25% cinza de casca de arroz (em substituição)
- a/ag** - relação água/aglomerante (cimento + pozolana), em massa
- ABCP** - Associação Brasileira de Cimento Portland
- a/c** - relação água/cimento, em massa
- ACI** – American Concrete Institute
- Al₂O₃** – óxido de alumínio
- ANEPAC** – Associação Nacional de Entidades de Produtores de Agregados para a Construção Civil
- ASTM** – American Society for Testing and Materials
- BET** – Superfície específica pelo método BET
- C** – Carbono
- Ca⁺²** - íons cálcio
- CAD**- Concreto de Alto Desempenho
- CaO**- óxido de cálcio
- CCA**- cinza de casca de arroz
- CCDM** – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
- CH**- hidróxido de cálcio - Ca(OH)₂
- Cim** - Cimento
- Cl⁻/OH⁻** - relação iônica entre cloretos e hidroxilas
- CO₂** - Anidrido carbônico ou gás-carbônico
- c.p.** – corpo-de-prova
- CV** - cinza volante
- CPRM** - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
- CPV-ARI** - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- CPIII** – Cimento Portland de Alto-Forno
- C₂S**- silicato bicálcico
- C₃S**- silicato tricálcico
- C-S-H ou CSH** - Silicatos de cálcio hidratados
- CSN** – Companhia Siderúrgica Nacional
- Cu** – Cobre
- ΔE** – Variação do Potencial Elétrico

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
dr- Desvio relativo médio
E – Concreto com teor de 70% de Escória granulada de alto-forno (em substituição)
E_{corr} – Potencial de corrosão
ECS – Eletrodo de referência de calomelano saturado
EDS – espectrofotometria de energia dispersiva
ESC – Eletrodo de referência de cobre/sulfato
EUA – Estados Unidos da América
fc- resistência à compressão axial de dosagem do concreto
F_{calc} – Fator estatístico calculado
fck – resistência à compressão axial característica do concreto
Fe - Ferro
Fe₂O₃ - Óxido de Ferro
Fe₃O₄ – Magnetita
φm- Diâmetro médio
GEPECON – Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto
H - molécula de água
HR- umidade relativa do ar
IAP- índice de atividade pozolânica
IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia
ID – Índice de Desempenho
i_E – densidade de corrente de corrosão eletroquímica
i_G – taxa de corrosão gravimétrica
IRGA – Instituto Riograndense de Arroz
Ka – coeficiente de absorção capilar d'água
Kc- coeficiente de carbonatação
K₂O – óxido de potássio
KOH - hidróxido de potássio
Kp – coeficiente de permeabilidade a gases
Kpi – coeficiente de permeabilidade a gases na pressão i
LMCC – Laboratório de Materiais e Construção Civil
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO- óxido de magnésio
MJ – Mega (10⁶) Joule
Mn - Manganês
MPa – Mega (10⁶) Pascal
Na₂O – óxido de sódio
NaOH- Hidróxido de sódio
NBR – Norma Brasileira
P – Fósforo
pH – Potencial hidrogeniônico
R- Coeficiente de correlação
R² - Coeficiente de determinação

S – Enxofre

S – sulfeto

s- segundos

SA - sílica ativa

sem - semanas

Si⁴⁺- íons silício

SiO₂- dióxido de silício

SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento

SO₂ - dióxido de enxofre

t- tempo de exposição ao CO₂ em ano

Tar- temperatura do ar ambiente

Tc- temperatura do concreto fresco

TR- concreto de referência (100% cimento CPV-ARI)

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos/SP

UR- umidade relativa do ar

VA – Concreto com teor de 50% de cinza volante (em substituição)

VB – Concreto com teor de 25% de cinza volante (em substituição)

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1	– Critérios para avaliação do potencial de corrosão, segundo a ASTM C-876 (1991)	36
Tabela 1.2	– Critérios para avaliação da taxa de corrosão, segundo Alonso; Andrade (1990)	39
Tabela 1.3	– Critérios para avaliação da taxa de corrosão, segundo Broomfield et al. (1994)	39

Capítulo 3

Tabela 3.1	– Tipo e convenção das misturas	74
Tabela 3.2	– Quantidade de corpos-de-prova prismáticos 7,5cm x 7,5 cm x 5,0 cm	74
Tabela 3.3	– Quantidade de corpos-de-prova cilíndricos 10 cm x 20 cm e 15 cm x 30 cm	75
Tabela 3.4	– Composição química do cimento CPV – ARI	79
Tabela 3.5	– Características físico-mecânicas do cimento	80
Tabela 3.6	– Granulometria e massa específica da areia	81
Tabela 3.7	– Características do agregado graúdo	82
Tabela 3.8	– Características físicas das adições minerais	83
Tabela 3.9	– Composição química das adições minerais (% em massa)	84
Tabela 3.10	– Composição granulométrica (% passante)	84
Tabela 3.11	– Parâmetros da curva granulométrica	85
Tabela 3.12	– Índice de atividade pozolânica (Fratini)	86
Tabela 3.13	– Características do aditivo superplastificante	88
Tabela 3.14	– Composição química do aço: CA – 60 / $\phi = 5\text{mm}$	88
Tabela 3.15	– Quantidade de materiais por m ³ de concreto	91
Tabela 3.16	– Idade dos ensaios da pesquisa	95
Tabela 3.17	– Resistência à compressão axial para a idade de 28 dias	101
Tabela 3.18	– Resistência à compressão axial para a idade de 91 dias	102
Tabela 3.19	– Profundidade (mm) e coeficientes de carbonatação acelerada – K_c (mm/ $\sqrt{\text{sem}}$)	103
Tabela 3.20	– Ensaio de pH da solução dos poros	106
Tabela 3.21	– Coeficientes de permeabilidade ao O ₂ (Kp) em m ²	111
Tabela 3.22	– Coeficiente de absorção capilar d'água (Ka) para 24 horas, em g/m ²	115
Tabela 3.23	– Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio	118
Tabela 3.24	– Teor de CH da pasta não carbonatada, para a idade de 91 dias	121

Capítulo 4

Tabela 4.1	– Potenciais médios (mV) ao final dos períodos de indução e aceleração	130
Tabela 4.2	– Tempo de início da despassivação dos aços	131
Tabela 4.3	– Análise de variância dos valores de potencial de corrosão para o período de carbonatação acelerada (91 a 238 dias)	134
Tabela 4.4	– Análise de variância dos valores de potencial de corrosão para o período dos ciclos de molhagem/secagem (273 a 450 dias)	134
Tabela 4.5	– Valores médios da densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ao final do período das leituras	135
Tabela 4.6	– Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag = 0,50$	141
Tabela 4.7	– Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag = 0,60$	142
Tabela 4.8	– Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag = 0,70$	142
Tabela 4.9	– Análise de variância para os valores da densidade de corrente de corrosão.....	144
Tabela 4.10	– Densidade de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa	146
Tabela 4.11	– Valores médios da perda de massa (mg e %) e taxa de corrosão gravimétrica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	148
Tabela 4.12	– Análise da variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação $a/ag = 0,50$	150
Tabela 4.13	– Análise da variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação $a/ag = 0,60$	152
Tabela 4.14	– Análise da variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação $a/ag = 0,70$	152
Tabela 4.15	– Análise da variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica	155
Tabela 4.16	– Taxa de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa	156
Tabela 4.17	– Coeficientes de carbonatação acelerada em mm/sem para a resistência de 40 MPa	159
Tabela 4.18	– Coeficientes de permeabilidade – K_p ($\times 10^{-17}\text{m}^2$) para 40 MPa	162
Tabela 4.19	– Coeficientes de absorção – K_a (g/m^2) para a resistência de 40 MPa	165
Tabela 4.20	– Quantidades de mesoporos + microporos, em %.....	171
Tabela 4.21	– Quantidades de macro, meso e microporos, bem como o diâmetro crítico (nm) para a resistência à compressão de 40 MPa	173
Tabela 4.22	– Correlações lineares entre estrutura dos poros x absorção x permeabilidade	176
Tabela 4.23	– Teor de hidróxido de cálcio – CH (%) para a resistência de 40 MPa	179
Tabela 4.24	– Valores médios da resistência ôhmica (Ω), para o período compreendido entre 282 e 450 dias	183
Tabela 4.25	– Composição dos elementos principais (%) nos pontos de 1 a 5 da micrografia 5.5, analisados por EDS	189
Tabela 4.26	– Principais produtos de corrosão, identificados por difração de Raios – X, para os aços das misturas com adições minerais, na relação $a/ag=0,60$	191

Tabela 4.27	–	Desempenho das misturas para as três relações a/ag	194
Tabela 4.28	–	Desempenho das misturas para resistência de 40 MPa	201
Tabela 4.29	–	Fator de eficiência (Fe) das misturas para a resistência à compressão	204
Tabela 4.30	–	Resumo dos tempos (em anos) para que a frente de carbonatação atinga a armadura, considerando a mesma nas profundidades de 15mm e 35mm, para as cinco misturas na relação a/ag=0,60 e na resistência à compressão de 40 MPa	210
Tabela 4.31	–	Resumo dos tempos de vida útil residual das barras de aço ($\varnothing = 5\text{mm}$), para as misturas na relação a/ag = 0,60 e resistência à compressão de 40 MPa; considerando os limites críticos de 10% e 25% de redução de seção, estabelecidos pelo CEB (1983)	215
Tabela 4.32	–	Tempo de vida útil total (em anos), para perda de seção da barra de 10% de armadura nas profundidades de 15mm e 35 mm	217

RESUMO

Estudo da corrosão do aço, induzida por carbonatação, em concretos com adições minerais

As pesquisas com o concreto buscam cada vez mais alternativas para melhorá-lo em desempenho, não apenas nas resistências mecânicas, mas também e principalmente quanto à sua durabilidade. Para isso, a utilização das adições minerais nos concretos, principalmente a partir da década de 80, no Brasil, passaram a fazer parte dos experimentos, em função dos benefícios que trazem para minimizar os problemas patológicos de deterioração do material. No entanto, estudos em concretos com essas adições precisam ser melhor investigados, especialmente na proteção da armadura contra a corrosão. Em vista disso, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o desempenho dos concretos com e sem adições minerais frente à corrosão do aço induzida por carbonatação acelerada.

Foram pesquisados, nas relações água/aglomerante (a/ag) nominais de 0,50, 0,60 e 0,70, cinco tipos de concreto, sendo quatro com adições minerais (substituição em massa): cinza volante 25% e 50%, cinza de casca de arroz 25% e escória granulada de alto-forno 70% e um sem adição: 100% cimento CPV-ARI, tomado como referência. Os concretos foram curados por 49 dias em câmara úmida e, em seguida, passaram por um processo de pré-condicionamento para equilíbrio de umidade interna até completarem 91 dias, segundo recomendações da RILEM-TC116/1999. O processo da corrosão foi induzido por carbonatação (10% de CO_2 em volume) e acelerado por ciclos de molhagem/secagem, sendo avaliado através das técnicas eletroquímicas do potencial de corrosão e resistência de polarização bem como do ensaio de perda de massa gravimétrica. Também foram realizados os ensaios complementares de resistência à compressão axial, permeabilidade a gases, absorção capilar d'água, profundidade de carbonatação e pH.

Os resultados mostraram que os concretos feitos com adições minerais, principalmente aqueles com altos teores (cinza volante/50% e escória/70%), apresentaram menor proteção para o aço contra a corrosão, quando comparados com o concreto de referência, feito somente com cimento. Portanto, no contexto das presentes condições experimentais, concluiu-se que os concretos com os tipos e teores de adições minerais estudados, para resistências à compressão ≤ 40 MPa e relações $a/ag \geq 0,50$, não apresentaram desempenhos adequados no tocante à corrosão do aço induzida por carbonatação, necessitando, no entanto, de mais experimentos que comprovem tal comportamento para concretos em estruturas reais.

Palavras-chave:

Corrosão, Concreto, Carbonatação, Adições Minerais, Durabilidade.

ABSTRACT

Study of the steel corrosion induced by carbonation in concretes with mineral additions

The studies involving concrete increasingly search for alternatives to improve its performance not only on mechanical resistances but also – and mainly – on its durability. In order to achieve that, the employment of mineral additions in concrete, especially from the Eighties in Brazil, became part of the experiments due to the benefits they represent in reducing pathological problems related to degradation of the material. However, the studies about concretes containing such additions must be better investigated, especially respect to rebar protection against corrosion. In this context, the present work aims at evaluating the performance of concretes with and without mineral additions in an environment of steel corrosion induced by accelerated carbonation.

Five types of concrete in the nominal relations water/binder (w/b) of 0.50, 0.60 and 0.70, four of them containing mineral additions (mass substitution): fly ash (25% and 50%), rice-husk ash (25%) and granulated blast furnace slag (70%) were analyzed. One of them had no additions: it was 100% cement CPV-ARI, taken as reference. The concretes were cured for 49 days in humid chamber and, afterwards, were submitted to a process of pre-conditioning to reach equilibrium of internal humidity until a period of 91 days was completed, according to recommendations of RILEM -TC 116/1999. The process of corrosion was induced by carbonation (10% of CO₂ in volume) and accelerated by cycles of wetting/drying, being evaluated through electrochemical techniques of corrosion potential and polarization resistance, as well as through the test of loss of gravimetric mass. Additional tests were also accomplished on axial resistance compression, gas permeability, capillary water absorption, carbonation depth and pH.

The results have shown that concretes prepared with mineral additions, mainly those with high contents (fly ash 50% and slag 70%), presented reduced protection against steel corrosion when compared to the reference concrete, prepared with cement only. Therefore, based on this research, it was concluded that concretes containing the types and contents of mineral additions studied, considering compressive resistances ≤ 40 MPa and relations w/b ≥ 0.50 , didn't perform adequately in an environment of steel corrosion induced by carbonation. Nevertheless, more experiments are necessary to establish the correspondence between this behaviour and concretes in real structures.

Key words:

Corrosion, Concrete, Carbonation, Mineral Additions, Durability.

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Construir com qualidade, na visão de pesquisadores e tecnologistas, reporta não só adequar materiais e serviços para um bom desempenho durante a execução de uma obra, mas também oportunizar que ao longo do tempo essa construção tenha durabilidade.

O maior desafio dos profissionais da engenharia está em proporcionar tecnologia capaz de prover aos materiais condições para resistirem às mais variadas formas de agressividade, tanto externas, como intempéries (chuva, sol, vento, névoa marinha, poluição, etc.), quanto internas, como reações de expansão (reação álcali-agregado, reações de agregados contaminados por sulfetos, etc.).

Especificamente no caso do concreto armado ou protendido, que é o binário (concreto-aço) de materiais de construção mais utilizado no mundo, pode-se, com certeza, afirmar que a corrosão do aço é o fenômeno de deterioração que mais preocupa os profissionais da área, pois os gastos com reparos ultrapassam limites considerados normais para uma construção.

Segundo Gemelli (2001, p.xiii), "...estima-se que a corrosão destrua 25% da produção mundial de aço por ano, o que corresponde a várias (5 a 7) toneladas por segundo... O custo total da corrosão está avaliado em 4% do produto nacional bruto". Isso demonstra a importância que envolve o fenômeno da corrosão, devendo ser uma das principais preocupações de autoridades políticas e científicas para minimizar os seus efeitos, sem contar que ela também é responsável por perdas humanas, devido à queda de marquises, viadutos, pontes, edifícios e até mesmo por acidentes aéreos.

Partindo na busca de investigar o comportamento dos materiais, esta pesquisa tem como foco principal analisar o desempenho de concretos feitos com adições minerais frente à corrosão de armaduras, contribuindo para elucidar ainda mais o fenômeno, não só no tocante à velocidade de corrosão através das técnicas eletroquímicas, mas também na interação aço-concreto.

Sabendo da complexidade que envolve estudar um metal imerso num sistema rígido de revestimento que é a massa do concreto, torna-se um desafio ao pesquisador planejar um experimento que busque aproximar ao máximo o ambiente real, ou seja, as condições de campo. Portanto, cada passo exige exame criterioso para isolar as variáveis de interesse dentro das normas e métodos científicos, como a preparação do aço e a moldagem dos concretos.

Mesmo encontrando muitos institutos e laboratórios nacionais e internacionais que tratam a respeito da corrosão das armaduras em concreto, o seu estudo é muito complexo, devido ao ambiente em que o aço está envolto (microporos interligados com solução intersticial) e às características de alta resistividade que o material apresenta.

A investigação permeia, portanto, uma dose de descoberta a cada passo empreendido, com as várias fases necessitando de respaldo metodológico e bom senso, pois os objetivos só serão atingidos mediante trabalho árduo de busca teórica e análise experimental.

O interesse no estudo da corrosão que esta pesquisa propõe compreende não somente a avaliação do comportamento do aço por meio das técnicas eletroquímicas (potencial de corrosão e resistência de polarização) e da análise da interface aço-concreto e dos produtos de corrosão formados, mas contempla também a verificação do desempenho que as adições minerais (cinza volante, cinza de casca de arroz e escória de alto-forno) terão com relação à corrosão induzida por carbonatação.

No ambiente da construção civil, o material que sem dúvida desponta como o mais largamente consumido é o concreto. Entre as vantagens da sua utilização, pode-se destacar a facilidade com que seus componentes são obtidos na natureza; o seu preparo relativamente rápido, podendo ser feito com mão-de-obra não especializada, apenas com adequada orientação e bom senso; e a possibilidade de ser preparado com variados formatos e tamanhos. Além disso, as suas características e propriedades, quando empregado em parceria com o aço (concreto armado ou protendido), são certamente muito importantes no que concerne ao aspecto econômico e estrutural.

Devido ao elevado consumo de concreto para os mais variados tipos de construções, esse material vem atraindo diversos pesquisadores e tecnólogos para tentar conhecer melhor suas características de desempenho, pois, além de utilizar recursos minerais abundantes em nosso planeta, contribui para o fato de sua produção requerer menor consumo de energia.

As pesquisas, a partir dos anos 80 (com alto incremento na década de 90), como atestam os anais de oito congressos internacionais sobre pozolanas e adições minerais (em 1983, 1986, 1989, 1992, 1995, 1998, 2001 e 2004, organizados pelo ACI/EUA e CANMET/Canadá), foram fortemente atraídas para a utilização de sub-produtos industriais poluentes no

concreto, como material cimentante suplementar, contribuindo para a conservação dos recursos naturais e melhorando sensivelmente o desempenho quanto ao aspecto de durabilidade.

Sendo assim, a incorporação das adições minerais¹ (especialmente cinzas) vem proporcionar, na maioria das vezes, não só a diminuição dos custos finais do concreto bem como favorecer algumas propriedades do material, como o aumento das resistências mecânicas e da impermeabilidade, obtidos às custas do processo de refinamento dos poros, induzindo ao incremento de durabilidade do sistema.

Seguindo as tendências das pesquisas em concreto (ISAIA, 1995); (MASSAZZA, 1998); (MATALA, 1997); (SCISLEWSKI; WÓJTOWICZ, 1996); (VAGHETTI, 1999), esta investigação procura aliar a utilização de adições minerais com um dos problemas que mais afetam as estruturas de concreto armado e/ou protendido, que é a corrosão das armaduras. As adições minerais modificam a microestrutura dos concretos, alterando suas propriedades gerais e desempenho. Principalmente pela finura, proporcionam melhora nas propriedades reológicas como coesão e viscosidade. Ocorre também a diminuição da exsudação e segregação devido à segmentação dos canais de fluxo d'água pelas partículas finas, diminuindo a zona de transição pasta/agregado, considerado o elo mais fraco na microestrutura do concreto. Assim, os mecanismos de resistência da interface ficam reforçados, decrescendo o número de microfissuras nessa região.

As adições que fazem parte da pesquisa, cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno, são abundantes no Brasil, principalmente as duas primeiras na Região Sul, e o seu incremento nos concretos trará benefícios técnico-econômicos e ambientais.

A cinza volante é obtida pela combustão do carvão mineral em usinas termoeletricas. Tem sido utilizada durante muito tempo em obras de barragens para a diminuição do calor de hidratação do concreto e o custo do empreendimento. Sua influência, quando apresenta finura adequada, está na melhora da trabalhabilidade do concreto fresco e na maior resistência do concreto endurecido, a longo prazo.

De acordo com Gomes (2002), segundo fonte do DNPM/CPRM, o Rio Grande do Sul é detentor de aproximadamente 89% das reservas nacionais de carvão mineral, com recursos totais da ordem de 28 bilhões de toneladas, e, entre as quatro maiores jazidas, estão as de *Candiota*, com 12,28 bilhões de toneladas, *Santa Terezinha*, com 4,28 bilhões de toneladas, *Morungava/Chico Lomã*, com 3,13 bilhões de toneladas e *Charqueadas*, com 2,99 bilhões de

¹ No plano desta pesquisa, pretende-se incorporar ao concreto, em substituição parcial do cimento, a cinza volante, a cinza de casca de arroz e a escória granulada de alto-forno, considerando-se esses materiais como “adições minerais cimentantes” ou apenas “adições minerais”.

toneladas. Segundo Zwonok (1987), cerca de 75% a 80% das cinzas formadas durante a queima de carvão na usina termoelétrica de Charqueadas são cinzas volantes. Essas cinzas são em parte aproveitadas pela indústria cimenteira, no entanto, a maior parcela não é utilizada, podendo ocasionar poluição ambiental quando dispostas nas margens dos cursos d'água, em áreas urbanas ou rurais.

A cinza de casca de arroz é obtida atualmente pela queima da casca de arroz a céu aberto ou pela combustão não controlada em fornos industriais. É um produto muito energético, pois 1 kg de casca gera 14 MJ de energia. Cada tonelada de arroz produz ao redor de 200 kg de casca, o que, por combustão, produz 40 kg de cinza (Mehta; Monteiro, 1994).

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz do país, com mais de 6 milhões de toneladas de arroz em casca anuais (fonte: Instituto Riograndense do Arroz - IRGA / Safra 2003-2004), sem que ainda tenha sido encontrada uma solução para o problema da casca, produto altamente poluidor quando queimado a céu aberto ou em engenhos para secagem de grãos, como ocorre na maioria das vezes. Essa cinza tem pouca utilização em concreto, devido à baixa produção com fins técnicos, sendo, por outro lado, muito investigada em centros de pesquisas em todo o mundo (China, Japão, Espanha, Portugal, EUA, Canadá, Brasil, etc.).

Segundo Mehta; Folliard (1995), à medida que a demanda por concreto mais durável continua a aumentar, as nações em todo o mundo estão se dando conta, finalmente, do grande potencial dos materiais cimentantes suplementares. Com a grande quantidade de arroz cultivada na maioria dos países do mundo, a cinza de casca de arroz pode estar disponível em quantidades suficientes para satisfazer a demanda de uma mistura mineral de alta qualidade. Espera-se que, com o aumento do conhecimento sobre as qualidades únicas da cinza de casca de arroz em melhorar a durabilidade dos concretos, o uso desse material possa ser estendido logo à prática de campo. Nesse sentido, o estado do Rio Grande do Sul insere-se dentro do contexto prescrito pelos autores, tendo em vista ser o maior produtor de arroz do país e, por consequência, apresentar enormes quantidades de casca desse cereal que, na maioria das vezes, não é utilizada para fins energéticos, provocando, em diversas situações, graves problemas ambientais.

A escória granulada de alto-forno é um subproduto da manufatura do ferro-gusa num alto-forno. Quando a escória é resfriada rapidamente, solidifica-se numa forma vítrea e pode então desenvolver propriedades cimentantes, quando adequadamente moída.

O emprego da escória em concretos melhora a trabalhabilidade, tornando a mistura mais plástica e coesiva, em consequência da melhor dispersão das partículas cimentícias e também porque as partículas são lisas e absorvem pouca água durante a mistura. Quando

apresenta finura elevada, a escória reduz a exsudação do concreto. A evolução da resistência à compressão é lenta nos primeiros períodos, mas se observa um aumento a longo prazo, e é dependente de vários fatores como finura, composição da fase vítrea, proporção na mistura, cura, etc.. Com relação à durabilidade, concretos com escória têm permeabilidade à água reduzida e resistência melhorada à penetração de íons cloretos, pois, entre outros fatores, possuem microestrutura mais densa da pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 1997).

O estudo da escória nesta pesquisa se prende ao fato de observar seu comportamento à carbonatação e, conseqüentemente, à corrosão do aço, utilizando altos teores na mistura, pois sabe-se que, mesmo com baixos teores, como acontece também com outras adições minerais, a profundidade de carbonatação é, na maioria das vezes, maior que em concretos com cimento Portland sem adições (concreto de referência). Portanto, questiona-se como será o desenvolvimento da corrosão visto que com proporções mais elevadas de escória, ocorre redução da alcalinidade da pasta de cimento hidratada, propiciando com isso a despassivação da armadura.

A carbonatação é um fenômeno físico-químico decorrente da reação entre os constituintes ácidos do meio ambiente (CO_2 principalmente) com o líquido intersticial existente nos poros do concreto, que se encontra saturado por hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento. Esse mecanismo resulta na diminuição da alcalinidade da solução dos poros do concreto, induzindo à despassivação do aço e à possibilidade de desencadeamento da corrosão.

Como o fenômeno da carbonatação tem muita importância na durabilidade das estruturas, é relevante seu estudo na pesquisa como agente facilitador do processo de corrosão do aço. Além disso, o fato de empregar adições minerais ao concreto traz um novo horizonte de investigação, permeando na busca de quais as misturas que proporcionam um melhor desempenho com relação à corrosão.

Sabe-se que, tanto no Brasil como no mundo, a demanda por concreto armado e protendido está cada ano maior. Nacionalmente, números de várias fontes têm mostrado a crescente dependência da construção civil por cimento, areia, pedra britada e aço. Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC: <<http://www.snic.org.br>>), a produção dos dez maiores grupos industriais de cimento ultrapassou a casa dos 34 milhões de toneladas no ano de 2003. Segundo a Associação Nacional de Entidades de Produtores de Agregados para a Construção Civil (ANEPAC: <<http://www.anepac.org.br>>), no ano de 2000, a produção brasileira foi da ordem de 141 milhões de m^3 de areia e de 97 milhões de m^3 de pedra britada. Com relação ao aço, segundo dados preliminares do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS: <

www.ibs.org.br>), a produção brasileira de aço bruto, no ano de 2004, foi de aproximadamente 30 milhões de toneladas, ocupando a cada ano melhor posição no cenário mundial da sua produção, sendo inclusive de maior produção na América Latina, bem à frente do segundo lugar, que é o México.

Esses dados dão indícios significativos do número de construções em concreto armado e pretendido nos últimos anos. Porém, tem-se notado uma crescente incidência de falhas ou colapsos estruturais em função da deterioração por corrosão nas armaduras, com prejuízo social e econômico. Conforme estatística de Teixeira apud Vieira (2003), no ano de 1994, no Brasil, o investimento em obras de recuperação e reforço estrutural foi da ordem de 10 bilhões de dólares. Exemplos de problemas ocorridos em virtude do processo de corrosão não faltam, como a queda, dias após sua conclusão, da ponte sobre o rio Guaíba no Rio Grande do Sul, com corrosão sob tensão (WOLYNEC, 1989), e o colapso da Ponte dos Remédios, em São Paulo, no ano de 1997, devido à corrosão nos cabos de protensão (TÉCHNE, 1997).

Dal Molin (1988), avaliando os problemas patológicos em edificações na cidade de Porto Alegre e arredores, em especial a sintomatologia de fissuras, constatou que 11,89% destas são decorrentes da corrosão da armadura, e que 40% dessas fissuras são consideradas graves, podendo comprometer a estabilidade das construções.

A corrosão das armaduras, segundo levantamento realizado na região Amazônica por Aranha; Dal Molin (1995), foi a patologia com maior incidência nas construções convencionais (instituições, residências, comércio, serviço), atingindo 42,68% dos casos investigados, e 52,36% nas construções especiais (pontes, viadutos, reservatórios, arrimos, trapiches). Estudo envolvendo a Região Nordeste, especificamente o estado de Pernambuco, realizado por Andrade (1997), também constatou elevado índice de deterioração por corrosão em estruturas de concreto armado, com 64% das manifestações patológicas.

Na Região Centro-Oeste, outro levantamento de dados sobre várias manifestações patológicas foi realizado por Nince; Clímaco (1996). Os dados coletados foram do Distrito Federal, com 246 edificações cadastradas (convencionais e especiais), e das capitais Goiânia, Cuiabá e Campo Grande, com 155 edificações cadastradas. No Distrito Federal, num universo de 200 obras com danos, 30,1% foram devidas à corrosão das armaduras, bem como, das 123 obras com danos nas capitais Goiânia, Cuiabá e Campo Grande, 13,6% decorreram de problemas associados à corrosão. As causas das patologias, de um modo geral, segundo os autores, são devidas a problemas na execução, projeto e manutenção, podendo estarem associadas entre si ou não.

Estudo sobre a importância no controle e prevenção de patologias em marquises de concreto, de Dal Molin; Campagnolo (1989), relatou que, entre os anos de 1987 e 1989, na cidade de Porto Alegre, no Rio Grande do Sul, aconteceu a queda de quatro marquises, causando a morte de pelo menos dez pessoas. Em todos os quatro casos, as barras da armadura principal das marquises foram seccionadas pelo processo corrosivo, sendo desencadeado por deformação excessiva seguida de fissuração, facilitando a permeabilidade de agentes agressivos, bem como também por falta de manutenção periódica ao longo do tempo.

Fatos e números relatados acima colaboram para enfatizar o quanto é importante uma pesquisa voltada para o conhecimento dos materiais concreto e aço quando sujeitos à agressividade da corrosão, principalmente porque as construções em concreto armado ou protendido tendem a aumentar devido ao déficit habitacional e à falta de uma adequada infraestrutura em nosso país.

Neste sentido, dentre as várias justificativas para o implemento deste estudo, três delas contribuem para ratificar sua necessidade: a justificativa tecnológica, a ecológica e a econômica.

As razões tecnológicas por si só já qualificam a pesquisa como necessária, pois a investigação do concreto armado implica certamente conhecer melhor suas características físico-químicas, bem como seu comportamento com relação à durabilidade e ao desempenho quando afetado pela corrosão do aço.

A questão ambiental também contribui para qualificar esse trabalho. O fato de utilizar adições minerais, como a cinza volante, a cinza de casca de arroz e a escória de alto-forno, que são rejeitos ou subprodutos poluidores da natureza, situa a pesquisa num segmento ecológico importante para o engenheiro, pois sua formação tem como premissa desenvolver tecnologia que não interfira no ecossistema ou minimize ao máximo o impacto sobre ele.

Assim, empregando essas adições minerais nos concretos, especialmente a cinza volante e a escória granulada de alto-forno em teores $\geq 50\%$, contribui-se para a menor poluição atmosférica pelo CO_2 , lançado em grandes quantidades quando da fabricação do cimento (clinker), favorecendo o 'efeito estufa', que é, segundo Isaia; Gastaldini (2004, p.20), "...a questão que mais preocupa a humanidade por seus reflexos sobre o clima, como o aquecimento global devido ao aumento da concentração de gases na atmosfera, principalmente o CO_2 , CH_4 e N_2O ...".

Por outro lado, é imprescindível ao profissional da engenharia, especificamente àquele que trabalha com o concreto, buscar materiais alternativos que diminuam o seu custo de produção, como acontece quando da utilização de adições minerais em substituição de parte do cimento. Em função disso, o emprego dessas adições minerais no concreto justifica-se

como fator econômico importante, pois representa, devido ao seu melhor desempenho, menos custo de manutenção das estruturas durante a sua vida útil, além do que possibilita a redução do consumo de óleo combustível ou carvão mineral na produção do cimento Portland, além do próprio.

Partindo das considerações e justificativas anteriores, este trabalho de tese tem como *objetivo principal* investigar a corrosão do aço induzida por carbonatação acelerada, no interior do concreto com adições minerais, possibilitando conhecer quais as misturas mais suscetíveis à corrosão, como também aquelas com melhor desempenho.

Entre os objetivos específicos, pode-se citar os seguintes:

- verificar quais as misturas que mais influenciam a corrosão do aço e compará-las com o concreto de referência, sem adição mineral;
- determinar as relações existentes entre o grau de corrosão do aço, a resistência à compressão axial, a porosidade, a permeabilidade a gases, a absorção capilar d'água, a alcalinidade e a carbonatação do concreto.
- avaliar o comportamento da corrosão do aço, por meio das técnicas de medição do potencial de corrosão e da resistência de polarização, procurando averiguar qualitativamente, durante o período de indução, e quantitativamente, no período de aceleração da corrosão, a probabilidade de existência de corrosão;
- analisar os produtos formados pela corrosão do aço, em decorrência da ação da carbonatação do concreto com diferentes adições minerais;

Como a corrosão do aço no interior dos concretos possui influência de muitas variáveis, o que impossibilita sua análise somente num único experimento, devido ao pouco tempo e à insuficiência de recursos financeiros, procurou-se delimitar a pesquisa (de cunho eminentemente experimental), no sentido de isolar alguns parâmetros que são importantes para investigação.

Colocou-se, então, a opção de análise das seguintes variáveis independentes: *relação água/aglomerante (a/ag)*, *teor e tipo de adição mineral*. O efeito isolado, bem como a interação dessas variáveis representam a principal forma de abordagem dos resultados dentro do estudo. Determinou-se, por outro lado, as seguintes condições fixas da pesquisa: *a idade dos ensaios* (todos os concretos obedecendo à mesma cronologia) e *o modo de indução do ataque corrosivo* (carbonatação acelerada). Não estão em análise, neste experimento, outros fatores tais como: tipos de cimento, tipos de cura, tipos de aço, concentrações de CO₂, espessuras de cobrimento do aço, etc..

O trabalho de tese está estruturado em **cinco capítulos**. Os capítulos um e dois apresentam o referencial teórico sobre o assunto da corrosão em concreto armado. No **capítulo um**, foi realizada uma revisão sobre os conceitos da corrosão do aço em concretos, buscando relatar o comportamento eletroquímico do aço, como se dá o fenômeno da corrosão, a formação das micro e macropilhas, como também os agentes responsáveis para desencadear o processo e as técnicas empregadas no presente estudo para avaliação da corrosão.

No **capítulo dois**, aborda-se especificamente a corrosão do aço em concretos com adições minerais, procurando descrever os aspectos principais das adições minerais empregadas nesta pesquisa, a sua influência em algumas propriedades dos concretos, bem como uma revisão de estudos feitos sobre o tema.

O programa experimental encontra-se no **capítulo três**, onde se expõe todo o planejamento da pesquisa, desde as variáveis principais envolvidas, os corpos-de-prova utilizados, a preparação, a caracterização, o proporcionamento e a dosagem dos materiais para a fabricação dos concretos, os métodos para indução e aceleração da corrosão, os métodos para avaliação do fenômeno (eletroquímicos e não-eletroquímicos), e, por fim, os ensaios complementares, executados para colaborar na interpretação dos resultados de corrosão.

O **capítulo quatro** faz a apresentação, a análise e a discussão dos resultados das principais variáveis dependentes do estudo, quais sejam, *potencial de corrosão*, *densidade de corrente de corrosão eletroquímica* e *taxa de corrosão gravimétrica*, e também dos resultados das variáveis intervenientes no processo e dos produtos formados pela corrosão. A parte final deste capítulo conta com o desempenho das misturas em igualdade de relação a/ag e em igualdade de resistência à compressão axial, duas simulações de vida útil dos concretos: a vida útil de projeto e a vida útil residual das barras de aço para exemplificar a durabilidade com vistas à corrosão das armaduras, e também apresenta considerações críticas sobre o desempenho dos concretos à corrosão.

O **capítulo cinco**, das considerações finais, mostra objetivamente as conclusões do presente estudo, abordando o desempenho geral dos concretos com adições minerais frente à corrosão das armaduras, as técnicas eletroquímicas e não-eletroquímicas, e os ensaios complementares. Também são propostas sugestões para futuros trabalhos sobre o tema.

CAPÍTULO 1
CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS

1. CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS

O tema da corrosão do aço em concretos vem sendo muito abordado ao longo dos anos, em todo o mundo, não apenas pela importância que desperta nos pesquisadores, mas sobretudo pelas conseqüências econômicas que advêm das obras deterioradas pela corrosão.

As autoridades políticas e especialmente a comunidade científica tentam, de todas as formas, diminuir os efeitos causados pela corrosão, tanto pelo aporte de recursos para o reparo dos problemas, quanto nas soluções e inovações técnicas para evitá-los, como, por exemplo, na concepção do projeto com a proteção catódica da estrutura.

No contexto da durabilidade, as manutenções periódicas das estruturas de concreto armado e/ou protendido deveriam fazer parte efetiva das responsabilidades dos construtores, principalmente quanto aos aspectos ligados à corrosão, pois os custos com reparos não previstos podem atingir grandes somas, sem contar os possíveis comprometimentos na vida útil dessas construções.

Este tema da corrosão da armadura em concreto vem sendo amplamente divulgado na literatura (BROOMFIELD, 1997); (CASCUDO, 1997); (HELENE, 1986); (RAMANATHAN, 2003); (SCHIESSL; BAKKER, 1988); (SHREIR, 1979), entre outros, tanto em livros gerais de corrosão como específicos desta aplicação e, principalmente, em periódicos. Sabendo-se da complexidade que o envolve, desde seus aspectos termodinâmicos, até as reações eletroquímicas decorrentes da cinética do processo, o assunto será aqui tratado de forma sucinta, apenas para contextualizar o fenômeno dentro universo do trabalho.

Para isso, considerou-se o comportamento eletroquímico do aço no interior dos concretos, os fatores influentes no processo da corrosão, seu mecanismo, bem como a formação de micro e macropilhas, responsáveis por propagar o fenômeno, tanto em regiões restritas da superfície da barra quanto no conjunto da estrutura de concreto armado.

Também farão parte deste capítulo, uma revisão sobre a indução da corrosão por carbonatação, bem como as duas técnicas eletroquímicas utilizadas na pesquisa, o monitoramento do *potencial de eletrodo ou de corrosão* e a determinação da *resistência de polarização*.

1.1 O COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO AÇO NO INTERIOR DOS CONCRETOS

1.1.1 Introdução

A corrosão de um metal pode ser definida como a sua reação com os elementos do ambiente no qual ele se encontra, convertendo-o a um estado não-metálico, e provocando a perda de suas qualidades essenciais, como a resistência mecânica, a ductilidade e a elasticidade

(RAMANATHAN, 2003). No entanto, quando esse metal está imerso num meio aquoso (eletrólito) como, por exemplo, o aço carbono no interior das estruturas de concreto, contendo água em seus poros, ele tende a sofrer um ataque de natureza preponderantemente eletroquímica, com perda de elétrons (oxidação) e a conseqüente corrosão (dissolução), desde que tenha havido perda da película de óxidos passivo (de proteção natural do aço em ambientes altamente alcalinos).

O aço no interior dos concretos está envolto em uma proteção física e também química contra os agentes externos, onde a espessura do revestimento representa a barreira física, que dificulta a entrada de agentes agressivos, e a alcalinidade do eletrólito, a barreira química. Esse ambiente altamente alcalino (pH da ordem de 12,6) proporcionado pelo concreto, decorrente da hidratação dos silicatos de cálcio do cimento (C_3S e C_2S), liberando uma quantidade expressiva (cerca de 25% da massa total dos compostos hidratados) de hidróxido de cálcio (CH), favorece a formação eletroquímica de uma película protetora de caráter passivo sobre o aço (HELENE, 1986).

Quando ocorrem fissuras importantes ou uma elevada porosidade na camada superficial do concreto, entre outros aspectos, essa barreira física e química pode ficar susceptível à percolação de fluidos que, em uma segunda etapa, começam a interferir na estabilidade química do conjunto concreto-aço, implicando na quebra ou dissolução da película passivante da armadura, com a conseqüente corrosão do metal.

Para o entendimento desse processo, necessita-se de conceitos da termodinâmica da corrosão, que vão desde a *variação de energia livre eletroquímica* (ΔG^*), que determina a espontaneidade das reações eletroquímicas, até chegar ao conhecimento de uma região muito especial, que surge quando um metal encontra-se imerso em uma solução, que é a *dupla camada elétrica* ou *dupla camada de cargas*, na interface metal-eletrólito. Vários processos acontecem na interface metal-solução, mais precisamente na dupla camada elétrica, quais sejam: adsorção de íons e moléculas, transferência de carga (iônica e eletrônica), deposição e dissolução de metais, passivação, etc.

Na Figura 1.1, se representa as duas camadas: o plano interno de Helmholtz (Q), passa no centro das cargas positivas ou negativas não-solvatadas adsorvidas na superfície, enquanto que o plano externo de Helmholtz (P) passa pelo centro da camada de íons do metal solvatados. A carga total de íons e elétrons em excesso do lado do metal da interface corresponde sempre a um excesso equivalente de portadores de carga de sinal contrário no outro lado da dita superfície. Na dupla camada existe um campo elétrico muito alto (10^6 V/cm), pois a distância entre as cargas é pequena, da ordem de poucos ângstrom (Å). A dupla camada elétrica, portanto,

é constituída pela dupla camada de cargas e por dipolos elétricos moleculares como os da água (WEST, 1971).

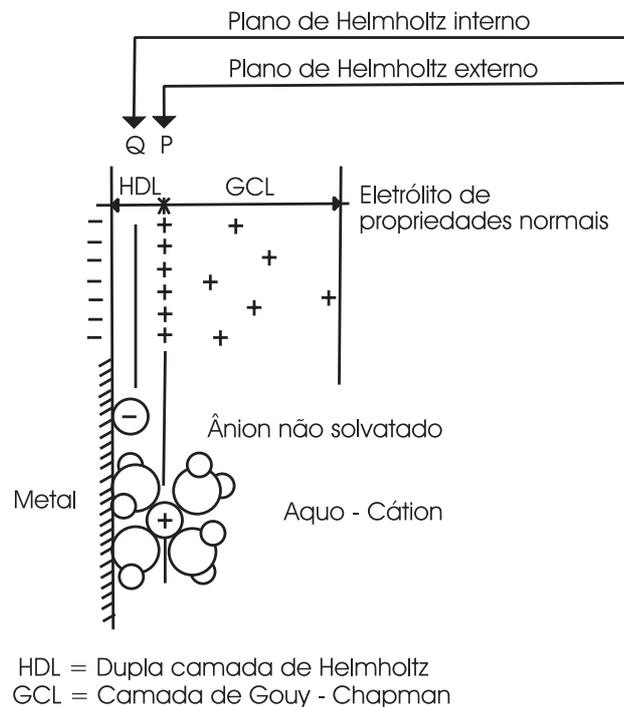


Figura 1.1 – Estrutura da dupla camada elétrica (WEST, 1971)

1.1.2 Potencial de eletrodo, potencial de equilíbrio e equação de Nernst

O sistema metal / dupla camada se chama de eletrodo. Através dessa dupla camada de alguns ângstrom (Å) de espessura, se manifesta uma diferença de potencial elétrico, conhecida como potencial de eletrodo. Esse potencial não pode ser medido de modo absoluto e, por isto, é medido em relação a um outro eletrodo tomado como referência (como o eletrodo padrão de hidrogênio, o eletrodo de calomelano saturado ou o eletrodo de cobre/sulfato de cobre, entre outros).

No caso específico em que apenas uma reação de óxido-redução seja possível sobre um eletrodo (na dupla camada), esta reação estará procedendo a uma dada velocidade, igual nos dois sentidos, de oxidação e de redução, isto é, estará em equilíbrio dinâmico. Por exemplo:



Neste caso, não haverá modificações do sistema eletródico com o tempo e a diferença de potencial através da dupla camada, neste caso, será dita potencial de equilíbrio desta reação. Duas correntes iguais mas de sinais opostos estarão fluindo através da dupla camada, mas não saindo desta região.

A equação de Nernst mostra a dependência que possui o potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica com a concentração de íons que participam da mesma. No caso específico de uma reação de oxi-redução de um metal em uma solução de seus íons (dissolução-redeposição) ela passa a ser como segue:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Mn^+}}{a_M} \quad \text{Equação 1.2}$$

onde:

E_e = potencial de equilíbrio para uma concentração qualquer da solução (V);

E_e^0 = potencial de equilíbrio do eletrodo nas condições padrão (metal puro e atividade dos íons metálicos unitária), em Volts;

R = constante dos gases perfeitos (8,314 J/(K · mol));

T = temperatura (K);

n = número de elétrons envolvidos;

F = constante de *Faraday* (96485 C/mol);

a_{Mn^+} = atividade do íon metálico na solução;

a_M = atividade do metal no eletrodo.

A Equação 1.2, de Nernst, para fins práticos, considerando o metal puro ($a_M = 1$) e a solução diluída, quando a atividade dos íons é considerada igual à concentração molar, e à temperatura de 298 K, pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_e = E_e^0 + \frac{0,0591}{n} \log [Mn^+] \quad \text{Equação 1.3}$$

Se por qualquer motivo (aplicação de uma força eletromotriz externa ou existência de outras reações possíveis sobre o eletrodo, por exemplo), o potencial do eletrodo for alterado em relação a este do equilíbrio, esta reação deixará de estar equilibrada e passará a andar preferencialmente no sentido da oxidação (se o potencial tiver sido aumentado) ou no sentido da redução (se o potencial tiver sido baixado). Em ambos os casos, resultará agora uma corrente líquida, anódica ou catódica, respectivamente dessa reação. Essa variação do potencial elétrico é chamada de sobrepotencial e mede o afastamento do equilíbrio, seja no sentido da oxidação, ou no da redução.

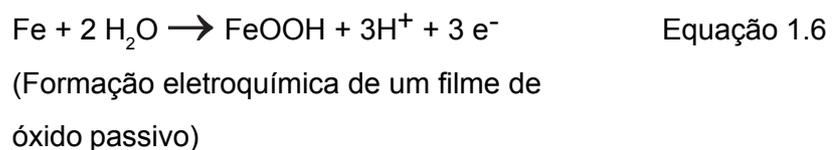
Portanto, se o potencial de um eletrodo variar (aumento ou diminuição) com relação ao potencial no equilíbrio termodinâmico de uma reação, diz-se que a reação sofreu uma polarização. Assim, a medida da polarização é dada pelo sobrepotencial (η), definido pela diferença entre o potencial real E (que dependerá da causa do sobrepotencial) e o potencial de equilíbrio E_e (dado pela equação de Nernst), conforme a expressão:

$$\eta = E - E_e \quad \text{Equação 1.4}$$

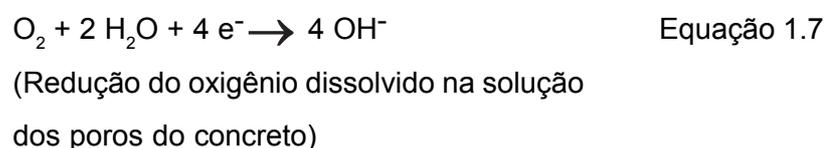
1.1.3 Potencial de corrosão e corrente de corrosão

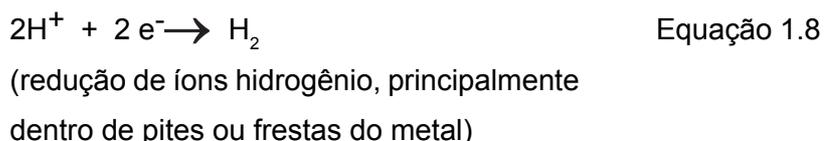
Quando há várias reações possíveis de ocorrer sobre um mesmo eletrodo, não se estabelecerá um estado de equilíbrio do sistema metal/eletrólito. Na ausência de interferências elétricas externas, o potencial passa a se chamar de potencial de circuito aberto ou, no caso de se estar em um ambiente potencialmente corrosivo, potencial de corrosão.

Assim, ao potencial de corrosão, sobre o metal ordinariamente ocorrem simultaneamente pelo menos uma reação anódica (reação de oxidação, liberando elétrons) e pelo menos uma reação catódica (reação de redução, absorvedora dos elétrons liberados pelas anódicas). Neste caso, as reações anódicas não são simplesmente as mesmas reações catódicas andando em sentido contrário (como era no caso de uma reação em equilíbrio), pois ordinariamente o potencial de corrosão não corresponde ao potencial de equilíbrio de nenhuma das reações que ocorrem simultaneamente. Portanto, a circuito aberto, também não há sobra de elétrons na interface metal-solução e todos aqueles criados pelas reações anódicas serão consumidos pelas catódicas. Exemplos comuns de *reações anódicas* em aços mergulhados em concreto poderiam ser:



Exemplos de *reações catódicas* típicas para o mesmo caso, poderiam ser:





Assim, o resultado da soma de reações anódicas e catódicas constituem um processo irreversível em que o eletrodo vai se modificando com o tempo. No exemplo acima, irá se corroendo (para o primeiro exemplo anódico), ou se transformando em um óxido (no segundo exemplo).

O valor do potencial de corrosão dependerá da diferença dos potenciais de equilíbrio das reações envolvidas e também da polarização que cada uma sofre. O critério final para dizer-se que o sistema está no potencial de corrosão é que a soma das correntes de todas as reações anódicas é igual à soma de todas as correntes catódicas.

De um modo simplificado, se houver apenas uma reação anódica e uma catódica, o potencial de corrosão estará necessariamente entre os valores dos potenciais de equilíbrio de cada uma. O valor absoluto da corrente anódica (\cong corrente catódica) no potencial de corrosão se chama de corrente de corrosão e, dividida pela área, é a densidade de corrente de corrosão, a qual pode ser equiparada a uma perda de massa ou de espessura do metal, por cálculos singelos usando a lei de Faraday.

A possibilidade de duas reações de óxido-redução, com potenciais de equilíbrio diferentes poderem ser possíveis num certo sistema metal-solução, faz com que o eletrodo apresente um potencial resultante final que representa uma saída do equilíbrio de ambas. Aquela cujo potencial de equilíbrio era mais negativo se polarizará no sentido positivo e passará a agir no sentido anódico (oxidação). A outra se polarizará no sentido negativo e passará a atuar no sentido catódico.

Conforme heterogeneidades de forma ou composição do eletrodo e do eletrólito, poderá acontecer que a região onde acontece uma das reações não coincida com aquela onde acontece a outra. Neste caso (separação de ânodos e cátodos), poderá haver alguma resistência elétrica mais ou menos importante através do eletrólito entre as duas regiões, o que fará com que o potencial em uma região do eletrodo não seja igual a de outra parte do eletrodo. Isto corresponderá a uma corrosão localizada, na região do ânodo. Só mapeamentos de potencial muito precisos conseguem identificar eventualmente esta situação. Se, no entanto, a distância entre o lugar em que ocorre a reação anódica e aquele em que ocorre a catódica for suficientemente pequena, o potencial será mais ou menos uniforme sobre todo o eletrodo e a corrosão será generalizada.

Se, com auxílio de aplicação de uma força eletromotriz externa (bateria, potenciostato etc) se alterar o potencial do metal em relação ao de corrosão, isto é, se “polarizar”¹ o eletrodo,

¹ Entende-se por “polarizar” nesse caso, deslocar o potencial do metal em relação ao seu potencial de corrosão, estando o sistema metal/eletrólito numa situação de corrosão eletroquímica.

se estará favorecendo as reações anódicas em detrimento das catódicas no caso de se aumentar este potencial; no caso de baixar-se o potencial, se estará favorecendo as reações catódicas em detrimento das anódicas. Em qualquer caso, haverá a circulação de uma corrente líquida que sairá do (ou entrará no) metal para o (a partir do) circuito externo, ligado à fonte de força eletromotriz.

Para o caso de uma *polarização anódica* ($\Delta E > 0$), aparecerá uma corrente líquida anódica ($i > 0$), ou seja, no sentido da oxidação (corrosão). Para o caso de uma *polarização catódica* ($\Delta E < 0$), aparecerá uma corrente catódica ($i < 0$). O valor dessa corrente pode dar informações sobre o que acontece no potencial de corrosão. Vários métodos de pesquisa dos mecanismos de corrosão se baseiam no comportamento da relação potencial versus corrente do eletrodo.

A partir do diagrama de Evans (potencial x | corrente |), ilustrado na Figura 1.2, pode-se entender graficamente quando a reação catódica (potencial de equilíbrio E_c) e a anódica (potencial de equilíbrio E_a), existindo a conexão elétrica entre essas duas semicélulas, evoluem para uma condição em que os módulos das correntes são iguais, conforme comentado no parágrafo anterior. Quando o potencial do par atinge o estado estacionário correspondente à intersecção das duas curvas, obtêm-se o potencial (E_{corr}) e a corrente (I_{corr}) de corrosão do sistema (CASCUDO, 1997).

As curvas, ditas curvas de polarização, representam o modo pelo qual cada reação responde às variações de potencial e podem ter formas variadas. No presente caso, se supõe que não há resistência importante entre as regiões onde ocorrem as duas reações. Se houver tal resistência, o potencial na região catódica ficaria em um valor E'_c diferente do valor do potencial no ânodo E'_a . Entre cátodo e ânodo circularia uma corrente menor i' , isto é, a corrosão seria menos intensa. Esta corrente, multiplicada pela resistência R entre ambos, deve produzir um valor de queda de tensão de $i \cdot R = E'_c - E'_a$.

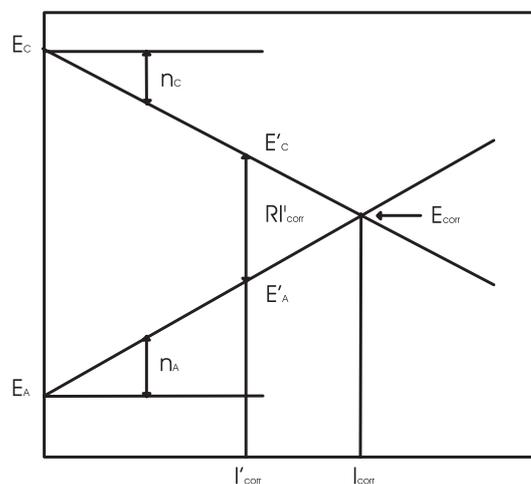


Figura 1.2 – Diagrama de Evans (CASCUDO, 1997)

A velocidade de corrosão, sob o ponto de vista cinético, pode, pois, ser limitada ou controlada por esta interposição de uma importante resistência elétrica entre região anódica e catódica do eletrodo. Outro fator que determina a velocidade de corrosão é a natureza e intensidade da polarização de cada uma das reações, anódica e catódica, pois elas aumentam a inclinação das curvas de polarização fazendo com que elas se encontrem em um valor de I_{corr} menor. Os seguintes tipos de polarização podem estar presentes para qualquer uma das reações: *polarização por ativação*, *polarização por concentração* e *polarização por resistência*.

a) Polarização por ativação

Quando a etapa limitante na cinética de uma reação eletroquímica é a transferência de carga na interface metal/solução, o sobrepotencial que resulta para um determinado valor de corrente é chamado de sobrepotencial de ativação, ou *polarização por ativação*. Segundo Gentil (1996, p.107), essa polarização “[...] é decorrente de uma barreira energética existente para que a transferência eletrônica possa ocorrer (energia de ativação)”. Nos casos de reações eletroquímicas, Butler-Volmer deduziu uma relação exponencial entre a corrente e o sobrepotencial de ativação. No estudo da corrosão, utiliza-se a Lei de Tafel, análoga às equações de Butler-Volmer, que é escrita da seguinte maneira:

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Equação 1.9}$$

(Lei de Tafel)

onde:

a e b = constantes de Tafel, que reúnem as seguintes variáveis: R (constante dos gases), T (temperatura), β (coeficiente de transferência), n (número de oxidação da espécie eletroativa) e F (constante de Faraday);

i = densidade de corrente medida;

η = sobretensão em relação ao potencial de corrosão ($E - E_{\text{corr}}$).

Esta equação correlaciona o sobrepotencial de ativação anódico ou catódico e a corrente líquida, respectivamente anódica ou catódica, desde que o potencial esteja suficientemente afastado (~25 mV) do potencial de corrosão. Portanto, se não houver outro tipo de polarização das reações, espera-se a validade dessa lei. A Figura 1.3 mostra a representação gráfica da Lei de Tafel para dada reação, com as polarizações anódicas e catódicas dispostas num diagrama E versus log i.

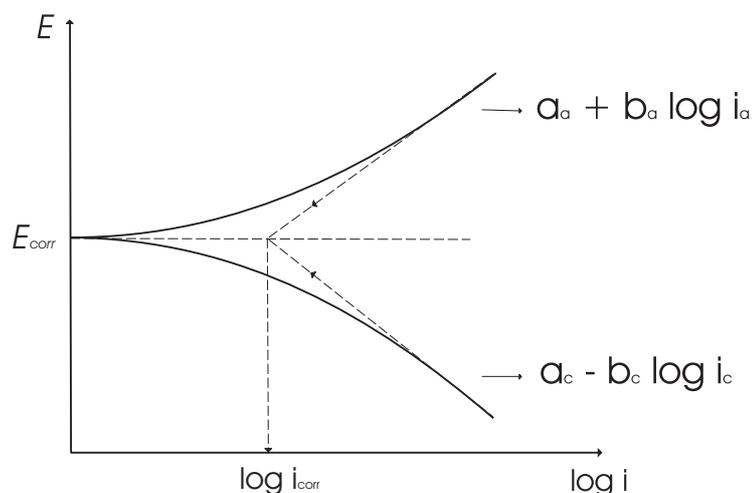


Figura 1.3 – Representação gráfica da lei de Tafel (GENTIL, 1996)

Na Figura 1.3, ao E_{corr} mede-se num circuito de medida externo, corrente líquida nula, pois a corrente de corrosão (anódica) é justamente equivalente à corrente de sinal contrário (catódica). A partir do potencial de corrosão (E_{corr}), inicia-se a polarização anódica ou catódica. Os dois processos, anódico e catódico, na medida em que a polarização avança, tornam-se, respectivamente, um muito maior que o outro, e o comportamento E versus $\log i$ aproxima-se das retas de Tafel ($\eta = a \pm b \log i$). Extrapolando as retas ao potencial de corrosão, obtêm-se a corrente de corrosão - i_{corr} (GENTIL, 1996).

b) Polarização por concentração

A variação de concentração, que pode ocorrer entre a região do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto da solução, é a causa da polarização por concentração (GENTIL, 1996). Pode-se dizer que essa polarização, segundo Tanaka apud Cascudo (1997, p. 31), “[...] representa a variação de potencial em consequência da variação de concentração da espécie eletroquimicamente ativa, produzida (oxidada) ou consumida (reduzida) face a passagem de corrente elétrica”. A polarização por concentração é outro motivo de afastamento do potencial de equilíbrio de uma reação, correlacionado com a limitação imposta pelo transporte de massa na velocidade das reações eletroquímicas. Para sobrepotenciais suficientemente grandes será atingida uma corrente limite, chegando-se à condição onde não será possível aumentar mais a velocidade de chegada ou saída de espécies eletroativas na dupla camada. A Figura 1.4 ilustra essa situação, mostrando que mesmo que o potencial continue aumentando, não ocorrerá acréscimo na corrente. Este caso pode acontecer tanto para reações anódicas como catódicas.

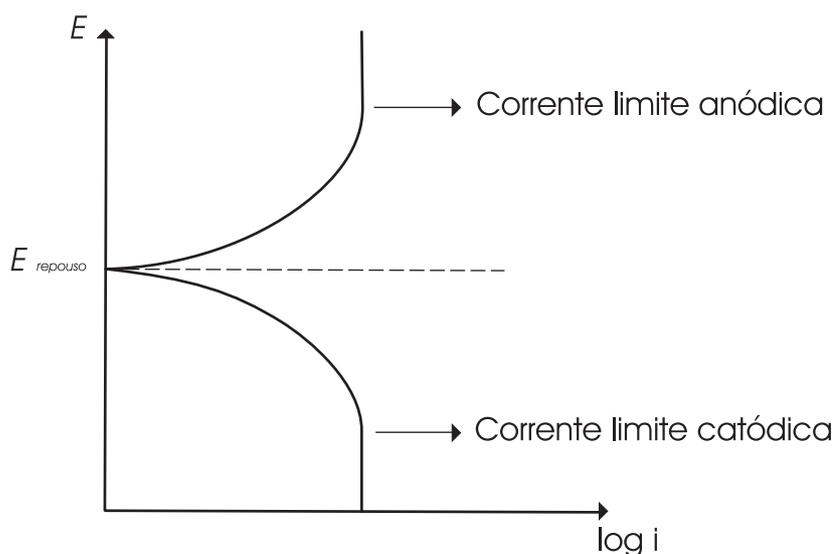


Figura 1.4 – Polarização por concentração (GENTIL, 1996).

A velocidade do processo quando ocorre este tipo de polarização, para determinado potencial de um metal, vai ser definido total ou parcialmente pela velocidade de difusão, migração ou transporte (agitação ou convecção) com que os íons ou outras substâncias envolvidas na reação irão se movimentar na solução.

c) Polarização por resistência

A resistência elétrica do eletrólito nos concretos pode produzir o aparecimento de uma queda ôhmica entre zonas anódicas e zonas catódicas quando elas distam entre si. A quantidade de eletrólito influencia sobremaneira a queda ôhmica nos concretos, pois altera a resistência à passagem de corrente entre os eletrodos. Com pouco eletrólito, a resistência 'R' é elevada, sendo que o ferro, nas zonas anódicas das pilhas de corrosão, se dissolverá até saturar a solução e, após isso, com o ferro não podendo mais dissolver-se, ocorre o estancamento do processo corrosivo. O impedimento para a corrosão, portanto, se dá por controle anódico do processo eletroquímico, através da polarização ôhmica (CASCUDO, 1997). Na Figura 1.2, já se viu uma ilustração da polarização de resistência, podendo observar que quanto maior a queda ôhmica, menor é a taxa de corrosão (i_{corr}).

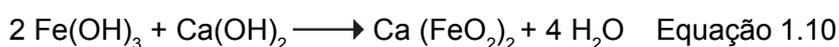
No caso da corrosão da barra de aço no interior do concreto parcialmente úmido, o controle do processo eletroquímico é misto, ocorrendo essencialmente polarizações por resistência e por concentração. O concreto possuindo pouca umidade (eletrólito), o controle será anódico por resistência; enquanto que, para o concreto úmido, ou seja, muito eletrólito, o controle será catódico por difusão do oxigênio (CASCUDO, 1997).

O concreto confere, como foi comentado anteriormente, uma proteção física (cobrimento da armadura) e uma proteção química (alcalinidade do eletrólito) ao aço no seu interior. Com relação ao aspecto químico, a partir das reações de hidratação dos aluminatos e silicatos do cimento Portland, vários são os compostos formados, desde os hidratos cristalinos como a etringita (sulfoaluminato de cálcio hidratado) até a família dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

Após 24 horas de hidratação da pasta de cimento Portland, conforme pesquisa de Inoue; Morgado (1993), os principais constituintes encontrados na água do poro foram os íons de metais alcalinos (Na^+ e K^+), íons cálcio (Ca^+), íons hidroxila (OH^-) e os íons sulfatos (SO_4^{2-}), apresentando, nos primeiros 28 dias de idade, pH da solução entre 13,1 e 13,5. Os íons presentes na solução dos poros do concreto endurecido (especialmente os íons OH^-), conferem ao material uma elevada alcalinidade, com pH entre 12 e 14, como relatam diversas pesquisas, como as de Castro et al. (1998), Dotto et al. (2004), Nogueira (1989), Richardson (1999), Schiessl; Raupach (1988), entre outros.

Essa condição de elevada alcalinidade proporcionada pelo concreto, faz com que sobre o aço se forme uma película fina de óxidos, incolor, contínua e fortemente aderente a sua superfície, mantendo-o passivado, mesmo em condição de umidade (ANDRADE, 1992). Também, conforme Pruckner (2001), essa elevada alcalinidade da pasta hidratada é elemento essencial para a passivação do aço contra a corrosão e, com o decréscimo do pH da solução dos poros, é alterada a solubilidade do filme de passivação.

No momento da concretagem normalmente com o aço já apresentando a ferrugem típica superficial, a constituição dessa película passiva, segundo Helene (1993), citando Basilio, é de óxido duplo de cálcio e ferro (ferrita de cálcio), resultante da reação (Equação 1.10) entre a ferrugem superficial ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).



Dois aspectos, portanto, são condicionantes para a manutenção desse filme passivo: o pH, que regula a termodinâmica do processo mantendo a estabilidade química e a estrutura dos poros do concreto, que impede ou dificulta o acesso dos agentes agressivos.

Pode-se melhor visualizar o comportamento termodinâmico da passivação do aço, decorrente da alta alcalinidade proporcionada pelo concreto, mediante o clássico Diagrama de Pourbaix, que relaciona potencial e pH para o sistema Ferro-água a 25°C. Esse diagrama de equilíbrio permite identificar se o aço está numa região passiva, ativa ou de imunidade com relação à corrosão; entretanto, não fornece condições de se saber a cinética do processo, ou

seja, a velocidade das reações de corrosão. Na Figura 1.5, que representa uma das versões do diagrama de Pourbaix para o Fe, pode-se distinguir as três regiões: corrosão, passivação e imunidade, delimitando os domínios para o sistema ferro-água.

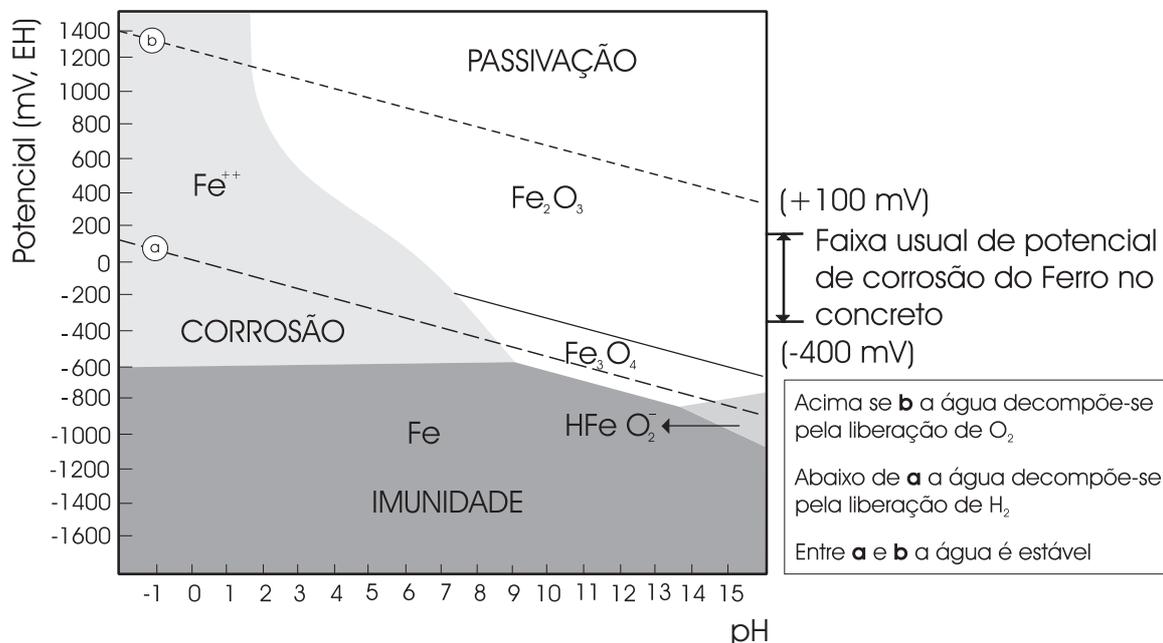


Figura 1.5 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C
(CASCUDO, 1997)

Para $12 < \text{pH} < 13$, com presença de oxigênio, os potenciais de corrosão do ferro usualmente se situam na faixa de +100 mV e -400 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, e caem no domínio da passividade da Figura 1.5; é o que acontece com o aço no concreto, quando são formadas as películas passivantes de óxidos (Fe_2O_3 e o Fe_3O_4 hidratados ou não). A região de *corrosão*, onde o ferro dissolve-se em forma de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , representa situações onde pode ocorrer corrosão do aço no concreto, principalmente para $\text{pH} < 9$ e potenciais entre -250 mV e -600 mV. Na região de *imunidade*, para valores de potenciais muito negativos (abaixo de -600 mV), o ferro metálico é a fase estável e não ocorre corrosão; manter a armadura nestas condições corresponde a aplicar proteção catódica, seja por uso de ânodos de sacrifício ou por corrente impressa.

Montemor (1995) concorda que o aço envolto pelo concreto fresco, em função do elevado pH, reveste-se de um filme de passivação. A *manutenção* desse requereria simultaneamente a presença de oxigênio, pH elevado e ausência de agentes agressivos; a dissolução ocorreria normalmente por falta de oxigênio e por diminuição do pH devida à acidificação provocada por agentes agressivos (como o dióxido de carbono) e/ou por ruptura local do filme devido à ação do íon cloreto.

A quebra da película de passivação, segundo Ramanathan (2003), com o conseqüente início da corrosão, pode acontecer em função de fatores eletroquímicos, químicos ou mecânicos. Se o filme passivo tiver pontos fracos no óxido, originados por falhas no metal-base, desenvolvendo ânodos locais na ausência de agente oxidante na solução, ocorre uma quebra eletroquímica. Por outro lado, se ocorrer, por exemplo, um aumento na temperatura da solução, os óxidos que passivam a superfície do metal podem se dissolver, havendo condições termodinamicamente favoráveis para a quebra química. Por fim, a quebra mecânica da película ocorre devido a solicitações mecânicas (curvamento, impactos, tração, etc.) no substrato metálico, aliados também à fragilidade do filme. Neste último caso, no entanto, se o meio é alcalino e sem agentes agressivos a película se reformará.

1.2 O PROCESSO DA CORROSÃO

O desenvolvimento do processo eletroquímico da corrosão do aço no concreto envolve uma série de fatores. Em princípio, como visto anteriormente, quando não existe a ação de agentes externos, o concreto age como uma cobertura alcalina de proteção para o aço, que se encontra revestido com a película passiva intacta.

Não havendo fatores internos no concreto que modifiquem a composição química da solução dos poros, ou até mesmo fatores intrínsecos ao aço, que propiciem a quebra da película de passivação, como inclusões no aço ou fases diferentes devidas a problemas no tratamento térmico e mecânico durante sua fabricação, dificilmente haverá a formação de uma pilha ativa-passiva de corrosão, mantendo o conjunto concreto-aço um desempenho ilimitado no tocante a essa deterioração.

Entretanto, quando ocorre a interferência de agentes externos como a ação da carbonatação ou a absorção de íons cloreto, ou ainda, a ação simultânea de esforços mecânicos (tração, cisalhamento, fadiga) propiciando tensões residuais ou aplicadas, que, aliadas com o meio corrosivo podem levar a corrosão sob-tensão (SCHROEDER; MÜLLER, 2003), a estabilidade eletroquímica que antes existia fica certamente comprometida, apresentando-se com o tempo sinais claros de deterioração.

Portanto, havendo os fatores (agentes agressivos) internos e/ou externos que desencadeiem o processo da corrosão (período de iniciação no modelo de TUUTTI, 1982), para a sua ocorrência e desenvolvimento eletroquímico (período de propagação no mesmo modelo) serão necessárias as seguintes condições: deve existir um *eletrólito*, deve haver *uma força motriz* e deve existir *oxigênio*.

a) *Eletrólito*: no sistema concreto-aço, o eletrólito corresponde à fase líquida (solução contendo vários íons) dos poros do concreto, consistindo em um elemento essencial para as reações eletroquímicas. Da mesma forma que o aço está envolvido no processo, como condutor de elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas, o eletrólito, por sua vez, atua no movimento iônico entre as duas regiões, fechando o circuito elétrico e solvatando os íons metálicos resultantes da dissolução. Portanto, o teor de umidade presente no concreto é de fundamental importância nesse processo, pois, além do transporte dos íons entre o cátodo e o ânodo, e de dissolver o oxigênio do exterior até a armadura, ele age na resistividade elétrica do material, facilitando ou retardando as reações de corrosão.

b) *Força motriz*: para a formação da pilha eletroquímica (subitem 1.3) sobre a armadura no interior do concreto, entre ânodos e cátodos, se estes estiverem relativamente afastados ou diferenciados pode se estabelecer uma d.d.p., que possibilita o movimento de elétrons entre as duas regiões e propicia, juntamente com o eletrólito e o oxigênio, o desenvolvimento do processo eletroquímico. Segundo Helene (1993, p.38), as fontes geradoras da d.d.p. no concreto, produzindo as pilhas de corrosão, são devidas “[...] a diferenças de umidade, de aeração, de concentração salina, de tensão no aço ou no concreto ou eventuais correntes de fuga ou ainda pares galvânicos[...]”. Entre essas causas da d.d.p, a formação da pilha de aeração diferencial é a principal delas, onde, nas regiões mais aeradas (concretos mais porosos), formam-se as zonas preferencialmente anódicas e, nas regiões menos aeradas (concretos mais densos), formam-se as zonas catódicas (CASCUDO, 1997). Mas é preciso lembrar que não é necessária a existência de uma importante ddp (macropilhas) para que ocorra corrosão, como visto no subitem 1.1.3, pois as reações anódicas e catódicas podem coexistir praticamente no mesmo lugar, no mesmo potencial (potencial de corrosão) (micropilhas). O que é realmente importante é a diferença entre os potenciais de equilíbrio das reações anódicas e catódicas, pois esta é a força eletromotriz do processo de corrosão (WEST, 1971).

c) *Oxigênio*: é o elemento fundamental da reação catódica, nas zonas menos aeradas, produzindo íons OH^- , que, por sua vez, reagem com os íons de ferro, formando os produtos de corrosão. Para que a reação catódica de redução de oxigênio ocorra, o mesmo deve estar no estado dissolvido, dependendo essencialmente da disponibilidade de umidade no concreto. Portanto, como ocorre com o gás-carbônico no processo da carbonatação, para concretos saturados de água, a difusão do O_2 é

mais lenta, retardando as reações catódicas, enquanto em concretos parcialmente secos o O_2 penetra de forma rápida, mas no estado gasoso, sendo que a condição mais favorável para o processo eletroquímico é quando o concreto encontra-se parcialmente úmido, porém não saturado (CASCUDO, 1997).

No mecanismo eletroquímico da corrosão, dependente das condições acima, formam-se áreas anódicas e áreas catódicas, conforme ilustração da Figura 1.6. Quando o aço corrói, segundo Broomfield (1997), ele dissolve o ferro em forma de íons e libera elétrons, conforme a reação anódica da equação 1.11:



É bom lembrar que os íons Fe^{2+} em contato com água tendem a hidrolisar acidificando o meio. Os dois elétrons liberados na reação anódica devem ser consumidos em outro lugar na superfície do aço, para preservar a neutralidade elétrica. Assim, outra reação eletroquímica deverá consumir esses elétrons, juntamente com a água e o oxigênio, que é a reação catódica:

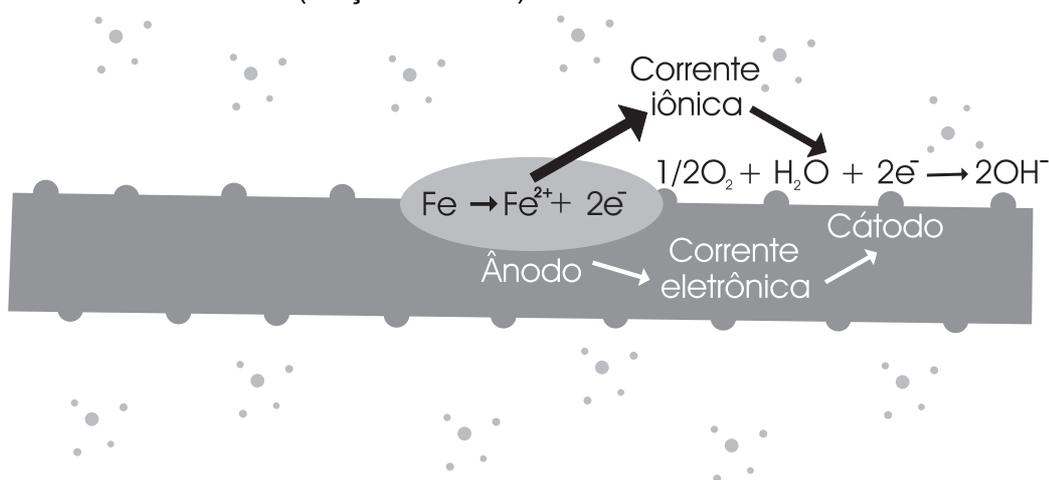
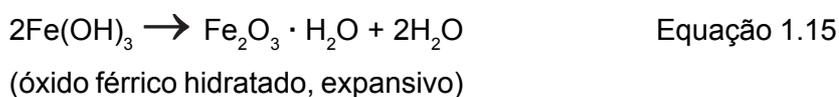
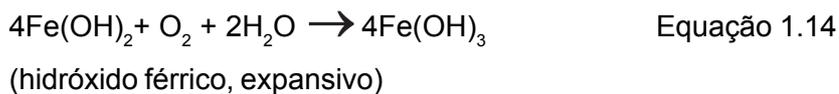


Figura 1.6 – Ilustração simplificada das reações anódicas e catódicas
(BROOMFIELD, 1997)

Os íons hidroxilas (OH^-), gerados na reação catódica, aumentam a alcalinidade local, fortalecendo a camada passiva. Observa-se que é necessário, no cátodo, água e oxigênio para que a reação catódica possa ocorrer, além do que as equações 1.11 e 1.12 são apenas o início do processo para a formação da ferrugem. Se somente o ferro fosse se dissolver na água dos poros (o íon ferroso Fe^{2+} é solúvel), não ocorreriam as fissuras e os lascamentos no

concreto gerados pelos produtos da corrosão (BROOMFIELD, 1997). Para a formação da ferrugem (óxido férrico hidratado), que são expansivos, várias fases são necessárias, segundo as reações simplificadas abaixo:



Com relação ao volume dos produtos formados, para o caso do Fe_2O_3 (hematita) não hidratado, ele aumenta cerca de 2 vezes o volume do aço que foi corroído (dissolvido), enquanto que esse mesmo produto, quando hidratado, aumenta de volume de 2 a 10 vezes, produz um inchamento junto à interface aço/concreto e, por consequência, gera tensões de expansão no concreto que levam à formação de fissuras e lascamentos (BROOMFIELD, 1997).

Os produtos encontrados no final do processo dependem de muitos fatores, mas, basicamente, segundo Cascudo (2000), consistem na goetita, hematita, akaganeíta, lepidocrocita e erithrossiderita, tendo cloretos no sistema; e, quando na indução por carbonatação, a goetita. Em pesquisa realizada por Rincón et al. citada por Vieira (2003), avaliando a natureza dos produtos de corrosão formados em climas tropicais, foi verificada a presença de lepidocrocita e goetita em regiões rurais e urbanas, e de magnetita e akaganeíta em ambientes marinhos.

1.3 FORMAÇÃO DAS MICRO E MACROPILHAS DE CORROSÃO

Segundo Gentil (1996), uma pilha eletroquímica apresenta os seguintes componentes: o *ânodo* (onde ocorre a oxidação, com a corrente elétrica passando para o eletrólito na forma de íons metálicos positivos); o *eletrólito* (solução que conduz, através dos íons, a corrente elétrica do ânodo para o cátodo); o *cátodo* (onde a corrente elétrica sai do eletrólito e provoca as reações de redução); e, por fim, o *circuito metálico* (ligação metálica por onde escoam os elétrons do ânodo para o cátodo), o que na Figura 1.6 é representado para o caso específico da corrosão em concreto.

No processo da corrosão do aço no interior do concreto, conforme haja as condições específicas para a ocorrência do fenômeno, ocorre a manifestação de micropilhas ou

macropilhas de corrosão eletroquímica. Como já se citou, nas macropilhas, as zonas anódicas e catódicas estão consideravelmente afastadas uma das outras (Figura 1.6), enquanto que, nas micropilhas, ocorre um afastamento mínimo, microscópico, entre essas duas zonas. Nas estruturas de concreto armado, a manifestação da corrosão se dá predominantemente sob a forma de micropilhas, podendo também se estabelecer de forma mista, conforme as heterogeneidades do concreto ou cobrimentos desuniformes da armadura, entre outros fatores (CASCUDO, 1997).

Enquanto que a formação da macropilha se dá por *aeração diferencial, concentração salina diferencial e diferenças na qualidade do concreto* (zonas mais ou menos porosas), de regiões notadamente afastadas da armadura; a formação da micropilha ocorre devido à entrada dos agentes agressivos no interior do concreto, como por exemplo a ação dos *cloretos* e/ou *carbonatação*, despassivando a armadura na totalidade de sua extensão e criando zonas constituídas de micropilhas (CASCUDO, 1997).

Conforme colocado, a formação das micro e macropilhas é de natureza complexa, assim como todo o processo eletroquímico da corrosão do aço no concreto, o que justifica a existência, atualmente, de uma grande quantidade de pesquisas tentando contribuir para esse tema.

1.4 INDUÇÃO DA CORROSÃO POR CARBONATAÇÃO

De todos os agentes agressivos indutores da corrosão do aço no concreto, os mais importantes e conhecidos são os íons *cloretos* e a *carbonatação*.

Os *cloretos*, incorporados ao concreto pela água de amassamento, por aditivos aceleradores de pega e endurecimento ou por agregados contaminados, como também, penetrando no concreto por ambientes industriais ou marinhos, podem representar uma ação deletéria rápida e, portanto, potencialmente perigosa para as estruturas de concreto, pois, agem de forma localizada em regiões pontuais da armadura, formando ‘pites’², com a conseqüente perda da seção da mesma e, possivelmente, conforme a concepção estrutural, levando ao colapso da estrutura.

Por outro lado, a carbonatação, mesmo agindo de forma mais lenta e talvez não tão intensa quanto os cloretos, também representa uma deterioração perigosa para as estruturas, pois baixa a alcalinidade do concreto, alterando a estabilidade química da película passiva da armadura, dando início a um processo de corrosão generalizada sobre o metal.

² A formação dos ‘pites’ se dá pela presença de íons agressivos (principalmente cloretos) na solução dos poros do concreto, produzindo um ataque localizado na superfície da armadura; que, segundo Gemelli (2001), manifesta-se de forma puntual na superfície passiva do metal, formando pequenas cavidades (pites) de alguns micrômetros a alguns milímetros.

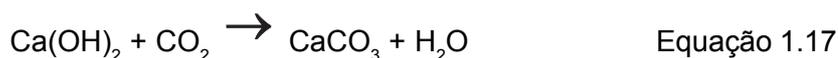
Sabe-se que o mecanismo de penetração do CO₂ no concreto ocorre por difusão, mediante um gradiente de concentração desse gás no ambiente externo e no interior dos poros do material (HELENE, 1993). Essa difusão ou transporte do CO₂ para dentro do concreto, conforme Broomfield (1997), segue a lei de Fick de difusão:

$$dx / dt = D_0 / x \quad \text{Equação 1.16}$$

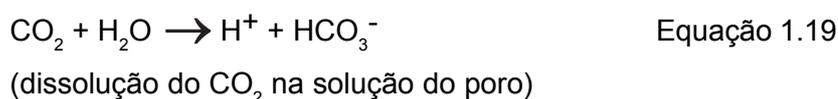
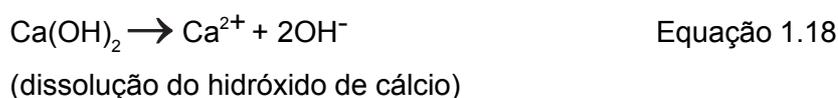
onde 'x' é a distância da superfície, 't' é o tempo, 'D₀' é o coeficiente de difusão, que depende da qualidade do concreto e 'dx / dt' é a velocidade de avanço da frente de carbonatação (velocidade de carbonatação). Essa velocidade é inversamente proporcional à distância da superfície do concreto, ou seja, quanto maior a profundidade (x), menor é a velocidade da frente de carbonatação. Para Metz (1979), o transporte do CO₂, tanto na fase gasosa como na dissolvida, também segue uma lei de difusão molecular, onde as variações de concentração com o tempo e a distância relacionam-se pela segunda lei de Fick.

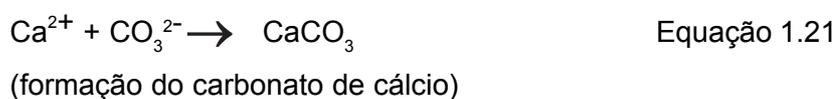
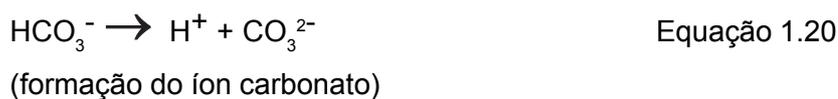
O mecanismo da carbonatação vem sendo estudado e abordado por diversos pesquisadores há vários anos, podendo-se destacar Andrade et al. (1986), Bakker (1988), Broomfield (1997), Fontenay (1985), Hobbs (1988), Houst et al. (2002), Ishida; Maekawa (2000), Jiang et al. (2000), Loo et al. (1994), Meyer (1968), Neville (1997), Papadakis et al. (1991), Paris (1973), Parrot (1994) e Taylor (1997), entre outros.

Como o mecanismo físico-químico da carbonatação é complexo, para efeito prático alguns estudiosos o simplificam por sua equação mais conhecida, que é a seguinte:



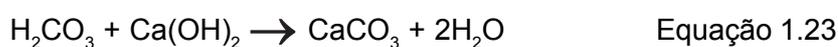
A partir das reações de hidratação do cimento, que liberam os hidróxidos alcalinos, entre eles o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), ocorre a reação desse com o gás-carbônico (CO₂), formando os carbonatos (CaCO₃) e água (H₂O). Mas para alcançar esse estágio, segundo Papadakis et al. (1991), o processo se desenvolve em várias etapas, sendo a primeira a penetração por difusão do gás-carbônico na fase gasosa dos poros. Após, ocorrem as seguintes etapas:





O hidróxido de cálcio (Equação 1.18) bem como o gás-carbônico (Equações 1.19 e 1.20) dissolvem-se na solução dos poros do concreto, liberando os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} , que, uma vez ultrapassado o limite de solubilidade, reagem, segundo a equação 1.21, para formar o composto cristalino carbonato de cálcio (CaCO_3).

Segundo Broomfield (1997), o processo resulta primeiramente da interação do gás-carbônico com a água, formando o ácido carbônico, que não afeta a pasta de cimento em si, mas posteriormente a neutraliza, e, após, a reação desse ácido com o hidróxido de cálcio na solução dos poros forma o carbonato de cálcio e água, conforme as equações abaixo:



A carbonatação também pode ocorrer com o C-S-H, segundo Neville (1997), numa reação secundária com a sílica das pozolanas, formando, além do carbonato de cálcio, o gel de sílica, que, devido ao tamanho grande dos poros (> 100nm), facilita as reações subseqüentes de carbonatação.

Entre as variáveis que influenciam a carbonatação, pode-se citar a finura, a natureza e a dosagem de cimento ou adições minerais; a relação água/cimento ou água/aglomerante; a porosidade; a permeabilidade; a duração e as condições de cura; a resistência à compressão axial; etc.. O efeito dessas variáveis na carbonatação do concreto encontra-se relatado amplamente na literatura, segundo estudos de Figueiredo (1994), Fontenay (1985), Hobbs (1988), Houst (1997), Kulakowski (2002), Neville (1997), Nunes (1998), Parrot (1987), Skjolsvold (1986) e Vaghetti (1999). O tipo e a dosagem do cimento ou adições minerais, por influenciarem o teor de hidróxido de cálcio formado, representam fatores importantes na carbonatação, pois alteram a alcalinidade do concreto.

Com o progresso da carbonatação, a solução aquosa dos poros do concreto sofre uma redução da alcalinidade, passando de $\text{pH} \geq 12,5$ para $\text{pH} \leq 9$, despassivando então a

armadura através da dissolução do filme de passivação (conforme se observa no diagrama de Pourbaix). Estando a armadura sem esse filme de proteção e havendo condições favoráveis para o processo eletroquímico (eletrólito acidificado e oxigênio), a corrosão generalizada se estabelece sobre o metal.

O pH necessário para a perda da estabilidade química da película de passivação da armadura ainda é uma controvérsia, pois alguns autores dizem ser necessário $\text{pH} < 9$ à temperatura ambiente como, por exemplo, Bakker (1988), Papadakis et al. (1990) e Taylor (1990); enquanto outros, como Gjølrv (1992), Kurtis; Mehta (1997) e Nogueira (1989), dizem que já em torno de pH crítico de 11,5 pode ocorrer a precipitação do carbonato de cálcio, e, possivelmente, a dissolução da película de passivação.

A evolução do processo físico-químico da carbonatação no concreto pode ser acompanhada mediante a determinação da profundidade carbonatada, através de algumas técnicas mais apuradas, tais como a análise térmica diferencial (ATD), a termogravimetria (TG), a difração de raios-X, a espectroscopia Raman, a microscopia óptica e a eletrônica de varredura. No entanto, a técnica mais comumente utilizada ainda é a de aspensão de indicadores de pH, como a fenolftaleína (a mais empregada de acordo com as recomendações da RILEM, 1988), a timolftaleína, o amarelo de alizarina GC e o amarelo de alizarina R.

A partir da determinação da profundidade de carbonatação, pode-se fazer a estimativa da velocidade de avanço da frente carbonatada, através dos coeficientes de carbonatação (K_c). Várias são as equações, obtidas de trabalhos empíricos e modelagens matemáticas, que servem para estimar a velocidade do fenômeno da carbonatação em concretos, baseadas em estudos e revisões sobre o tema, como os do CEB 238 (1997), Jiang et al. (2000), Nilsson (1996), Papadakis (2000a; 2000b), Parrot (1987) e Tuutti (1982), entre outros.

A maioria dessas equações levam em conta diversos fatores influentes no processo da carbonatação, tais como a concentração e a difusividade efetiva do CO_2 , a relação água/cimento, o ambiente de cura (grau de saturação dos poros) e a resistência à compressão do concreto, a temperatura, as concentrações dos compostos do cimento (C_2S e C_3S) e dos originados das reações de hidratação e das reações pozolânicas (CH e CSH), etc..

Porém, segundo Broomfield (1997), o modelo clássico para estimar a velocidade de carbonatação provém da integração da Equação 1.16 (segunda lei de Fick), resultando a seguinte expressão:

$$x_c = K_c \cdot \sqrt{t}$$

Equação 1.24

onde:

x_c = profundidade de carbonatação em mm;

K_c = coeficiente de carbonatação em mm/ $\sqrt{\text{ano}}$;

t = tempo de exposição ao CO₂ desde a moldagem, em anos.

Portanto, conhecendo a profundidade de carbonatação através de uma das técnicas mencionadas acima e o tempo de exposição ao CO₂, pode-se determinar a velocidade do processo pelo coeficiente de carbonatação (K_c).

Geralmente, dependendo do microclima da região onde se encontra a estrutura, o avanço da carbonatação pode ser maior ou menor, sobretudo pela influência da concentração de gás-carbônico e da umidade relativa do ambiente, bem como do teor de umidade interna do concreto.

Considerando a influência da umidade, pode-se afirmar que quando os poros do concreto encontram-se excessivamente secos o gás penetra facilmente, mas faltará água para que a reação de carbonatação ocorra; enquanto que, em poros saturados de água, essa reação também não acontece facilmente devido à baixa difusão do CO₂. Por outro lado, em ambientes onde a umidade relativa se mantém na faixa entre 50% e 80%, com o concreto parcialmente úmido, as condições são mais favoráveis e a velocidade de avanço da frente de carbonatação é alta, favorecendo a deterioração num prazo mais curto.

Com relação à concentração de CO₂, sabe-se que no ar (zonas pouco povoadas e/ou rurais) ele está ao redor de 0,03% em volume e, em ambientes como em laboratório não ventilado, esse teor pode ser maior do que 0,1%. Entretanto, em ambientes mais agressivos, como em grandes centros urbanos e no interior de túneis de veículos, essa concentração pode variar entre 0,3 e 1% de CO₂ em volume (NEVILLE, 1997).

Sendo assim, para a ocorrência do fenômeno da carbonatação, basta uma certa concentração de CO₂ no ar e um certo teor de umidade, configurando um processo natural de deterioração das estruturas de concreto armado e/ou protendido. Conforme Papadakis (2000a), em áreas urbanas e industriais, o fator principal para a iniciação da corrosão é a carbonatação do concreto.

A deterioração por carbonatação é um processo relativamente lento que, na medida que avança a partir da superfície do concreto, vai se atenuando com o passar dos anos. Contribuem para essa diminuição gradativa do fenômeno a crescente hidratação da pasta de cimento, que aumenta a compacidade do concreto, bem como a colmatação dos poros

superficiais do material, em decorrência da formação dos carbonatos (CaCO_3) oriundos das reações de carbonatação (HELENE, 1986).

Ao mesmo tempo em que a mudança na microestrutura física do concreto (redução da porosidade capilar), devido ao efeito físico-químico da carbonatação, configura-se num fator benéfico do ponto de vista da permeabilidade e resistividade do sistema, ela pode gerar tensões internas no concreto, decorrentes da falta de espaço físico para a acomodação dos produtos da carbonatação nos poros, podendo causar fissuras e, conseqüentemente, facilitar a entrada dos agentes agressivos externos (MONTEMOR et al., 2002).

Em vista disso, torna-se fator importante no processo da carbonatação (que é um fenômeno natural) tentar impedir ou diminuir a difusão do CO_2 no concreto, o que somente será possível diminuindo a sua permeabilidade pelo refinamento dos poros. Essa redução da permeabilidade do concreto, por sua vez, que é o objetivo maior dos pesquisadores da área, pode ser conseguida mediante a diminuição da relação a/c e/ou também através da incorporação de materiais cimentícios suplementares ao concreto, como as adições minerais.

Sendo a carbonatação um processo lento, geralmente nas pesquisas experimentais de curta duração, como é o caso do presente trabalho, faz-se necessário o rápido envelhecimento dos corpos-de-prova de concreto, e, para isso, utilizam-se as câmaras de carbonatação acelerada, com teores de CO_2 bem acima dos valores reais encontrados na atmosfera, com controle da temperatura e do teor da umidade relativa ambiente.

De acordo com Alonso (1986), as maiores concentrações de CO_2 nos processos acelerados implicam a carbonatação das fases sólidas, resultando produtos diferentes dos formados nos processos naturais, como também o excesso de CO_2 diminui o pH da solução dos poros e causa uma dissolução do carbonato de cálcio, formando o bicarbonato de cálcio, que é muito mais solúvel.

O projeto de norma europeu PrEN13295 procura padronizar o processo acelerado de carbonatação, em atmosfera de 1% de CO_2 , $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(60 \pm 10)\%$, justificando que essa padronização é a que mais se assemelha a uma atmosfera de 0,03% de CO_2 e umidade de $(60 \pm 10)\%$ (ABREU, 2004). Além disso, esse projeto de norma sugere um período de pré-secagem de no mínimo 14 dias (com variação de massa inferior a 0,2% em 24 horas), antes do corpo-de-prova ser submetido à carbonatação acelerada.

Roy et al. (1999) verificaram um aumento considerável no coeficiente de carbonatação (K em $\text{mm}/\sqrt{\text{ano}}$) do ensaio acelerado (com 6% em volume de CO_2), quando comparado com o obtido em condições atmosféricas normais (0,03% - 0,06% em volume de CO_2). Portanto, existe uma certa preocupação no meio técnico-científico, quanto aos ensaios acelerados de carbonatação, pois concentrações de CO_2 muito elevadas podem distorcer os resultados reais

que seriam encontrados em ensaios naturais. Baseados nessa preocupação, alguns pesquisadores desenvolveram estudos para encontrar um gradiente de aproximação entre ensaios acelerados e naturais, como os de Ho; Lewis (1987), verificando que uma semana de carbonatação acelerada (4% de CO₂) equivale a aproximadamente 12 meses de exposição normal; Dhir et al. (1989) encontraram uma aproximação semelhante, sendo que uma semana de carbonatação acelerada (4% de CO₂) corresponde a 15 meses em processo natural.

Outra pesquisa também com esse enfoque, de Isaia et al. (2002), estudando concretos de alto desempenho, chegou à conclusão de que os coeficientes de carbonatação acelerada (10% de CO₂ em volume) e natural (ambiente de laboratório) apresentaram a seguinte aproximação: $1 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}} = 1 \text{ mm}/\sqrt{\text{ano}}$, para concretos com relações água/materiais cimentícios $\leq 0,45$ e conteúdo de pozolanas até 25% (em massa) em substituição parcial ao cimento; mas, para concretos com maiores relações água/materiais cimentícios e conteúdo de pozolanas, os testes acelerados apresentaram coeficientes de 2 a 6 vezes mais elevados do que os observados nos testes naturais.

Um importante estudo sobre o comportamento do aço no concreto carbonatado foi desenvolvido por Constantinou; Scrivener (1997), analisando e comparando, através das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, as microestruturas dos concretos após a carbonatação acelerada (100% de CO₂, 65% UR e 20°C) e após 40 anos de envelhecimento natural (ambiente de 0,03% de CO₂). Os autores verificaram, na comparação das amostras, que a microestrutura do concreto submetido à carbonatação acelerada é muito similar à microestrutura do concreto carbonatado em ambiente natural. O maior ataque dos grãos anidros de cimento pelo CO₂, nas amostras completamente carbonatadas, foi outra característica encontrada, mas isso se deve à idade mais jovem da carbonatação. De um modo geral, relatam os autores, o processo de carbonatação acelerada não resultou em diferenças passíveis de afetar significativamente o processo posterior de corrosão.

Apesar das referidas modificações microestruturais causadas pelo maior teor de CO₂ nos ensaios acelerados, estes são necessários do ponto de vista do método científico, pois existe a necessidade de se realizar ensaios num curto espaço de tempo e, em consequência, em condições aceleradas. Entretanto, mesmo tendo esse inconveniente, que ainda requer mais estudos para averiguar a extensão dessas modificações microestruturais nos poros do material, a análise dos resultados das pesquisas são feitas comparativamente entre os diferentes concretos, possuindo boa aceitação metodológica.

1.5 TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

1.5.1 Monitoramento do potencial de corrosão

Entre as técnicas existentes para avaliação e monitoramento do fenômeno da corrosão do aço em estruturas de concreto, tais como *Pulso galvanostático*, *Curvas de polarização*, *Ruídos eletroquímicos*, *Resistência elétrica*, *Impedância eletroquímica*, *Resistência de polarização*, entre outras, a técnica eletroquímica do acompanhamento do *Potencial de eletrodo ou de corrosão* é a mais utilizada, por sua simplicidade e facilidade de aplicação, apesar dos seus resultados refletirem apenas qualitativamente o estado do metal em estudo. Na leitura do potencial de corrosão da armadura no concreto, mede-se este em relação a um eletrodo de referência. Essa técnica é normalizada pela ASTM C876 (1991) "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete".

Quando ocorre um processo eletroquímico de corrosão da armadura no interior do concreto, a função do eletrodo de referência é a de detectar a presença das linhas de corrente formadas nesse processo, indicando qualitativamente as regiões potencialmente ativas de corrosão (CASCUDO, 1997).

Para as medidas do potencial de corrosão, conforme esquema da Figura 1.7, são necessários os seguintes equipamentos: um *milivoltímetro de alta impedância de entrada* ($>10^9 \Omega$) e um *eletrodo de referência*, sendo os mais empregados o de calomelano saturado (ECS) e o de cobre/sulfato de cobre (ESC). Para melhorar a condutividade elétrica entre a superfície do concreto e o eletrodo de referência, coloca-se uma esponja condutora, que é saturada com uma solução contendo detergente, sugerida pela ASTM C-876 (1991).

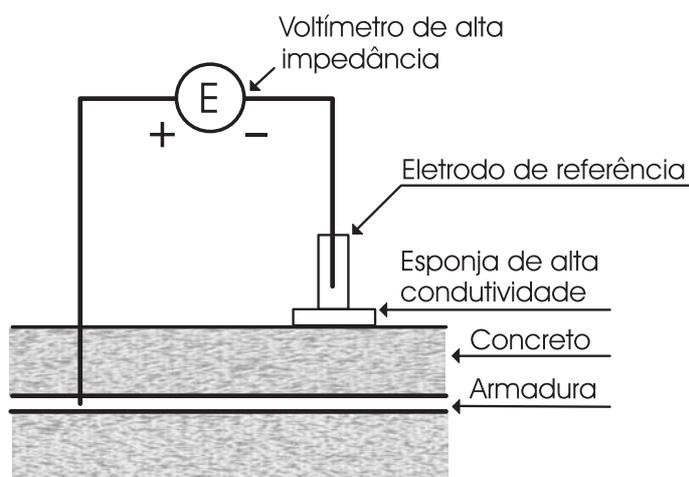


Figura 1.7 – Esquema para a medição do potencial de corrosão (Cascudo, 1997)

Na prática, essa técnica é utilizada para, por meio das linhas equipotenciais traçadas nas estruturas de concreto armado, executar o *mapeamento de potenciais*, indicando as regiões que estão potencialmente ativas ou passivas quanto à corrosão. Em laboratório, serve para monitorar, ao longo do tempo, o estado da armadura no interior do corpo-de-prova, especialmente quando ela passa de um estado passivo para um ativo de corrosão, caracterizando a sua despassivação. Entre os fatores intervenientes nas medidas do potencial, segundo Cascudo (1997), pode-se citar: camadas superficiais de concreto de alta resistividade (variação no teor de umidade do concreto); qualidade do concreto e profundidade do cobrimento; frentes de carbonatação e cloretos e também as correntes de fuga.

Com relação aos critérios de avaliação dos resultados obtidos com a técnica do potencial de corrosão, a norma ASTM C-876 (1991) caracteriza algumas faixas de potenciais com suas respectivas probabilidades de corrosão, conforme Tabela 1.1, levando em consideração diferentes '*eletrodos de referência*', entre eles os dois mais utilizados, o ESC e o ECS.

Tabela 1.1 – Critérios para avaliação do potencial de corrosão, segundo a ASTM C-876 (1991)

Potencial de corrosão (mV) ESC ⁽¹⁾	Potencial de corrosão (mV) ECS ⁽²⁾	Probabilidade de corrosão
mais positivo que -200	mais positivo que -126	10%
de -200 a -350	de -126 a -276	Incerta
mais negativo que -350	mais negativo que -276	90%
mais negativo que -500	mais negativo que -426	Corrosão severa

⁽¹⁾ **ESC** = Eletrodo de Cobre/Sulfato de Cobre. ⁽²⁾ **ECS** = Eletrodo de Calomelano Saturado

Entre as vantagens que esta técnica oferece, pode-se citar a rapidez e facilidade na tomada das leituras; a simplicidade e o custo relativamente baixo do equipamento; é uma técnica não-destrutiva do concreto e também não perturbativa do sistema; é facilmente utilizada "in situ"; é muito sensível para detectar as mudanças no estado superficial da armadura, quando essa passa do estado passivo para o estado ativo de corrosão, entre outras. Por outro lado, apresenta certas desvantagens, tais como a não-avaliação da cinética do processo de corrosão, e apresenta algumas leituras distorcidas dos seus valores reais, em função da resistividade do meio, dos elevados cobrimentos da armadura, da carbonatação (que tende a tornar os potenciais mais positivos) e dos cloretos (que tende a tornar os potenciais mais negativos) (CASCUDO, 1997).

1.5.2 Resistência de polarização

A técnica de determinação da resistência de polarização (R_p), ao contrário do monitoramento do potencial de corrosão, fornece informações da cinética do fenômeno da corrosão, com resultados quantitativos sobre o estado da armadura no interior dos concretos.

Pode-se dizer que esta técnica avalia a inércia que um sistema metal-solução possui para desenvolver um processo de transferência de carga através da interface, devido a uma polarização imposta. A partir dessa polarização, para o caso do concreto armado, quanto maior a resistência oferecida pelo sistema (aço/eletrólito/concreto), menor é a velocidade do processo de corrosão na armadura (CASCUDO, 1997).

O princípio da técnica reside no seguinte: uma pequena polarização externa é aplicada a partir do potencial de corrosão (E_{corr}) da armadura, através de uma diferença de potencial (ΔE) imposta por um potenciostato. A partir desse ΔE , são registrados os incrementos de corrente (ΔI) na armadura (procedimento potenciostático), determinando a resistência de polarização. Portanto, o valor da resistência de polarização é obtido através do quociente entre os incrementos de potencial (ΔE) e corrente (ΔI), segundo a expressão:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad \text{Equação 1.25}$$

Essa sobretensão em relação ao E_{corr} , normalmente da ordem de ± 10 mV, deve ser pequena para garantir a hipótese básica de linearidade da curva de polarização, pois a relação dos incrementos de potencial e corrente não é linear. Além disso, uma sobretensão pequena é supostamente não-perturbativa do processo eletroquímico de corrosão da armadura, fazendo com que o potencial da mesma retorne ao seu valor inicial (E_{corr}), bem como possibilitando novas leituras para monitoramento continuado da resistência de polarização e, conseqüentemente, da taxa de corrosão.

Para determinação da corrente de corrosão instantânea (I_{corr}), já de posse dos valores experimentais da R_p , utiliza-se a fórmula simplificada proposta por Stern; Geary (1957), que é a seguinte:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_b}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_b)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 1.26}$$

onde β_a e β_b são as inclinações das retas de Tafel. A constante 'B' pode ser obtida experimentalmente, por meio do método das curvas de Tafel, ou através de dados já existentes na literatura, tais como Andrade (1988), Goni; Andrade (1990), Gonzáles et al. (1985) e Page et

al. (1991), conforme se possa pressupor o estado do aço no interior do concreto, se ativo ou passivo. Com relação às curvas de Tafel, segundo Cascudo (1997), as experiências para a determinação de 'B' são feitas com polarizações elevadas (± 250 mV), possuindo caráter perturbativo do sistema de forma definitiva, o que vem a distorcer os valores da R_p , não sendo, portanto, experiências utilizadas 'in situ'.

Andrade (1988), Goni; Andrade (1990) e Gonzáles et al. (1985), após várias experiências realizadas, relatam que o valor de 'B' pode ser adotado em função do estado da armadura, sendo $B = 26$ mV para armadura ativa (com corrosão) e $B=52$ mV para armadura passiva. Por outro lado, Page et al. (1991) sugerem que o valor de 'B' seja sempre adotado igual a 26 mV, independentemente de a armadura encontrar-se ativa ou passiva. A sugestão desse último autor vem notadamente sendo aplicada em diversas pesquisas, como as de Abreu (2004), Hou; Chung (2000), Mohammed et al. (2001) e Vieira (2003), sobre corrosão do aço em concretos, e por isso foi adotado no presente trabalho.

Para calcular o valor da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, uma vez determinada a corrente de corrosão (I_{corr}) através da equação 1.26, divide-se o valor da I_{corr} pela área 'A', em cm^2 , da superfície da armadura exposta ao eletrólito:

$$i_{corr} = I_{corr} / A \quad \text{Equação 1.27}$$

A técnica da resistência de polarização aplicada em concreto armado sofre com a interferência da queda ôhmica, provocada pela alta resistividade elétrica do concreto. Para corrigir esse problema, a queda ôhmica é compensada eletronicamente nos modernos potenciostatos, pois, do contrário, o valor da R_p seria superestimado, obtendo-se, por conseqüência, densidades de corrente inferiores às reais (CASCUDO, 1997). Vale lembrar que uma das maneiras de se proceder esta compensação, nos potenciostatos, é medindo-se a impedância do eletrodo de trabalho a uma certa frequência elevada pré- escolhida, supondo que esta medida seja o valor da resistência entre eletrodo de trabalho e eletrodo de referência, o que nem sempre é totalmente verdadeiro.

Para a determinação da R_p (Figura 1.8), é necessário conectar um potenciostato com compensação de queda ôhmica a um *sistema de três eletrodos* (eletrodo de trabalho-ET, que é a própria armadura em estudo; contra-eletrodo auxiliar-CE, normalmente uma chapa de aço inoxidável ou grafite; e, um eletrodo de referência-ER, sendo os mais utilizados o de cobre/sulfato de cobre-ESC e o de calomelano saturado-ECS).

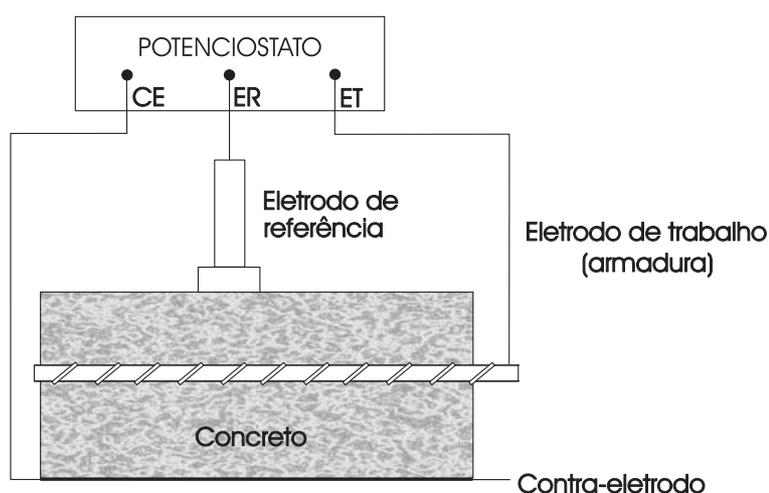


Figura 1.8 – Esquema para a medição da resistência de polarização

Vários são os critérios sugeridos por pesquisadores (ANDRADE; ALONSO, 1990, 2001); (BROOMFIELD et al., 1994); (GOWERS; MILLARD, 1999) para avaliação da taxa de corrosão ou densidade de corrente de corrosão, relacionando o grau de corrosão ou deterioração com a velocidade do ataque. Nas Tabelas 1.2 e 1.3, encontram-se os critérios propostos por Alonso; Andrade, 1990 e Broomfield et al., 1994, respectivamente.

Tabela 1.2 – Critérios para avaliação da taxa de corrosão, segundo Andrade; Alonso (1990)

Grau de corrosão	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Desprezível	0,1 a 0,2
Início da corrosão ativa	> 0,2
Ataque importante, mas não severo	\cong 1,0
Ataque muito importante	> 10,0

Tabela 1.3 – Critérios para avaliação da taxa de corrosão, segundo Broomfield et al. (1994)

Grau de corrosão	Taxa de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Condição de passividade	< 0,1
Baixa a moderada corrosão	0,1 a 0,5
Moderada a alta corrosão	0,5 a 1,0
Alta taxa de corrosão	> 1,0

Com relação aos problemas dessa técnica da R_p , pode-se citar: a não perfeita linearidade da curva de polarização nas vizinhanças do E_{corr} ; a dúvida sobre a avaliação correta da queda ôhmica; a dificuldade em se definir claramente a área da armadura que está sendo polarizada; a equação originalmente proposta supunha que a R_p fosse devida somente à polarização por ativação, enquanto no concreto armado as resistências por concentração e queda ôhmica podem ser significativas; o custo do equipamento é relativamente elevado. Uma outra limitação diz respeito ao desconhecimento das constantes de Tafel (β_a e β_b), necessitando de métodos independentes para as suas determinações (CASCUDO, 1997). Apesar das desvantagens ou limitações da técnica, Gonzáles apud Vieira (2003) afirma que elas não são suficientes para invalidar sua aplicação para estimar a taxa de corrosão.

Entre as maiores vantagens da aplicação da técnica da R_p , pode-se citar: é um processo não-destrutivo e também não perturba excessivamente o sistema após as leituras, bem como os valores obtidos apresentam boa confiabilidade na comparação com aqueles obtidos gravimetricamente (CASCUDO, 1997).

CAPÍTULO 2

CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS

2. CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS

Com a evolução do emprego das adições minerais em concretos, especialmente a partir da década de 80 no Brasil, os pesquisadores e tecnologistas se vêm empenhados na busca de estudos experimentais e teóricos que esclareçam o comportamento desse material frente às propriedades de resistência e durabilidade.

O conhecimento das características de cada adição mineral, como o tamanho das partículas, a massa específica, a superfície específica, a composição química, etc., passou a ter importância para o entendimento da influência dessas adições nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco quanto endurecido.

A incorporação das adições minerais altera as propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas dos concretos, quer pela dimensão e forma de suas partículas, quer pela sua constituição química e mineralógica, como também por sua reatividade com o cimento Portland.

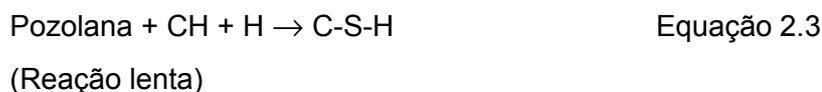
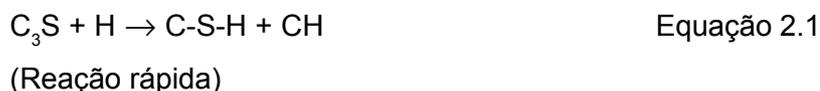
As adições minerais podem ter caráter pozolânico (cinza volante com baixo teor de cálcio e cinza de casca de arroz), cimentante (escória granulada de alto-forno) ou pozolânicos e cimentantes (cinza volante com alto teor de cálcio). No caso da escória de alto-forno finamente moída, ela é autocimentante, pois não precisa de CH para formar produtos cimentantes como o C-S-H. Acontece que as quantidades de produtos cimentantes formados pela escória não são suficientes para aplicação desse material isoladamente para fins estruturais, necessitando, para isso, da combinação com o cimento Portland, fazendo com que se acelerem as reações de hidratação da escória pela presença do CH e gipsita do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Uma pozolana é assim definida, segundo Mehta; Monteiro (1994, p.217):

Material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar compostos com propriedades cimentantes.

Os principais comportamentos decorrentes da utilização das adições minerais advêm da reação pozolânica, e o seu significado precisa ser entendido na comparação com a reação de formação do C-S-H no cimento Portland, pois a diferença básica encontra-se na velocidade de formação do C-S-H.

Assim, as reações de hidratação do cimento Portland, bem como a reação principal que ocorre entre o CH liberado da hidratação do cimento Portland e a pozolana, chamada reação pozolânica¹, são as seguintes:



As partículas finas das pozolanas (adições minerais), segundo Massazza (1998), aceleram a hidratação do C_3S , liberando os íons Ca^{2+} e formando, posteriormente, o C-S-H, que precipita na solução dos poros. Na reação pozolânica, a formação do C-S-H ocorre por um mecanismo de dissolução e precipitação do CH, através da adsorção dos íons Ca^{2+} pelos íons Si^{4+} dissolvidos da superfície das partículas da pozolana.

O desenvolvimento mais lento da reação pozolânica proporciona uma durabilidade do concreto à fissuração térmica, pois diminui substancialmente o calor de hidratação. No emprego das adições minerais, como, por exemplo, a cinza volante e a escória de alto-forno, o calor de hidratação do concreto é reduzido em proporção direta com a quantidade de cimento Portland substituído pela cinza (MEHTA; MONTEIRO, 1994). Em função disso e de outros benefícios para a durabilidade, estudos como os de Bouzoubaâ et al. (2001) e Fu et al. (2002) apontam para a utilização crescente de concreto estrutural com altos teores de cinza volante (≥ 50)%.

Conforme a adição mineral utilizada, o teor de alumina pode estar presente em maior ou menor quantidade na mistura aglomerante, resultando num aumento de resistência, o mesmo acontece com o cimento aluminoso (NEVILLE, 1997). Segundo Sabir et al. (2001), pesquisando a utilização da metacaulinita (alto teor de Al_2O_3) nos concretos, uma pequena fração de alumina é incorporada ao C-S-H, no entanto, a maior fração dissolve-se em solução de pH elevado, formando cristais de CASH e CAH, o que colabora para o aumento da resistência.

Através das reações pozolânicas, ocorrem dois efeitos físicos importantes: o *refinamento do tamanho dos poros* e o *refinamento do tamanho dos grãos*. No *refinamento do tamanho dos poros* do concreto, os vazios capilares são eliminados ou reduzidos em tamanho,

¹ Mesmo considerando a reação da escória de alto-forno com a cal como pozolânica, deve-se ressaltar que a escória é hidráulica (aglomerante que endurece na reação com a água), desenvolvendo suas propriedades à temperatura ambiente, pela ação de ativantes alcalinos (cal, silicato de sódio, carbonato de sódio e CH). No caso particular da cal, o cálcio participa da formação do C-S-H (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

em decorrência da formação e nucleação do C-S-H ao redor das partículas de pozolana, transformando os vazios grandes em muitos vazios de pequeno tamanho. Da mesma forma, no *refinamento do tamanho dos grãos*, a nucleação do CH ao redor das partículas finas de pozolana tem o efeito de substituir os cristais grandes e orientados de CH por vários cristais pequenos e menos orientados de C-S-H secundário de baixa densidade, produto microporoso (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Esse processo de refinamento dos poros e dos grãos no concreto, é responsável pelo aumento na resistência da pasta na interface com o agregado, diminuindo as microfissuras nessa região, conferindo, conseqüentemente, maior impermeabilidade à penetração de agentes agressivos e melhorando a durabilidade do material.

Este capítulo, portanto, mostra algumas características das adições minerais empregadas nessa pesquisa (cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno), bem como a influência das mesmas em algumas propriedades do concreto, tais como resistência à compressão axial, permeabilidade, carbonatação e estrutura dos poros. Por fim, também faz referência a alguns estudos sobre a corrosão do aço em concretos com adições minerais.

2.1 ADIÇÕES MINERAIS

2.1.1 Cinza Volante

O carvão é uma rocha sólida com alto teor de carbono (55 a 95)%, originado de vegetais superiores e de resíduos vegetais terrestres (folhas, galhos, troncos, sementes, celulose), que, ao longo de milhões de anos, sofreram compactação e transformações, resultando em uma rocha estratificada conhecida e nominada de 'carvão mineral' (GOMES, 2002).

O carvão mineral (combustível sólido) constitui-se em uma das maiores fontes de energia do planeta, concentrando as maiores reservas mundiais nos Estados Unidos (246,6 bilhões de toneladas), Federação Russa (157,0 bilhões de toneladas), China (114,5 bilhões de toneladas) e Austrália (90,4 bilhões de toneladas). O Brasil conta uma reserva de 11,9 bilhões de toneladas, sendo a maior da América Central e do Sul. Os maiores produtores no ano de 2000, em Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo), foram os Estados Unidos (570,7 Mtep), a China (498,0 Mtep), a Austrália (155,6 Mtep), a África do Sul (118,8 Mtep) e a Federação Russa (115,8 Mtep); sendo que o Brasil produziu nesse ano 3,2 Mtep (Fonte:<[http:// www.miningmagazine.com](http://www.miningmagazine.com)>).

No Brasil, as maiores reservas de carvão mineral encontram-se na Região Sul, especialmente no estado do Rio Grande do Sul, que conta com aproximadamente 89% das

reservas nacionais, sendo as maiores jazidas as de Candiota, Santa Terezinha, Morungava/Chico Lomã e Charqueadas. O carvão produzido nessas reservas é aproveitado pelas indústrias de energia elétrica (termoelétricas), cimenteiras, petroquímicas e a de papel e celulose. Nesse estado, a indústria da RIOCEL (papel e celulose) em Guaíba e o Pólo Petroquímico de Triunfo utilizam o carvão mineral para gerar energia elétrica e vapor industrial (GOMES, 2002).

No processo de combustão do carvão mineral, principalmente em usinas termoelétricas, os resíduos sólidos que são retidos nos precipitadores eletrostáticos ou mecânicos são as cinzas volantes. Essas cinzas são constituídas essencialmente de sílica, alumina e óxidos de ferro.

Segundo a norma brasileira NBR12653 (1992), a cinza volante com baixo teor de cálcio ($< 10\%$ de CaO) é classificada como classe C, e a de alto teor (entre 15% e 30% de CaO), como classe E. Na norma americana ASTM C 618 (1994), a cinza volante de baixo teor de cálcio é do tipo F e a de alto teor, do tipo C. As cinzas volantes brasileiras apresentam composição química muito semelhante e teor de cálcio (CaO) inferior a 5% (ABREU, 2004).

As cinzas do tipo F são constituídas principalmente de quartzo (SiO_2), mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), hematita ou magnetita (Fe_3O_4), sendo que, quando esses minerais (não-reativos à temperatura ambiente) estão presentes em grande quantidade, tendem a reduzir a reatividade das cinzas volantes. A composição da maior parte das cinzas volantes tem de $(60 \text{ a } 85)\%$ de vidro, de $(10 \text{ a } 30)\%$ de compostos cristalinos, e até cerca de 10% de carvão não-queimado. Com relação às propriedades hidráulicas, a cinza volante com alto teor de cálcio (tipo C) é ao mesmo tempo cimentante e pozolânica, enquanto a de baixo teor (tipo F) é apenas pozolânica (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Com relação a alguns requisitos que a cinza volante (CV) deve atender quanto a sua composição química, tanto a norma americana ASTM C618 (1980) quanto a norma brasileira (NBR12653) estabelecem que o teor de álcalis (em equivalente de Na_2O) deve ser $\leq 1,5\%$, o teor de SO_3 deve ser $\leq 5\%$, e não deve ser inferior a 70% o total de sílica, alumina e óxido férrico. A perda ao fogo da CV deve ser de no máximo 5% para a norma americana, enquanto, no Brasil, a norma admite um teor de até 6% .

Com relação às características físicas das cinzas volantes, elas são muito influenciadas pelo grau de pulverização do carvão mineral, pelo modo de coleta, e também pelo tipo e qualidade do equipamento utilizado para sua combustão.

Segundo Neville (1997), a massa específica típica da CV é de $2,35 \text{ g/cm}^3$, sendo importante sua determinação para conhecer sua variabilidade. Essa característica, segundo Isaia (1991), não determina a qualidade da CV, mas dá um indicativo da dimensão dos grãos, sendo mais importante a finura da cinza, o que influencia diretamente na atividade pozolânica,

pois, quanto mais fina, mais rápida é a reação com o cimento Portland.

A forma da partícula da CV é geralmente esférica, podendo ser sólida ou oca, sendo essa última chamada de cenosfera (completamente vazias) ou plerosfera (preenchida com muitas esferas pequenas). O diâmetro das partículas da CV varia entre $1\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, apresentando mais de 50% abaixo de $20\mu\text{m}$. A superfície específica Blaine da CV está entre 250 e 600 m^2/kg . Essas características físicas (morfologia, granulometria e área superficial) são influentes na demanda de água, trabalhabilidade do concreto fresco, bem como na velocidade de desenvolvimento da resistência do concreto endurecido (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

2.1.2 Cinza de casca de arroz

O subproduto formado na queima da casca de arroz em engenhos para secagem dos grãos de arroz, em fornos de olaria para a fabricação dos tijolos ou a céu aberto, é a chamada cinza de casca de arroz (CCA), composta basicamente de minerais de sílica não-reativos, tais como a cristobalita e a tridimita.

Essa cinza normalmente é gerada em grande quantidade e, devido ao seu pequeno aproveitamento, causa sérios problemas ambientais, pois suas partículas poluem o ar, solo e água, provocando desequilíbrio no ecossistema.

Em vista de uma solução para o aproveitamento da CCA, a questão tem despertado interesse nos mais variados setores, entre eles o da geração de energia elétrica e o da tecnologia de materiais, especialmente do concreto. As pesquisas em concretos incorporando essa cinza vem sendo realizadas há vários anos, sobretudo em países que detêm grande produção de arroz, como é o caso do Japão e Malásia.

Pode-se citar alguns trabalhos que abordam sobre a CCA em concretos, pastas e argamassas, especialmente nos últimos cinco anos, como os de Bhanumathidas; Mehta (2001), Castro (2003), Frizzo (2001), Hoppe (2002), Isaia et al. (2003), Maeda et al. (2001), Mahmud et al. (2002), Rodriguez de Sensale (2000; 2002) Yamamichi et al. (2003), entre outros. Apesar do enfoque dado em pesquisas laboratoriais, o emprego em obras correntes de concretos contendo a CCA é quase inexistente, vindo a confirmar que essa adição mineral continua ainda sendo uma promessa para o futuro, como salientado por Mehta; Folliard (1995), fazendo referência na ocasião para a rápida aplicação dessa superpozolana à prática de campo.

São muitas as qualidades da CCA quando aplicada em concretos, entre as quais a alta reatividade com o cimento Portland quando a queima for controlada, bem como quando as suas partículas forem finamente moídas.

A explicação para o fato dessa cinza desenvolver elevada atividade pozolânica, segundo Mehta (1992), reside na sua estrutura microporosa que facilita a formação de C-S-H e sílica

hidratada, pois sua formação ocorre em baixas temperaturas, enquanto que outras adições minerais, como a escória de alto-forno, devido ao rápido resfriamento das gotas a altas temperaturas, produzem partículas mais impermeáveis, precisando de um maior período de indução para que a sílica amorfa reaja com os compostos alcalinos.

Quando finamente moída, apresenta elevada superfície específica BET, da ordem de 50 a 60 m²/g, segundo Mehta; Monteiro (1994). Essa elevada superfície específica é responsável pelo 'efeito fíler' (ocorre também com a sílica ativa -KHAYAT; AÏTCIN, 1992), presença física da adição mineral, contribuindo para o refinamento dos grãos, como comentado anteriormente, aumentando a resistência à compressão, principalmente nas primeiras idades (1 a 3 dias) do concreto. Essa adição mineral, conforme os autores, quando utilizada em teores de até 30% no concreto, apresenta durabilidade a ataques químicos, pois devido à alta reatividade, é capaz de consumir quase todo o CH presente na pasta de cimento, contribuindo para aumentar a resistência do material ao ataque por ácido e por sulfato.

2.1.3 Escória granulada de alto-forno

A escória granulada de alto-forno (E) é um subproduto da manufatura do ferro-gusa num alto-forno, sendo que cada tonelada de ferro-gusa, segundo Neville (1997), produz cerca de 300 kg de escória.

Segundo Pecchio; Battagin (1999), o líquido sobrenadante na base do alto forno que se separa por densidade do também líquido gusa é chamado de escória. Esse líquido, ao cair em tanques com água na saída do alto forno, resfria-se rapidamente, originando um produto parecido com areia de rio. De acordo com Mehta; Monteiro (1994), esse produto resfriado bruscamente em água, com partículas de dimensão de areia, é chamado escória granulada.

Seus constituintes principais são a cal (40 a 50)%, sílica (30 a 40)%, alumina (8 a 18)% e óxido de magnésio (0 a 8)%, sendo obtida sob forma granular, resultante da seguinte combinação: (minério de ferro+impurezas) + (cinzas do coque+impurezas) + (cal, utilizada como fundente). Conforme coloca Aïtcin (2000), sem os agentes fundentes (cal ou olivina) das impurezas, o processo se tornaria antieconômico, pois a mistura resultaria num ponto de fusão muito alto, consumindo muita energia. Assim, segundo esse autor, em decorrência da fundição das impurezas, a escória passa a apresentar uma composição química mais constante (dentro de uma área bem definida no diagrama de fases SiO₂ - CaO - Al₂O₃), sendo importante para seu aproveitamento futuro como material cimentício.

O processo e o método de resfriamento da escória influem na sua composição e estrutura física, sendo que, para ser utilizada em concreto, juntamente com o cimento, precisa

ser resfriada rapidamente, solidificando-se na forma vítrea, evitando assim quase que completamente a cristalização. A partir daí, quando adequadamente moída, pode então desenvolver propriedades cimentantes.

Esse resfriamento rápido da escória fundente, segundo Aitcin (2000, p.167), pode ser realizado de três maneiras diferentes:

1. Lançada em um grande recipiente de água onde ela se desintegra em pequenas partículas como uma areia grossa, também denominada "escória granulada";

2. Resfriada rapidamente por um forte jato de água assim que ela escorre do alto-forno em calhas metálicas. Aqui, ela também é transformada numa areia, que também é chamada de "escória granulada";

3. Projetada através de ar por uma roda especial, de tal forma que o resfriamento rápido se dá pela combinação da ação da água e do ar. Neste caso, a escória resfriada tem a forma de "pellets" mais ou menos esféricas e porosas, é chamada de "escória peletizada. Esses "pellets" podem ser usados como agregado leve na fabricação de blocos de concreto ou podem ser moídos para fazer um pó cimentício.

Na produção do cimento Portland de alto-forno no Brasil, a indústria cimenteira utiliza uma grande quantidade de escória, misturando-a, juntamente com o cimento Portland, em teores que variam de 35% até 70%. No entanto, a escória consumida ainda representa muito pouco quando comparada com sua produção, resultando em grandes depósitos a céu aberto, expostos ao ambiente durante anos. O problema ambiental pode ser agravado nos próximos anos, pois a produção mundial de ferro-gusa, no período de janeiro a novembro de 2004, foi de 646 milhões de toneladas (Fonte: <<http://www.galbraiths.co.uk/pdf/SteelProd.pdf>>), sendo que a estimativa para 2005 é de 700 milhões de toneladas, resultando em uma quantidade de escória de alto-forno da ordem de 210 milhões de toneladas, considerando que aproximadamente 30% de ferro-gusa seja transformada em escória.

As partículas da escória granulada de alto-forno têm textura rugosa, apresentando, quando devidamente moídas, dimensões menores que $45\mu\text{m}$, o que lhe conferem, superfície específica Blaine ao redor de $500\text{ m}^2/\text{kg}$ (MEHTA; MONTEIRO, 1994). A massa específica da escória de alto-forno, quando moída, está ao redor de $2,90\text{ g/cm}^3$, e a granulometria de suas partículas vai depender muito da forma como foi rapidamente resfriada na saída do alto-forno, bem como do processo de moagem.

2.2 INFLUÊNCIA DAS ADIÇÕES MINERAIS EM ALGUMAS PROPRIEDADES DO CONCRETO ENDURECIDO

2.2.1 Resistência à compressão axial

De um modo geral, a influência das adições minerais na propriedade de resistência à compressão axial acontece pelo efeito físico e principalmente através do efeito químico. O efeito físico (efeito 'filler') está presente através do teor de finos incorporados ao material cimentício, contribuindo para a densificação da matriz da pasta e, conseqüentemente, reforçando o elo mais fraco dentro da estrutura do concreto, que é a zona de interface pasta/agregado. Dependendo da superfície específica, o aumento no teor das adições minerais dentro do concreto contribui favoravelmente no aumento das resistências mecânicas. O efeito químico, por sua vez, causado pela reatividade das adições minerais através das reações pozolânicas, influencia na resistência principalmente nas primeiras idades do concreto.

Com relação à atuação da cinza volante (CV), da cinza de casca de arroz (CCA) e da escória granulada de alto-forno (E), sobre a resistência à compressão do concreto, cada qual vai influenciar de modo singular, dependendo de vários fatores, tais como: procedência da cinza, temperatura de queima ou incineração, composição química e mineralógica, método de moagem, modo (em substituição ou como uma adição ao cimento) e teor de incorporação ao concreto, a forma e granulometria das partículas, e também o processo de cura após a concretagem. Além desses, pode-se ainda considerar a influência da temperatura de cura do concreto na velocidade das reações pozolânicas (a Lei de Arrhenius) e o tipo de cimento empregado.

Portanto, como o processo físico-químico que envolve a resistência à compressão do concreto com cinzas é complexo e dependente de vários fatores, como os mencionados acima, pretende-se comentar em linhas gerais o comportamento previsto das adições minerais (CV, CCA e E) na propriedade de resistência à compressão.

Após vários experimentos relatados na literatura, sabe-se que a CV, em substituição ao cimento (em massa) no concreto, apresenta resistências menores nos períodos iniciais, devido ao retardo nas reações pozolânicas até próximo aos 14 dias, em decorrência da sua menor reatividade com o cimento Portland. Conforme os teores de CV, o tipo de cimento Portland utilizado, a relação a/ag e do grau de hidratação, em idade superior aos 28 dias, o concreto com CV recupera aquela perda inicial de resistência e atinge resistências iguais e até mais elevadas que outras adições minerais, devido principalmente ao refinamento dos poros e à melhor hidratação da pasta ao longo do tempo.

O teor de CV em substituição parcial de cimento influencia no comportamento da resistência do concreto, conforme constatado por Poon et al. (2000), analisando teores de 25% e 45% de substituição de cimento por CV, e baixas relações a/ag (0,19 e 0,24). Nas primeiras idades (3 e 7 dias), todos os concretos com CV tiveram resistências inferiores ao concreto sem cinza, especialmente aqueles com 45% de CV. Aos 28 e 91 dias de idade, os concretos com 25% de CV apresentaram resistências superiores ao concreto sem cinza, enquanto que os concretos com 45% de CV, mesmo aos 91 dias, ainda apresentaram resistências abaixo do concreto sem cinza. Comportamento semelhante foi obtido por Isaia (1991), também estudando vários teores de CV, onde verificou, com base nos coeficientes médios de progressão da resistência (considerado igual a 1,00 na idade de 28 dias), que aos 3 dias de idade, este coeficiente foi de 0,73 para o concreto de referência e de 0,28 para o concreto com 60% de CV, enquanto que aos 182 dias, esses coeficientes foram de 1,24 e 1,95, respectivamente, evidenciando a menor resistência aos 3 dias e a maior resistência aos 182 dias do concreto com cinza volante em relação ao concreto de referência.

A pesquisa de Papadakis (2000a) verificou o comportamento de argamassas com CV de baixo teor de cálcio (3,38% CaO) em várias propriedades, entre elas a resistência à compressão, utilizando teores de substituição do cimento (em massa) por CV de 10%, 20% e 30%, bem como relação a/ag de 0,50. O autor constatou que, nas primeiras idades, as argamassas com CV apresentaram resistências inferiores à argamassa de controle (somente cimento) e proporcional ao conteúdo de cinza substituída, devido principalmente à baixa atividade das partículas de CV. A diferença entre as resistências das argamassas foram diminuindo à medida que a idade foi avançando, sendo que, após 6 meses, as resistências das argamassas com 10% e 20% de CV já foram superiores à argamassa de controle, e, após 1 ano, a resistência da argamassa com 30% de CV também superou a da argamassa de controle.

Esses desempenhos dos concretos e argamassas com CV ratificam a menor atividade pozolânica da CV nos primeiros períodos de vida desses materiais e, ao mesmo tempo, mostram a recuperação das resistências em idades mais avançadas.

A evolução das resistências em concretos contendo escória granulada de alto-forno, também como acontece com a CV, é lenta nos primeiros períodos, mas se observa um aumento a longo prazo, contribuindo para isso vários fatores como a finura, a composição da fase vítrea, a proporção na mistura, a cura etc. As baixas resistências em idades menores, em função da hidratação inicial lenta, tem a ver com a decomposição da fase vítrea pelos íons hidroxilas liberados na hidratação do cimento Portland (NEVILLE, 1997).

A escória em substituição parcial do cimento Portland proporciona à mistura um conteúdo maior de sílica do que uma mistura somente com cimento, resultando em maior

quantidade de C-S-H e mais espaços dos poros preenchidos com esses cristais, fazendo com que a microestrutura da pasta fique mais densa. Portanto, a utilização da escória contribui para uma reação contínua por longo tempo, em função da liberação progressiva dos álcalis juntamente com a formação do CH pelo cimento Portland, resultando em resistências mais elevadas a longo prazo. Esse melhor desenvolvimento da resistência à compressão em idades avançadas pode ser obtido por uma maior finura da escória, mas, para que isso aconteça, é necessário que antes ocorra a ativação da escória, podendo ser conseguida e acelerada mediante uma finura maior do cimento Portland (NEVILLE, 1997).

Com relação à finura, conforme comentam Mehta; Monteiro (1994), partículas de escória menores que $10\mu\text{m}$ são importantes para a resistência à compressão nos primeiros 28 dias; partículas entre $10\mu\text{m}$ e $45\mu\text{m}$ contribuem para a resistência em idade avançada e partículas maiores que $45\mu\text{m}$ são difíceis de se hidratar.

Como constatou Costa (2001), o efeito da maior finura da escória no aumento da resistência à compressão apresentou acréscimo significativo. No seu trabalho, o aumento da superfície específica Blaine da escória de $300\text{ m}^2/\text{kg}$ para $500\text{ m}^2/\text{kg}$, para concretos com substituição de 70% de cimento por escória, refletiu num incremento de 13% na resistência à compressão na idade de 91 dias. Quando a finura foi de $700\text{ m}^2/\text{kg}$, o aumento foi de 10% na resistência aos 91 dias em relação aos concretos com escória de finura Blaine de $500\text{ m}^2/\text{kg}$.

A melhora na propriedade de resistência à compressão, em concretos contendo cinza de casca de arroz em substituição parcial do cimento Portland, ocorre já nas primeiras idades (1 a 3 dias), devido à alta reatividade dessa adição mineral com o cimento, que é conseguida normalmente quando a cinza possui uma elevada superfície específica. Em idades avançadas, o ganho em resistência é devido principalmente à reação pozolânica, ocasionando um refinamento dos poros, pela substituição do constituinte mais fraco (CH) por um mais resistente (CSH). Em artigo de Isaia et al. (2000), os autores relatam que o efeito físico da CCA é tão ou mais importante que o efeito pozolânico para as resistências, sendo que a interação entre esses efeitos resulta em capilares mais finos na estrutura de poros e numa pasta mais densa e homogênea.

A pesquisa de Yamamichi et al. (2003) investigou a CCA altamente ativa com relação a algumas propriedades do concreto, entre elas a resistência à compressão. Esses autores verificaram o comportamento de concretos com CCA de superfície específica BET de $110\text{ m}^2/\text{g}$, com substituição do cimento por cinza em teores de 10%, 20% e 30% nas relações a/ag de 0,45, 0,55 e 0,65. Os resultados mostraram, nas idades iniciais de 3 e 7 dias, resistências bem superiores à do concreto de controle, chegando a apresentar, na idade de 7 dias, com teor de 30% e relação a/ag de 0,45, um acréscimo de 70% em relação ao concreto de controle, sem

cimento, e, para os concretos com relação a/ag de 0,55 e 0,65, acréscimos em torno de 58%. Na idade de 91 dias, os acréscimos de resistência diminuíram para 37%, 40% e 45%, respectivamente, para as relações a/ag de 0,45, 0,55 e 0,65.

Estudo sobre a utilização da CCA para a produção de concretos de alta resistência foi realizado por Mahmud et al. (2002), no qual analisam os efeitos na resistência de concretos feitos com CCA (finura BET de 13,1 m^2/g) em substituição parcial do cimento, nos teores de 5%, 10% e 15%, para relação a/ag de 0,31. Verificando os resultados de resistência à compressão dessa pesquisa, observou-se que apenas o concreto com CCA no teor de 5% apresentou resistências superiores ao concreto de controle, para todas as idades (1, 3, 7, 28, 90 e 180 dias). Os concretos com teores mais elevados de CCA, 10% e 15%, apresentaram decréscimos nas resistências em comparação com o concreto de controle, sendo mais pronunciado nas idades de 1 e 3 dias, com 20% e 34%, enquanto que, nas idades mais avançadas, a diminuição na resistência foi em média 4%.

Com relação à influência dos teores de substituição de CCA na resistência dos concretos, Frizzo (2001) investigou, entre outras adições minerais, a CCA em dois teores de substituição (em massa) do cimento CPV-ARI, 25% e 50%, para duas finuras diferentes da CCA, 23,0 m^2/g e 36,3 m^2/g e para as relações a/ag de 0,35, 0,50 e 0,65. Os resultados da resistência à compressão aos 91 dias mostraram, segundo o autor, que os concretos com a CCA mais fina, tanto em teores de 25% como 50% foram os que apresentaram as maiores resistências entre todos os concretos nas três relações a/ag investigadas. Para a CCA com menor finura, nas relações a/ag de 0,35 e 0,50, os concretos com 25% e 50% de CCA no traço tiveram, respectivamente, resistências superiores e inferiores ao concreto de referência, enquanto que, na relação a/ag de 0,65, os concretos com CCA, tanto em teores de 25% como 50%, apresentaram resistências inferiores ao concreto de referência.

Esses resultados verificados por Frizzo (2001) mostraram o quanto a finura das cinzas, principalmente as mais reativas como a CCA, possuem influência nos resultados mecânicos da resistência, nesse caso também em uma idade mais avançada, aos 91 dias, ratificando os resultados encontrados por Yamamichi et al. (2003) com uma CCA altamente reativa.

2.2.2 Permeabilidade

Os mecanismos de transporte dos fluidos para o interior do concreto podem ser devidos a diferença de gradiente de pressão (permeabilidade), de concentração (difusão) ou também devido à diferença de potencial elétrico (migração).

A maior ou menor facilidade que um fluido encontra para percolar através de um material, por meio de um gradiente de pressão, pode ser definida como permeabilidade, sendo

dependente das características desse material e da força que atua sobre o fluido. Para o concreto no estado saturado, a permeabilidade é regida pela Lei de Darcy, enquanto para o concreto no estado não-saturado, o escoamento do fluido é calculado pela Lei de Hagen-Poiseulle, em função da tensão superficial, onde predominam as forças capilares de interação entre o fluido e a parede capilar do poro. Como no concreto predominam poros capilares relativamente pequenos, entre $0,05\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, a absorção capilar é mais importante do que o fluxo calculado pela Lei de Darcy (ISAIA, 2001).

A permeabilidade dos fluidos (solução de íons cloreto, gás-carbônico, água e oxigênio, principalmente) para o interior do concreto praticamente regula todos mecanismos de deterioração desse material, sendo para muitos pesquisadores, entre eles Mehta (1998), Swamy (1998) e Collepardi (1998), a propriedade mais importante para a durabilidade das estruturas de concreto, pois controla principalmente o início e progresso do fenômeno da corrosão do aço.

Como bem enfatizou Mehta (1986), é a água que percola através dos poros carregando íons agressivos que controlam os processos físicos, químicos ou físico-químicos da degradação do concreto. Portanto, é a sua permeabilidade que controla os movimentos da água em seu interior, bem como a taxa de concentração de íons, além da composição química do cimento e dos agregados.

A influência das adições minerais na propriedade de permeabilidade está principalmente associada aos parâmetros físicos das dimensões das partículas das cinzas, que, por sua vez, interferem na estrutura (interconectividade dos poros) porosa do concreto.

O tipo, o teor e a finura de cada adição mineral e do cimento empregado, bem como o grau de umidade do concreto, contribuem para a maior ou menor permeabilidade no sistema de poros desse material. Segundo Mehta; Monteiro (1994), a incorporação desses subprodutos ao concreto diminui muito o problema da permeabilidade do sistema, reforça a zona de interface pasta/agregado, reduz as microfissuras nessa região e, por conseqüência, diminui a percolação de fluidos através da pasta cimentícia.

2.2.3 Carbonatação

As adições minerais, de um modo geral, quando empregadas nos concretos, segundo relato de várias pesquisas (GOÑI et al., 1997); (HORIGUCHI et al., 1994); (ISAIA, 1995); (JIANG et al., 2000); (SIRIVIVATNANON; KHATRI, 1998); (STUMPP, 2003); (VAGHETTI, 1999); entre outras, aumentam a carbonatação, diminuindo a reserva alcalina e, por conseqüência, baixam o pH da solução dos poros do concreto.

O concreto com adições minerais só reduz seu pH mediante a ação da carbonatação (CO_2) ou outros gases ácidos, como o gás sulfídrico (H_2S) e o dióxido de enxofre (SO_2), pois, do contrário, o meio mantém-se bem alcalino ($\text{pH} > 12$), conforme atestam pesquisas como as de Glasser (1991), Longuet (1976) e Sellevold; Nielsen (1987).

Na pesquisa de Glasser (1991), estudando pastas de cimento com escória de alto-forno, o pH da água do poro manteve-se sempre elevado ao longo de todo o período analisado, entre 12 e 13, não apresentando nenhum sinal de diminuição espontânea para valores de pH menores que 12. Outra pesquisa, de Oliveira (2000), analisando pastas de cimento com escória em altos teores de substituição (90%), também confirmou um elevado pH na solução do poro dessa mistura (11,8), enquanto que, nas pastas sem escória, o pH foi de 12,6.

Um exemplo da diminuição do pH devido à ação da carbonatação é o da pesquisa de Goñi et al. (1997), ensaiando quatro conjuntos de argamassa: dois conjuntos para carbonatação acelerada (5% e 100% CO_2), um para carbonatação natural (um ano em laboratório) e um de referência (não-carbonatado). O efeito da alteração do pH na microestrutura das argamassas foi avaliado para misturas com CV em teores de 15%, 35% e 50% de substituição do cimento, na relação a/ag de 0,50 para todos os conjuntos. A Figura 2.1 apresenta os resultados encontrados por Goñi et al. (1997) na solução dos poros da argamassa.

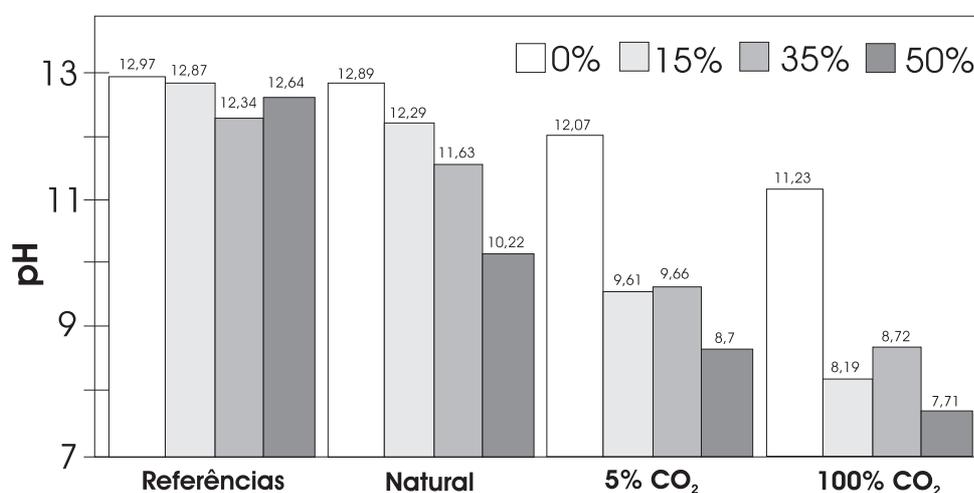


Figura 2.1- Resultados do pH da solução dos poros, para os quatro conjuntos de argamassa e teores de CV (GOÑI et al., 1997)

Nesse experimento de Goñi et al. (1997), através da Figura 2.1, observou-se que o conjunto de referência, não-carbonatado, apresentou sempre pH elevado, mesmo com altos teores de CV no traço das argamassas, enquanto nos dois conjuntos que sofreram a ação do gás-carbônico em processo acelerado, o pH diminuiu consideravelmente, inclusive para valores abaixo de 9, considerado como crítico para a despassivação do aço. Na carbonatação natural,

o conjunto de argamassas ainda apresentou pH elevado, exceto para o teor de 50% de CV (pH=10,22), dando a impressão, segundo os autores, de que a carbonatação total ainda não foi atingida, provavelmente sendo explicado pelo elevado conteúdo de CH não-carbonatado dentro do cimento.

Ao mesmo tempo em que o aumento nos teores de substituição de cimento por adição mineral nos traços de concreto contribui para efeitos benéficos nas propriedades de resistência da pasta endurecida, ele induz a um maior consumo de CH, aumentando a carbonatação.

Estudo de Jiang et al. (2000), criando um modelo para prever a profundidade de carbonatação dos concretos com altos teores de CV, constatou nos testes de laboratório que os concretos feitos com CV em substituição ao cimento em teores de 55% e 70%, apresentaram maior profundidade de carbonatação aos 7, 14 e 28 dias de processo acelerado (20% CO₂), em comparação com o concreto de controle, para os dois períodos de pré-cura antes de acelerar a carbonatação, de 28 e 90 dias. Com um período de pré-cura maior (90 dias), todos os concretos tiveram menor carbonatação, mas sempre com o concreto de controle apresentando menor profundidade carbonatada que os concretos com CV. Os autores também constataram que o efeito da relação a/ag e do conteúdo de cimento foram os fatores que mais influenciaram na carbonatação dos concretos com altos teores de CV. Com relação ao modelo criado, os autores concluíram que houve boa aceitação, pois o coeficiente de correlação entre os resultados obtidos nos testes e no modelo foi de 0,90.

Com isso, observa-se que o aumento no teor de CV influencia a microestrutura do concreto endurecido, ocasionando maior carbonatação, bem como o aumento no período de cura inicial proporciona melhor hidratação da pasta, contribuindo para o decréscimo na profundidade carbonatada. Estudo de Hübert et al. (2001), pesquisando sobre os produtos de hidratação de misturas com altos teores de CV, constatou que existe um teor 'ótimo' de substituição ou adição ao cimento, para cada tipo e reatividade de cinza volante, pois foi verificado que a estrutura do CSH se altera durante a hidratação, como também a reação pozolânica da cinza leva à diminuição da concentração de íons hidróxidos na solução dos poros e da quantidade de CH sólido, aumentando a formação de hidratos aluminosilicatos.

Mesmo com teores mais baixos de CV, como a pesquisa de Papadakis (2000a), utilizando 10%, 20% e 30% de substituição (em massa) de cimento por CV, constatou-se maior carbonatação desses concretos em relação ao concreto de referência. Conforme os autores, a maior taxa de carbonatação nos concretos com substituição de cimento por adições minerais não é somente devido à redução do CH, mas também do CSH, que é o produto principal da reação pozolânica.

A pesquisa de Sideris; Savva (2001) investigou a resistência de argamassas e concretos feitos com cinza volante e pozolanas de origem vulcânica, frente à agressão por carbonatação, por sulfato e por íons cloretos. Os concretos foram dosados com cinza volante no teor de 20% de substituição ao cimento e para relação a/ag de 0,65. A profundidade de carbonatação dos concretos foi medida aos 6, 12 e 18 meses em dois ambientes: no laboratório e próximo ao mar. Os autores constataram sempre maior carbonatação nos concretos com pozolanas do que nos concretos de controle (100% cimento Portland), nos dois ambientes em que foram expostos. Segundo os autores, durante a hidratação das misturas, o CH da solução dos poros foi consumido pelas reações pozolânicas, baixando os valores de pH.

Além dessa última pesquisa citada, outras dão conta para o fato da maior carbonatação dos concretos, argamassas e pastas com cinza volante, mas também com outras adições minerais, como a sílica ativa, a cinza de casca de arroz e a escória granulada de alto-forno.

Estudo com várias misturas binárias e ternárias de concreto contendo adições minerais (sílica ativa, cinza volante e cinza de casca de arroz) em relação à carbonatação foi realizado por Isaia et al. (2000). As adições foram dosadas em teores de substituição (em massa) de cimento Portland (CPV-ARI) de 10% a 50%, nas relações a/ag nominais de 0,35, 0,45 e 0,55. Os testes acelerados (10% CO₂) foram realizados após dois períodos de pré-cura ao ar, 28 e 91 dias, com as leituras da profundidade de carbonatação feitas com 4, 8, 12 e 16 semanas após a pré-cura. Os resultados, segundo os autores, mostraram que os coeficientes de carbonatação foram mais elevados à medida que aumentou a quantidade e a reatividade das adições minerais no traço. Apesar da maior carbonatação das misturas com adições minerais frente ao concreto de referência, concluíram os autores, ainda é possível obter concretos duráveis mesmo com altos teores, com coeficientes de carbonatação abaixo de $4,00 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$. Sendo assim, concretos executados com essas misturas terão profundidade carbonatada inferior a 40mm em 100 anos, sendo resistentes ao efeito da carbonatação e, conseqüentemente, para a corrosão do aço.

Especificamente com relação à cinza de casca de arroz em misturas binárias, na pesquisa de Isaia et al. (2000), que foi utilizada em teores de 25% e 50%, verificou-se que para mesma relação a/ag de 0,55 aos 28 dias de pré-cura, um acréscimo nos coeficientes de carbonatação quando comparados com o concreto de referência na mesma situação, de aproximadamente 3 vezes e 10 vezes, respectivamente, para teores de 25% e 50%.

Outro estudo sobre a carbonatação de concretos contendo CCA foi realizado por Nascimento et al. (2002). Nesse trabalho, os autores investigaram a profundidade de carbonatação de concretos com CCA nos teores de substituição ao cimento de 5% e 10%, bem como nas relações a/ag de 0,50 e 0,60. Os concretos foram carbonatados em ensaio

acelerado (5% de CO_2) por 42 dias, apresentando os seguintes resultados: para a relação a/ag de 0,50, os concretos não apresentaram carbonatação, enquanto que, para a relação a/ag de 0,60, as profundidades medidas foram de 3mm, 6mm e 8mm, respectivamente, para os concretos de referência, com 5% de CCA e com 10% de CCA.

Pesquisa envolvendo a carbonatação de concretos contendo escória de alto-forno foi desenvolvido por Stumpp (2003) também investigando misturas binárias e ternárias de adições minerais (CV, CCA e E) e cimento Portland CPV-ARI, com adições de cal hidratada em teores de 15% e 18% em relação ao total de materiais cimentícios. Em igualdade de relação água/materiais cimentícios (a/mc), todas as misturas com adições minerais apresentaram coeficientes de carbonatação (K_c) superiores ao concreto de referência, exceto a mistura de escória com cal (30% de cimento + 70% de escória + 15% cal hidratada em adição) na relação a/mc de 0,55. Com relação à escória, analisando as misturas em igualdade de resistência à compressão, para os níveis de 35 MPa, 45 MPa e 55MPa, o autor concluiu que as misturas binárias com escória apresentaram K_c inferiores ao concreto de referência para esses níveis de resistências estudados.

Portanto, no contexto das pesquisas relatadas e de acordo com a literatura sobre o tema, pode-se dizer genericamente que as adições minerais, quando incorporadas ao concreto em substituição parcial do cimento Portland, aumentam a carbonatação, especialmente por consumirem mais CH através das reações pozolânicas, diminuindo a reserva alcalina que vai posteriormente reagir com o CO_2 para formar os carbonatos, no processo de carbonatação.

2.2.4 Estrutura dos poros

A diminuição da porosidade da pasta de cimento é um fator determinante para melhorar a durabilidade do concreto. Segundo Malhotra (1990), quando as dimensões dos poros é reduzida, reduz-se a possibilidade de haver corrosão do aço no concreto, diminuindo a penetração de água, gás carbônico e íons cloreto dissolvidos.

O transporte da água no interior do concreto é determinado pelo tipo, dimensões e distribuição dos poros de modo que o controle da sua natureza ou proporção é tarefa fundamental para obtenção de estruturas duráveis.

Assim, coloca-se a importância do estudo das propriedades que influenciam na corrosão das armaduras, em especial a porosidade do concreto. A partir dos anos 80, começaram a se intensificar os estudos do concreto com adições minerais, conseguindo-se com isso diminuir a permeabilidade do material e melhorar seu desempenho com relação à durabilidade.

Com as adições minerais, como visto anteriormente, a microestrutura da pasta sofre alterações físicas importantes decorrentes das partículas finas das adições (efeito 'filler'), e,

quando há uma adequada evolução da hidratação da pasta através das reações dos aluminatos (C_3A) e silicatos (C_3S e C_2S) com a água, bem como através das reações pozolânicas, ocorre o aumento na quantidade de poros menores, ou seja, o refinamento dos poros, melhorando a impermeabilidade do concreto. Pesquisa de Isaia et al. (2003) ratificou o efeito físico das adições minerais pela densificação das partículas finas, bem como o efeito químico, pela formação do CSH secundário que contribui para o refinamento dos poros e do tamanho dos grãos.

Um estudo que também mostra esse comportamento do refinamento dos poros foi o de Gastaldini et al. (1996), que investigou a influência das adições minerais (CV, CCA, E e SA) na porosidade das pastas de cimento Portland. O diâmetro médio dos poros e a porosidade total foram determinados em pastas com adições minerais em misturas binárias e ternárias, curadas por 7 e 28 dias e com relação a/ag de 0,48. Os autores verificaram que houve modificações na microestrutura das pastas com adições minerais, apresentando menor volume de poros capilares e maior volume de poros do gel (refinamento dos poros), diminuindo também a porosidade total e melhorando com isso a impermeabilidade das pastas. Com relação aos poros maiores (poros capilares), segundo Mehta; Monteiro (1994), eles influem na resistência à compressão e permeabilidade, enquanto os poros menores (poros do gel) influem na retração por secagem e fluência.

Os mecanismos de percolação dos fluidos para o interior dos concretos são explicados especialmente pela estrutura e conectividade dos poros, sendo a distribuição do tamanho desses poros fator determinante para a permeabilidade do sistema.

Com relação à estrutura de poros e às propriedades de transporte de massa em concretos, Sato (1998) fez um estudo com dois níveis de porosidade total, ou seja, o primeiro alterando a relação a/c e o segundo com duas dimensões de poros. As duas distribuições das dimensões dos poros foram obtidas pela utilização de dois tipos de cimento: o cimento Portland comum e o cimento Portland com adição de escória (em laboratório). Para a relação $a/c=0,76$, o concreto feito com cimento Portland comum apresentou 61% dos poros > 120 nm, enquanto no concreto com escória, a quantidade desses poros reduziu para 39%. Já para a relação $a/c=0,44$, também houve uma redução na quantidade de poros > 120 nm para o concreto com escória, mas não tão significativa como no caso anterior, diminuindo de 49% (concreto somente com cimento) para 31% (concreto com escória). Com base nesses resultados, observou-se o quanto a adição mineral influenciou para a diminuição dos poros com dimensões maiores, sendo esses responsáveis pelo transporte de massa por difusão, migração iônica, capilaridade e permeabilidade para o interior do concreto.

Em decorrência da carbonatação em concretos com adições minerais, a estrutura de poros e a porosidade total são alteradas, devido principalmente ao volume dos compostos

formados no processo de carbonatação, obstruindo a continuidade dos poros e a interconectividade dos mesmos, sendo, para todos os efeitos, benéficas para o material. Em contrapartida, quando não existe espaço físico suficiente para acomodação desses produtos, pode ocorrer expansão e, por consequência, fissuração, o que é indesejável do ponto de vista da durabilidade (JOHANNESSON; UTGENANNT, 2001). Por isso, segundo alguns pesquisadores, tais como Dias (2000), Goñi et al. (1997) e Ishida; Maekawa (2000), ainda existe muita controvérsia a esse respeito, principalmente quanto às mudanças microestruturais da estrutura de poros ocorridas no concreto.

Na pesquisa de Goñi et al. (1997), estudando a porosidade total dos quatro conjuntos de argamassas com cinza volante, conforme descrito anteriormente, os autores identificaram variações na porosidade total. Através da Figura 2.2, pode-se observar uma redução de 12% na porosidade total para as argamassas com 50% de CV, enquanto que houve uma redução ainda maior para a argamassa de referência, de 22%. Também como resultado da carbonatação, os autores verificaram uma redução de 45%, em média, na quantidade de poros menores que 50 nm, para todos os conjuntos de argamassas.

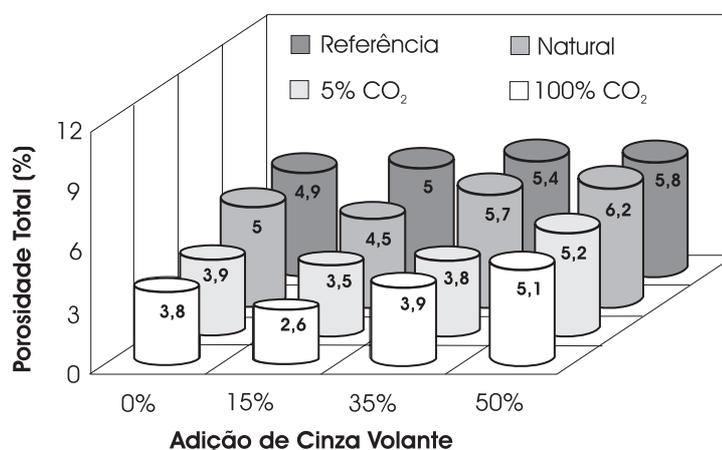


Figura 2.2 - Resultados da porosidade total, para os quatro conjuntos de argamassa e teores de CV (GOÑI et al., 1997)

Johannesson; Utgenannt (2001), estudando a variação na microestrutura de argamassas de cimento submetidas à carbonatação, também verificaram modificações na distribuição do tamanho de poros, bem como na superfície específica, antes e após a carbonatação. Os autores chegaram à conclusão de que a superfície específica varia muito pouco da argamassa não-carbonatada para a argamassa carbonatada (8%), enquanto que, na estrutura de poros, a argamassa de cimento bem carbonatada apresentou duas vezes mais volume de poros menores do que a argamassa não-carbonatada, sendo esse resultado devido à precipitação do carbonato de cálcio, colmatando os poros do material.

Uma pesquisa investigando a porosidade dos concretos contendo 10% de sílica ativa e 30% de CV, em substituição parcial de cimento, foi realizada por Hassan et al. (2000), com relação a/ag de 0,29. Os autores constataram que a porosidade dos concretos com CV foi mais elevada que a do concreto de referência até próximo aos 14 dias, sendo que, após essa idade, esse comportamento se inverteu. Após os 28 dias, houve uma contínua redução da porosidade dos concretos com CV até os 365 dias de ensaio, em relação ao concreto de referência, mostrando que a evolução da hidratação da pasta com CV melhora em idades mais avançadas. Com relação à sílica ativa, esse estudo mostrou que a porosidade do concreto com essa adição foi sempre menor que os demais concretos em todas as idades ensaiadas (3, 7, 28 e 365 dias).

Ainda com relação à porosidade dos concretos contendo CV, estudo de Poon et al. (2000), utilizando teores de 25% e 45% de CV (substituição em massa de cimento) e relações a/ag de 0,24 e 0,19, mostrou, na comparação com o concreto de referência, que a porosidade reduziu ao redor de 17% para os concretos com CV/45% na relação a/ag de 0,24 aos 90 dias, enquanto que, para a relação a/ag de 0,19 aos 90 dias, houve um aumento de 10% na porosidade desses concretos.

Wada et al. (2000), investigando os efeitos da alta reatividade da CCA nas propriedades de durabilidade de argamassas e concretos, concluíram que a substituição do cimento por CCA em teores que variaram entre 5% e 40% aumentou o refinamento dos poros do concreto, especialmente devido à elevada superfície específica dessa adição mineral.

Em pesquisa sobre a influência das adições minerais na microestrutura do concreto, Hasparyk et al. (2002) estudaram, entre outras adições, a escória de alto-forno nos teores de 40%, 50% e 60% (substituição ao cimento) para relação a/ag de 0,51. Os autores observaram, fazendo uma análise dos diferentes concretos no MEV, que a microestrutura do concreto contendo alto teor de escória (60%) apresentou-se mais densa, com melhor aderência pasta/agregado, tornando-se difícil de visualizar e/ou diferenciar os produtos de hidratação formados. Como conclusão, especificamente sobre os concretos com escória, os autores constataram que eles foram os mais eficientes no refinamento dos poros e dos grãos entre todos os concretos analisados, pois a escória atua como material cimentante, gerando produtos de hidratação e, como material pozolânico, reagindo com a portlandita.

2.3 ESTUDOS DE CORROSÃO DO AÇO EM CONCRETOS COM ADIÇÕES MINERAIS

O tema da corrosão do aço em concretos vem sendo abordado com intensidade há muitos anos, enquanto que esse mesmo tema, incluindo as adições minerais, em função do despertar para os subprodutos ocorrido no início dos anos 80, praticamente começou a evoluir com maior ênfase na década de 90.

Entre os muitos trabalhos realizados sobre o tema da corrosão do aço em concretos com adições minerais, foram selecionados alguns nos últimos 6 anos, que evidenciam o despertar e a preocupação dos pesquisadores para o problema crônico que é a corrosão da armadura em estruturas de concreto. Essas pesquisas foram realizadas com os mais diversos materiais cimentícios, incluindo estudos com pastas e argamassas, bem como nos mais variados ambientes, desde os laboratórios até situações de campo, cujo objetivo maior foi o de averiguar o comportamento do aço no interior desses materiais quando sujeitos à corrosão.

Estudo de corrosão em concretos com CV foi realizado por Abreu (2004), que investigou três teores de substituição (em massa) do cimento Portland por CV: 15%, 30% e 45%. Os concretos foram moldados para quatro relações a/ag: 0,44, 0,48, 0,55 e 0,65, sendo a corrosão do aço (CA-60, ϕ 5mm) induzida por carbonatação acelerada em duas condições: com 5% CO₂ e outra com mais de 50% CO₂. O processo de cura dos concretos foi de 28 dias em câmara úmida mais 22 dias em câmara de sazonalidade, sendo, após, submetidos à carbonatação acelerada por um período de 223 dias. Para acelerar a corrosão do aço, os concretos passaram por um período de imersão parcial em água de 35 dias. Os resultados encontrados para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) no período de carbonatação, utilizando a técnica de resistência de polarização, indicaram que a i_{corr} aumentou com o incremento do teor de CV e com a relação a/ag, enquanto que, de modo geral, os concretos de referência (100% cimento CPIV 32) apresentaram as menores i_{corr} . No período de imersão parcial em água, o efeito da concentração de CO₂ durante a carbonatação acelerada foi influente nos resultados da i_{corr} , apresentando, para os concretos acelerados com 5% CO₂, valores da ordem de 0,9 μ A/cm², enquanto para aqueles carbonatados com mais de 50% CO₂, os valores foram em média 0,3 μ A/cm². Entre as conclusões desse estudo, Abreu (2004) constata que, quanto maior foi o teor de CV nos concretos, para mesma relação a/ag, maiores foram as densidades de corrente de corrosão observadas, como também para um mesmo teor de CV, quanto maior foi a relação a/ag, maiores foram as i_{corr} . Conclusão semelhante foi realizada por Montemor (1995), afirmando que a presença de cinza volante (em teores de 15%, 30% e 50% de substituição) nos concretos acelerou o processo da corrosão quando na indução por carbonatação acelerada.

Montemor et al. (2002) realizaram estudo de corrosão em argamassas contendo CV em teores de 15% e 30% de substituição ao cimento Portland comum, para relação a/ag de 0,60. Os corpos-de-prova de argamassa (7cm x 7cm x 15cm) com aço (ϕ 10mm) foram curados por 28 dias em câmara úmida e, após, submetidos ao processo de corrosão acelerada, sob três condições de exposição: dois conjuntos de corpos-de-prova foram expostos em câmara de carbonatação acelerada (5% CO₂), sendo que um foi exposto somente ao ataque de CO₂ e outro, simultaneamente ao CO₂ e solução aquosa de 15% NaCl (esta solução foi borrifada semanalmente sobre os corpos-de-prova); outro conjunto de corpos-de-prova foi exposto em ambiente de laboratório (UR 60%-70%) para carbonatação natural, sendo borrifados semanalmente com solução aquosa de 15% NaCl. A corrosão foi monitorada pelo potencial de corrosão e impedância eletroquímica. Segundo os autores, os resultados de potencial de corrosão indicaram, para condição de ambiente com CO₂ e solução de 15% NaCl, que as armaduras das argamassas com 30% de CV permaneceram passivas em torno de 1 semana, com 15% de CV em torno de 3 a 4 semanas, enquanto que as armaduras das argamassas de referência perderam a condição de passividade após 4 semanas de exposição. Nos resultados de impedância eletroquímica, a resposta capacitiva revelou condição de passividade para todos os corpos-de-prova na primeira semana de exposição. Após 3 semanas em ambiente agressivo, as argamassas de referência e com 15% de CV apresentaram estado passivo para as armaduras com altas resistências à transferência de cargas (da ordem de $1 \times 10^6 \Omega\text{cm}^2$), enquanto que, nas argamassas com 30% de CV, revelou um processo de corrosão, com resistência à transferência de cargas ao redor de $1 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$; sendo que, após 3 meses de exposição, as armaduras de todas as argamassas apresentaram-se no estado ativo de corrosão. Entre as conclusões do estudo, os autores verificaram que as taxas de corrosão das armaduras em argamassas com CV foram mais elevadas que as das argamassas de referência, para as condições agressivas de carbonatação e cloretos.

Com relação à corrosão do aço em concretos com escória, a pesquisa de Pal et al. (2001), empregando escória de alto-forno em teores 50% e 70% de substituição do cimento, mostrou que a corrosão do aço nesses concretos diminuiu com o aumento do teor de escória no traço do concreto, além do que foi sempre inferior à corrosão do aço no concreto de referência, somente com cimento. Quando o teor de escória foi de 70%, a resistência à corrosão melhorou em torno de 41,44% em relação ao concreto de referência, podendo ser explicada, segundo os autores, pela redução na porosidade interconectada, mostrando, através de micrografias da estrutura dos poros do concreto com 70% de escória, microestrutura mais densa do gel de C-S-H, enquanto que, para o concreto de referência, o gel de C-S-H estava esparso, com grandes vazios.

Trabalho de Chi et al. (2002), também estudando a corrosão em concretos com escória, nos teores de 25% e 60% de substituição do cimento, com indução da corrosão por carbonatação acelerada e utilizando três concentrações de CO_2 : 50%, 75% e 100%, verificou menor corrosão dos concretos contendo escória (tanto os carbonatados quanto os não-carbonatados) durante o período em que foram expostos à corrosão acelerada em solução de 3%NaCl do que os concretos de referência (100% cimento Portland). As taxas de corrosão aos 5 dias na solução agressiva, para os concretos carbonatados contendo escória, foram em média de 110 $\mu\text{m}/\text{ano}$, enquanto nos concretos de referência, as taxas foram em média de 225 $\mu\text{m}/\text{ano}$. Outra conclusão dos autores foi com relação à carbonatação, que foi em geral, durante o período ensaiado (7, 14, 21 e 28 dias), menor para os concretos com escória do que para os concretos de referência.

A influência das adições minerais (em substituição do cimento) na corrosão de armaduras induzida por cloretos foi o trabalho de Jucá et al. (2001), no qual estudaram sete tipos de concreto na relação a/ag de 0,70: um de referência (100% cimento CII-F-32), dois com sílica ativa (4% e 8%), dois com escória de alto-forno (20% e 40%) e dois com cinza volante (20% e 40%). Os corpos-de-prova de concreto (15cm x 15cm x 14cm) com aço (CA-50, ϕ 8mm) foram curados por 7 dias em câmara úmida e, após, acondicionados em sala climatizada por 10 dias. Depois desse período, foram submetidos a ciclos de molhagem/secagem em solução agressiva de 0,5%NaCl (em relação à massa d'água) durante 20 dias, e, após, foram colocados novamente na câmara úmida para facilitar a propagação da corrosão. O acompanhamento da corrosão, através do potencial de corrosão, indicou valores inferiores a -450mV (alta probabilidade de corrosão) já na primeira fase de ciclos para os concretos com 20% CV e 40% E, com o prosseguimento dos ciclos, esses concretos também apresentaram os piores resultados. Ao final dos ensaios, concluíram os autores, todos os concretos ficaram na faixa de incerteza de corrosão (entre -200 mV e -350 mV), contudo o pior desempenho ficou com os concretos com 20% CV e 40% E.

Estudo em concretos contendo CCA, em teores de 5% e 10% de substituição do cimento e relações a/ag de 0,50 e 0,60, também com informações qualitativas (técnica do potencial de corrosão) sobre o comportamento do aço à corrosão, foi realizado por Nascimento et al. (2002). Os autores induziram a corrosão dos corpos-de-prova (15cm x 15cm x 15cm) com aço (CA-50, ϕ 8mm), através da carbonatação acelerada (5% CO_2) por 49 dias. Durante esse período, os valores dos potenciais (E_{corr}) foram menores que -200 mV, correspondentes a uma probabilidade menor que 5% para a existência de corrosão.

Castro (2003) também realizou uma análise qualitativa da corrosão do aço em concretos com várias adições minerais (CV, CCA, E, SA e Metacaulinita). Os concretos foram dosados

com os seguintes teores de adições minerais (em substituição parcial do cimento, em massa): 25% CV, 10% CCA, 65% E, 10% SA e 10% Metacaulinita, nas relações a/ag nominais de 0,40, 0,55 e 0,70. A indução da corrosão ocorreu através da carbonatação acelerada (teor entre 5% e 6% de CO₂) por um período de 98 dias, sendo realizada sempre após um período de cura inicial mínima de 91 dias. Foram dois os processos de cura inicial adotados: a) 28 dias em câmara úmida + um mínimo de 63 dias ao ar e b) um mínimo de 91 dias ao ar. Com isso, foram analisados dois conjuntos de concretos, um para cada processo de cura. A partir dos 28 dias e em todo o período de carbonatação, os corpos-de-prova (7,5cm x 12cm x 30cm) com aço (CA-50, ϕ 8mm) foram monitorados através do potencial de corrosão (E_{corr}) do aço e da resistividade elétrica superficial do concreto.

Os resultados do potencial de corrosão na pesquisa de Castro (2003) tiveram dois modos de análise: a influência do processo de cura e a influência das adições minerais. Quanto à influência do processo de cura nos resultados do potencial de corrosão, segundo o autor, para a relação a/ag de 0,40, independente dos cuidados com a cura, o aço desses concretos não apresentou despassivação em nenhuma das adições investigadas. Para as relações a/ag de 0,55 e 0,70, o processo de cura foi influente, pois os concretos expostos ao ar ambiente tiveram os piores desempenhos, enquanto os concretos com cura úmida, notadamente, apresentaram ganhos em durabilidade e desempenho. Quanto à influência das adições minerais nos resultados do potencial de corrosão, a E e a CV apresentaram-se menos eficientes, a CCA com desempenho intermediário, enquanto a SA e a metacaulinita foram as de melhor desempenho (verificado também para os resultados de carbonatação), inclusive superiores aos do concreto de referência. O melhor ou pior desempenho desses concretos quanto ao potencial de corrosão significa que o aço despassivou-se num período de tempo menor (pior desempenho) ou maior (melhor desempenho), dentro de uma análise meramente qualitativa. O autor ressalta que uma despassivação mais rápida não significa maior intensidade do processo de corrosão do aço.

Pesquisa sobre a corrosão do aço em concreto fissurado feita com cimentos compostos com adições minerais (E e CV) foi realizada por Mohammed et al. (2001). Nesse experimento, os autores expuseram os corpos-de prova (10cm x 10cm x 60cm) com aço (ϕ 9mm) em um ambiente marinho por um período de 15 anos. Os cimentos utilizados foram os seguintes: cimento Portland comum, cimento composto com escória dos tipos A (5% a 30% de E), B (30% a 60% de E) e C (60% a 70% de E), bem como cimento composto com cinza volante tipo B (< 10% de CV). Os concretos foram dosados nas relações a/c de 0,45 e 0,55, curados por 28 dias em laboratório e, após, pré-fissurados com aberturas que variaram de 0,1mm a 5mm, sendo, em seguida, colocados próximo ao mar. Os pesquisadores avaliaram a concentração

de íons cloretos, a profundidade de carbonatação, bem como a densidade de corrente de corrosão. Os resultados, segundo os autores, mostraram que, para os concretos com abertura de fissuras $\leq 0,5\text{mm}$, a maior resistência à corrosão por cloretos foi nessa ordem: concretos com cimento de E tipo C, concretos com cimento de E tipo B, concretos com cimento de E tipo A, concretos com cimento de CV tipo B e os menos resistentes à corrosão foram os concretos somente com cimento Portland comum.

Outro amplo estudo com cimentos compostos foi realizado por Mohammed et al. (2004a; 2004b), investigando a mineralogia, a microestrutura, as interfaces, o ingresso de cloretos e a corrosão do aço em concretos envelhecidos por 30 anos em ambiente marinho. Os cimentos utilizados nos concretos foram os seguintes: cimento Portland comum, cimento Portland de alta resistência inicial, cimento com moderado calor de hidratação, cimento aluminoso e cimento composto com escória (30% a 60% de E). Os corpos-de-prova cilíndricos (15cm x 30cm) com aço (ϕ 9mm), nas relações a/c de 0,52, foram submersos em um reservatório próximo ao mar, com a água do mar sendo bombeada para dentro e drenada para fora do reservatório, em intervalos de 6 horas. Quanto aos resultados de potencial de corrosão, os concretos com cimentos de E apresentaram sempre valores menos negativos do que os demais concretos, também com resistências ôhmicas ($k\Omega$) mais elevadas. As densidades de corrente de corrosão mostraram-se relativamente elevadas para todos os concretos, quando comparadas com os concretos com cimentos de E. Entre as conclusões desse estudo, os autores constataram que os concretos feitos com cimento de escória e cimento aluminoso apresentaram menor ingresso de cloretos e permeabilidade ao oxigênio, quando comparados com os demais concretos na mesma relação a/c e também que o emprego de cimentos com escória é a melhor escolha para prover de durabilidade por longo tempo as estruturas de concreto em ambientes marinhos.

A sílica ativa (SA) é outra adição mineral muito utilizada em estudos sobre a corrosão do aço em concretos, configurando, pelas suas qualidades, em uma cinza que, dependendo dos teores (tanto em adição como também em substituição ao cimento), proporciona bons resultados de durabilidade quanto à corrosão do aço.

A pesquisa de El-Debs; Vareda (2002) mostra a influência do teor de 10% de SA (em adição ao total de cimento) no concreto, na proteção da armadura contra a corrosão, mediante ensaio acelerado com ciclos de imersão/emersão em banho salino. Os corpos-de-prova prismáticos de concreto (15cm x 15cm x espessura variável) com tela soldada de malha quadrada Q120 (CA-60, ϕ 2,7mm), após a desmoldagem, foram imersos (cura inicial) por 6 dias em um tanque com água, sendo depois deixados secando ao ar por mais dois dias, quando então foram submetidos aos banhos de imersão/emersão. As variáveis avaliadas fo-

ram a composição do concreto MC-0 (concreto de referência, na relação a/c de 0,40) e MC-10 (adição de 10% de SA, na relação a/ag de 0,38), bem como as espessuras de cobrimento das armaduras: 9mm, 15mm e 25mm. O acompanhamento da corrosão foi realizado mediante leituras do potencial de corrosão ao longo de um ano e pela medição da extensão da corrosão, ou seja, medição do comprimento do fio de aço com corrosão (perda significativa de material) detectada a olho nu ao final dos experimentos.

Pelos resultados encontrados, segundo El-Debs; Vareda (2002), a adição de sílica ativa em 10% foi muito favorável quando comparada com o concreto de referência, apresentando os seguintes comprimentos corroídos: para 9mm de cobrimento, o MC-0 = 2,5 cm e o MC-10 = 1,7 cm; e, para 15mm e 25mm de cobrimento, o MC-0 = 0,7 cm e o MC-10 = 0. Portanto, concluíram os autores, o grau de proteção da armadura do concreto MC-0 com cobrimento de 25mm é equivalente ao do concreto MC-10 com cobrimento de 12mm, ou seja, da ordem da metade do cobrimento. Para ratificar esse desempenho da sílica, a pesquisa de Asrar et al. (1999), também com adição de 10% de SA, acelerando a corrosão por íons cloreto, verificou que a penetração de cloretos foi reduzida nos concretos com SA, diminuindo a carga passante (em Coulombs) em 80%.

No seu trabalho de doutorado, Vieira (2003), avaliando o efeito da SA (em teores de 10% e 20%, em adição ao cimento Portland CPV-ARI) na corrosão da armadura desencadeada tanto por íons cloreto quanto por carbonatação, constatou que, conforme o teor de adição de sílica e a forma de indução da corrosão, variados comportamentos foram verificados. As conclusões desse estudo foram as seguintes: a) para teores abaixo de 10% de adição de SA no concreto: a presença da sílica contribuiu favoravelmente na resistência à corrosão desencadeada por carbonatação, como também aumentou a resistência à corrosão por íons cloreto, além de melhorar efetivamente as outras propriedades analisadas, como a taxa de absorção d'água, resistência capilar, resistência à compressão e teor de cloretos livres; b) para teores de 10% de adição de SA no concreto: o efeito da sílica, embora tenha aumentado a profundidade de carbonatação, não influenciou na resistência à corrosão, enquanto que, para a corrosão por cloretos, ela melhorou significativamente a resistência à corrosão; c) para teores acima de 10% de adição de SA no concreto: a sílica, além de ter aumentado a profundidade de carbonatação, foi também desfavorável na corrosão por carbonatação, no entanto aumentou a resistência à corrosão por cloretos, bem como beneficiou, em menor proporção, as demais propriedades analisadas.

A pesquisa de Hou; Chung (2000) estudou o efeito de misturas nos concretos com relação à corrosão das armaduras. Foram utilizadas misturas de látex, metilcelulose e sílica ativa, totalizando 8 conjuntos de concretos na relação a/ag de 0,50. O potencial de corrosão

e a resistência de polarização foram as técnicas utilizadas para avaliar a corrosão do aço (ϕ 9,5mm) no interior dos corpos-de-prova cilíndricos (7,8cm x 15 cm) de concreto, que foram curados por 28 dias em câmara úmida e, após, monitorados uma vez por semana, durante 44 semanas em solução saturada de CH e 25 semanas em solução de 0,5N NaCl. Analisando os resultados de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), especificamente para o concreto com adição de 15% de SA e o concreto de referência (100% cimento Portland -Tipo I), foi verificado o seguinte: em solução saturada de CH, a i_{corr} média, no período de 44 semanas, do concreto de referência foi de 0,74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e do concreto com SA foi de 0,19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto que, em solução de NaCl, a i_{corr} média, no período de 25 semanas, do concreto de referência foi de 1,50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e do concreto com SA foi de 0,88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Como conclusão, os autores relataram que a sílica ativa (teor de 15% em adição) melhorou a resistência à corrosão do aço no concreto, em ambas as soluções CH e NaCl, sendo que a explicação para essa eficiência da SA, segundo os autores, foi principalmente devido ao decréscimo na absorvidade d'água, embora isso seja particularmente em função do aumento na resistividade elétrica.

Também pesquisando adições de SA em concretos submetidos à corrosão, Dotto et al. (2004) investigaram a resistividade elétrica, o potencial de corrosão e as curvas de polarização anódica e catódica, de corpos-de-prova cilíndricos (9,5cm x 19cm) de concreto com aço (ϕ 6,3mm). Os concretos foram dosados para relações a/ag nominais de 0,50, 0,65 e 0,80, bem como para teores de adição de SA de 6% e 12%. Após o período de cura controlada (23°C e UR entre 80% e 90%) de 9 meses, os corpos-de-prova foram expostos ao ambiente de laboratório por 7 dias antes dos testes acelerados. Para o processo acelerado de corrosão, os corpos-de-prova foram submetidos a ciclos de imersão parcial em solução 3,5%NaCl durante 2 dias e secagem ao ar durante 5 dias, por um período de 350 dias. Os resultados da resistividade elétrica, segundo os autores, mostraram que os concretos contendo SA foram mais resistivos que o concreto de referência (100% cimento Portland CPV-ARI), apresentando aumento de 2,5 vezes para teor de 6% SA e 5,0 vezes para teor de 12% SA, quando comparados com o concreto de referência. Conforme os autores, o tempo para o princípio da corrosão do aço nos concretos contaminados por cloretos foi maior para os concretos contendo SA do que para aqueles contendo somente cimento. Os autores concluíram que a adição de sílica ativa pode ser efetivamente empregada nos concretos para a proteção do aço contra a corrosão.

No decorrer dos trabalhos apresentados nesse item, envolvendo várias adições minerais (CV, SA, CCA, E e Metacaulinita) em concretos, argamassas e pastas, quando submetidos a várias formas de agressividade (ácidos, carbonatação, cloretos, etc.) e a vários ambientes, fica evidente que ainda não há um consenso sobre qual ou quais adições minerais apresentam melhor desempenho dentro desses materiais frente à corrosão do aço,

possivelmente pela complexidade que envolve cada experimento, no tocante a materiais, métodos de ensaio, ambientes de cura, proporções das misturas, características intrínsecas a cada adição (procedência, preparação, tamanho e forma das partículas, etc.), temperatura e umidade do ambiente de ensaio, bem como aos demais fatores inerentes e peculiares a cada pesquisa.

Neste contexto, sente-se cada vez mais a necessidade de novas pesquisas sobre a influência das adições minerais sobre a corrosão do aço no concreto, pois, com o emprego crescente desses materiais cimentícios nos concretos estruturais, torna-se pertinente investigar a proporção ideal dessas adições para a obtenção de concretos com boa durabilidade, especialmente no tocante à corrosão.

CAPÍTULO 3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Um programa experimental, parte prática de um trabalho, necessita previamente ser fundamentado em uma base teórica consistente, para que flua de maneira pertinente para atingir as metas determinadas. A teoria, normalmente já relatada por diversos pesquisadores, vem também de forte intuição, contribuindo para isso o conhecimento e as experiências adquiridas intuitivamente.

As hipóteses teóricas têm que ser comprovadas cientificamente, pois a ciência necessita de evidências experimentais para ratificar a veracidade dos fenômenos. Portanto, inclinando-se para uma visão cartesiana do mundo, tudo é científico quando pode ser comprovado, mensurado e passar pelo crivo da racionalidade.

De maneira singela, pode-se dizer que esta pesquisa passa certamente pela racionalidade de Descartes, mas também existe uma forma despreendida do experimento em si, visando adequar os materiais e recursos humanos, de maneira criativa e imaginativa, buscando a singularidade do ser-humano, que é a pluralidade de pensamentos e idéias.

O programa experimental foi concebido de modo a atender ao objetivo maior da tese: a verificação do comportamento (eletroquímico e gravimétrico) do aço à corrosão, em concretos com adições minerais. Além dos ensaios principais estabelecidos, ensaios complementares foram necessários para ajudar nas análises, tais como resistência à compressão axial, pH, profundidade de carbonatação, permeabilidade a gases, absorção capilar d'água, porosimetria por intrusão de mercúrio e teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente.

Este capítulo, portanto, apresenta como foi planejado o experimento, considerando as variáveis envolvidas, os corpos-de-prova (aço e concreto) utilizados, a caracterização e o proporcionamento dos materiais, a cura dos concretos, a forma de induzir e acelerar a corrosão, os métodos eletroquímicos e não-eletroquímicos empregados para o monitoramento da corrosão e, por fim, os ensaios complementares realizados.

3.1 VARIÁVEIS ENVOLVIDAS NA PESQUISA

Visando o alcance das metas desejadas, procurou-se definir e quantificar as variáveis do estudo. São elas:

→ *Variáveis independentes:*

a) relação água/aglomerante (a/ag): como o objetivo maior da pesquisa é a corrosão do aço e sabendo-se que esta variável influencia diretamente no fenômeno, regulando a porosidade do concreto, fixou-se três relações a/ag de interesse 0,50; 0,60 e 0,70, proporcionando diferentes condições microestruturais para o estudo.

b) tipo/teor de adição mineral: a cinza volante (CV) e a cinza de casca de arroz (CCA) foram escolhidas em função de suas propriedades como materiais cimentantes suplementares devido à razão de sustentabilidade, ou seja, por serem poluidoras da natureza e também econômicas, pois o custo de obtenção é relativamente baixo. A escória granulada de alto-forno (E) apresenta propriedades também favoráveis ao emprego nos concretos, bem como tem interesse na pesquisa devido à relação de causa-efeito no suprimento de cálcio em função da carbonatação. Os teores de adição mineral foram os seguintes: a cinza volante com dois teores, um de 25% e outro de 50%; a cinza de casca de arroz com teor de 25% e a escória granulada de alto-forno, com teor de 70%. Todos os teores são de substituição de igual massa de cimento, e as razões para os mesmos serão abordadas no item 3.5.

→ *Variáveis dependentes:*

a) no aço: corrosão do aço CA-60 e $\phi=5\text{mm}$. São as variáveis de resposta do experimento: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão eletroquímica e taxa de corrosão gravimétrica;

b) no concreto: resistência à compressão axial, permeabilidade a gases, absorção capilar d'água, profundidade de carbonatação acelerada e pH da solução aquosa dos poros do concreto;

c) na pasta endurecida: teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente e distribuição das dimensões dos poros por porosimetria por intrusão de mercúrio.

Considerou-se como condições fixas do experimento a *idade dos ensaios* e o *modo de indução do ataque corrosivo*. Para resistência à compressão axial, foram fixadas duas idades, a de 28 dias, que é comumente utilizada, e a de 91 dias, que é a idade a partir da qual as adições minerais (principalmente a cinza volante e a escória) apresentam melhor desempenho, sendo também a idade fixada para os ensaios de permeabilidade a gases e absorção capilar d'água. Para a indução da corrosão por carbonatação acelerada, definiu-se um período de 21 semanas, que foi o tempo médio verificado em outra pesquisa (VAGHETTI, 1999), com praticamente os mesmos concretos, para que a espessura carbonatada atingisse valores de 2 cm ou mais, sendo essa espessura de interesse para esse estudo. Para a indução do processo corrosivo e suas conseqüências, como o estado superficial da barra de aço e os produtos de corrosão formados, foi utilizada a carbonatação acelerada dos corpos-de-prova.

3.2 PLANEJAMENTO E DISPOSIÇÃO GERAL DOS ENSAIOS

A concepção metodológica do experimento foi definida segundo Vargas (1985), empregando o método indutivo de abordagem do modelo empírico. Os métodos estatísticos foram utilizados para a avaliação dos dados coletados bem como para dar confiabilidade aos mesmos, mas sempre tendo em mente que o planejamento correto do experimento é a forma mais adequada de conseguir dados mais consistentes do ponto de vista global de resultados.

Como o planejamento dos ensaios é uma fase importante, o primeiro passo, após a definição do objetivo e das variáveis a serem estudadas, através do projeto de pesquisa, foi a seleção, a coleta e a preparação dos materiais. A seleção teve por meta determinar os melhores fornecedores, quantificar os materiais necessários e verificar sua qualidade. A coleta e a preparação foram realizadas logo em seguida, procurando adequar os materiais para o melhor desempenho nos ensaios, como os agregados (brita e areia), que passaram por lavagem, peneiramento e secagem em estufa. Quanto ao cimento e as adições minerais (cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno), foram preparados e armazenados visando a caracterização físico-química e os ensaios preliminares de trabalhabilidade dos concretos.

Durante o planejamento do experimento, uma fase importante e necessária para a melhor coerência dos resultados, foi o pré-condicionamento da umidade interna dos concretos. Sabe-se que a umidade interna do corpo-de-prova, principalmente após a concretagem e nos períodos de cura úmida, fica condicionada ao ambiente no qual ele está inserido, bem como à maneira como é armazenado. A variação de umidade dentro do corpo-de-prova (c.p.) e também as trocas com o ambiente acontecem de forma mais ou menos rápida e irregular, necessitando que o material passe por climatização interna para homogeneizar a umidade e proporcionar distribuição homogênea da água nos poros. Como cada c.p. possui teor de umidade interna diferente dos demais, sendo este teor dependente do traço do concreto (microestrutura), o equilíbrio dessa umidade interna torna-se importante, pois influencia na resistividade elétrica, que, por sua vez, implica a maior ou menor resistência à corrosão. A maneira como foi feito o pré-condicionamento será descrita posteriormente, no item 3.6 (procedimentos de cura dos concretos).

Durante a fase do pré-condicionamento, todos os corpos-de-prova foram armazenados em sala climatizada, com temperatura $T = (20 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa $UR = (75 \pm 2)\%$ controladas. A manutenção climática da sala foi importante durante todo o experimento, mas em especial na fase do pré-condicionamento e nos ensaios de corrosão.

A indução do processo de corrosão foi realizada por meio do ensaio de carbonatação acelerada (subitem 3.7.1), utilizando uma câmara climática 345 da FANEM. Esta câmara controla

a temperatura e a umidade dos c.p., bem como regula a emissão do teor de gás-carbônico definido para o ensaio. Porém, como pode ser visto na Figura 3.1, ela limita o número de amostras, devido às suas dimensões internas, necessitando, portanto, adequar o tamanho e o número de corpos-de-prova a serem ensaiados. Devido a isso, os c.p. com aço foram moldados com as dimensões: 7,5cm x 7,5cm x 5,0 cm.

Como o tempo previsto para a carbonatação acelerada foi de 21 semanas, com a intenção de acompanhar o desenvolvimento do potencial de corrosão ao longo desse período (4, 8, 12, 16 e 20 semanas) para todos os traços, foi necessário limitar o número de corpos-de-prova com aço no interior da câmara. Assim, para efeito de investigação, foram criados dois grupos de corpos-de-prova com aço: uma série (10 c.p. para o traço 0,50; 25 c.p. para o traço 0,60 e 15 c.p. para o traço 0,70) que, após as leituras eletroquímicas, foram rompidos (com acompanhamento do pH e profundidade de carbonatação); e, outra série (10 c.p. para o traço 0,50; 10 c.p. para o traço 0,60 e 10 c.p. para o traço 0,70), somente para as leituras eletroquímicas até a propagação da corrosão propriamente dita. Com essa última série, também foi realizado o ensaio de perda de massa gravimétrica.



Figura 3.1 - Câmara de carbonatação

Para facilitar o acompanhamento das cinco misturas¹ de concreto durante os ensaios, foi necessário estabelecer uma convenção para cada tipo de mistura investigada, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Tipo e convenção das misturas

Mistura	Composição (% em massa)	Sigla ⁽¹⁾
1	100% cimento (CPV-ARI)	TR
2	75% cimento + 25% cinza volante	VB
3	50% cimento + 50% cinza volante	VA
4	75% cimento + 25% cinza de casca de arroz	A
5	30% cimento + 70% escória de alto-forno	E

⁽¹⁾ TR: Traço de referência; VB: volante básico; VA: volante alto; A: arroz; E: escória

O número total de corpos-de-prova prismáticos 7,5cm x 7,5cm x 5 cm, moldados para cada relação a/ag, encontra-se na Tabela 3.2, a seguir.

Tabela 3.2 - Quantidade de corpos-de-prova prismáticos 7,5cm x 7,5cm x 5,0 cm

Misturas	C. P. Prismático 7,5cm x 7,5cm x 5cm		
	a/ag = 0,50	a/ag = 0,60	a/ag = 0,70
TR	2 (Ens. Eletroquímicos) 2 (8 e 16 semanas) 2 (Pré-condicionamento)	2 (Ens. Eletroquímicos) 5 (4, 8, 12, 16 e 20 sem) 2 (Pré-condicionamento)	2 (Ens. Eletroquímicos) 3 (4, 12 e 20 semanas) 2 (Pré-condicionamento)
VB	6 (idem)	9 (idem)	7 (idem)
VA	6 (idem)	9 (idem)	7 (idem)
A	6 (idem)	9 (idem)	7 (idem)
E	6 (idem)	9 (idem)	7 (idem)
TOTAL	30	45	35

O número total de corpos-de-prova cilíndricos 10cm x 20 cm e 15cm x 30 cm, para cada relação a/ag, encontra-se na Tabela 3.3.

¹ Adotou-se chamar de ‘misturas’, a composição de todos os materiais que fazem parte do concreto. Portanto, os 5 tipos de concreto estudados estão sempre referidos no texto por esse termo ‘mistura’, seguidos cada qual com sua convenção entre aspas e em negrito, ou seja: mistura “**TR**”, mistura “**VB**”, mistura “**VA**”, mistura “**A**” e mistura “**E**”.

Tabela 3.3 - Quantidade de corpos-de-prova cilíndricos 10cm x 20 cm e 15cm x 30 cm

Misturas	Relação a/ag = 0,50 / 0,60 e 0,70	
	C. P. Cilíndricos 10cm x 20cm	C. P. Cilíndricos 15cm x 30cm
TR	Compressão Axial	Permeabilidade
	4 (28 dias)	1 (91 dias) ⁽¹⁾
	4 (91 dias)	Absorção
	1 (Pré-condicionamento)	1 (91 dias) ⁽¹⁾
VB	9 (idem)	2 (idem)
VA	9 (idem)	2 (idem)
A	9 (idem)	2 (idem)
E	9 (idem)	2 (idem)
TOTAL	45 (x 3 relações a/ag)	10 (x 3 relações a/ag)

⁽¹⁾ Para os ensaios de permeabilidade e absorção, os c.p. foram serrados e cada um resultou em quatro partes cilíndricas de 15cm x 5cm.

Após a indução da corrosão por carbonatação, os corpos-de-prova com aço foram submetidos a ciclos de molhagem/secagem, para acelerar a corrosão propriamente dita. A carbonatação acelerada foi importante para a despassivação do aço, mas, para o prosseguimento e evolução das reações de corrosão, foi necessário o suprimento de umidade ao concreto. A descrição do método dos ciclos de molhagem/secagem estão no subitem 3.7.2.

Foram executados ensaios em concreto e em pasta. Com o concreto, foram moldados corpos-de-prova de concreto simples e com aço. Os ensaios de resistência à compressão axial, absorção capilar d'água e permeabilidade a gases, foram executados com os c.p. simples; e, para os c.p. com aço, foram feitos os ensaios de pH, carbonatação acelerada, ciclos de molhagem/secagem, além dos ensaios de corrosão. Com a pasta, foram moldados c.p. para os ensaios de porosimetria e teor de hidróxido de cálcio remanescente. Para avaliação da corrosão, foram utilizados métodos eletroquímicos: potencial de corrosão e resistência de polarização, e métodos não-eletroquímicos: inspeção a olho nu, com lupa, microscopias óptica e eletrônica de varredura, difração de raios-X e perda de massa gravimétrica.

Na Figura 3.2, encontra-se um esquema geral dos ensaios realizados, mostrando as variáveis estudadas (relação a/ag, teor e tipo de adição) e a seqüência de ensaios com o concreto e a pasta, bem como os ensaios de corrosão da armadura.

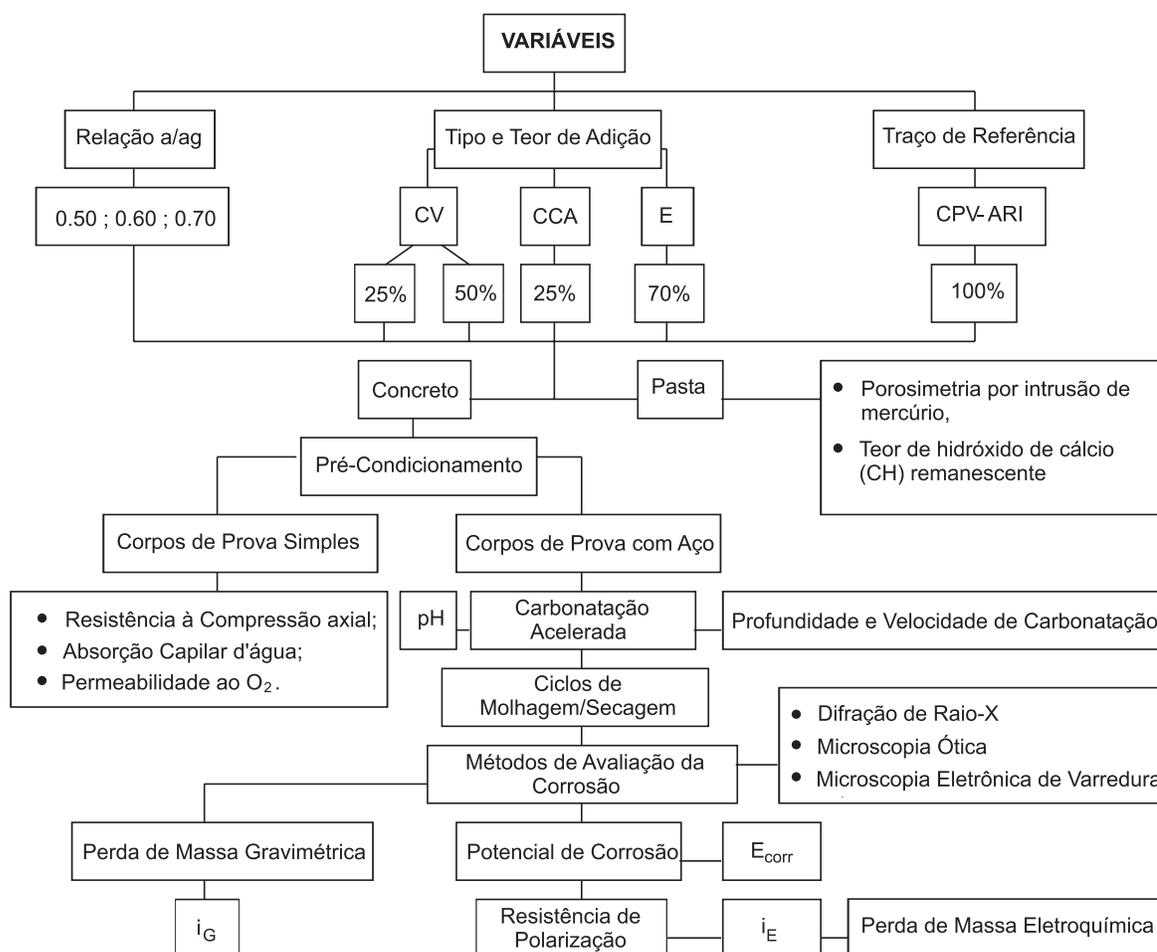


Figura 3.2 - Esquema geral dos ensaios

3.3 CORPOS-DE-PROVA EMPREGADOS NA PESQUISA (AÇO E CONCRETO)

Os corpos-de-prova empregados na pesquisa, tanto para os ensaios complementares quanto para os ensaios de corrosão (foco principal do estudo), foram definidos em função do planejamento experimental e também com relação à disponibilidade de espaço físico nas câmaras de ensaio, conforme relatado no item anterior.

Foram utilizados c.p. cilíndricos para os ensaios de resistência à compressão axial (10cm x 20cm), absorção capilar d'água (5cm x 15cm) e permeabilidade a gases (5cm x 15cm), em concreto simples. Também foram moldados c.p. com as mesmas características para a fase de pré-condicionamento dos concretos.

Para os ensaios voltados à corrosão das armaduras, conforme Tabela 3.2, os c.p. com aço tiveram a forma prismática com as dimensões: 7,5cm x 7,5cm x 5,0cm. Em outras pesquisas relacionadas com o tema da corrosão do aço (ABREU, 2004; CABRAL, 2000; CASCUDO, 2000; CASTRO, 2003; VIEIRA, 2003; entre outros), também foram confeccionados c.p. similares, com pequenas alterações de tamanho e disposições da armadura.

As dimensões dos c.p. com aço, adotadas para esse experimento, satisfazem as exigências da NBR6118/1980 com relação à dimensão máxima característica do agregado graúdo. A brita teve dimensão máxima característica = 15 mm, enquanto que a menor dimensão do c.p. de concreto foi maior que 3 vezes essa dimensão (50mm = 5,0 cm), estando, portanto, de acordo com a norma.

A medida (longitudinal) da extensão exposta do aço foi de 3cm, sendo localizada bem no interior do concreto, estando as demais partes da armadura protegida de possíveis agressões externas e isolada de corrosão não prevista no estudo. Para isso, além da proteção da barra com tinta emborrachada e fita isolante (subitem 3.4.5), foram envernizadas todas as faces menores do prisma, deixando expostas apenas as duas faces maiores (7,5cm x 7,5cm).

Quanto aos afastamentos laterais da barra, foi adotado 1,5cm em relação às faces, pois esse é o cobrimento da armadura utilizado em elementos de concreto armado quando protegidos e no interior da construção, inclusive preconizado por norma (experimento realizado antes da publicação da versão da NBR 6118/2003). Também prende-se ao fato a necessidade de diminuir o tempo para agressão da armadura pela carbonatação acelerada e, conseqüentemente, pela corrosão.

As Figuras 3.3, 3.4 e 3.5, a seguir, mostram o c.p. prismático utilizado no experimento, evidenciando a região da barra exposta à corrosão, bem como os afastamentos laterais da mesma no interior do concreto (todas as medidas estão em 'cm').

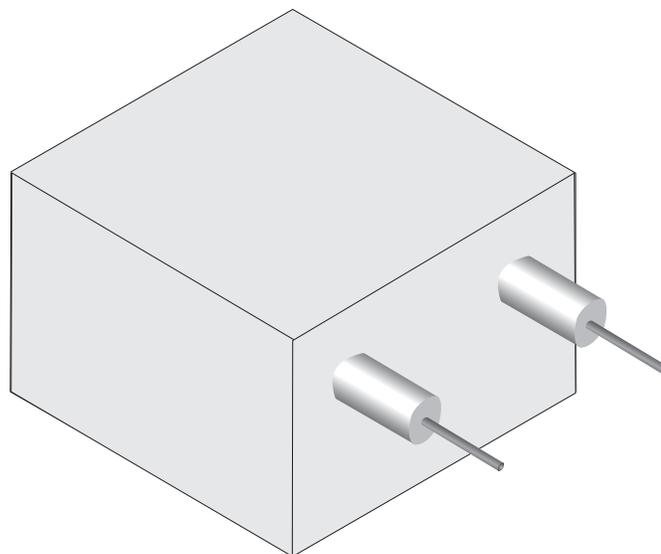


Figura 3.3 - Perspectiva do corpo-de-prova

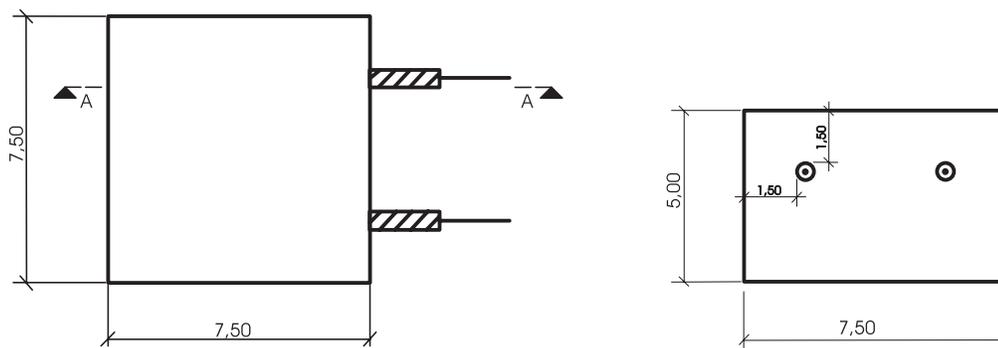


Figura 3.4 - Vistas Superior e Frontal

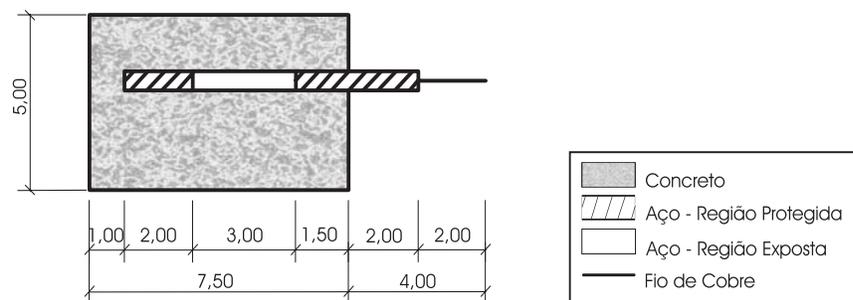


Figura 3.5 - Corte AA

3.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 Cimento

O cimento empregado para a produção dos concretos foi do tipo CP V-ARI (de acordo com a NBR 5733), escolhido por conter menos adições e possuir alto teor de C_3S e C_2S , sempre oriundo do mesmo lote de fabricação.

Os ensaios de caracterização do cimento foram os seguintes:

- curva granulométrica - granulômetro laser (ABCP);
- superfície específica - adsorção de nitrogênio - BET;
- superfície específica - BLAINE - NBR 7224 - NM 76;
- massa específica - NBR 6474 - NM 23;
- tempo de pega - NBR 11581 - NM 65;
- água da pasta de consistência normal - NBR 11580 - NM 43;
- resistência à compressão da argamassa normal - NBR 7215;
- análise química - NBR 5743, 5744, 5745, 5747, 7227 e 9203 - NM 12, NM 13, NM 14, NM 15, NM 16, NM 17, NM 18, NM 19.

A curva granulométrica do cimento está representada juntamente com as curvas das adições minerais, no subitem 3.4.3. As características químicas e físico-mecânicas do cimento utilizado encontram-se, respectivamente, nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 - Composição química do cimento CP V-ARI ⁽¹⁾

Componentes	Teor em massa (%)
Perda ao fogo	2,74
SiO ₂	20,01
Al ₂ O ₃	4,40
Fe ₂ O ₃	2,92
CaO	64,21
MgO	1,52
SO ₃	2,87
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,53
Resíduo insolúvel	0,49
CaO (livre)	0,81

⁽¹⁾ Ensaios realizados na ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

Tabela 3.5 - Características físico-mecânicas do cimento ⁽¹⁾

Idade (dias)	Resistência média à compressão (MPa)
1	25,7
3	31,7
7	37,2
28	48,4
Ensaio	Resultados
Início de Pega	2h, 25min
Fim de Pega	3h, 45min
Superfície Específica - BET (cm ² /g) ⁽²⁾	15000
Superfície Específica - BLAINE (cm ² /g)	4070
Massa Específica (kg/dm ³)	3,14

⁽¹⁾ Ensaio realizado no LMCC/UFSCar - Laboratório de Materiais e Construção Civil;

⁽²⁾ Ensaio realizado no CCDM/UFSCar.

3.4.2 Agregados

Como agregado miúdo, foi utilizada areia natural quartzosa, obtida de fornecedores da região de Santa Maria/RS e proveniente do leito do rio Arenal. A areia foi peneirada na # 6.3mm, lavada para a retirada de impurezas e seca em estufa a 110 °C. Esse último procedimento foi com intuito de empregar-se no concreto areia praticamente isenta de umidade. A composição granulométrica e a massa específica do agregado miúdo estão na Tabela 3.6, e os ensaios realizados para sua caracterização foram os seguintes:

- composição granulométrica - NBR 7217; NM 238; e
- massa específica do agregado miúdo - NBR 9776 - NM 52.

Tabela 3.6 - Granulometria e massa específica da areia ⁽¹⁾

Composição Granulométrica		
Abertura da peneira (mm)	% Retida	% Retida acumulada
4,8	2	2
2,4	7	9
1,2	17	26
0,6	20	46
0,3	32	78
0,15	19	97
< 0,15	3	100
Dimensão máxima característica		4,8 mm
Módulo de finura		2,58
Graduação		Zona 3 (média)
Massa específica		2,63 kg/dm ³

⁽¹⁾ Ensaios realizados no LMCC/UFSM - Laboratório de Materiais e Construção Civil

Como agregado graúdo, foi utilizada pedra britada de rocha diabásica, proveniente do município de Itaára/RS. As pedras apresentaram dimensão máxima de 15mm, compatível com o objetivo de moldar c.p. prismáticos com tamanho reduzido. Para obter essa dimensão máxima, foi necessário peneirar a brita numa tela de malha quadrada de lado 15mm, pois não existe peneira normalizada para diâmetros entre 12,5mm e 19mm. A brita foi previamente lavada, seca ao ar ambiente e armazenada em caixas para o uso quando da moldagem dos concretos. As características do agregado graúdo utilizado estão na Tabela 3.7; e, os ensaios realizados para sua caracterização foram os seguintes:

- composição granulométrica - NBR 7217; NM 238;
- massa específica e absorção de água do agregado graúdo NBR 9937- NM 64;
- massa unitária solta - NBR 7251 - NM 45;
- índice de forma por paquímetro - NBR 7809.

Tabela 3.7 - Características do agregado graúdo ⁽¹⁾

Composição Granulométrica		
Abertura da peneira (mm)	% Retida	% Retida acumulada
19	0	0
15 ⁽²⁾	0	0
12,5	41	41
9,5	33	74
6,3	24	98
4,8	2	100
2,4	0	100
1,2	0	100
0,6	0	100
0,3	0	100
0,15	0	100
Dimensão máxima característica		19 mm
Módulo de finura		6,74
Graduação		Brita 1
Massa específica		2,45 kg/dm ³
Absorção de água		3,75 %
Massa unitária solta		1,30 kg/dm ³
Índice de forma		2,51

⁽¹⁾ Ensaios realizados no LMCC/UFSM - Laboratório de Materiais e Construção Civil

⁽²⁾ Abertura de peneira não normalizada.

3.4.3 Adições minerais

As adições minerais empregadas nos concretos foram a cinza volante (CV), a cinza de casca de arroz (CCA) e a escória granulada de alto-forno (E).

A CV foi fornecida por uma concreteira de Santa Maria/RS, que a adquire de uma Indústria Petroquímica da Região Sul do Brasil. A CCA foi proveniente de engenho de arroz do município de Santa Maria/RS, sendo subproduto da queima (não-controlada) da casca de arroz para secagem dos grãos. A E foi fornecida pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), já moída para o emprego nos concretos, necessitando apenas da secagem em estufa (80°C) para a retirada de alguma umidade que porventura estivesse presente.

Tanto a CV como a CCA foram moídas por um período de uma hora, em moinho de bolas da marca Astecma (modelo MB-20), com volume interno de 50 litros e diâmetro de 400mm.

Para cada moagem, utilizou-se 6 kg de esferas de aço (três diâmetros diferentes) para aproximadamente 4 kg de cinza, sendo este método normalmente empregado em pesquisas do grupo de estudos GEPECON². Após, as cinzas foram secas em estufa a 110 °C e peneiradas, tomando-se para os ensaios a fração passante na peneira #0,3mm. As cinzas foram acondicionadas em embalagens plásticas lacradas e identificadas.

Para o conhecimento das características físicas e químicas das adições minerais, foram realizados os seguintes ensaios:

- superfície específica - adsorção de nitrogênio - BET - ASTM D 3663-92;
- superfície específica - BLAINE - NBR 7224; NM 76;
- massa específica - NBR 6474; NM 23;
- análise química - NBR 5743, 5744, 5745, 5747, 7227 e 9203; NM 12, NM 13, NM 14, NM 15, NM 16, NM 17, NM 18, NM 19, NM 22;
- curva granulométrica - granulômetro laser (ABCP);
- atividade pozolânica em CP pozolânico - NBR 5753 - Ensaio Fratini.

A superfície específica BET (ensaio realizado no CCDM/UFSCar), bem como a massa específica e a superfície específica Blaine (ensaio realizado no LMCC/UFMS) das adições minerais encontram-se na Tabela 3.8. O ensaio da composição química das adições minerais foi realizado na ABCP/SP e os resultados estão na Tabela 3.9.

Tabela 3.8 - Características físicas das adições minerais

Ensaio	CV	CCA	E
Sup. específica (cm ² /g) - BET	23000	18000	n.d.
Sup. específica (cm ² /g) - Blaine	5070	4340	4700
Massa específica (kg/dm ³)	2,15	2,15	2,90

Obs: n.d. = não determinado

² GEPECON – Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto da Universidade Federal de Santa Maria/RS

Tabela 3.9 - Composição química das adições minerais (% em massa)

Componentes	CV	CCA	E
Perda ao fogo	1,09	8,90	0,75
SiO ₂	63,97	85,82	33,86
Al ₂ O ₃	28,02	1,40	11,17
Fe ₂ O ₃	2,79	0,49	0,86
CaO	1,40	0,73	43,56
MgO	0,76	0,58	7,67
SO ₃	0,90	0,92	---
Na ₂ O	0,14	0,02	0,14
K ₂ O	0,90	1,45	0,36
Sulfeto (S)	---	---	1,17

A composição granulométrica do cimento e das adições minerais foi determinada através do ensaio com granulômetro laser, realizado na ABCP/SP. A Tabela 3.10 apresenta o resumo dos resultados por faixa de diâmetro das partículas.

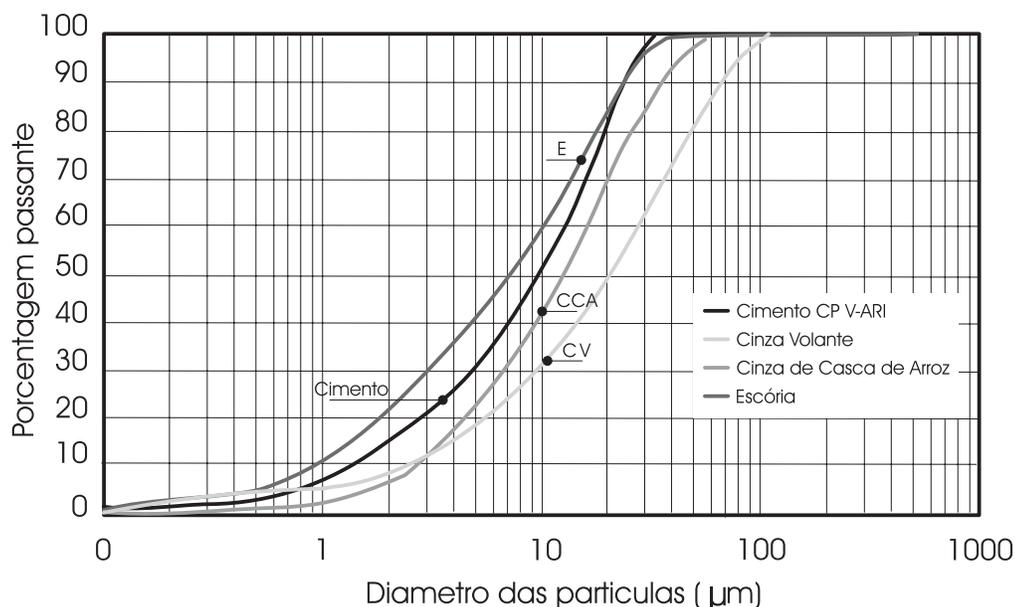
Tabela 3.10 - Composição granulométrica (% passante)

Diâmetro (µm)	Cimento	CV	CCA	E
1	6,86	5,04	2,97	10,43
5	30,96	18,29	23,14	40,9
10	51,37	30,92	42,42	59,34
20	82,58	48,29	71,17	84,48
40	100,00	72,56	94,65	99,72
60	100,00	86,98	99,83	100,00
80	100,00	95,19	100,00	100,00
100	100,00	98,74	100,00	100,00
130	100,00	99,94	100,00	100,00
140	100,00	100,00	100,00	100,00

A Tabela 3.11 mostra os parâmetros retirados da curva granulométrica, através da qual se identifica a dimensão média das partículas e o diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas. A Figura 3.6 mostra as curvas granulométricas.

Tabela 3.11 - Parâmetros da curva granulométrica.

Material	Dimensão média (μm)	Diâmetro abaixo do qual encontram-se 90% das partículas (μm)
Cimento	9,60	23,07
CV	21,12	65,92
CCA	12,27	34,22
E	7,10	23,62

**Figura 3.6** - Curva granulométrica do cimento e adições minerais

Pelas características físicas das adições minerais (Tabela 3.8), observou-se que a cinza volante (CV) apresentou maior superfície específica Blaine que a escória (E) e a cinza de casca de arroz (CCA). Pela curva granulométrica (Figura 3.6), a CV apresentou maior diâmetro das partículas, especialmente na faixa compreendida entre $3\mu\text{m}$ e $20\mu\text{m}$, vindo na seqüência a CCA, o cimento CPV-ARI e, por último, a E. A escória, portanto, apresentou partículas menores que a CV e a CCA, conforme observou-se pelo tamanho médio das partículas ($\bar{\phi}_m$) (Tabela 3.11).

Os resultados da massa específica do cimento (Tabela 3.5) e das adições minerais (Tabela 3.8) mostraram o quanto essas adições possuem menor densidade quando comparada com a do cimento. Em função disso, foi necessária a correção dos traços do concreto devido ao aumento no volume de pasta e, conseqüentemente, no de argamassa, em decorrência da reposição do cimento pelas adições minerais.

A composição química do cimento (Tabela 3.4) apresentou o óxido de cálcio (CaO) como componente principal, com 64%, sendo que, para as adições minerais (Tabela 3.9), esse componente esteve presente em maior quantidade na E, com 44%. A CCA apresentou essencialmente dióxido de silício (SiO₂), com 86%, estando também esse componente em maior quantidade na CV, com 64%. Portanto, para a cinza de casca de arroz e a cinza volante, o silício foi o constituinte principal, enquanto que, para o cimento e a escória, foi o cálcio. Esse maior teor de cálcio para o cimento e a escória justificou a maior reserva alcalina proporcionada pela mistura de referência (**TR**) e pela mistura com escória/70% (**E**).

A análise química do cimento também mostrou que a perda ao fogo e o resíduo insolúvel estiveram de acordo com a norma NBR 5733, apresentando 2,74% para a perda ao fogo (limite $\leq 4,50\%$) e 0,49% (limite $\leq 1,00\%$) para o resíduo insolúvel.

Como a presença excessiva de enxofre (S) na escória pode causar problemas de durabilidade, principalmente devido ao ataque por sulfatos ao concreto, a norma NBR 5746 fixa um teor limite de 2% para esse componente. A escória, portanto, obedeceu a esse critério, apresentando um teor de 1,17% para o sulfeto (S).

Outro ensaio definido no plano de trabalho foi o de atividade pozolânica com cimento Portland pozolânico - Ensaio Fratini, realizado na ABCP/SP. Os resultados químicos da Tabela 3.12 mostram a atividade pozolânica para todas as misturas, enquanto que o índice de atividade pozolânica foi extraído da Figura 3.7, conforme método desenvolvido por Isaia (1995).

Tabela 3.12 - Índice de atividade pozolânica (Fratini)

Misturas	Atividade Pozolânica		Distância "d"(cm)	Índice Atividade Pozolânica ⁽¹⁾ IAP
	mmol CaO/l	mmol OH/l		
TR	7,8	64	7,9	12,7
VB	4,9	58	7,5	13,3
VA	1,7	32	4,2	23,8
A	5,5	38	4,7	21,3
E	5,7	47	5,7	17,5

⁽¹⁾ obtenção do índice (IAP=1/d) conforme Isaia (1995)

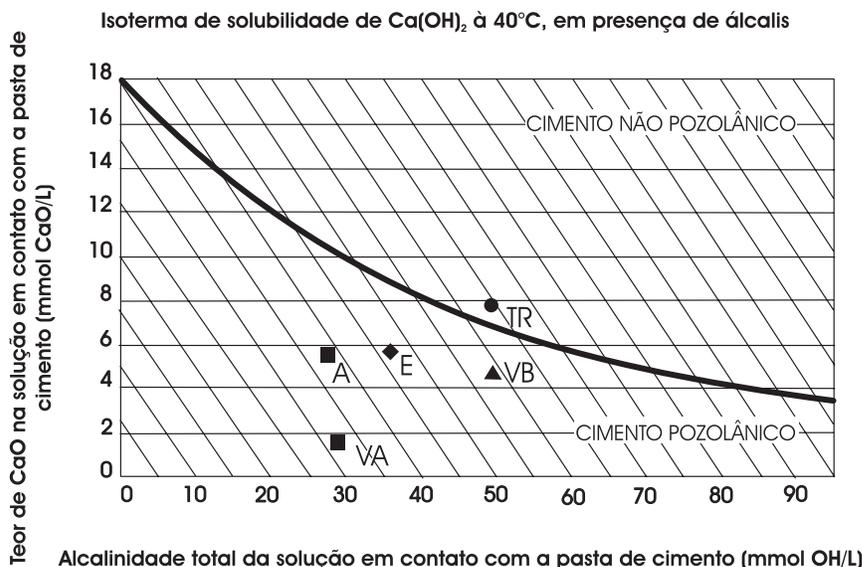


Figura 3.7 - Pozolanicidade aos 14 dias das cinco misturas

Através dos resultados de pozolanicidade para as cinco misturas (Figura 3.7), observou-se um decréscimo acentuado no teor de CaO da mistura com cinza volante/50% (**VA**), enquanto para a mistura "**E**", o teor manteve-se elevado, superando até mesmo as misturas com baixos teores de adição, misturas "**VB**" e "**A**". Essa boa reserva alcalina da mistura "**E**" tem a ver com o teor de CaO na composição química da escória.

Com relação ao índice de atividade pozolânica (IAP), que representa o inverso da distância (d), em cm, que separa os pontos do gráfico com a origem das coordenadas, multiplicado por 100, verificou-se que, quanto maior foi esse índice, maior foi a atividade pozolânica da mistura considerada, proporcionando maior consumo de CH e menor alcalinidade total. Comparando a mistura com cinza volante/25% (**VB**) com a mistura com cinza de casca de arroz/25% (**A**), constatou-se que a CCA é mais reativa que a CV, pois a mistura "**A**" apresentou $\text{IAP}=21,3$, contra $\text{IAP}=13,3$ da mistura "**VB**", considerando o mesmo teor de reposição de cimento por adição mineral (25%). Entretanto, fazendo uma comparação entre as 4 misturas com adição mineral, a que apresentou maior atividade pozolânica foi a mistura com cinza volante/50% (**VA**), com $\text{IAP}=23,8$.

3.4.4 Água e aditivo superplastificante

Foi utilizada água potável para a mistura dos concretos, proveniente da rede de abastecimento da UFSM.

Para alguns traços de concreto, foi utilizado aditivo superplastificante isento de cloretos, conferindo a trabalhabilidade necessária para as misturas. As características do aditivo empregado, à base de éter-carboxílico, foram fornecidas pelo fabricante e estão na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Características do aditivo superplastificante

Características	Resultado
Estado	Líquido-viscoso
Teor de Sólidos	28,5% - 31,5 %
Massa Específica	1,087 g/cm ³
pH	6,6

3.4.5 Barras de aço

Os corpos-de-prova de aço empregados nos ensaios foram obtidos a partir de barras de diâmetro nominal 5mm e categoria CA-60, proveniente da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). A composição química fornecida pelo fabricante encontra-se na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 - Composição química do aço: CA-60 / ϕ =5mm

Componentes	%	Componentes	%
C	0,120	Cr	0,082
Mn	0,690	Ni	0,082
Si	0,210	Mo	0,022
S	0,023	Sn	0,031
P	0,033	N ₂ [ppm]	96
Cu	0,379	O ₂ [ppm]	96
Fe	Restante	---	

A preparação da superfície do corpo-de-prova de aço empregado nos concretos foi realizada da seguinte maneira: primeiramente, procedeu-se a uma limpeza com decapagem mecânica, através de escova de aço em equipamento giratório sob alta rotação, eliminando a ferrugem superficial até alcançar a condição de "metal branco".

Após, as barras foram limpadas em uma solução contendo ácido clorídrico e água destilada, na proporção 1:1 mais 2 g/l de um inibidor de corrosão (hexametilenotetramina). Para essa limpeza, as barras foram imersas na solução e vibradas com um gerador de ultrassom, sendo, depois, lavadas em água corrente, escovadas com escova de cerdas plásticas, mergulhadas em acetona e secas com ar quente (ASTM G1, 1990).

Logo depois, foram pesadas com precisão de 0,0001 g, pintadas com tinta emborrachada e, por fim, protegidas com fita isolante de alta tensão, conforme Figura 3.8, a seguir. O acondicionamento das barras até a moldagem dos corpos-de-prova foi feito em um dessecador a vácuo, protegendo, dessa maneira, a área exposta da oxidação superficial.



Figura 3.8 - Preparação da barra de aço

3.5 PROPORCIONAMENTO E DOSAGEM DOS CONCRETOS

O proporcionamento das adições minerais para a moldagem dos concretos foi realizado obedecendo a alguns aspectos para cada tipo de cinza.

Para a cinza volante, foi testada uma mistura com 25% (**VB**) de substituição parcial do cimento (% em massa), teor esse considerado normal e utilizado em obras correntes (concreto usinado), e uma mistura com 50% (**VA**), teor alto, para testar os efeitos sobre a durabilidade dos concretos (em especial sobre a corrosão das armaduras), servindo de base de comparação com a mistura de 25%.

Para os concretos com cinza de casca de arroz, utilizou-se teor de 25% (**A**) de substituição parcial do cimento (% em massa). Esse teor foi determinado considerando o seu emprego baseado em pesquisas anteriores (FRIZZO, 2001; HOPPE, 2002; MORAES, 2001; VAGHETTI, 1999; VENQUIARUTO, 2002; WINCK, 2002), pois ainda não se tem dados sobre a utilização da CCA em obras correntes.

No caso da escória de alto-forno, foi testada uma mistura com 70% (**E**) de substituição parcial do cimento (% em massa), pois esse teor já vem sendo empregado em cimentos Portland de alto-forno (CP III). No caso desta pesquisa, o objetivo maior foi o teste dos efeitos do alto teor sobre a corrosão do aço.

Assim, foram definidos para o experimento cinco misturas de concretos, sendo quatro com adições minerais (**VB**, **VA**, **A** e **E**) e uma sem, tomada como referência (**TR**), conforme Tabela 3.1, descrita anteriormente.

A dosagem dos concretos foi feita pelo método experimental, buscando dada trabalhabilidade e coesão da mistura para as relações a/ag pretendidas, bem como para os níveis de resistências desejados.

Para a confecção dos traços, foram utilizados conceitos e procedimentos expostos por Helene; Terzian (1992). Para o proporcionamento do concreto com adições minerais, foram empregadas algumas recomendações descritas por Mehta; Aitcin (1990).

Em todos os traços, adotou-se como parâmetro constante o volume de argamassa seca, fixado em 52%. Para determinar esse valor, foram realizados ensaios de trabalhabilidade com o concreto fresco, que tiveram como objetivo a obtenção da consistência desejada para os traços, através da variação na quantidade de água ou aditivo superplastificante.

Foi determinado o volume de argamassa no concreto de referência, variando-se os volumes de areia das misturas-testes, até conseguir a consistência desejada pelo abatimento do cone de Abrams, que foi fixado em (60 ± 15) mm, como também o tempo de remoldagem pelo aparelho de Vebe, correspondendo ao tempo de 3" com tolerância de 1". Assim, encontrou-se um volume ótimo de 52% de argamassa seca, em relação ao volume total de materiais secos.

Como a substituição do cimento por adições minerais acarretou um aumento no volume da pasta de cimento dos traços, houve necessidade de correção na quantidade de areia para manter o volume de argamassa constante. Portanto, para manter o volume de argamassa em 52%, retirou-se o volume correspondente de agregado miúdo (areia média), à medida que aumentou o teor de adições minerais de cada traço. Esse procedimento foi necessário para impedir que teores mais elevados de adições minerais aumentassem excessivamente o volume de argamassa e, com isso, também a demanda de água.

Para cada uma das misturas, foram verificados três níveis de resistências, representados pelas relações água/aglomerante (a/ag) nominais de 0,50, 0,60 e 0,70. Portanto, o plano da pesquisa previu a moldagem de 15 traços diferentes de concretos, três para cada uma das misturas. As proporções aglomerante:agregado (em massa) para as relações a/ag , foram as seguintes: 0,50 = 1:4,9 ; 0,60 = 1:6,1 e 0,70 = 1:7,2.

Após a determinação da quantidade de água e aditivo (quando necessário) a ser adicionado a cada um dos 15 traços de concreto, através do ensaio de trabalhabilidade, procedeu-se a moldagem dos corpos-de-prova. Para cada traço moldado, foram feitas as seguintes leituras (Tabela A14 dos anexos):

- consistência pelo abatimento do tronco de cone - NBR 7223; NM 67;
- tempo de remoldagem - VEBE - RILEM CPC 2.2.;
- temperatura e umidade relativa do ambiente;
- temperatura interna do concreto ao final da mistura.

A Tabela 3.15 apresenta a quantidade de materiais por m³ de concreto, para todos os 15 traços estudados e a Figura 3.9 mostra o consumo de cimento em função das relações a/ag para as 5 misturas investigadas.

Tabela 3.15 - Quantidade de materiais por m³ de concreto

Mistura	a/ag	CP kg/m ³	CV kg/m ³	CCA kg/m ³	E kg/m ³	Areia kg/m ³	Pedra kg/m ³	Água l/m ³	Aditivo l/m ³
TR	0,50	362	---	---	---	750	1025	181	---
	0,58	302	---	---	---	812	1029	175	---
	0,69	259	---	---	---	845	1022	179	---
VB	0,51	268	89	---	---	704	1046	179	---
	0,60	222	74	---	---	770	1040	178	---
	0,70	192	64	---	---	812	1032	179	---
VA	0,49	177	177	---	---	662	1073	170	1,39
	0,60	146	146	---	---	732	1055	176	0,59
	0,69	127	127	---	---	780	1049	175	0,40
A	0,51	267	---	89	---	703	1045	178	1,44
	0,61	222	---	74	---	770	1037	178	0,90
	0,70	192	---	64	---	813	1034	177	0,72
E	0,50	108	---	---	252	719	1043	180	---
	0,60	89	---	---	209	775	1044	179	---
	0,69	77	---	---	181	831	1027	178	---

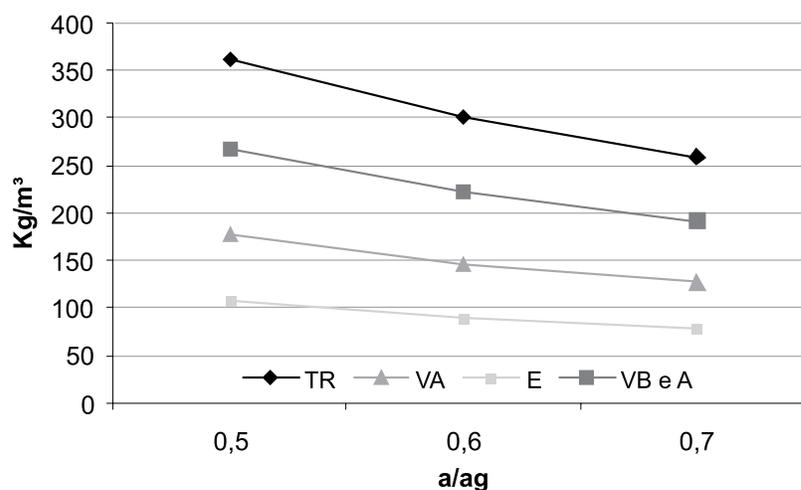


Figura 3.9 - Consumo de cimento dos traços estudados

3.6 PROCEDIMENTOS DE CURA DOS CONCRETOS E IDADE DOS ENSAIOS

Após a moldagem dos corpos-de-prova (c.p.) da pesquisa (110 c.p. prismáticos de 7,5 cm x 7,5 cm x 5,0 cm, 135 c.p. cilíndricos de 10 cm x 20 cm e 30 c.p. cilíndricos de 15 cm x 30 cm), os mesmos foram acondicionados em câmara úmida por 49 dias. Estabeleceu-se este período de 49 dias para adequação da fase de cura úmida com a fase de pré-condicionamento (42 dias), com o objetivo de fechar em 91 dias para o início dos ensaios, bem como em função do planejamento de utilização tanto da câmara úmida quanto da câmara de carbonatação disponíveis no laboratório (LMCC/UFSM), sendo estes equipamentos também necessários para as demais pesquisas em andamento.

Ao término desse período, os c.p. passaram por um processo de pré-condicionamento de 42 dias para equilíbrio da umidade interna, segundo as recomendações da RILEM TC 116-PCD (1999). Apenas os c.p. para o ensaio de resistência à compressão não foram pré-condicionados, permanecendo na câmara úmida para o ensaio aos 28 e 91 dias. Durante esse período de 42 dias de ajuste da umidade interna, todos os c.p. permaneceram dentro da sala climatizada com temperatura de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $(75 \pm 2)\%$ controladas. O objetivo do pré-condicionamento foi de dotar os corpos-de-prova, por meio de uma pré-secagem definida, de uma concentração média de umidade em equilíbrio com $(75 \pm 2)\%$ de umidade relativa, em um ambiente aéreo com temperatura de $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ e com uma distribuição uniforme da água evaporável nos corpos-de-prova.

Para o pré-condicionamento, foram necessárias três fases de 14 dias cada uma, totalizando 42 dias. Na primeira fase (Figura 3.10), fez-se a determinação da concentração da umidade de equilíbrio, calculando assim a perda de massa necessária durante a pré-secagem. Para isso, foram necessários dois c.p. "gêmeos": um deles foi colocado em estufa a 105°C , até uma constância de massa ($\pm 0,5$ g) num período de 24 horas, determinando-se, assim, o teor total de água evaporável. O outro c.p. foi triturado, retirando-se uma quantidade mínima de 500 gramas da fração passante na peneira 6,3 mm e retida na peneira 2,4 mm. A amostra triturada foi colocada em uma bandeja metálica e exposta na sala climatizada $(75 \pm 2)\%$ de umidade relativa e $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ de temperatura ambiental, até uma constância de massa ($\pm 0,1$ g) em intervalos de 24 horas. Após, com massa constante, a bandeja foi colocada em estufa a 105°C , até novamente uma constância de massa ($\pm 0,1$ g) num período de 24 horas. Determinaram-se, assim, os valores que permitiram estabelecer o teor de água evaporável na condição de equilíbrio $(75 \pm 2)\%$ de umidade relativa e $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ de temperatura ambiental. Com os resultados dos dois c.p., calculou-se a perda de massa que seria necessária para cada c.p. na fase da pré-secagem.

Na segunda fase (Figura 3.11), a da pré-secagem, os c.p. de concreto foram acondicionados em estufa ventilada a uma temperatura de 50 °C, para o pré-ajustamento da perda de massa necessária para cada c.p. (com variação de $\pm 5\%$ sobre a perda de água calculada), considerando-se as massas pré-estabelecidas anteriormente. O tempo para a pré-secagem dos c.p. variou de algumas horas até 14 dias.

Por fim, na terceira fase (Figura 3.12), cada c.p., após atingir o peso previsto para a umidade de equilíbrio (75%), foi embalado em dois sacos plásticos (polietileno) selados a quente e também em um saco de polietileno-alumínio (proveniente de uma indústria de café) selado a quente, evitando assim que ocorresse perda de peso durante o processo. Após embalados, os c.p. foram acondicionados em estufas a uma temperatura de 50°C, para uma redistribuição homogênea de umidade por todo o c.p., durante no mínimo 14 dias.

Um dia antes dos c.p. de concreto completarem 42 dias de pré-condicionamento (91 dias da moldagem), foram transferidos para a sala climatizada, com o objetivo de estabilizarem a temperatura em $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, nas condições de laboratório. Após, foram desembalados dos sacos e seguiram para os ensaios de permeabilidade a gases, absorção capilar de água e carbonatação acelerada.



Figura 3.10 - Bandejas com c.p. triturados para determinação da umidade de equilíbrio



Figura 3.11 - Corpos-de-prova na estufa para ajuste da umidade interna



Figura 3.12- Corpos-de-prova embalados na estufa para equilíbrio da umidade interna

As idades para a realização dos ensaios da pesquisa estão discriminadas na Tabela 3.16, considerando os ensaios de corrosão e os complementares.

Tabela 3.16 - Idade dos ensaios da pesquisa

Material	Ensaio	Idade
Concreto simples	Resistência à compressão axial	28 e 91 dias
Concreto com aço	Carbonatação acelerada	Após os 91 dias : 4, 8, 12, 16 e 20 semanas
Concreto com aço	pH da solução aquosa dos poros	Após os 91 dias : 4, 8, 12, 16 e 20 semanas
Concreto simples	Permeabilidade a gases	Aos 91 dias
Concreto simples	Absorção capilar de água	Aos 91 dias
Concreto com aço	Potencial de corrosão	Semanalmente a partir dos 91 dias
Concreto com aço	Resistência de polarização	Após os 91 dias : Na fase da indução : na 12 ^a e 20 ^a semana; Na fase da aceleração : no início, de 14 em 14 dias e depois de 28 em 28 dias, totalizando 6 meses.
Concreto com aço	Perda de massa gravimétrica	No final da aceleração da corrosão (450 dias)
Pasta	Porosimetria	91 dias
Pasta	Teor de hidróxido de cálcio (CH)	91 dias

3.7 MÉTODOS DE INDUÇÃO E ACELERAÇÃO DA CORROSÃO

3.7.1 Indução por carbonatação acelerada

O método utilizado para provocar a despassivação da armadura foi a carbonatação acelerada, empregado por diversos pesquisadores, tais como: Abreu (2004), Cascudo (2000), Figueiredo (1994), Kasmierczak (1995), Nepomuceno (1992), Papadakis (2000), Vieira (2003), entre outros. Para isso, o ensaio foi realizado em câmara climática 345 da FANEM (ver Figura 3.1), com umidade interna de $(75 \pm 2)\%$, temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e teor de gás-carbônico de 10% em volume.

Esse teor de 10% de CO_2 , foi empregado em outro trabalho do autor (VAGHETTI, 1999), considerando sempre a preocupação de não provocar dano na interconectividade dos poros do concreto, através das reações de formação dos carbonatos. A temperatura média estabelecida de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ teve por consideração a ocorrência freqüente, na maioria das cidades

brasileiras, por um longo período anual; sendo, portanto, as condições de exposição de grande parte das estruturas de concreto. O emprego de $(75 \pm 2)\%$ de umidade interna na câmara foi devido à melhor condição para a ocorrência da carbonatação, pois sabe-se que a umidade ótima para o fenômeno está na faixa entre 50% e 80% de umidade relativa do ar, relatada por diversos pesquisadores (ANDRADE, 1992; BAKKER, 1988; BAUER, 1995; NEVILLE, 1997; PARROT, 1987; STEFFENS et al., 2002; entre outros).

3.7.2 Aceleração por ciclos de molhagem/secagem

Considerando que todas as armaduras foram despassivadas por carbonatação (21 semanas dentro da câmara de carbonatação acelerada), empregou-se, para acelerar a corrosão, os ciclos de molhagem/secagem.

Estes ciclos, consistiam em deixar os c.p. imersos parcialmente em água (~2,0 mm) por períodos de 2 ou 7 dias e, após, a retirada da água com secagem ao ar na sala climatizada por períodos de 5 ou 7 dias. Portanto, os ciclos de molhagem/secagem foram de 7 e 14 dias, respectivamente. A finalidade da imersão em água foi de prover com eletrólito os poros do concreto para que as reações eletroquímicas fossem facilitadas, enquanto que a alternância com a secagem foi para evitar a contínua saturação dos poros do material com água, o que, por outro lado, dificultaria a difusão do oxigênio, elemento também essencial para as reações. Os ciclos de molhagem foram aumentados de 2 para 7 dias, em função da necessidade de maior intensidade no molhamento dos corpos-de-prova, visto que com apenas 2 dias a aceleração da corrosão levaria mais tempo, bem como estava pouco influenciando nos resultados da densidade de corrente de corrosão eletroquímica.

Assim, durante aproximadamente seis meses de duração dos ciclos, foi possível acelerar o processo de corrosão e mensurar as taxas de corrosão através do ensaio eletroquímico de resistência de polarização e do ensaio não-eletroquímico da perda de massa gravimétrica.

3.8 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

3.8.1 Potencial de corrosão

O estado superficial do aço foi avaliado mediante as leituras eletroquímicas do potencial de eletrodo ou de corrosão, segundo método descrito na ASTM C 876 (1991).

Na Figura 3.13, encontra-se a montagem do equipamento e corpo-de-prova para a realização das medidas de potencial. O equipamento utilizado foi um pH-metro/milivoltímetro de alta impedância de entrada, da marca ANALION, e um eletrodo de calomelano saturado

(ECS). Para a leitura do potencial, na interface de contato entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto, foi utilizada uma esponja umedecida em solução com detergente diluído em água potável para propiciar um melhor contato elétrico nessa interface.

As leituras de potencial foram realizadas após os 91 dias de cura (49 dias na câmara úmida + 42 dias de pré-condicionamento), sempre semanalmente, avaliando o estado qualitativo do aço ao longo do tempo, tanto no período de indução, quanto no período dos ciclos de molhagem/secagem.



Figura 3.13 - Ensaio de potencial de eletrodo ou de corrosão

3.8.2 Resistência de polarização

A técnica de resistência de polarização foi empregada para avaliar a velocidade do processo de corrosão; e, para isso, foi utilizado um potenciostato da marca ACM Instruments, compensando automaticamente a queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esse potenciostato foi conectado a um computador para a transferência de dados, sendo estes adquiridos por um software (*Sequencer*), analisados (*Analysis*) e, logo em seguida, armazenados.

No módulo "*Sequencer*" deste software, foi feita a configuração incluindo a correção automática da queda ôhmica (IR Compensated LPR Sweep), utilizando uma frequência de 1000 Hz. Para obtenção da resistência de polarização, aplicou-se um potencial variável, de -10 mV a + 10 mV em relação ao potencial de corrosão, a uma taxa de 10 mV/minuto.

A célula de trabalho, com sistema de três eletrodos, *eletrodo de trabalho* (armadura), *contra-eletrodo auxiliar* (chapa de aço inoxidável) e um *eletrodo de referência* (eletrodo de calomelano saturado - ECS), foi instalada em uma caixa (gaiola de Faraday) fabricada com chapas de ferro, protegida com pintura anticorrosiva e ligada ao potenciostato, conforme Figura 3.14. No contato eletroquímico entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto, bem

como entre a superfície do concreto e o contra-eletródo auxiliar, foi utilizada uma esponja umedecida em solução com detergente diluído em água potável, de acordo com a ASTM C 876-91.

As leituras de resistência de polarização foram tomadas ao longo do tempo, no período de indução e, após, no período de aceleração da corrosão. A partir dos resultados da resistência de polarização, foi determinada a densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), conforme equações 1.26 e 1.27 descritas no capítulo 1 (subitem 1.5.2), adotando 26 mV para o valor da constante 'B' e 4,30 cm^2 para a área lateral da armadura exposta à corrosão.



Figura 3.14 - Célula de trabalho para o ensaio de resistência de polarização

3.9 MÉTODOS NÃO-ELETROQUÍMICOS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

3.9.1 Inspeção visual

Ao final da aceleração da corrosão por ciclos de molhagem/secagem e após a retirada do aço do interior dos corpos-de-prova, foi realizada uma inspeção visual das armaduras corroídas, antes de se fazer uma análise mais profunda. Procurou-se identificar a corrosão sofrida em termos de morfologia do ataque, bem como sua distribuição e profundidade.

As armaduras foram inspecionadas primeiramente a olho nu, e, posteriormente, com lupa estereoscópica, através de fotografia digital, registrando as principais características macroscópicas.

Após, foi feita uma inspeção visual com microscópio óptico da marca Olympus e modelo BX60M, principalmente para verificar o crescimento do óxido ao redor da barra de aço,

registrando, através de fotografia digital, as características encontradas. Para isso, uma barra de aço (com corrosão acentuada) foi cortada transversalmente na região da corrosão, embutida em baquelite e, em seguida, foi feito o tratamento da seção através de polimento da superfície. A análise dos aços inspecionados a olho nu, com a lupa e com o microscópio óptico, bem como seus resultados, encontram-se no item 4.3 do capítulo 4.

3.9.2 Perda de massa gravimétrica e taxa de corrosão gravimétrica

A perda de massa de cada barra seguiu a recomendação do método ASTM G1 (1990) "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluation Corrosion Test Specimens". As barras foram limpas da mesma maneira (utilizando o mesmo método descrito no subitem 3.4.5) que fora realizado inicialmente quando as mesmas estavam sujas com a carepa da oxidação superficial.

Essa limpeza teve como objetivo a retirada da camada de óxidos formada pelo processo corrosivo, bem como dos resíduos de concreto aderidos a sua superfície. Foi importante a padronização da limpeza para todas as barras, pois se trata de um estudo comparativo entre os aços.

Após a limpeza das barras de aço, elas foram pesadas com a mesma balança utilizada na determinação da massa inicial, obtendo-se as massas finais após a corrosão. A perda de massa (em mg), realizada para o segundo grupo de 30 corpos-de-prova mencionado no item 3.2, totalizando 60 aços, foi calculada pela diferença entre a massa inicial e a massa final de cada barra.

A determinação da taxa de corrosão gravimétrica em (mg/dm²)/dia ou mdd, foi obtida segundo a seguinte expressão:

$$i_G = \frac{W}{A \times t} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde temos:

- i_G = taxa de corrosão gravimétrica (mdd);
- W = perda de massa (mg);
- A = área lateral exposta (dm²);
- t = tempo de exposição (dias).

Dividindo-se, portanto, a perda de massa (em mg) pela área lateral exposta da barra (em dm²) e pelo tempo de corrosão ativa (em dias), encontrou-se a taxa de corrosão gravimétrica em (mg/dm²)/dia. Este valor calculado em mdd foi convertido para $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, multiplicando por 0,40 (CASCUDO, 1997), para fazer as comparações devidas com a densidade de corrente de corrosão eletroquímica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.9.3 Avaliação dos produtos de corrosão

Após a abertura dos corpos-de-prova e realizada a inspeção visual das amostras de aço, procedeu-se à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do metal corroído.

Para isso, as barras de aço foram cortadas com serra manual na região exposta à corrosão (≈ 3 cm) e, em seguida, colocadas em estufa a 50°C por 24 horas, para a retirada da umidade que porventura estivesse presente. Depois, as amostras foram metalizadas com ouro e ensaiadas no MEV.

A microestrutura da superfície do aço corroído foi analisada com aumentos que variaram de 20 a 10000 vezes, verificando se houve presença de fissuras, a morfologia e a estrutura da interface aço-concreto, bem como os elementos presentes, através de microanálise química, utilizando uma microsonda (EDS) acoplada ao MEV, relacionando-se as informações obtidas com o aspecto da corrosão inspecionadas anteriormente. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Mecânica na UFSM/RS, com microscópio eletrônico (Scanning Electron Microscope) da marca JEOL, modelo JSM6360, fabricação japonesa.

O MEV também foi utilizado para verificar a morfologia das partículas de cimento, cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno, com aumento de 1000 vezes. As micrografias estão no item 4.3 do capítulo 4.

Por fim, com uma lâmina, procedeu-se a raspagem da superfície metálica para remoção dos produtos de corrosão formados. Os fragmentos desses produtos foram colocados em sacos plásticos e fechados hermeticamente com aplicação de vácuo. Após identificadas, as embalagens foram depositadas em um dessecador e novamente aplicado vácuo. As amostras permaneceram armazenadas até a execução dos ensaios para a caracterização dos produtos.

A avaliação qualitativa dos produtos de corrosão foi feita no Laboratório de Difração de Raios-X da engenharia da UFRGS, através da análise por difratometria de Raios-X, utilizando um difratômetro com radiação K-alfa do cobre, com intensidade de corrente de 20 mA e tensão de 40 kV. Esta técnica serviu para verificar se há diferença entre os produtos de corrosão formados nos concretos com diferentes teores e tipo de adição e aqueles sem adição. Os resultados estão no item 4.3 do capítulo 4.

3.10 ENSAIOS COMPLEMENTARES

3.10.1 Resistência à compressão axial

Com o objetivo de inter-relacionar a resistência à compressão das diversas misturas, com as demais propriedades a serem avaliadas, foram moldados corpos-de-prova cilíndricos (10cm x 20cm), de acordo com a NBR 5738 e rompidos nas idades de 28 e 91 dias, segundo a NBR 5739.

Foram moldados, no total, 120 c.p. cilíndricos, sendo 20 c.p. para cada relação a/ag (0,50; 0,60 e 0,70) e para cada idade (28 e 91 dias). Portanto, para cada mistura testada, 4 c.p. foram rompidos. Os c.p. foram capeados com enxofre, para a regularização das imperfeições da superfície e, posteriormente, encaminhados para o rompimento na prensa, conforme Figura 3.15. Os resultados encontrados para as resistências estão nas Tabelas 3.17 e 3.18, bem como nas Figuras 3.16 e 3.17.



Figura 3.15 - Ensaio de resistência à compressão axial

Tabela 3.17 - Resistência à compressão axial para a idade de 28 dias

Misturas	a/ag	$f_{c28}(MPa)$	Equação	$R^{(1)}$
TR	0,50	53,2	$f_c = 163,31 \times e^{(-2,2412 \times a/ag)}$	0,998
	0,58	44,5		
	0,69	34,8		
VB	0,51	44,1	$f_c = 128,24 \times e^{(-2,1560 \times a/ag)}$	0,970
	0,60	33,1		
	0,70	29,2		
VA	0,49	32,7	$f_c = 144,66 \times e^{(-3,0915 \times a/ag)}$	0,986
	0,60	21,3		
	0,69	17,7		
A	0,51	45,3	$f_c = 85,01 \times e^{(-1,2721 \times a/ag)}$	0,960
	0,61	37,6		
	0,70	35,6		
E	0,50	30,5	$f_c = 51,53 \times e^{(-1,0495 \times a/ag)}$	0,999
	0,60	27,5		
	0,69	25,0		

⁽¹⁾R = Coeficiente de Correlação

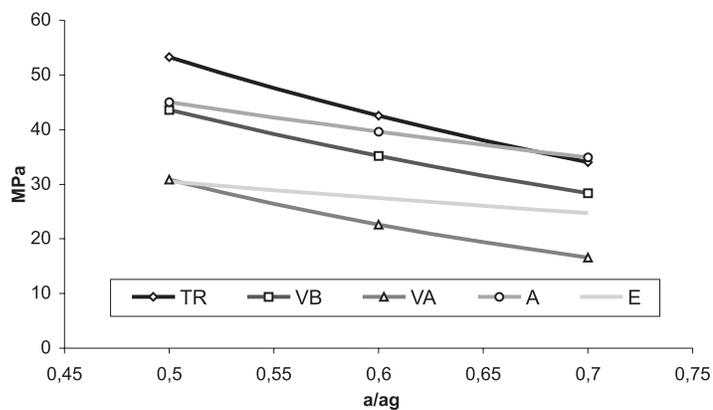


Figura 3.16 - Resistência à compressão axial (MPa) - 28 dias

Tabela 3.18 - Resistência à compressão axial para a idade de 91 dias

Misturas	a/ag	fc91(MPa)	Equação	R ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	$fc = 115,49 \times e^{(-1,5843 \times a/ag)}$	0,948
	0,58	43,5		
	0,69	39,7		
VB	0,51	46,2	$fc = 95,01 \times e^{(-1,4567 \times a/ag)}$	0,969
	0,60	38,1		
	0,70	34,9		
VA	0,49	44,3	$fc = 175,67 \times e^{(-2,8841 \times a/ag)}$	0,973
	0,60	28,8		
	0,69	25,1		
A	0,51	47,5	$fc = 105,44 \times e^{(-1,6232 \times a/ag)}$	0,944
	0,61	36,8		
	0,70	35,0		
E	0,50	38,9	$fc = 80,70 \times e^{(-1,4522 \times a/ag)}$	0,998
	0,60	34,0		
	0,69	29,5		

⁽¹⁾R = Coeficiente de Correlação

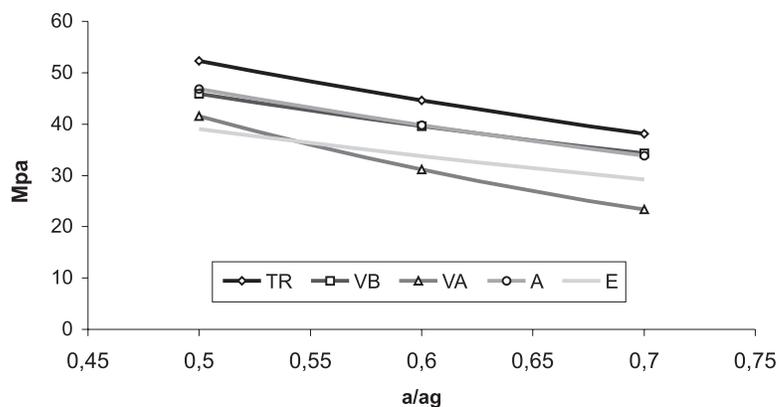


Figura 3.17 - Resistência à compressão axial (MPa) - 91 dias

3.10.2 Profundidade de carbonatação e pH

A determinação da profundidade de carbonatação em ensaio acelerado foi realizada nos corpos-de-prova prismáticos (7,5 cm x 7,5 cm x 5 cm) com aço, curados por 1 dia nos moldes, 48 dias na câmara úmida e 42 dias na câmara climatizada (pré-condicionamento). Ao completarem 91 dias, os corpos-de-prova foram depositados na câmara de carbonatação acelerada, com 10 % de CO₂, em volume.

A espessura carbonatada para a primeira série de c.p. (item 3.2) foi determinada após 4, 8, 12, 16 e 20 semanas de permanência na câmara, sendo nessas idades rompidos (fraturados pela metade) na prensa por compressão. Após, foram limpas as superfícies de cada metade, para a retirada das partículas soltas decorrentes da fratura e receberam aspersão de solução de fenolftaleína a 1% (método RILEM CPC-18/1988).

Depois de decorrido um tempo de aproximadamente 30 minutos, foi feita a leitura da profundidade carbonatada de cada face com paquímetro digital, procurando sempre retirar o máximo de leituras possíveis, para que a média fosse a mais representativa. A espessura carbonatada (mm) foi tomada como sendo a média aritmética das leituras dos 4 lados, retirando-se os valores espúrios. A Figura 3.18 mostra alguns c.p. após o ensaio. A Tabela 3.19 apresenta os resultados encontrados para a profundidade carbonatada (mm) ao longo do tempo e os coeficiente de carbonatação acelerada "Kc" (mm/√sem).

Tabela 3.19 - Profundidades (mm) e Kc (mm/√sem)

Mistura	a/ag	4 sem	8 sem	12 sem	16 sem	20 sem	Kc
TR	0,50	0,20*	0,50	—	2,27	—	1,07
	0,58	2,61	3,84	7,20	11,86	ND	4,53
	0,69	3,28	8,85*	13,93	25,05*	CARB.	10,33
VB	0,51	3,17*	9,45	—	16,42	—	6,58
	0,60	9,14	16,91	22,68	CARB.	CARB.	9,25
	0,70	15,77	25,20*	CARB.	—	CARB.	11,38**
VA	0,49	13,90*	19,70	—	CARB.	—	6,93**
	0,60	21,90	CARB.	CARB.	CARB.	CARB.	10,90**
	0,69	30,05*	—	CARB.	—	CARB.	14,90**
A	0,51	7,54*	9,34	—	11,15	—	1,79
	0,61	10,64	13,86	21,69	CARB.	CARB.	7,37
	0,70	13,86	18,77*	CARB.	—	CARB.	10,60**
E	0,50	8,95*	9,53	—	13,10	—	2,14
	0,60	13,24	16,62	20,18	CARB.	CARB.	4,71
	0,69	17,87	25,46*	CARB.	—	CARB.	9,16**

Observações: CARB: ≥ 25mm, ND: não determinado, * valores obtidos através de regressão linear, ** valores estimados, considerando-se Kc = 0 para t = 0, (---) Representa a inexistência de c.p. para o ensaio de carbonatação, conforme planejamento (item 3.2) e tabela 3.2.

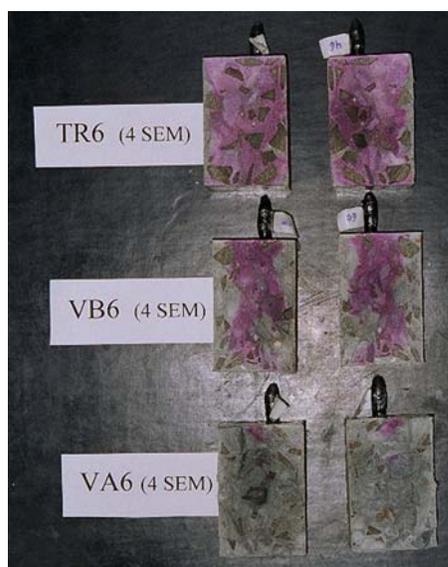


Figura 3.18 - Corpos-de-prova após ensaio de carbonatação

Associado aos resultados da espessura carbonatada e para efeito de análise da carbonatação acelerada, foi necessário verificar o avanço da frente carbonatada e, para isso, foram calculados os coeficientes de carbonatação acelerada (K_c). Esses coeficientes (Tabela 3.19) representam a velocidade de avanço da carbonatação no interior do c.p., sendo calculados pela equação 1.24, expressa no capítulo 1 - item 1.4 ($x_c = K_c \cdot \sqrt{t}$); sendo o K_c em $\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$ e o tempo de exposição ao CO_2 desde a moldagem, em $\sqrt{\text{semana}}$.

A partir das profundidades de carbonatação (mm) e das idades de leitura em $\sqrt{\text{semana}}$ da carbonatação acelerada ($\sqrt{t}=0, \sqrt{4}, \sqrt{8}, \sqrt{12}, \sqrt{16}$ e $\sqrt{20}$), foi possível, através de regressão linear simples, calcular os valores para os coeficientes de carbonatação acelerada (K_c), em $\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$, para cada uma das misturas e cada uma das relações a/ag (Tabela 3.19). A Figura 3.19 apresenta a evolução desses coeficientes para as cinco misturas analisadas.

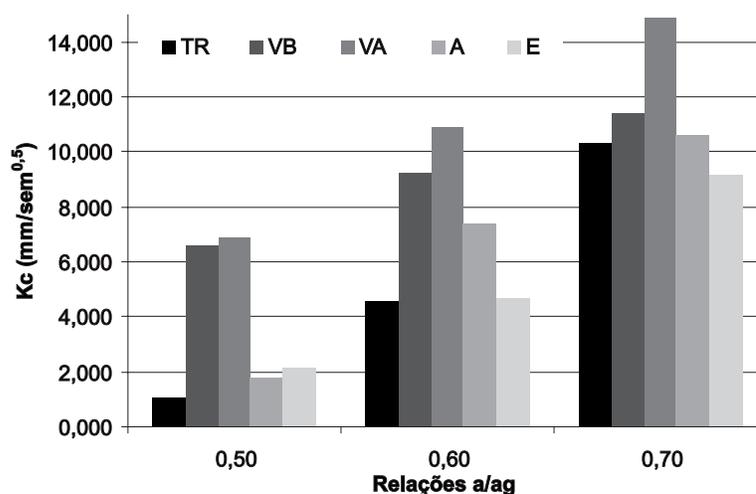


Figura 3.19 - Coeficientes de carbonatação acelerada (K_c) em $\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$

Através da Figura 3.19, verificou-se a maior velocidade de carbonatação das misturas com cinza volante (**VB** e **VA**), para as três relações a/ag , mostrando o quanto essa adição mineral foi mais susceptível à carbonatação, quando comparada com as demais adições.

A mistura "**E**" foi a que apresentou o melhor desempenho à carbonatação entre as misturas com adição mineral, para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, inclusive superando a mistura de referência (**TR**), na relação $a/ag=0,70$. Esse melhor desempenho muito provavelmente deveu-se ao maior teor de cal formada na hidratação dessa mistura, pois a escória apresentou, na sua composição química, maior quantidade de CaO. Para a relação a/ag mais baixa (0,50), a mistura "**E**" apresentou K_c levemente superior ao da mistura "**A**", mas, mesmo assim, com baixa velocidade de carbonatação.

O pH da solução dos poros do concreto, para a primeira série de c.p. (item 3.2), foi determinado através de dissolução aquosa de concreto pulverizado, segundo o método exposto por Al-amoudi et al. (1991). Após a determinação da profundidade de carbonatação, foi coletado o concreto pulverizado dos c.p., através de furos com broca de diâmetro 8mm, cuidando sempre para que a broca não esquentasse o bastante para alterar a amostra. Os furos foram feitos de tal forma que penetrassem em torno de 1,5 cm na face do c.p. em que houve o avanço da carbonatação, próximo do aço.

O pó foi coletado das duas metades do c.p. com aço, nas idades correspondentes, e, logo em seguida, foi realizado o ensaio de pH com todos os passos descritos pelo método Al-amoudi et al. (1991). Os resultados encontram-se na Tabela 3.20 e plotados nas Figuras 3.20, 3.21 e 3.22. Para a leitura dos valores de pH, utilizou-se duas formas: um pH-metro digital e também a leitura com papel indicador. A Figura 3.23, mostra a leitura do pH com o pH-metro/milivoltímetro.

Tabela 3.20 - Ensaio de pH da solução dos poros

a/ag	TEMPO DE CARBONATAÇÃO	MISTURA	pH-METRO	PAPEL INDICADOR
0,50	8 semanas	TR	12.5	12
		VB	11.6	11
		VA	9.0	9
		A	11.4	11
		E	9.8	10
	16 semanas	TR	12.0	12
		VB	10.0	10
		VA	8.1	8
		A	10.0	10
		E	9.2	9
a/ag	TEMPO DE CARBONATAÇÃO	MISTURA	pH-METRO	PAPEL INDICADOR
0,60	4 semanas	TR	12.1	12
		VB	12.3	12
		VA	9.0	9
		A	9.8	10
		E	9.8	10
	8 semanas	TR	11.9	12
		VB	12.1	12
		VA	7.9	8
		A	9.8	10
		E	8.9	9
	12 semanas	TR	12.2	12
		VB	9.2	9
		VA	8.1	8
		A	9.1	9
		E	8.9	9
	16 semanas	TR	11.1	11
		VB	8.9	9
		VA	7.9	8
		A	7.9	8
		E	7.9	8
20 semanas	TR	10.2	10	
	VB	9.1	9	
	VA	7.9	8	
	A	8.0	8	
	E	8.1	8	
a/ag	TEMPO DE CARBONATAÇÃO	MISTURA	pH-METRO	PAPEL INDICADOR
0,70	4 semanas	TR	10.9	11
		VB	10.1	10
		VA	9.1	9
		A	9.1	9
		E	8.9	9
	12 semanas	TR	9.8	10
		VB	9.9	10
		VA	8.1	8
		A	8.1	8
		E	8.0	8
	20 semanas	TR	9.1	9
		VB	8.9	9
		VA	8.2	8
		A	8.1	8
		E	8.2	8

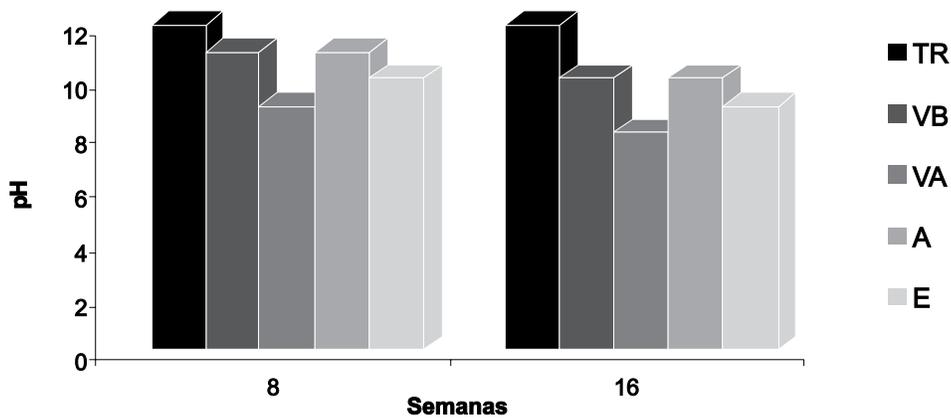


Figura 3.20 - Valores do pH para a relação a/a_g = 0,50

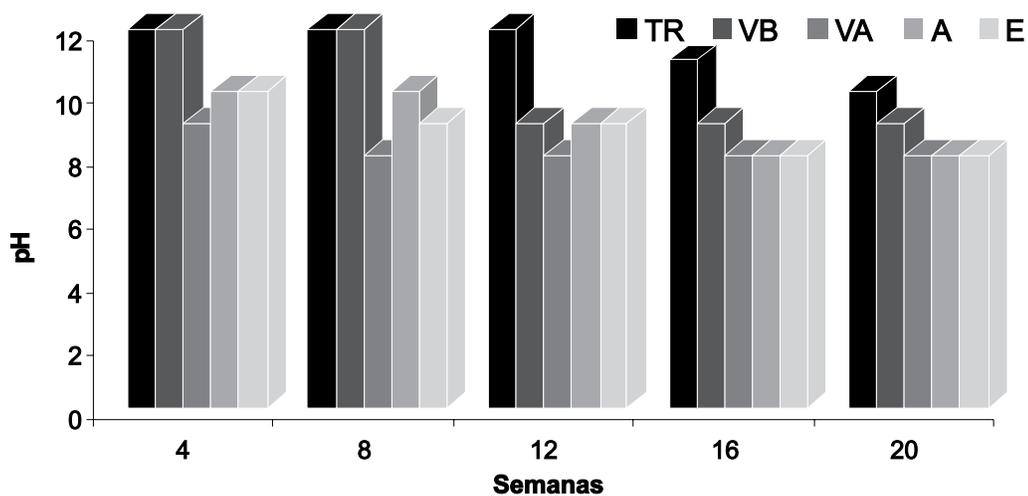


Figura 3.21 - Valores do pH para a relação a/a_g = 0,60

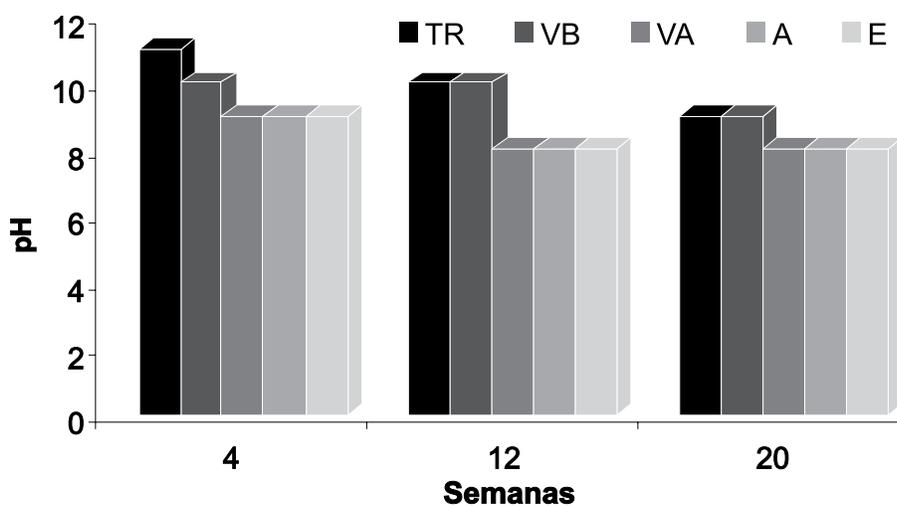


Figura 3.22 - Valores do pH para a relação a/a_g = 0,70

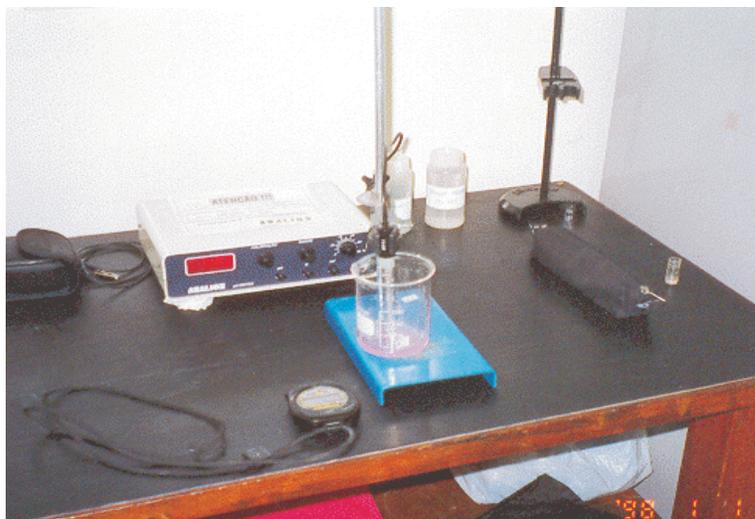


Figura 3.23 - Ensaio de pH

Na Figura 3.20, observou-se que, na 8ª semana de carbonatação acelerada, a mistura "VA" já apresentava um pH=9, com baixa alcalinidade da solução dos poros, diminuindo ainda mais na 16ª semana, com pH=8, ratificando o comportamento verificado para a velocidade de carbonatação da Figura 3.19. Para relações a/ag mais elevadas (Figuras 3.21 e 3.22), essa mistura mostrou-se também menos alcalina, apresentando, na 4ª semana de carbonatação, um pH=9.

A mistura "TR" apresentou elevada alcalinidade (pH=12) na relação a/ag=0,50 (Figura 3.20), manteve-se com pH alto na relação a/ag=0,60 (Figura 3.21), com pH=10 na 20ª semana, e diminuiu para pH=9 na 20ª semana, quando a relação a/ag aumentou para 0,70 (Figura 3.22). A maior quantidade de hidróxidos alcalinos formados na hidratação da pasta de cimento, em especial o CH, foram os responsáveis por esse comportamento da mistura "TR".

Apesar do pH da mistura "VB" manter-se elevado nas três relações a/ag (Figura 3.20, 3.21 e 3.22), quando comparado com os demais concretos, especialmente o de referência (TR), verificou-se que a velocidade de carbonatação para a mistura "VB" foi uma das maiores. Mesmo com a evolução da carbonatação, o pH dessa mistura ainda permaneceu, até certo ponto, elevado; comportamento esse que pode estar associado aos outros álcalis presentes na solução iônica dos poros do concreto, entre eles os íons sódio (Na^+) e potássio (K^+), principalmente esse último, que apresenta concentrações elevadas até mesmo em idade avançada, segundo pesquisa de Longuet (1976), que estudou as espécies químicas presentes na água do poro de pastas de cimento.

A maior carbonatação da mistura "E" ($K_c=2,14 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$), quando comparada com a mistura "A" ($K_c=1,79 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$), na relação a/ag=0,50 (Figura 3.19), ficou coerente com a

evolução do comportamento do pH, quando passou da 8ª semana para a 16ª semana de carbonatação, apresentando pH=10 e pH=9, respectivamente, para a mistura com escória (**E**); e, pH=11 e pH=10, respectivamente, para a mistura com cinza de casca de arroz (**A**).

Já para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, a mistura "**E**" não apresentou comportamento coerente entre carbonatação e pH, tendo baixa velocidade de carbonatação e também baixa alcalinidade, especialmente quando comparada com a mistura "**VA**", que apresentou a maior carbonatação. Sendo assim, o que pareceu mais provável para a incoerência de resultados, nesse caso, foi devido à complexidade de fatores que governam os fenômenos físico-químicos na pasta cimentícia, podendo citar: a temperatura para as reações; os tipos e teores de álcalis presentes na água do poro; o balanço, decorrente da maior ou menor hidratação da pasta, entre a quantidade de álcalis disponíveis e a quantidade de hidróxidos formados (NaOH, KOH e CH); etc..

3.10.3 Permeabilidade a gases

O ensaio de permeabilidade a gases obedeceu às recomendações da RILEM TC 116 - PCD (1999). O coeficiente de permeabilidade (K_p) ao gás O_2 , teve como objetivo servir como parâmetro de comparação da permeabilidade do sistema entre os concretos estudados.

Ao término dos procedimentos de cura (período de 91 dias) e no interior da sala climatizada, os concretos (c.p. cilíndricos 5cm x 15cm), em número de três c.p. para cada traço e cada relação a/ag , foram medidos no diâmetro (duas leituras ortogonais em cada face, totalizando quatro medidas) e na altura (quatro espessuras ao longo do perímetro), adotando-se a média dos valores encontrados. Após, os c.p. foram pesados e instalados nas células de pressão, conforme esquema da Figura 3.24 e Figura 3.26.

A seguir, as câmaras de borracha foram enchidas com ar comprimido (com pressão > 0,70 MPa) para vedação lateral. Após, com pressão absoluta inicial de 0,15 MPa, foi dado início ao ensaio, fornecendo oxigênio para o sistema durante 30 minutos. Findo este tempo, procedeu-se à primeira leitura no fluxômetro, cuidando para que a bolha de sabão percorresse o volume do mesmo, em tempo não inferior a 20 segundos, pois, caso contrário, dever-se-ia substituir o fluxômetro por outro de maior volume.

Passados 10 minutos, realizou-se a segunda leitura, verificando para que a diferença entre as duas leituras fosse inferior a 3% (caracterização de fluxo constante). Na seqüência, tomaram-se leituras sucessivas e, adotando-se uma média para as quatro últimas leituras, calculou-se a taxa de fluxo de oxigênio no concreto, para a pressão de 0,15 MPa.

Após, aumentou-se a pressão para o segundo estágio, 0,20 MPa, repetindo-se o mesmo procedimento anterior, e, por fim, para o terceiro e último estágio, 0,30 MPa. Através

das taxas de fluxo para cada pressão (0,15 MPa, 0,20 MPa e 0,30 MPa), calculava-se a taxa média de fluxo de oxigênio para cada um dos três c.p.. A taxa de fluxo final ou coeficiente de permeabilidade final (K_p) foi a média dos três c.p. ensaiados para cada traço e cada relação a/ag.

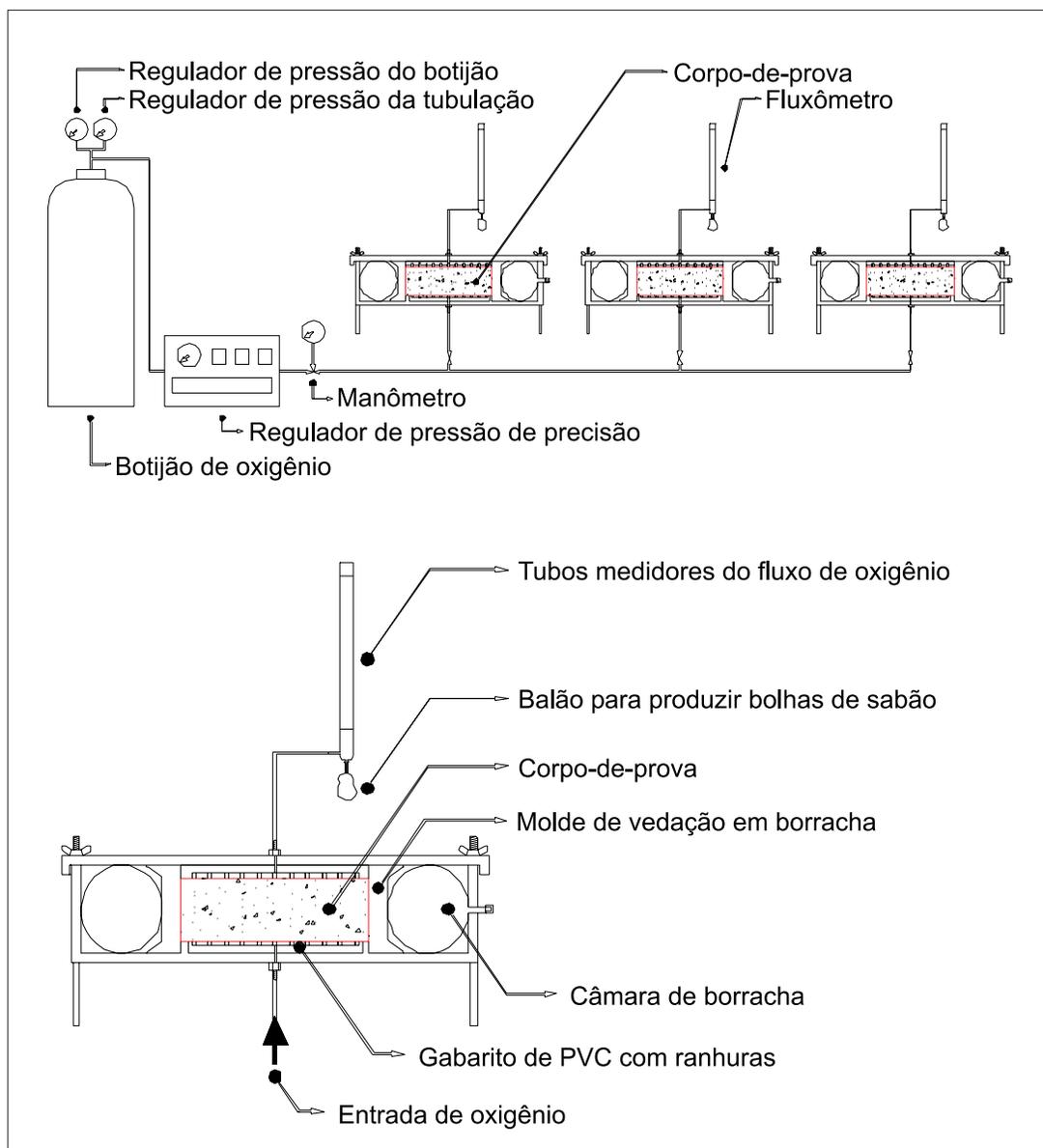


Figura 3.24 - Diagrama esquemático do ensaio e da célula de permeabilidade (Fonte: HOPPE, 2002)

Para o cálculo do coeficiente de permeabilidade (K_p), foi utilizada a equação de Hagen-Poiseuille, a qual aborda o fluxo laminar de um fluido compressível, através de corpos porosos com pequena capilaridade, sob condições uniformes (RILEM, 1999). A equação empregada foi a seguinte:

$$K_{pi} = \frac{(2 \times P_a \times Q_i \times L \times \mu)}{A \times (P_i^2 - P_a^2)} \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

K_{pi} = coeficiente de permeabilidade a gases na pressão i em m^2 ;

P_a = pressão atmosférica absoluta (1 bar = 10^5 Pa);

Q_i = taxa de fluxo à pressão i em m^3/s ;

L = espessura do corpo-de-prova em m;

μ = viscosidade dinâmica do gás a $(20 \pm 2)^\circ C$ em Pa.s;

A = seção transversal do corpo-de-prova em m^2 ;

P_i = pressão aplicada no ensaio, absoluta em Pa;

A Figura 3.26, mostra a montagem do equipamento, e os resultados do coeficiente de permeabilidade (K_p) em m^2 , estão na Tabela 3.21 e Figura 3.25.

Tabela 3.21 - Coeficientes de permeabilidade ao O_2 (K_p) em m^2

MISTURA	a/ag	K_p ($\times 10^{-17} m^2$)
TR	0,50	2,0
	0,60	11,5
	0,70	50,8
VB	0,50	3,8
	0,60	8,9
	0,70	28,3
VA	0,50	2,4
	0,60	10,9
	0,70	49,3
A	0,50	1,8
	0,60	8,8
	0,70	14,4
E	0,50	31,5
	0,60	63,9
	0,70	134,5

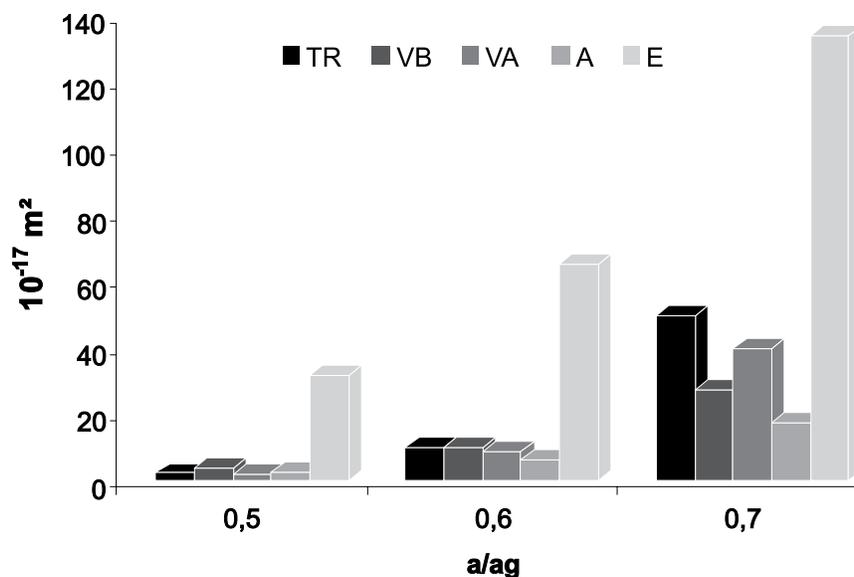


Figura 3.25 - Coeficientes de permeabilidade ao O₂ (Kp) em m²



Figura 3.26 - Ensaio de permeabilidade ao oxigênio

Através da Tabela 3.21 e Figura 3.25, verificou-se a alta permeabilidade da mistura "E", quando comparada com as demais misturas. Esse comportamento está associado à hidratação da pasta e, conseqüentemente, à formação da estrutura porosa do concreto, verificados pelo tamanho dos poros no ensaio de porosimetria da pasta aos 91 dias, conforme Tabela 3.23 e Figura 3.33, do subitem 3.10.5. A partir da análise dos capilares médios (mesoporos), observou-se que a mistura "E" apresentou maior quantidade de poros com dimensões entre 10 nm e 50 nm, principalmente para a relação a/ag=0,70, com 80% de

mesoporos, sendo esses os maiores responsáveis para o ingresso de fluidos no interior da massa do concreto (ISAIA, 2001). A morfologia e o tamanho das partículas da escória possivelmente também influenciaram no processo de permeabilidade, apresentando o menor diâmetro médio (7,10 μ m) entre os materiais cimentícios.

Comparando a permeabilidade das demais misturas (**VB**, **VA** e **A**) com a do concreto de referência (**TR**), observou-se que a permeabilidade ao oxigênio dessas três misturas foi quase sempre inferior ao concreto só com cimento, apresentando, entre os concretos com adições minerais, a mistura com cinza de casca de arroz/25% (**A**) como aquela mais eficiente no tocante à permeabilidade.

Segundo a classificação de Lee et al. (1997), no que diz respeito à durabilidade, um concreto com coeficiente de permeabilidade ao oxigênio abaixo de $10 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ é considerado bom; entre 10×10^{-17} e $30 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, é considerado moderado; e, acima de $30 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, é considerado pobre.

Portanto, analisando os coeficientes de permeabilidade para a relação *a/ag* intermediária de 0,60 da Tabela 3.21, as misturas "**A**" e "**VB**" foram consideradas boas, as misturas "**TR**" e "**VA**" foram consideradas moderadas e o concreto com escória (**E**) foi considerado pobre, todos em relação à durabilidade.

3.10.4 Absorção capilar d'água

O ensaio de absorção capilar d'água também seguiu as recomendações da RILEM TC 116 - PCD (1999). A retenção de água por absorção capilar serviu para mensurar a umidade absorvida por unidade de área dos diferentes traços de concreto.

Após o período de cura de 91 dias e no interior da sala climatizada, as superfícies laterais dos concretos (c.p. cilíndricos 5cm x 15cm), em número de 3 c.p. para cada traço e cada relação *a/ag*, foram pintadas com verniz para vedação e, na seqüência, foram medidos e pesados da mesma forma como foi feito para o ensaio de permeabilidade.

Para o ensaio propriamente dito, os c.p. foram colocados em um recipiente metálico com água potável (Figura 3.28), com uma das faces planas voltada para dentro d'água, sobre trilhos de alumínio. A altura da lâmina d'água foi de aproximadamente 3 mm acima dos trilhos, conforme esquema do ensaio da Figura 3.27. Em seguida, foi colocado um capuz plástico na face superior para evitar trocas de umidade com o ambiente. Durante o ensaio, antes de cada pesagem dos c.p. nos intervalos de tempo determinados, a superfície que estivera em contato com a água, foi enxugada levemente com um pano, permanecendo com aspecto brilhante.

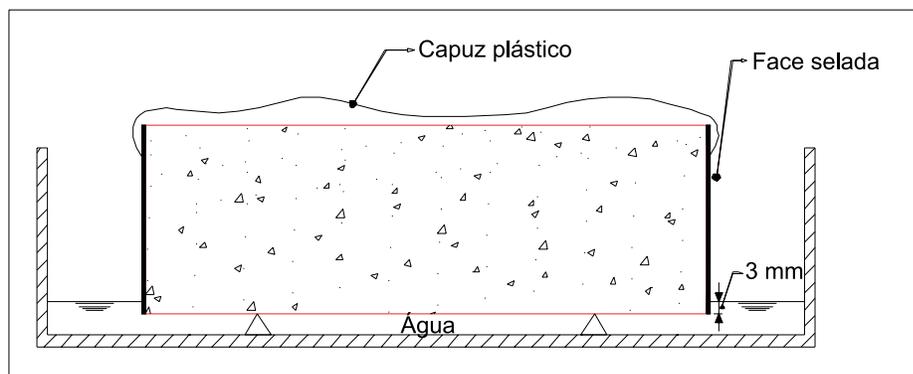


Figura 3.27 - Esquema do ensaio de absorção capilar de água (Fonte: HOPPE, 2002)

Os c.p. foram pesados nos períodos de 10 minutos, 1 h, 4 h e 24 h, com a absorção de água registrada para cada intervalo, segundo a expressão:

$$w(t) = m(t) - m_0 \quad \text{Equação 3.3}$$

onde:

$w(t)$ = massa absorvida em g, em cada intervalo;

$m(t)$ = massa total do c.p. em g, em cada intervalo;

m_0 = massa inicial do c.p. em g.

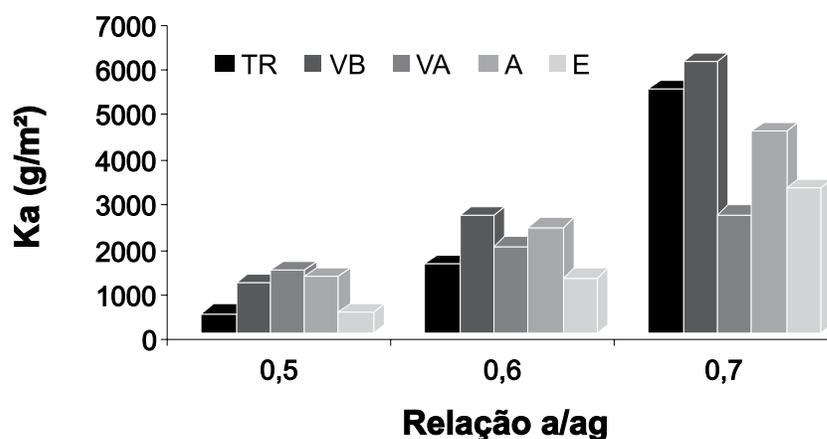
O cálculo final do coeficiente de absorção capilar d'água (K_a) foi expresso por unidade de área da superfície ensaiada (g/m^2) e os resultados para o tempo de 24 horas estão na Tabela 3.22 e Figura 3.29. A Figura 3.28 mostra os c.p. durante o ensaio.



Figura 3.28 - Ensaio de absorção capilar d'água

Tabela 3.22 - Coeficiente de absorção capilar d'água (K_a) para 24 horas, em g/m^2

Mistura	a/ag	K_a (g/m^2)
TR	0,50	479
	0,60	1345
	0,70	5833
VB	0,50	1122
	0,60	2603
	0,70	6053
VA	0,50	1424
	0,60	1947
	0,70	2645
A	0,50	1171
	0,60	2722
	0,70	4202
E	0,50	531
	0,60	1017
	0,70	3569

**Figura 3.29** - Coeficientes de absorção capilar d'água (K_a) para 24 horas, em g/m^2

Analisando a Figura 3.29, observou-se que, entre as misturas com adições minerais, o coeficiente de absorção capilar d'água foi o mais baixo para a mistura "E", nas relações $a/ag=0,50$ e $a/ag=0,60$; e, na relação $a/ag=0,70$, foi o segundo mais baixo, perdendo apenas para a mistura "VA". Esse comportamento da mistura com escória/70% (E) foi o oposto à permeabilidade, quando apresentou os mais elevados coeficientes (K_p). Novamente, a influência da estrutura de poros, especialmente pela menor quantidade de capilares grandes (macroporos) da mistura "E", para as três relações a/ag , foi decisiva para a menor absorção capilar, conforme Tabela 3.23 e Figura 3.33, do subitem 3.10.5.

Os macroporos, devido ao efeito parede³, são os maiores responsáveis pela percolação d'água por capilaridade na camada superficial do concreto (ISAIA, 2001). Para a mistura com escória (**E**), esse efeito físico foi preponderante para o comportamento da absorção d'água por capilaridade.

Observou-se (Tabela 3.22) que as misturas com altos teores de adição mineral (**VA** e **E**) apresentaram coeficientes mais baixos que a mistura de referência (**TR**), enquanto que, para os baixos teores (**VB** e **A**), esses coeficientes foram mais elevados que a mistura "**TR**". Portanto, a presença física de teores mais elevados de adições minerais influenciou na menor absorção capilar d'água, principalmente devido ao refinamento dos poros (Tabela 4.20 do capítulo 4) do concreto, dificultando a percolação d'água pelos capilares.

3.10.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Com o intuito de inter-relacionar a corrosão do aço com as variáveis da microestrutura do concreto, foi realizado o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, para determinação da distribuição total e média do tamanho dos poros.

Foram moldados corpos-de-prova (3cm x 5cm) em pasta [(cimento:adição mineral) + (água:aditivo)], correspondentes aos 15 traços de concreto (3 relações a/ag: 0,50, 0,60 e 0,70; e, 5 misturas: **TR**, **VB**, **VA**, **A** e **E**). A pasta foi feita com as mesmas relações a/ag dos traços em concreto, diminuindo apenas as proporções de materiais (Figuras 3.34 e 3.35), ou seja, por exemplo, para as quantidades de materiais utilizadas no traço de concreto com cinza volante/50%, **VA**, para a relação a/ag=0,487: [(8,9 kg : 8,9 kg) + (8,60 kg : 0,07 kg)]; no traço em pasta, as quantidades foram as seguintes: [(100 g : 100 g) + (96,6 g : 0,79 g)]. A quantidade de pasta preparada serviu também para fazer o ensaio de teor de hidróxido de cálcio remanescente.

Após, os c.p. foram desmoldados e curados em água com cal por 91 dias. Nesta idade, as amostras foram secadas em estufa, cortadas em pedaços de $\approx 1,0\text{cm} \times 1,0\text{cm} \times 1,0\text{cm}$ e, em seguida, as reações hidráulicas da pasta endurecida foram paralisadas com etanol absoluto por 14 dias.

Logo após esse período, as amostras foram colocadas novamente nos potes plásticos e enviadas para a ABCP/SP, para a realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. A distribuição do tamanho dos poros, para essa pesquisa, seguiu a classificação feita por Mindess; Young (1981), na qual os poros dividem-se em capilares grandes/macroporos ($\phi > 50 \text{ nm}$), capilares médios/mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) e capilares pequenos/

³ Efeito parede: ocorre na interface forma/concreto antes e após a desforma da peça estrutural, alterando significativamente as características microestruturais da camada de cobertura do concreto, em decorrência do acúmulo de água nessa interface, bem como da ação das intempéries (chuva, sol, vento, etc.), vindo a aumentar a porosidade nessa região facilitando a percolação dos fluidos.

microporos ou poros do gel ($\phi < 10$ nm). Os resultados, retirados das curvas diâmetro dos poros x volume cumulativo de mercúrio (Figuras 3.30, 3.31 e 3.32), encontram-se na Tabela 3.23 e plotados no gráfico da Figura 3.33.

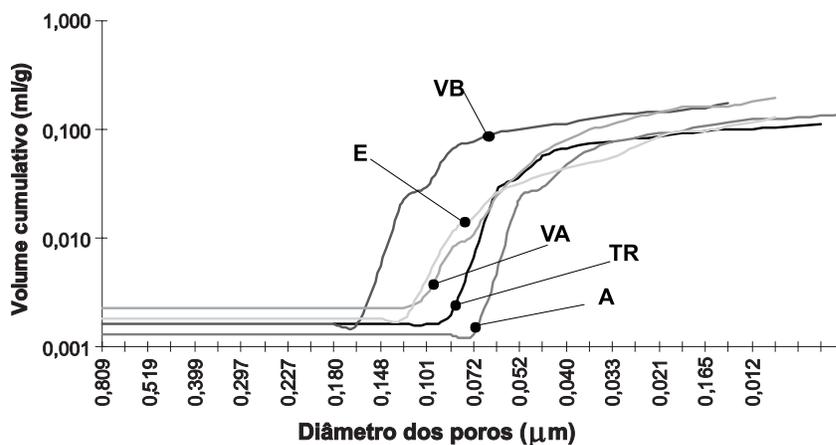


Figura 3.30 - Curvas do diâm. dos poros (μm) x vol. cumulativo de Hg (ml/g), para $a/ag=0,50$

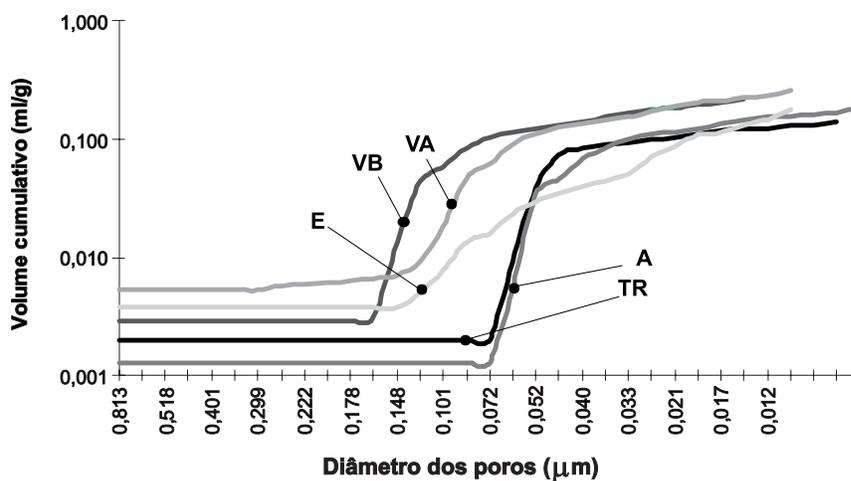


Figura 3.31 - Curvas do diâm. dos poros (μm) x vol. cumulativo de Hg (ml/g), para $a/ag=0,60$

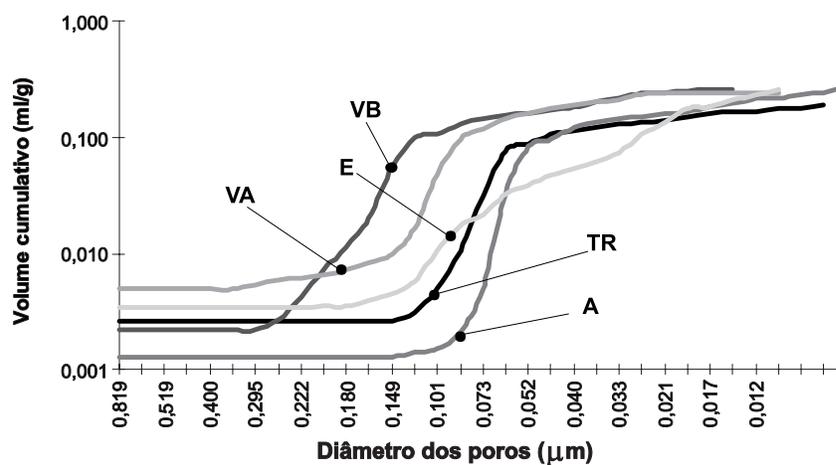


Figura 3.32 - Curvas do diâm. dos poros (μm) x vol. cumulativo de Hg (ml/g), para $a/ag=0,70$

Tabela 3.23 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio

Mistura	a/ag	ϕ crítico (nm)	$\phi < 10$ nm (%)	$10 \text{ nm} < \phi < 50$ nm (%)	$\phi > 50$ nm (%)
TR	0,50	105	27	26	47
	0,60	115	26	27	47
	0,70	150	23	32	45
VB	0,50	100	26	38	36
	0,60	110	15	43	42
	0,70	130	10	33	57
VA	0,50	70	21	60	19
	0,60	100	22	40	38
	0,70	130	0	30	70
A	0,50	95	10	46	44
	0,60	105	10	45	45
	0,70	130	5	45	50
E	0,50	95	36	47	17
	0,60	110	31	56	13
	0,70	120	4	80	16

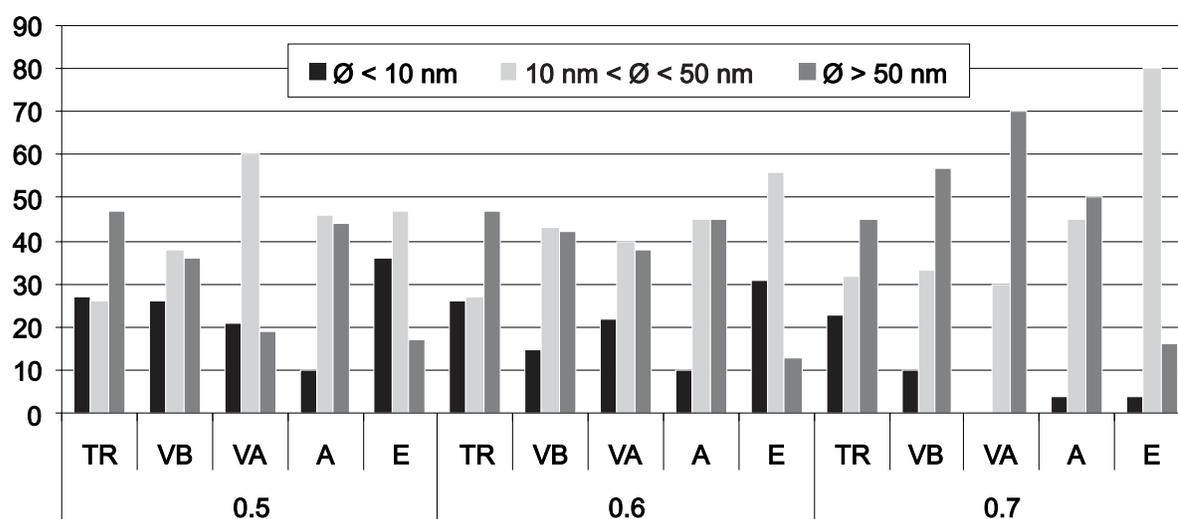


Figura 3.33 - Distribuição do diâmetro dos poros (nm)



Figura 3.34 - Preparação da pasta



Figura 3.35 - Corpos-de-prova para os ensaios

Pela Tabela 3.23 e Figura 3.33, quando aumentou a relação a/ag , observou-se um crescimento na quantidade de macroporos para as misturas com cinza volante (**VB** e **VA**), principalmente a mistura "**VA**", que passou de 19% na relação $a/ag=0,50$, para 70% na relação $a/ag=0,70$, com aumento de 3,7 vezes, enquanto que, para as misturas **TR** e **E**, houve até uma pequena redução na quantidade de macroporos.

Com relação à quantidade de mesoporos, a mistura "**E**" apresentou um aumento de 1,7 vezes, passando de 47% na relação $a/ag=0,50$, para 80% na relação $a/ag=0,70$. Na mistura "**VA**", em contraste ao elevado aumento nos macroporos, houve uma redução significativa na quantidade de mesoporos, passando de 60% na relação $a/ag=0,50$, para 30% na relação $a/ag=0,70$.

Para os microporos, as quantidades diminuíram para todas as misturas, com o aumento da relação a/ag , ficando evidente o crescimento no tamanho dos poros para concretos com maior conteúdo de água de amassamento.

Nas misturas "TR" e "A", não ocorreu muita variação no tamanho dos poros com o aumento da relação a/ag , apresentando, respectivamente, uma média de 47% e 46% de macroporos, 28% e 45% de mesoporos, 25% e 8% de microporos.

Fazendo uma análise das misturas para cada relação a/ag , observou-se um refinamento dos poros das misturas com adições minerais, em relação ao concreto de referência, especialmente das misturas "VA" e "E" nas relações $a/ag=0,50$ e $a/ag=0,60$ e da mistura "E", na relação $a/ag=0,70$, considerando esse refinamento dos poros como sendo a soma de mesoporos+microporos.

Com relação ao diâmetro crítico⁴ (Tabela 3.23), a mistura "VA" foi aquela que apresentou o menor valor, tanto para a relação $a/ag=0,50$, com 70nm; quanto para a relação $a/ag=0,60$, com 100nm. Para a relação $a/ag=0,70$, o menor valor ficou com a mistura "E", com 120nm. Possivelmente, esses valores do diâmetro crítico para as misturas "VA" e "E" decorreram do maior refinamento dos poros dessas misturas com altos teores de adição mineral.

3.10.6 Teor de hidróxido de cálcio remanescente

O ensaio de teor de hidróxido de cálcio (CH) da pasta endurecida não-carbonatada foi realizado para avaliar a reserva alcalina remanescente de cada mistura na idade de 91 dias, considerando o efeito das reações de hidratação e pozolânicas.

Após a preparação da pasta e moldagem dos c.p. (subitem anterior), os mesmos foram desmoldados e curados em água com cal por 91 dias. Nesta idade e depois de secos em estufa, cada cilindro (3cm x 5cm) de pasta endurecida foi triturado para coleta do pó. Esse pó foi peneirado na malha 0,075 mm (#200) e paralisada as reações hidráulicas, através de lavagem com etanol absoluto. Em seguida, procedeu-se à filtragem e a pasta foi secada em estufa a 110°C. Posteriormente, foi pesado 25 gramas de pó e armazenado em recipientes "isento de ar" (potes de filme fotográfico) para o ensaio químico.

O material foi enviado para o Laboratório de Química da UFSM, para análise do teor de CaO livre pelo etileno glicol, segundo a NBR 7227. Os resultados estão na Tabela 3.24 e na Figura 3.36, com os valores já transformados em $Ca(OH)_2$.

Todas as misturas apresentaram decréscimo no teor de CH remanescente na pasta, quando do aumento da relação a/ag , conforme Figura 3.36. Esse decréscimo foi mais acentuado

⁴ Diâmetro crítico: diâmetro a partir do qual os poros do material encontram-se interconectados, facilitando a percolação de fluidos através dos mesmos.

para a mistura "VB", com redução de 83%, seguida das misturas "E" (71%), "TR" (61%), "A" (56%) e "VA" (54%).

A mistura de referência (TR) apresentou maior quantidade de CH remanescente nas três relações a/ag, quando comparada com as demais misturas (Tabela 3.24 e Figura 3.36). Este comportamento pode ser creditado ao maior teor de cimento (100%, em massa) no traço, sendo que todo o CH gerado não foi consumido, ao passo que, nas misturas com adições minerais, grande parte do CH gerado na hidratação da pasta, foi consumido pelas reações pozolânicas, apresentando essas misturas, ao final dos 91 dias, baixa reserva alcalina remanescente.

Tabela 3.24 - Teor de CH da pasta não carbonatada para a idade de 91 dias

Mistura	a/ag	CH (%)
TR	0,50	4,40
	0,60	3,00
	0,70	1,70
VB	0,50	4,05
	0,60	2,25
	0,70	0,70
VA	0,50	0,80
	0,60	0,70
	0,70	0,37
A	0,50	3,20
	0,60	2,80
	0,70	1,40
E	0,50	2,80
	0,60	2,30
	0,70	0,80

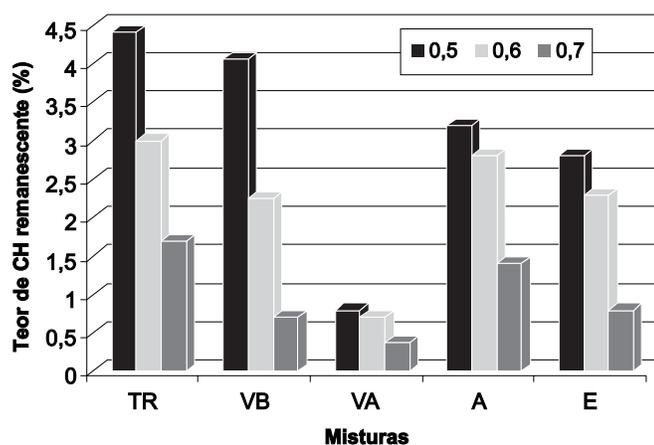


Figura 3.36 - Teor de hidróxido de cálcio remanescente (CH) da pasta não carbonatada, aos 91 dias

Entre as misturas com adições minerais, a mistura "**VA**" foi a que apresentou o menor teor de CH remanescente, entre 0,37 e 0,80 (Tabela 3.24). Esse maior consumo de CH durante os 91 dias resultou da maior atividade pozolânica dessa mistura (Tabela 3.12), apresentando maior velocidade nas reações pozolânicas, devido à aceleração da hidratação do C_3S pelas partículas finas das adições minerais, formando o CSH com locais preferenciais de nucleação, fazendo com que esse precipite na solução dos poros (MASSAZZA, 1998).

A outra mistura com alto teor de adição mineral, mistura "**E**", por sua vez, apresentou boa reserva alcalina de CH, entre 0,80 e 2,80 (Tabela 3.24), muito próxima das misturas com baixos teores, misturas "**VB**" e "**A**". Esse comportamento pode ser explicado devido à escória apresentar maior quantidade de CaO na sua composição química e também pelo seu alto teor no traço do concreto, 70%.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados principais da pesquisa experimental, que são o objetivo maior do trabalho, estão apresentados segundo os dois métodos de avaliação da corrosão, quais sejam os métodos eletroquímicos, com os resultados de potencial de corrosão e resistência de polarização, e os métodos não-eletroquímicos, com os resultados de perda de massa e taxa de corrosão gravimétrica.

No decorrer da apresentação dos resultados de potencial, densidade de corrente de corrosão eletroquímica e taxa de corrosão gravimétrica, foi realizada também uma análise estatística, com o objetivo de fortalecer a interpretação dos dados e dispor de uma verificação pertinente para o problema proposto, que diz respeito à corrosão do aço para os diferentes concretos com adições minerais.

Para a análise e discussão dos resultados, foi necessária uma interpretação qualitativa e quantitativa dos mesmos, buscando interrelacioná-los com as características físico-químicas dos materiais, bem como com as propriedades de durabilidade do concreto.

Como facilitador para o entendimento do desempenho dos diferentes concretos com relação à corrosão, elaborou-se uma busca dos fatores intervenientes na análise dos resultados, principalmente em função dos dados coletados dos ensaios complementares (resistência à compressão axial, permeabilidade, absorção, carbonatação, porosimetria e teor de hidróxido de cálcio), realizando as relações pertinentes entre as variáveis. As análises, portanto, contemplaram uma abordagem microestrutural (ensaios com a pasta) e também macroestrutural com relação às propriedades de durabilidade do concreto.

A partir dos resultados da inspeção visual e das fotografias realizadas com lupa e microscópio óptico, além das análises no MEV das barras de aço, através das micrografias e também dos produtos de corrosão por intermédio da difração de raios-X, procurou-se analisar os aspectos relacionados com a superfície corroída das barras de aço e dos produtos formados pelo fenômeno da corrosão.

Por fim, foi analisado o desempenho das misturas, considerando o conjunto das variáveis estudadas em igualdade de relação a/ag e também em igualdade de resistência à compressão axial. Também foram realizadas, para a inserção da pesquisa no contexto da durabilidade com vistas à corrosão das armaduras, simulações da vida útil de projeto e da vida útil residual das barras de aço, para as cinco misturas investigadas.

4.1 DESEMPENHO DAS MISTURAS COM ADIÇÕES MINERAIS

4.1.1 Potencial de corrosão

Para uma análise qualitativa e não-destrutiva das barras de aço, foi feito o acompanhamento do potencial de eletrodo ou de corrosão (E_{corr}) ao longo do tempo. Essa avaliação teve dois momentos distintos: o primeiro no período de indução da corrosão por carbonatação acelerada, tentando definir qual o tempo necessário para a despassivação do aço e, o segundo momento, da aceleração da corrosão através dos ciclos de molhagem/secagem, para verificar a queda dos potenciais até a corrosão propriamente dita.

Os resultados apresentados nos gráficos a seguir, Figuras 4.1 a 4.3, correspondem à média dos potenciais para as quatro barras de aço (dois c.p.) de cada mistura e cada relação a/ag, ensaiadas ao longo dos períodos de indução e aceleração da corrosão.

As leituras dos potenciais foram realizadas semanalmente em sala climatizada, tendo como equipamento um pH-metro digital de alta impedância e sempre o mesmo eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). As planilhas com as médias dos potenciais para cada relação a/ag, ao longo dos períodos de indução e aceleração, estão apresentadas nas Tabelas A1 a A6 dos Anexos.

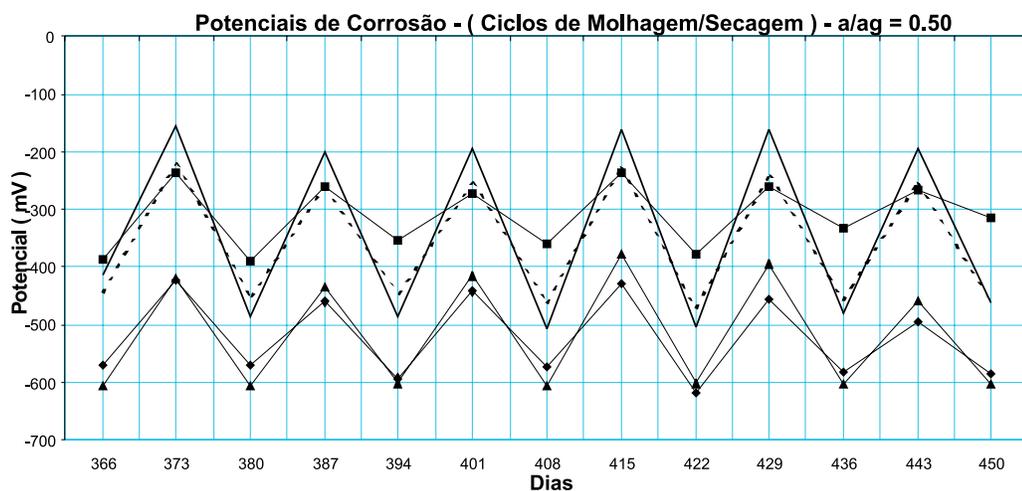
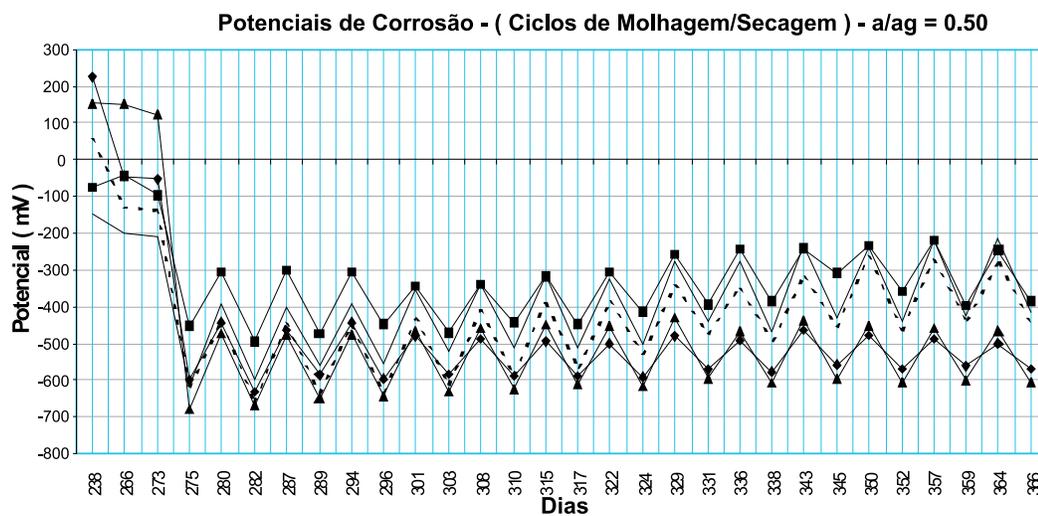
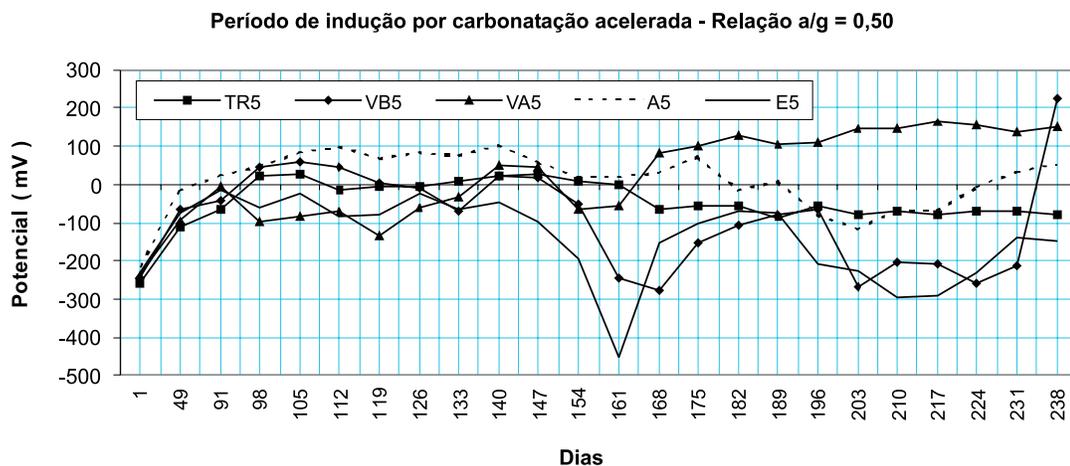


Figura 4.1 - Potencial de corrosão ao longo do tempo para relação a/ag = 0,50
(Eletrodo de Calomelano saturado - ECS)

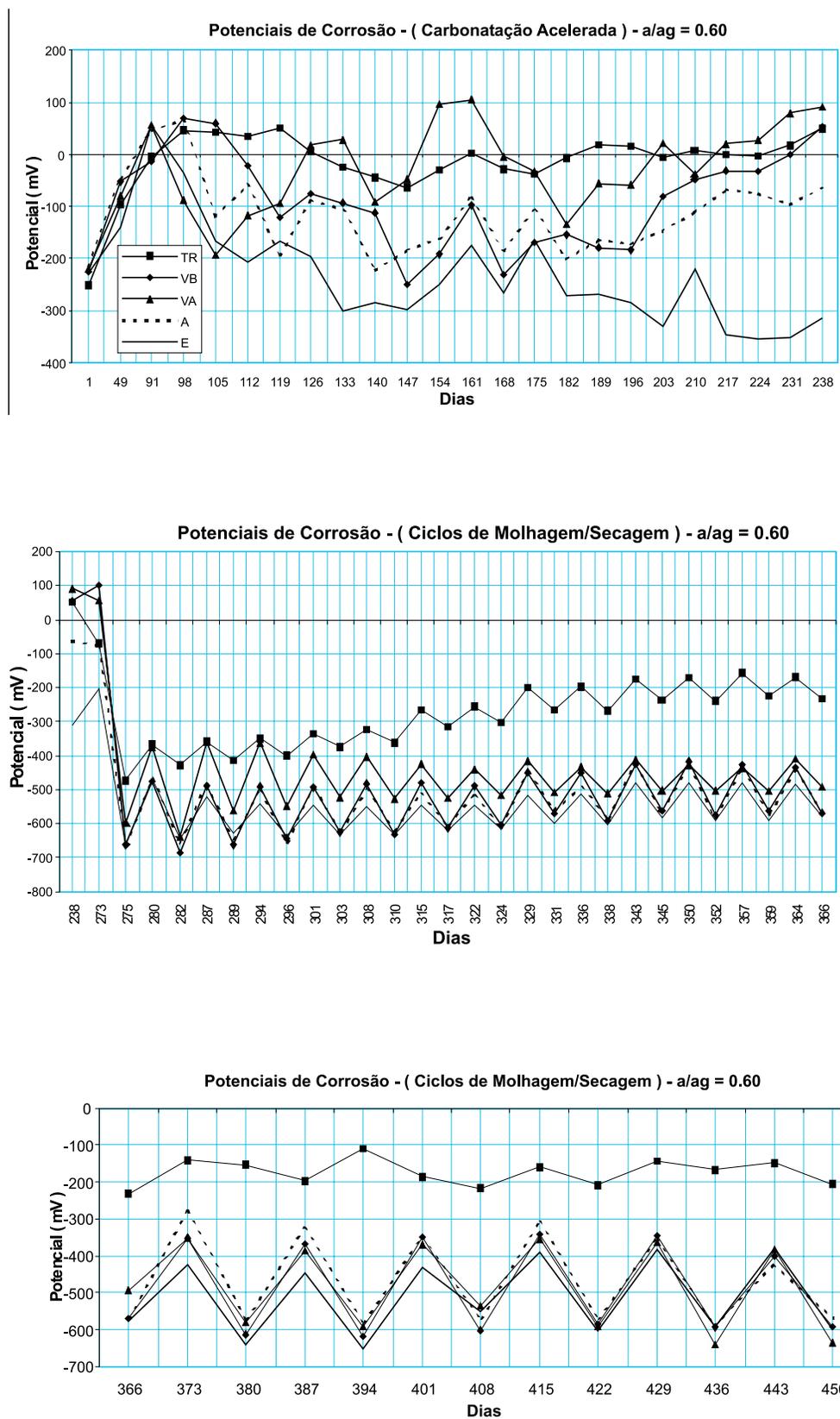


Figura 4.2 - Potencial de corrosão ao longo do tempo para relação $a/ag = 0,60$
(Eletrodo de Calomelano saturado - ECS)

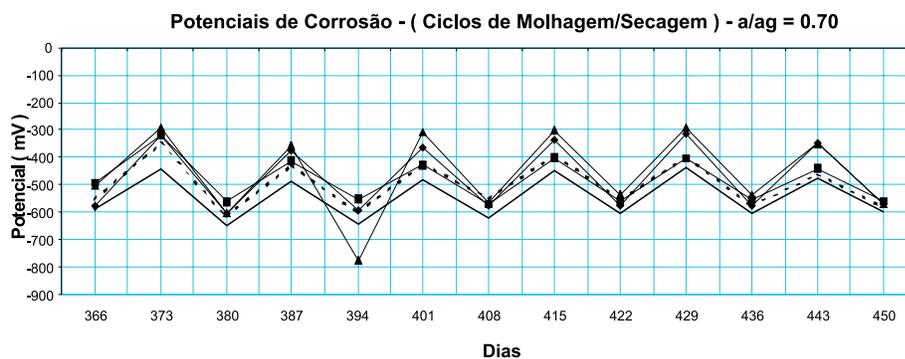
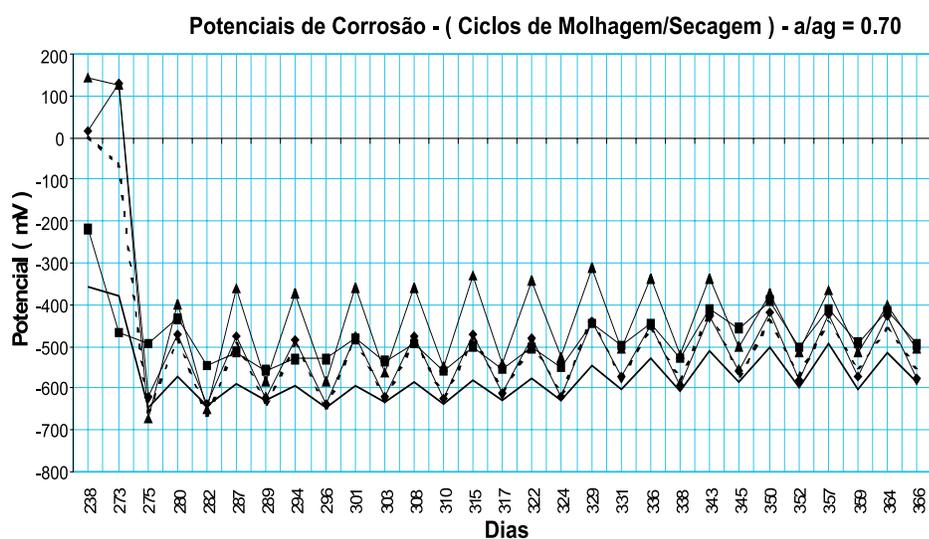
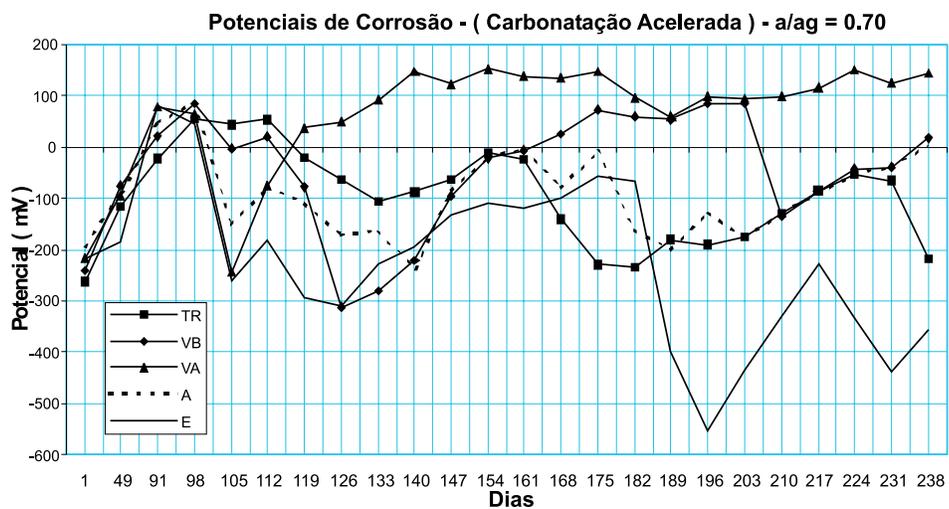


Figura 4.3 - Potencial de corrosão ao longo do tempo para relação $a/ag = 0,70$
(Eletrodo de Calomelano saturado - ECS)

A avaliação dos resultados da técnica eletroquímica de potencial de corrosão (análise meramente qualitativa), principalmente para corrosão induzida por carbonatação acelerada, não foi tarefa fácil. Contribuíram para essa dificuldade diversos fatores, dos quais alguns foram mais importantes, tais como a alta resistividade dos concretos (influindo muito na queda ôhmica observada ao longo dos ensaios), a microestrutura do concreto alterada devido ao maior teor de CO_2 no ensaio acelerado (HO; LEWIS, 1987); (ROY et al., 1999), a umidade interna do material e externa do ambiente, ao longo do processo (minimizada pelo pré-condicionamento dos concretos e câmaras climatizadas) e também o efeito da frente de carbonatação nas camadas superficiais do concreto, produzindo leituras de potencial com valores menos negativos do que os provavelmente esperados. Segundo Browne et al. apud Cascudo (1997), o erro pode atingir valores da ordem de 100 mV.

Certamente que esses fatores, num experimento, devem ser controlados, minimizados e até mesmo aceitos como condições inerentes do ensaio. Por isso, os potenciais encontrados foram, para todos os efeitos, ilustrativos do estado superficial dos aços no decorrer do tempo, bem como avaliados comparativamente entre os diferentes concretos.

Fazendo uma primeira análise dos gráficos das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, observou-se comportamentos diferentes quando os concretos foram expostos à carbonatação acelerada (período entre 91 e 238 dias) e quando foram submetidos aos ciclos de molhagem/secagem (período entre 273 e 450 dias). Os potenciais dos aços, quando os concretos absorveram umidade durante os ciclos de imersão, rapidamente baixaram para valores mais negativos, contribuindo sobremaneira para a maior mobilidade dos íons no eletrólito. Essa queda se fez mais sentir quando a relação a/ag passou de 0,50 para 0,70, como era de se esperar devido as diferentes porosidades dos concretos.

A Tabela 4.1 ratificou esse comportamento, mostrando o quanto as médias dos potenciais foram mais baixas ao final do período de aceleração da corrosão, para todas as misturas, quando comparadas com o período de indução. Essa queda nos potenciais foi mais significativa para as misturas com cinza volante "VB" e "VA".

Tabela 4.1 - Potenciais médios (mV) ao final dos períodos de indução e aceleração

Período	Indução da corrosão (91 a 238 dias)			Aceleração da corrosão (273 a 450 dias)		
	Relação a/ag			Relação a/ag		
Misturas	0,50	0,60	0,70	0,50	0,60	0,70
TR	-33	2	-89	-332	-250	-488
VB	-83	-87	-36	-517	-506	-495
VA	42	-19	83	-517	-463	-443
A	24	-114	-89	-419	-507	-514
E	-140	-236	-227	-380	-540	-568

Fazendo uma análise somente do período de carbonatação acelerada, constatou-se que as cinco misturas de concreto apresentaram comportamentos variados para as três relações a/ag. Inicialmente, para os concretos com relação a/ag=0,50 (Figura 4.1), observou-se que os potenciais nas primeiras 8 semanas (até 147 dias), para praticamente todas as misturas, não apresentaram muita variação, o mesmo não aconteceu para as relações a/ag=0,60 e 0,70 (Figuras 4.2 e 4.3), que já nas primeiras semanas apresentaram queda nos valores de potenciais.

Esse comportamento foi devido à baixa porosidade dos concretos, propiciando maior resistividade para as misturas com menor relação a/ag, apresentando potenciais entre +100 mV e -150 mV. Para os concretos mais porosos (a/ag=0,60 e 0,70), os potenciais a partir das duas primeiras semanas de carbonatação acelerada foram para valores de até -230 mV.

Considerando o tempo de início da despassivação do aço como sendo, qualitativamente, quando ocorre uma queda brusca (variações de mais de 100 mV, corrosão ativa segundo o ACI 222R/89) nos potenciais de corrosão, segundo várias pesquisas, como as de Abreu (2004), Cascudo (2000) e Vieira (2003), entre outros, pode-se, através das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, definir aproximadamente o tempo em que ocorreu uma mudança significativa nos potenciais, caracterizando com isso a provável despassivação do aço nos concretos.

A partir da análise dos gráficos (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3), elaborou-se a Tabela 4.2 a seguir, com o tempo (em semanas e dias entre parênteses) de início da despassivação dos aços para as cinco misturas e as três relações a/ag. Estão indicadas, também, as variações ocorridas nos potenciais (ΔE em mV) quando da provável despassivação dos aços. Para as misturas "TR", nas relações a/ag=0,50 e 0,60, e "A", na relação a/ag=0,50, não foi possível identificar tal situação.

Tabela 4.2 - Tempo de início da despassivação dos aços

Misturas \ a/ag	0,70	0,60	0,50
TR	21 semanas (238 dias) $\Delta E = 153$ mV	----	----
VB	5 semanas (126 dias) $\Delta E = 234$ mV	8 semanas (147 dias) $\Delta E = 137$ mV	10 semanas (161 dias) $\Delta E = 194$ mV
VA	2 semanas (105 dias) $\Delta E = 309$ mV	7 semanas (140 dias) $\Delta E = 120$ mV	9 semanas (154 dias) $\Delta E = 112$ mV
A	2 semanas (105 dias) $\Delta E = 237$ mV	7 semanas (140 dias) $\Delta E = 116$ mV	----
E	2 semanas (105 dias) $\Delta E = 306$ mV	6 semanas (133 dias) $\Delta E = 105$ mV	10 semanas (161 dias) $\Delta E = 263$ mV

Observando a Tabela 4.2, o maior tempo para a provável despassivação dos aços ocorreu para os concretos com relação $a/ag=0,50$, vindo logo em seguida, a relação $a/ag=0,60$ e, por último, a relação $a/ag=0,70$. Esse resultado confirma que a entrada dos agentes agressivos (CO_2 e H_2O) no interior dos concretos foi mais contundente para as misturas mais porosas, como era de se esperar, devido à microestrutura menos densa e compacta.

Para a mistura "TR", nas relações $a/ag=0,50$ e $0,60$, não foi possível detectar mudança significativa nos potenciais a ponto de caracterizar uma possível despassivação do aço. Já para a relação $a/ag=0,70$, ocorreu, na 21ª semana de carbonatação acelerada, um $\Delta E=153$ mV, indicando provavelmente o início do estado ativo de corrosão do aço no concreto de referência.

Para os concretos com relação $a/ag=0,70$, constatou-se que as misturas "VA", "A" e "E" foram aquelas que apresentaram menor tempo para despassivação da armadura, todas com 2 semanas, enquanto que, para a relação $a/ag=0,60$, foi a mistura "E", com 6 semanas. Na relação $a/ag=0,50$, provavelmente a mistura "VA" foi a que mais rapidamente despassivou o aço, aos 154 dias (9 semanas).

Com exceção do concreto de referência (TR), a mistura que mais tempo levou para despassivar o aço foi a "VB", nas relações $a/ag=0,60$ e $0,70$ (8 e 5 semanas, respectivamente), ao passo que, para a relação $a/ag=0,50$, foi a mistura "A", que, ao longo do período de carbonatação acelerada, não apresentou mudanças significativas nos potenciais que caracterizasse a despassivação do aço.

Fazendo uma análise prévia, o comportamento da mistura com cinza volante/50% (**VA**), durante o período de indução por carbonatação, conduziu os aços de forma mais rápida para uma situação de exposição à corrosão, bem como também da mistura com escória/70% (**E**). O pH da mistura "**VA**", na 8ª semana para a relação $a/ag=0,50$ e na 4ª semana para a relação $a/ag=0,70$, já apresentava um valor de $pH=9$, contribuindo essa baixa alcalinidade para a rápida despassivação da armadura, o mesmo acontecendo para a mistura "**E**", na relação $a/ag=0,60$ para a 8ª semana, que também indicou um $pH=9$ (Tabela 3.20, do capítulo 3).

Outra variável que explicou, principalmente para a mistura "**VA**", a tendência para o menor tempo para a despassivação do aço foi a velocidade de avanço da frente de carbonatação, calculado pelo coeficiente K_c (Tabela 3.19, do capítulo 3), que foi o maior, tanto para a relação $a/ag=0,50$ ($K_c=6,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$) como para a relação $a/ag=0,70$ ($K_c=14,90 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$), quando comparado com as demais misturas, nas mesmas relações a/ag .

De forma inversa, o comportamento da mistura com cinza de casca de arroz/25% (**A**) mostrou-se mais resistente à despassivação do aço nessa fase de indução por carbonatação, colaborando para isso o $pH=10$ da solução dos poros do concreto na 16ª semana ($a/ag=0,50$) e também o baixo coeficiente de carbonatação (comparando com os demais concretos), calculado para essa mistura na relação $a/ag=0,50$, que foi de $1,79 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$. O elevado pH (12) dos concretos "**TR**" e "**VB**", para a relação $a/ag=0,60$ na 8ª semana, justificou o maior tempo para a despassivação do aço dessas misturas.

É preciso que se diga que o provável tempo de início da despassivação do aço para as diferentes misturas, relacionado na Tabela 4.2, não proporcionou um aumento significativo na densidade de corrente de corrosão. Apenas como exemplo, as leituras da i_e (Tabelas A7, A8 e A9 dos Anexos), na 12ª semana (175 dias) de carbonatação acelerada, apresentou valores inferiores a $0,10 \mu A/cm^2$, para todas as misturas nas 3 relações a/ag . Já na 20ª semana (231 dias), algumas misturas indicaram i_e acima desse valor, tais como a "**VA**" na relação $a/ag=0,50$; a "**E**" na relação $a/ag=0,60$ e as misturas "**TR**", "**VA**", "**A**" e "**E**" na relação $a/ag=0,70$.

Outro comportamento verificado durante a fase de indução da corrosão foi o que alguns autores, entre eles Andrade et al. (1988), Bauer (1995) e Montemor (1995), chamam de enobrecimento dos potenciais. Após a queda brusca nos valores de potenciais, caracterizando com isso a despassivação do aço, conforme foi visto, os potenciais tendem a uma elevação para valores menos negativos.

Esse enobrecimento pode ser devido à redução da umidade em função da evaporação d'água e através das reações de carbonatação, ficando esse processo facilitado em concretos mais porosos, com relações a/ag mais elevadas. A perda de umidade torna os concretos mais resistivos, fazendo com que os potenciais de corrosão evoluam para valores mais nobres.

Nos gráficos das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, esse comportamento foi observado para praticamente todas as misturas, estando mais evidente nas relações $a/ag=0,60$ e $0,70$. Na Figura 4.1, verificou-se o enobrecimento dos potenciais nas misturas "E" (161 dias) e "VB" (168 dias); na Figura 4.2, nas misturas "A" (140 dias) e "VB" (147 dias); e, na Figura 4.3, nas misturas "VA" (105 dias) e "E" (126 dias).

Fazendo uma análise para o período de aceleração da corrosão, através dos ciclos de molhagem/secagem, observou-se que imediatamente após o primeiro banho de imersão em água, os potenciais sofreram uma queda significativa, com variações próximas de 800 mV.

Percebeu-se de certa forma que somente a carbonatação dos concretos não foi suficiente para provocar a corrosão do aço propriamente dita, necessitando que a umidade (em quantidade satisfatória) preenchesse os poros do material e contribuisse para aumentar a mobilidade iônica e, mais precisamente, o transporte dos íons das regiões anódicas para as regiões catódicas, através do eletrólito.

O comportamento para a totalidade dos concretos, nesse período, seguiu a forma apresentada nos gráficos das Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, com elevação dos potenciais após o período de secagem e, queda dos mesmos, após a molhagem dos corpos-de-prova. Como sempre, a porosidade dos concretos, definida pelas relações a/ag , teve muita influência nos valores dos potenciais. Observou-se, acompanhando as figuras, que a amplitude de variação nos potenciais foi maior, à medida que aumentou a relação a/ag , tanto no período compreendido entre 275 e 366 dias, quanto no período entre 366 e 450 dias. Durante esse período de aproximadamente 6 meses dos ciclos de molhagem/secagem, os potenciais permaneceram na faixa entre -100 mV e -700 mV, indicando atividade de corrosão no período.

A partir dos resultados das médias (Tabelas A1 a A6 dos Anexos), obtidas para o potencial de corrosão ao longo dos períodos de indução e aceleração da corrosão, elaborou-se uma análise estatística do tipo fator duplo com repetição, através de uma análise de variância (ANOVA). Com essa análise, calculada pelo programa de estatística SAS/Versão 8.2, verificou-se, a um nível de confiança de 95%, quais dos fatores independentes relação a/ag (0,50, 0,60 e 0,70) e misturas (TR, VB, VA, A e E), bem como suas interações, apresentaram efeito significativo ou não sobre a variável de resposta: E_{corr} .

A Tabela 4.3 apresenta o resumo dos resultados da ANOVA para as médias calculadas para o período de indução, e a Tabela 4.4, para o período da aceleração da corrosão.

Tabela 4.3 - Análise de variância dos valores de potencial de corrosão para o período da carbonatação acelerada (91 a 238 dias)

Fatores	GL	SQ	QM	F _{calc.}	Significância p-value
Relação a/ag	2	155047,30	77523,65	8,33	0,0001
Misturas	4	1928161,67	482040,42	51,77	0,0001
Relação a/ag x Misturas	8	446367,55	55795,94	5,99	0,0001
Resíduo	315	2932756,59	9310,34	----	----
Total corrigido	329	5462333,11	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{calc.} = MQ_{modelo} / MQ_{residuo}$$

Tabela 4.4 - Análise de variância dos valores de potencial de corrosão para o período dos ciclos de molhagem/secagem (273 a 450 dias)

Fatores	GL	SQ	QM	F _{calc.}	Significância p-value
Relação a/ag	2	500766,01	250383,01	18,39	0,0001
Misturas	4	1758656,38	439664,09	32,30	0,0001
Relação a/ag x Misturas	8	1852375,65	231546,95	17,01	0,0001
Resíduo	585	7963522,87	13612,86	----	----
Total corrigido	599	12075320,87	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{calc.} = MQ_{modelo} / MQ_{residuo}$$

As Tabelas 4.3 e 4.4 indicaram que os fatores relação a/ag, misturas e a interação entre os dois apresentaram efeito significativo sobre a variável de resposta potencial de corrosão, pois a significância "p-value" foi inferior a 5%. Verificou-se, também, que o fator 'misturas' apresentou maior influência sobre o E_{corr} , pois a ordem de magnitude do valor de $F_{calc.}$ foi superior aos outros dois fatores (relação a/ag e a interação: relação a/ag x misturas), especialmente no período de indução da corrosão ($F_{calc.} = 51,77$). Também pode ser verificado (Tabelas 4.3 e 4.4) que os valores de $F_{calc.}$ para os fatores: relação a/ag e relação a/ag x misturas foram mais

elevados no período da aceleração que no período da indução, indicando que esses dois fatores foram mais influentes no potencial durante os ciclos de molhagem/secagem.

4.1.2 Densidade de corrente de corrosão eletroquímica

A técnica eletroquímica da resistência de polarização, ao contrário do potencial de corrosão, informou quantitativamente o efeito da corrosão do aço nos concretos, avaliando ao longo do tempo a cinética do fenômeno, através da densidade de corrente de corrosão¹ (i_E).

Para melhor analisar os resultados, os gráficos a seguir, Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, estão acompanhados dos potenciais registrados pelo equipamento (potenciostato) no instante da leitura (sempre após a retirada d'água no ciclo de molhagem) da resistência de polarização. Os resultados que estão registrados nos gráficos encontram-se nas Tabelas A7, A8 e A9 dos Anexos e correspondem à média das densidades de corrente das duas barras de aço (um c.p.), de cada mistura e cada relação a/ag.

Assim como no ensaio de potencial de corrosão, o acompanhamento da densidade de corrente de corrosão eletroquímica foi realizado para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282, 296, 310, 324, 338, 352, 366, 394, 422 e 450 dias) da corrosão. A Tabela 4.5 apresenta as médias da i_E calculadas ao final dos períodos de indução e aceleração.

Tabela 4.5 - Valores médios da densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ao final do período das leituras

Mistura	a/ag	i_E ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
TR	0,50	0,013
	0,60	0,204
	0,70	0,518
VB	0,50	0,541
	0,60	0,820
	0,70	1,027
VA	0,50	0,824
	0,60	0,929
	0,70	1,166
A	0,50	0,120
	0,60	0,980
	0,70	1,015
E	0,50	0,455
	0,60	0,749
	0,70	0,928

¹ Para facilitar a citação das variáveis de corrosão no texto, elas foram abreviadas da seguinte forma: a taxa de corrosão gravimétrica – i_G e a densidade de corrente de corrosão eletroquímica – i_E

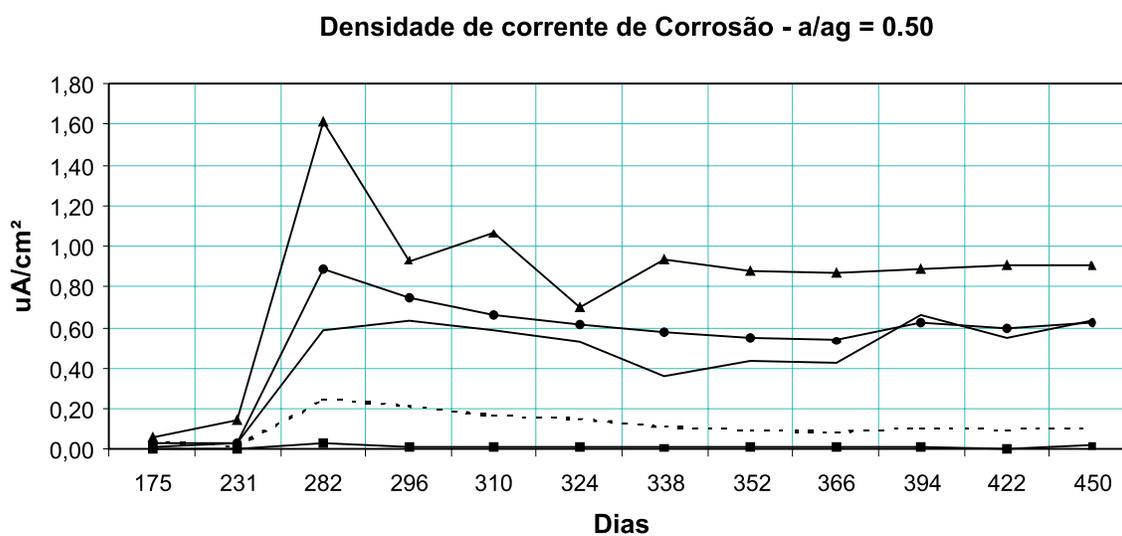
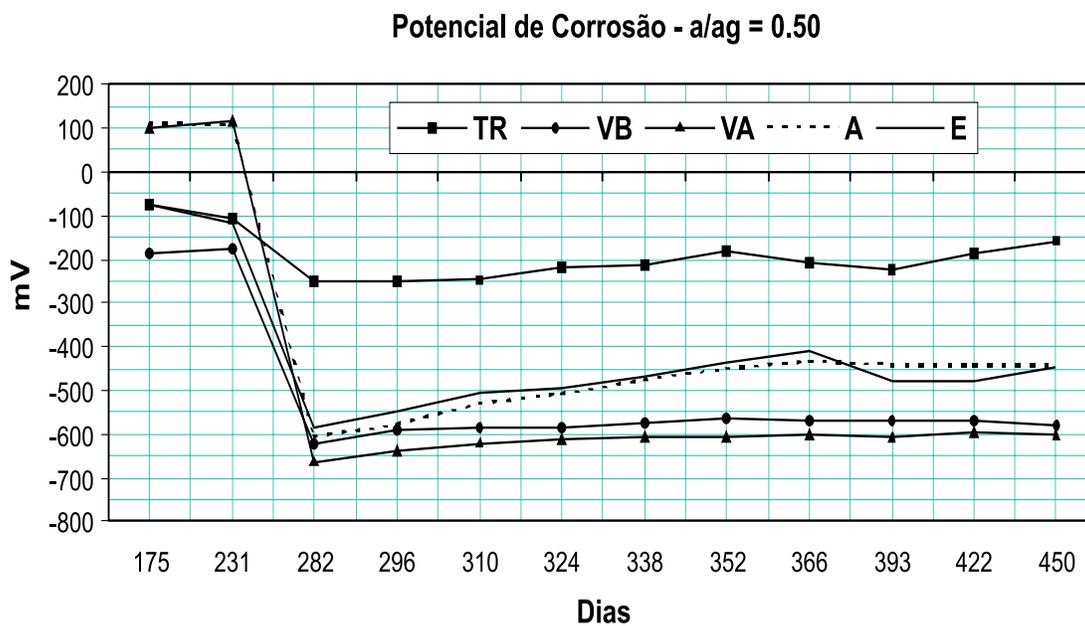


Figura 4.4 - Potencial e densidade de corrente de corrosão para relação a/ag = 0,50

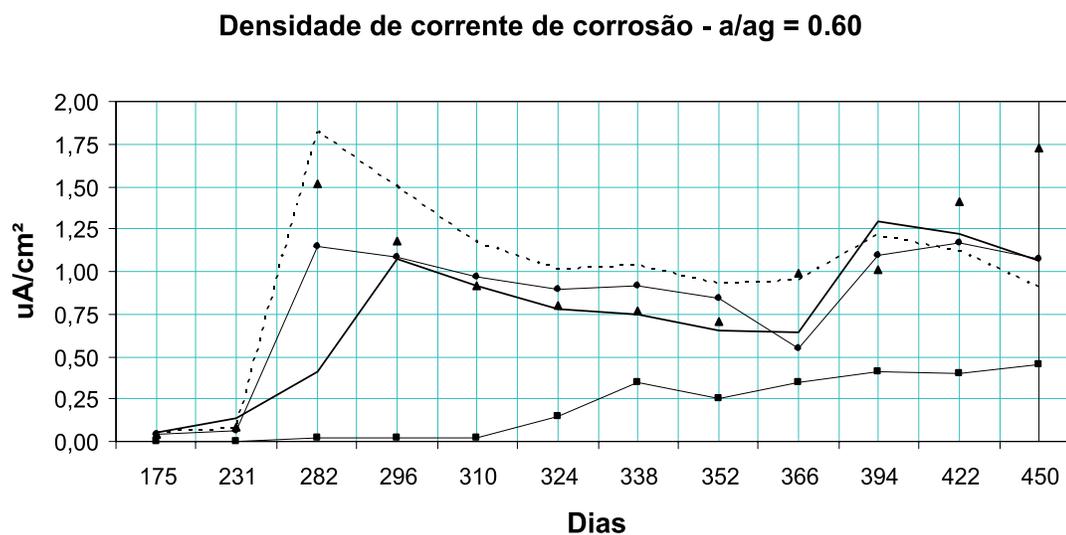
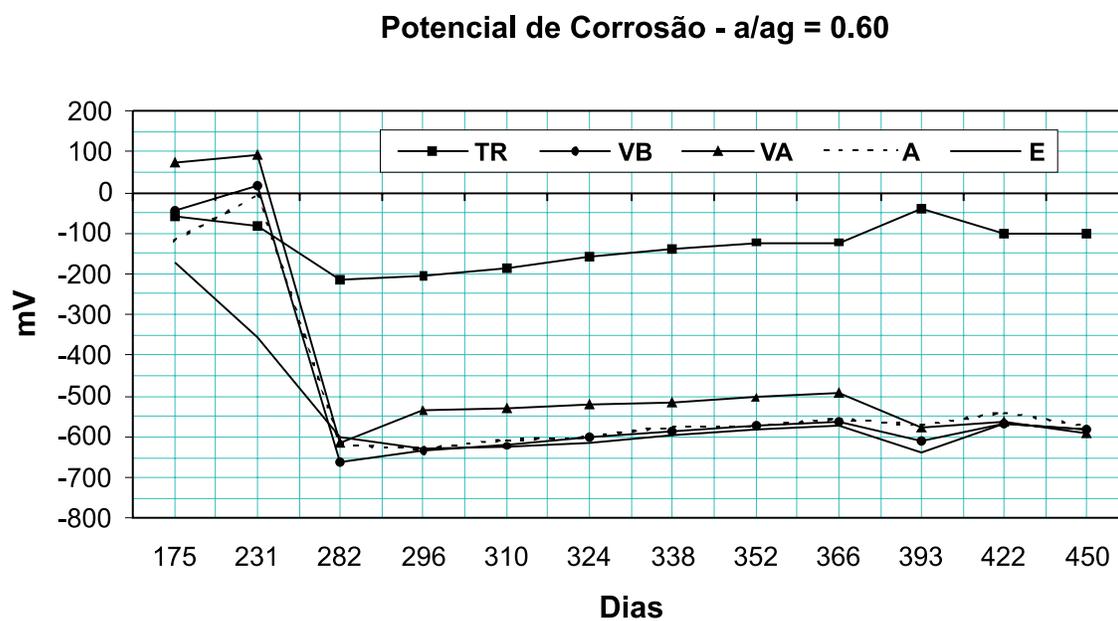
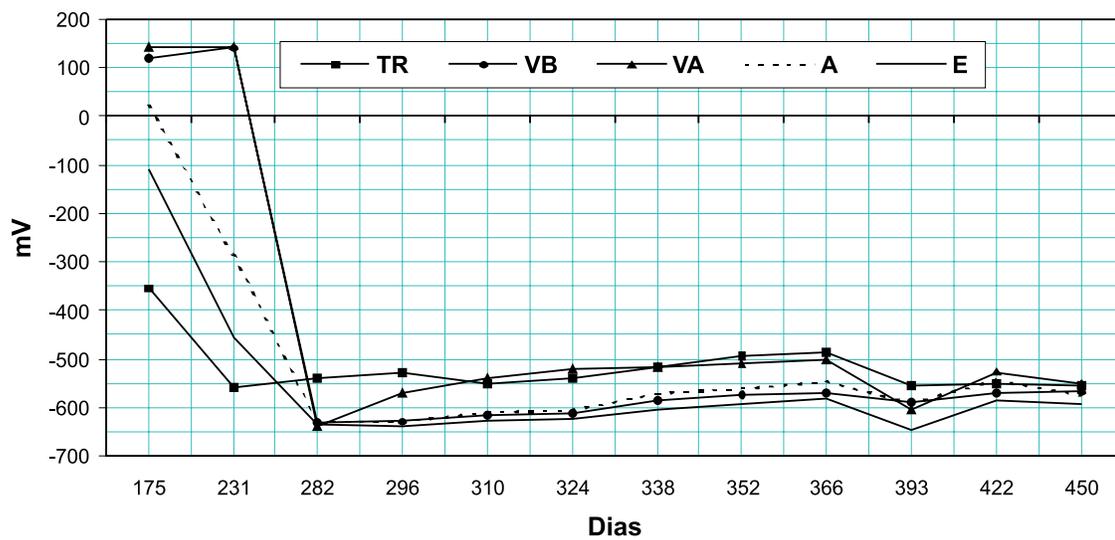


Figura 4.5 - Potencial e densidade de corrente de corrosão para relação a/ag = 0,60

Potencial de Corrosão - $a/ag = 0.70$



Densidade de corrente de corrosão - $a/ag = 0.70$

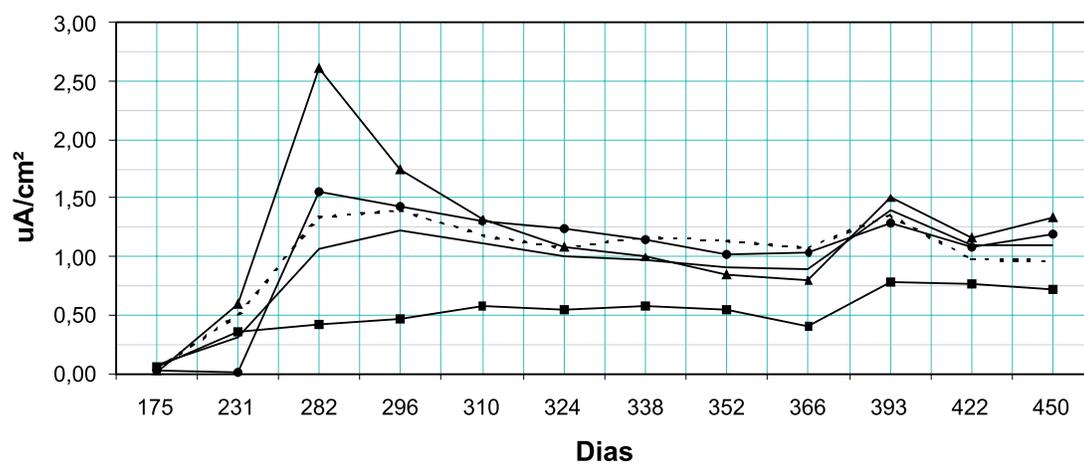


Figura 4.6 - Potencial e densidade de corrente de corrosão para relação $a/ag = 0,70$

Na Tabela 4.5, verificou-se que aumentaram as médias da densidade de corrente de corrosão, para todas as misturas, à medida que aumentou a relação a/ag , mostrando significativa dependência da i_E com a porosidade dos concretos.

A partir da verificação das Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, observou-se, mais uma vez, o quanto foi significativa a porosidade dos concretos. Enquanto que, para a relação $a/ag=0,50$, encontrou-se valores máximos de $1,60 \mu A/cm^2$, para os concretos com relação $a/ag=0,70$, esses valores passaram para $2,60 \mu A/cm^2$. O efeito da microestrutura, baseado na interconectividade dos poros, facilitando ou não a entrada dos agentes agressivos, controlou praticamente todo o fenômeno da corrosão. Interpretando agora as figuras isoladamente, percebeu-se que, na Figura 4.4, a mistura que apresentou maior densidade de corrente de corrosão (i_E) ao longo do tempo foi aquela com cinza volante/50% (**VA**), enquanto que a mistura de referência (**TR**) foi a que resultou com menor densidade de corrente média de corrosão. O gráfico do potencial de corrosão refletiu inteiramente o comportamento verificado da i_E para todas as misturas, ou seja, quanto mais alta foi a i_E em $\mu A/cm^2$, mais negativo foi o valor do potencial em mV.

Levando em consideração somente os concretos com relação $a/ag=0,50$, pode-se dizer, portanto, em face das densidades de corrente de corrosão, que a mistura com cinza volante/50% (**VA**) apresentou menor resistência à corrosão quando comparada com as demais misturas. Fazendo um paralelo com os resultados dos ensaios complementares, com relação à velocidade de carbonatação, verificou-se, observando a Tabela 3.19 do capítulo 3, que o avanço da frente de carbonatação deu-se de forma mais rápida para essa mistura, com $K_c=6,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$.

Ainda com relação aos coeficientes de carbonatação, também ficou coerente a comparação entre o decréscimo nos coeficientes de carbonatação para as demais misturas ($K_c=6,58 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para a "**VB**", $K_c=2,14 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para a "**E**", $K_c=1,79 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para a "**A**" e $K_c=1,07 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para a "**TR**") e o acompanhamento da i_E ao longo do tempo, que indicou nessa ordem das misturas, **VB**, **E**, **A** e **TR**, a maior resistência à corrosão.

Pode também ratificar o comportamento dessas misturas quanto à resistência à corrosão, o fato de elas apresentarem índices de absorção capilar d'água praticamente nessa mesma ordem, com exceção da mistura "**A**". Os coeficientes de absorção (Tabela 3.22, do capítulo 3) foram os seguintes: $K_a=1424 \text{ g}/m^2$ para a mistura "**VA**", $K_a=1171 \text{ g}/m^2$ para a mistura "**A**", $K_a=1122 \text{ g}/m^2$ para a mistura "**VB**", $K_a=531 \text{ g}/m^2$ para a mistura "**E**" e $K_a=479 \text{ g}/m^2$ para a mistura "**TR**".

Verificou-se, portanto, para a mistura "**VA**", facilidade na entrada de umidade para o interior desse concreto e constituindo em um forte condicionante para o aumento da corrosão,

principalmente na fase dos ciclos de molhagem/secagem, que foi onde os corpos-de-prova, por capilaridade, foram submetidos à absorção de d'água.

Pesquisa realizada por Abreu (2004), estudando a corrosão do aço induzida por carbonatação em concretos com cinza volante, também confirmou a maior densidade de corrente de corrosão à medida que aumentou o teor dessa adição mineral nas misturas, durante o período de imersão parcial em água.

Fazendo a média das leituras da i_E ao longo do período, constatou-se que, para a mistura **"VA"**, ela foi a mais elevada, com valor de $0,824 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 4.5). Comparando esse desempenho com o tempo para despassivação do aço na Tabela 4.2, verificou-se que os concretos com cinza volante/50% propiciaram mais cedo o início do período ativo de corrosão (9 semanas), levando com isso para um progressivo aumento nas densidades de corrente de corrosão, especialmente nos ciclos de imersão dos corpos-de-prova em água.

A mistura **"TR"** foi a que apresentou melhor desempenho na relação $a/ag=0,50$, com média da i_E no período de $0,013 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 4.5). O concreto de referência (100% cimento CPV-ARI) atingiu melhor desempenho também em outros aspectos, quando comparado com os demais. Apresentou a maior resistência à compressão axial ($f_{c_{91\text{dias}}} = 54 \text{ MPa}$) e o segundo melhor coeficiente de permeabilidade ao oxigênio ($K_p = 2,04 \times 10^{-17} \text{ m}^2$), sendo a interação dessas variáveis analisada mais detalhadamente no subitem 4.2.2.

As misturas **"A"**, **"E"** e **"VB"** apresentaram, nessa ordem, médias da i_E no período de $0,120 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0,455 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,541 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Tabela 4.5). Comparando com o tempo para despassivação do aço (Tabela 4.2), os resultados foram coerentes, pois as misturas **"E"** e **"VB"** apresentaram tempo para despassivação de 10 semanas, enquanto que, com a mistura **"A"**, nem foi possível detectar esse tempo.

Para estabelecer a significância entre as médias das cinco misturas, na relação $a/ag=0,50$ (Fator único: entre misturas na mesma relação a/ag), utilizou-se o método estatístico da análise de variância (ANOVA-Duncan, calculada pelo programa SAS/Versão 8.2), com os dados coletados da densidade de corrente de corrosão (i_E). A Tabela 4.6 apresenta os resultados da ANOVA.

Tabela 4.6 - Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag=0,50$

Fator	GL	SQ	QM	$F_{\text{calc.}}$	Significância p-value
Misturas	4	5,1679	1,2920	22,98	0,0001
Resíduo	55	3,0922	0,0562	----	----
Total corrigido	59	8,2601	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{\text{calc.}} = MQ_{\text{modelo}} / MQ_{\text{resíduo}}$$

Para a relação $a/ag=0,50$, os valores da Tabela 4.6 indicaram, a um nível de confiança de 95%, que pelo menos uma das médias diferiu estatisticamente das demais, pois a significância p-value foi menor do que 0,05.

Fazendo a comparação múltipla das médias, através do método de Duncan, identificou-se quais as médias estatisticamente diferentes, ou também quais as que são, para efeito estatístico, consideradas do mesmo grupo ou iguais. Para isso, elaborou-se a Figura 4.7 com o resultado da análise de Duncan.

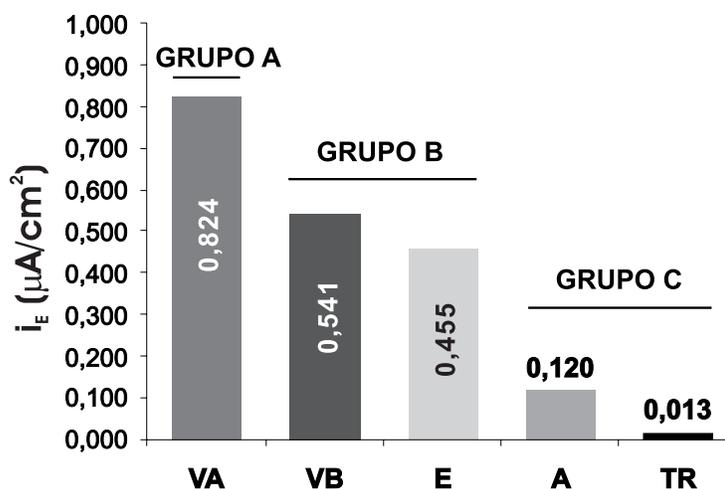


Figura 4.7 - Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag=0,50$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_E

Verificou-se, através da Figura 4.7, que o valor da média para a i_E (0,824 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) da mistura "VA" diferiu estatisticamente das demais, pertencendo ao grupo A, enquanto que as médias pertencentes ao grupo C, das misturas "A" (0,120 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e "TR" (0,013 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), podem ser consideradas iguais estatisticamente, como também as médias do grupo B, das misturas "VB" e "E".

No contexto da comparação múltipla das médias, portanto, a mistura "VA" continuou apresentando o pior desempenho entre as cinco misturas investigadas, quando se tratou da análise da i_E para a relação $a/ag=0,50$, ao passo que o melhor desempenho não ficou somente com a mistura "TR", como na análise anterior, mas também com a mistura de cinza de casca de arroz/25% (A). Passando para a análise das Figuras 4.5 e 4.6, o comportamento dos concretos foram alterados, quando comparados com a relação $a/ag=0,50$, com exceção da mistura de referência "TR", que ainda permaneceu com densidades de corrente de corrosão eletroquímica (i_E) relativamente baixas ao longo do período.

Para a análise do desempenho das cinco misturas para a i_E , nas relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, foi necessário, novamente, uma interpretação estatística, especialmente a comparação múltipla das médias através do teste de Duncan.

Portanto, para testar novamente a significância entre as médias, para as relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, elaborou-se as ANOVAs (Tabelas 4.7 e 4.8) correspondentes para os dados da densidade de corrente de corrosão eletroquímica encontrados no programa experimental (Tabelas A8 e A9 dos Anexos).

Tabela 4.7 - Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag=0,60$

Fator	GL	SQ	QM	$F_{calc.}$	Significância p-value
Misturas	4	8,2595	2,0649	10,36	0,0001
Resíduo	55	10,9672	0,1994	----	----
Total corrigido	59	19,2267	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{calc.} = MQ_{modelo} / MQ_{Resíduo}$$

Tabela 4.8 - Análise de variância dos valores da densidade de corrente de corrosão para a relação $a/ag=0,70$

Fator	GL	SQ	QM	$F_{calc.}$	Significância p-value
Misturas	4	2,9037	0,7259	3,68	0,0099
Resíduo	55	10,8354	0,1970	----	----
Total corrigido	59	13,7391	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{calc.} = MQ_{modelo} / MQ_{Resíduo}$$

Os valores das Tabelas 4.7 e 4.8, indicaram, a um nível de confiança de 95%, que pelo menos uma das médias diferiu estatisticamente das demais, pois a significância p-value foi menor do que 0,05. As diferenças foram mais significativas para a relação $a/ag=0,60$ do que para a relação $a/ag=0,70$, pois o valor do F_{calc} foi mais elevado na Tabela 4.7 (10,36) do que na Tabela 4.8 (3,68).

Com relação à comparação múltipla entre as médias, para essas duas relações a/ag (0,60 e 0,70), apresenta-se, nas Figuras 4.8 e 4.9, as análises por intermédio do método de Duncan.

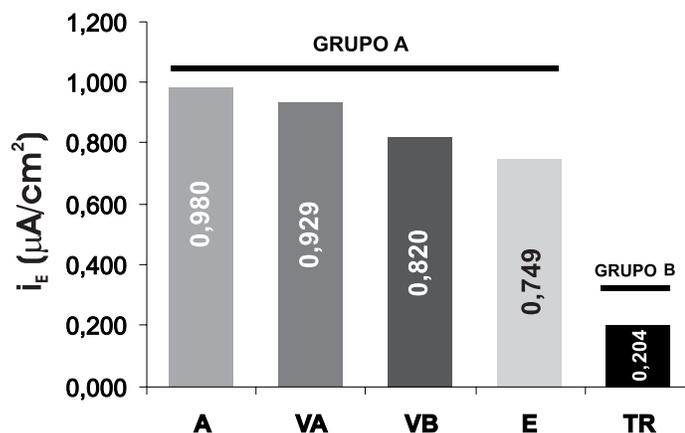


Figura 4.8 - Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag=0,60$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_E

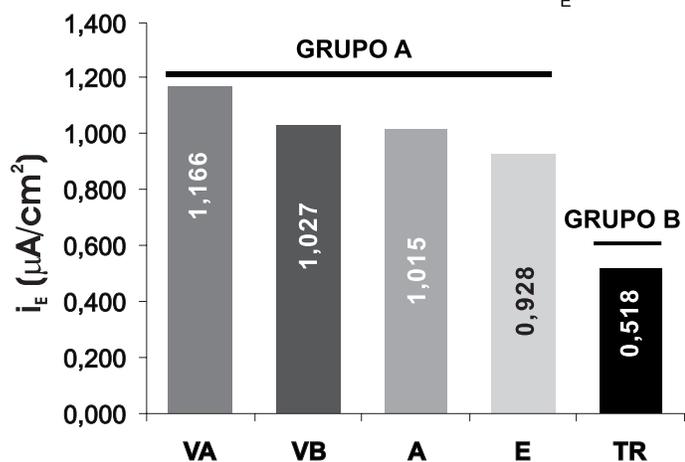


Figura 4.9 - Comparação múltipla das médias para a relação $a/ag=0,70$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_E

Verificou-se, primeiramente, para as duas Figuras (4.8 e 4.9), que a média da i_E para a mistura "TR" diferiu estatisticamente das demais, mostrando que o comportamento do concreto de referência foi o melhor, no que se refere ao desempenho quanto à corrosão do aço.

Para as demais misturas, tanto na relação $a/ag=0,60$ quanto na relação $a/ag=0,70$, observou-se que as médias não diferiram estatisticamente uma das outras, ou seja, apresentaram desempenhos semelhantes para a variável analisada (i_E).

O que alterou entre as duas relações a/ag foi a magnitude das médias, sendo mais elevadas para a relação $a/ag=0,70$. Quanto à ordenação das misturas, verificou-se, através das Figuras 4.8 e 4.9, que as misturas "TR" e "E" não alteraram a posição, enquanto as outras três (VB, VA e A) apresentaram posições diferentes, mas todas sempre no mesmo grupo A.

Portanto, para efeito de desempenho das misturas nas relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, pode-se dizer que todos os concretos com adições minerais (VB, VA, A e E) ofereceram menor resistência à corrosão do aço, quando analisados para a variável densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E).

Em relação ao melhor desempenho da mistura de referência "TR", verificou-se que ela também apresentou o menor coeficiente de carbonatação acelerada para a relação $a/ag=0,60$ ($K_c=4,53$ mm/ $\sqrt{\text{semana}}$) e o segundo menor coeficiente para a relação $a/ag=0,70$ ($K_c=10,33$ mm/ $\sqrt{\text{semana}}$) e as maiores resistências ($f_{c_{91\text{dias}}}=43,5$ MPa para a relação $a/ag=0,60$ e $f_{c_{91\text{dias}}}=39,7$ MPa para a relação $a/ag=0,70$).

Fazendo-se, agora, uma análise estatística do tipo fator duplo com repetição, através de uma análise de variância (ANOVA) dos dados coletados da densidade de corrente de corrosão, verificou-se, a um nível de confiança de 95%, quais dos fatores independentes: relação a/ag (0,50, 0,60 e 0,70) e misturas (TR, VB, VA, A e E), bem como suas interações apresentaram efeito significativo ou não sobre a variável de resposta: i_E .

Para essa ANOVA, calculada pelo programa de estatística SAS/Versão 8.2, utilizaram-se as mesmas médias da i_E (Tabelas A7, A8 e A9 dos Anexos) das ANOVAs anteriores. A Tabela 4.9 mostra o resumo dos resultados para essa análise de variância.

Tabela 4.9 - Análise de variância para os valores da densidade de corrente de corrosão

Fatores	GL	SQ	QM	$F_{\text{calc.}}$	Significância p-value
Relação a/ag	2	9,6044	4,8022	31,83	0,0001
Misturas	4	10,1094	2,5273	16,75	0,0001
Relação a/ag x Misturas	8	6,2218	0,7777	5,15	0,0001
Resíduo	165	24,8948	0,1509	----	----
Total corrigido	179	50,8304	----	----	----

GL = Graus de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrado médio

e $F_{\text{calc.}} = MQ_{\text{modelo}} / MQ_{\text{resíduo}}$

Os resultados da ANOVA mostraram que todos os fatores analisados apresentaram efeito significativo sobre a variável de resposta " i_E ", pois a significância "p-value" foi menor do que 0,05. Com relação à magnitude dos valores de F_{calc} , pode-se dizer que o efeito do fator relação a/ag foi mais significativo sobre a " i_E " que os demais fatores (misturas e a interação: misturas x relação a/ag), apresentando um valor de $F_{calc} = 31,83$.

Os resultados da densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E), até o momento, foram analisados em igualdade de relação a/ag (0,50; 0,60 e 0,70), considerando o desempenho das misturas dependentes exclusivamente das características da relação sólido/espaço da pasta, responsáveis pelas modificações microestruturais (distribuição e tamanho dos poros) do concreto.

Pode-se, entretanto, verificar o desempenho dos concretos em igualdade de resistência à compressão axial. Essa propriedade, devido à sua importância de caráter estrutural (resistência mecânica) e de durabilidade, vem sendo considerada por muitos pesquisadores (SWAMY, 1998), a forma mais consistente para avaliação do desempenho de grupos de concreto para uma determinada idade.

Essa análise em igualdade de resistência torna-se ainda mais relevante quando é utilizada para comparar concretos com adições minerais, pois os mesmos apresentam comportamentos diferenciados e peculiares, quanto à percolação de fluidos (CO_2 , O_2 e H_2O), devido ao tipo e teor da adição que compõe cada mistura. Podem ocorrer, portanto, variações importantes em determinada propriedade, principalmente em função das adições minerais conferirem ao concreto modificações na relação permeabilidade x estrutura dos poros (distribuição e dimensões dos poros).

Neste sentido, tanto as propriedades de durabilidade (correntes eletroquímica e gravimétrica; coeficientes de carbonatação, permeabilidade e absorção), quanto as de microestrutura da pasta (estrutura dos poros e teor de hidróxido de cálcio) foram analisadas em igualdade de resistência para todas as misturas.

Na pesquisa, adotou-se comparar os concretos com a mesma resistência de 40 MPa, pois esta resistência situou-se em uma faixa intermediária dos resultados obtidos.

Considerou-se, portanto, como ponto de partida para a regressão de potência, a resistência à compressão axial na idade de 91 dias, para cada relação a/ag e cada mistura. Os resultados encontrados da densidade de corrente de corrosão (i_E), para a resistência de 40 MPa, estão na Tabela 4.10 e foram registrados no gráfico da Figura 4.10.

Tabela 4.10 - Densidade de corrente de corrosão (i_E) em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa

Mistura	a/ag	$f_{c_{91 \text{ dias}}}$ (MPa)	i_E $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_E $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (40 MPa)	Equação	R^2 (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	0,013	0,518	$i_E = 1^{19} \times f_c^{-12,038}$	99
	0,58	43,5	0,204			
	0,69	39,7	0,518			
VB	0,51	46,2	0,541	0,746	$i_E = 3164 \times f_c^{-2,2642}$	99
	0,60	38,1	0,820			
	0,70	34,9	1,027			
VA	0,49	44,3	0,824	0,852	$i_E = 6,05 \times f_c^{-0,5314}$	80
	0,60	28,8	0,929			
	0,69	25,1	1,166			
A	0,51	47,5	0,120	0,428	$i_E = 3^{11} \times f_c^{-7,3939}$	98
	0,61	36,8	0,980			
	0,70	35,1	1,015			
E	0,50	38,9	0,455	0,446	$i_E = 5781 \times f_c^{-2,5670}$	94
	0,60	34,0	0,749			
	0,69	29,5	0,928			

⁽¹⁾ R^2 = Coeficiente de determinação

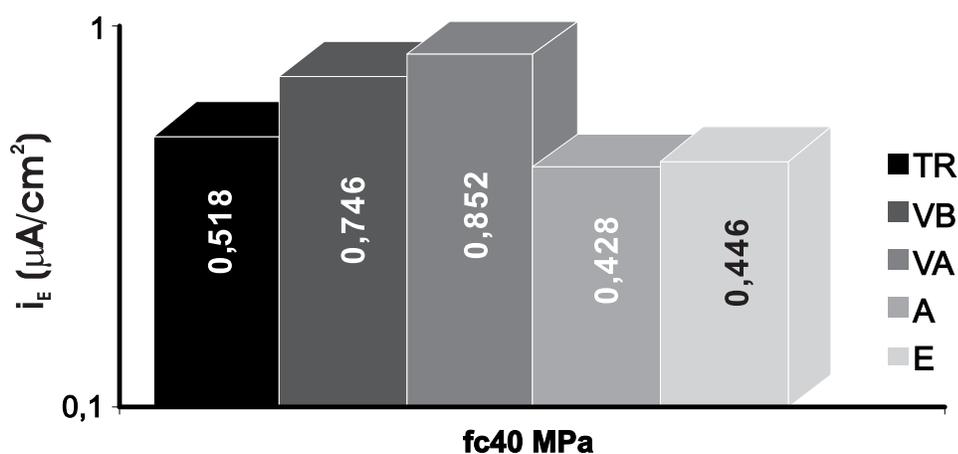


Figura 4.10 - Densidades de corrente de corrosão em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa

Observou-se, a partir dos valores calculados (Tabela 4.10), que os concretos em igualdade de resistência à compressão (40 MPa) apresentaram para as misturas "A", "E" e "TR", valores da densidade de corrente de corrosão muito próximos ($0,428 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $0,446 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,518 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente). As misturas com cinza volante (VB e VA) foram as que se mostraram menos resistentes à corrosão do aço, com os valores da i_E mais elevados ($0,746 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,852 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente), como pode ser visto na Figura 4.10.

Para melhor analisar o comportamento das misturas com relação à i_E , foi necessário conhecer as relações a/ag que cada mistura apresentou para atingir a resistência pretendida, de 40 MPa. Sendo assim, as relações a/ag das misturas foram as seguintes: **TR** = 0,67, **A** = 0,60, **VB** = 0,59, **VA** = 0,51 e **E** = 0,48.

A partir disso, verificou-se, comparando o melhor desempenho da mistura "**A**" com o pior da mistura "**VA**", o quanto o concreto com cinza de casca de arroz/25% (**A**) foi mais eficiente no que diz respeito à corrosão do aço do que o concreto com cinza volante/50% (**VA**), apesar dessa última mistura apresentar menor porosidade (relação $a/ag=0,51$) que a mistura "**A**" (relação $a/ag=0,60$), para o mesmo nível de resistência de 40 MPa. Isso se deve à maior eficiência da cinza de casca de arroz em relação à cinza volante, fato esse ratificado através do ensaio de pozolanicidade (Fratini, Tabela 3.12) aos 14 dias para as cinco misturas, que apresentou a mistura "**A**" (25% de substituição de cimento por CCA) mais reativa, com IAP=21,3, do que a mistura "**VB**" (25% de substituição de cimento por CV), com IAP=13,3.

Sendo assim, com relação à mistura "**VA**", na resistência de 40 MPa, o fator mais influente sobre a i_E foi seu elevado coeficiente de carbonatação (K_c), associado ao seu baixo conteúdo de CH, assuntos que serão abordados nos subitens 4.2.1 e 4.2.5, respectivamente.

Observou-se, conforme os índices de atividade pozolânica (IAP) acima, que a mistura "**VB**" justificou sua baixa pozolanicidade, apresentando i_E mais elevada quando comparada com a mistura "**A**", também de baixo teor de adição. Entretanto, é bom que se diga que a baixa reatividade da mistura "**VB**" não foi o único fator para a maior i_E , sendo também dependente do maior coeficiente de carbonatação (K_c), que, por sua vez, foi mais elevado em função da maior porosidade (relação $a/ag=0,59$) dessa mistura, para o mesmo nível de resistência (40 MPa) dos demais concretos.

A menor porosidade (relação $a/ag=0,48$) da mistura "**E**", para os concretos em 40 MPa, influenciou para seu baixo K_c , sendo esse associado à maior reserva alcalina de CH remanescente.

4.1.3 Perda de massa e taxa de corrosão gravimétrica

Após a limpeza e pesagem das barras de aço, foi calculada a perda de massa das mesmas, tanto em 'mg' como também em percentagem (%). A Tabela 4.11 apresenta os resultados das médias da perda de massa encontradas para as cinco misturas e as três relações a/ag , bem como as médias da taxa de corrosão gravimétrica (i_G), calculadas através da Equação 3.1 (subitem 3.9.2), utilizando como área lateral exposta da barra, o valor de 4,30 cm²; e tempo de exposição de 450 dias.

Apesar de ter-se determinado o tempo de início provável da despassivação dos aços (Tabela 4.2), o que poderia ter sido levado em consideração para calcular o tempo de corrosão ativa do metal, achou-se ainda melhor empregar o tempo de exposição global de 450 dias para todos os corpos-de-prova, mesmo entendendo que a i_G passou a ser “aproximada”, mas que para todos os efeitos em uma análise comparativa teve pouca influência.

O gráfico da Figura 4.11 mostra os valores da i_G ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), considerando o período de 450 dias, para todas as misturas e relações a/ag. Nas Tabelas A10, A11, A12 e A13 dos Anexos, estão as planilhas com os valores individuais para cada barra de aço ensaiada.

Tabela 4.11 - Valores médios da perda de massa (mg e %) e taxa de corrosão gravimétrica ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Mistura	a/ag	Perda de massa		i_G ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
		mg	%	
TR	0,50	3,17	0,02	0,065
	0,60	12,00	0,09	0,248
	0,70	17,70	0,13	0,366
VB	0,50	23,05	0,18	0,476
	0,60	24,92	0,19	0,515
	0,70	30,10	0,22	0,622
VA	0,50	37,50	0,28	0,775
	0,60	41,70	0,31	0,862
	0,70	44,82	0,34	0,926
A	0,50	12,87	0,10	0,266
	0,60	32,02	0,24	0,662
	0,70	36,65	0,27	0,757
E	0,50	27,70	0,21	0,572
	0,60	47,97	0,36	0,991
	0,70	51,52	0,39	1,065

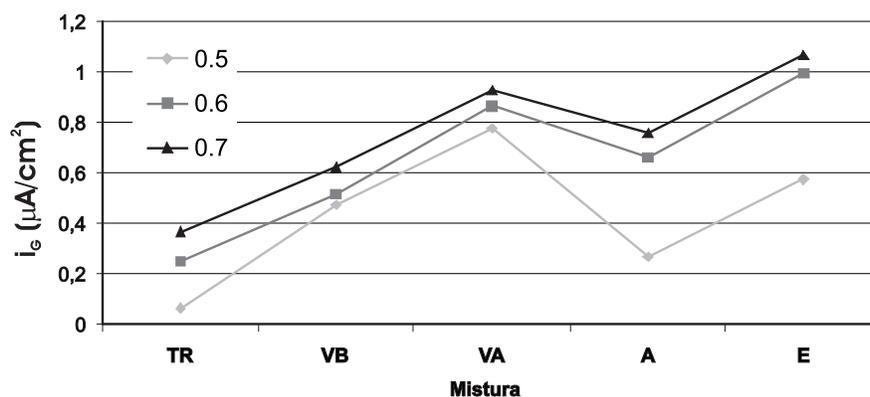


Figura 4.11 - Taxas médias de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao final do período de aceleração da corrosão (450 dias)

Através da Figura 4.11, verificou-se que os resultados estiveram coerentes em função do aumento da relação a/ag. As taxas de corrosão gravimétrica apresentaram aumentos crescentes à medida que a relação a/ag passou de 0,50 para 0,60 e depois para 0,70, conforme mostraram as linhas representativas das relações a/ag.

Fazendo uma análise de regressão linear para as variáveis: relação a/ag e i_g , observou-se significativa correlação entre elas para todas as misturas, apresentando os seguintes coeficientes de correlação: 0,99 para a mistura "TR", 0,96 para a mistura "VB", 1,00 para a mistura "VA", 0,94 para a mistura "A" e 0,93 para a mistura "E".

Com relação ao desempenho das misturas em igualdade de relação a/ag=0,50, verificou-se, através da Tabela 4.11, que a mistura "VA" foi a menos protetora quanto à corrosão do aço, promovendo maior perda de massa (37,50 mg) e, conseqüentemente, maior i_g , com valor de 0,775 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Fazendo uma avaliação do desempenho da mistura "VA" para as propriedades de carbonatação e absorção, na relação a/ag=0,50, verificou-se que ele foi o pior, tanto na velocidade de carbonatação ($K_c=6,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$), como no coeficiente de absorção capilar d'água ($K_a=1424 \text{ g}/\text{m}^2$).

A regressão linear para a correlação entre as duas correntes (eletroquímica x gravimétrica) na relação a/ag=0,50 foi muito boa, com coeficiente de correlação "R" de 0,96, como pode ser visto na Figura 4.12.

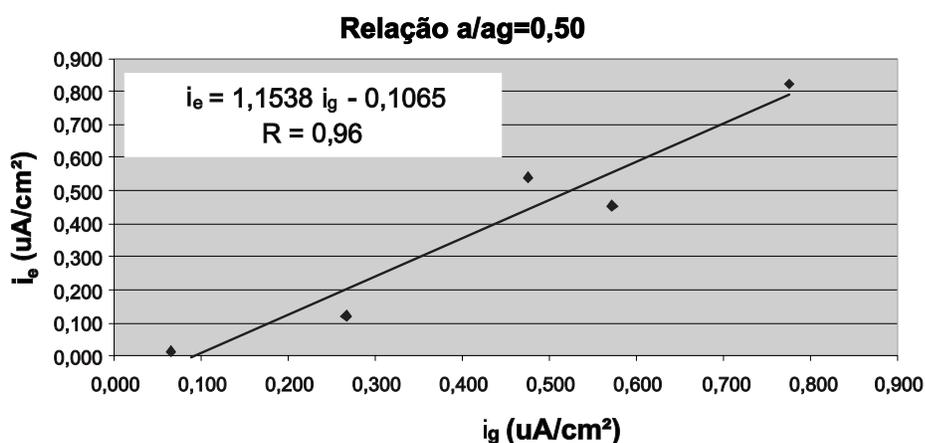


Figura 4.12 - Regressão linear entre as correntes eletroquímica e gravimétrica para a relação a/ag=0,50

A análise do desempenho das misturas, realizada para a densidade de corrente de corrosão na relação a/ag=0,50 e feita no subitem anterior (4.1.2), também pode ser creditada para a taxa de corrosão gravimétrica, principalmente devido à forte correlação entre as duas variáveis, que são representativas da cinética da corrosão.

Com base na variação (em %) da massa corroída das barras ao final dos ensaios, ratificou-se o pior desempenho para a mistura "VA", com 0,28% de perda de seção do aço, vindo logo em seguida a mistura "E", com 0,21%. O melhor desempenho foi da mistura "TR", com 0,02% de perda de massa e taxa de corrosão gravimétrica de 0,065 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Da mesma forma que foi realizada para a análise da i_E , elaborou-se também uma ANOVA-Duncan, calculada pelo programa SAS/Versão 8.2, para estabelecer a significância entre as médias das cinco misturas na relação a/ag=0,50 (Fator único: entre misturas na mesma relação a/ag). A Tabela 4.12 apresenta os resultados da ANOVA, calculada para os dados coletados da i_C (Tabela A13 dos Anexos).

Tabela 4.12 - Análise de variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação a/ag=0,50

Fator	GL	SQ	QM	F _{calc.}	Significância p-value
Misturas	4	1,2055	0,3014	20,86	0,0001
Resíduo	15	0,2167	0,0144	----	----
Total corrigido	19	1,4223	----	----	----

GL = Graus de liberdade, SQ = Soma dos quadrados, QM = Quadrado médio

$$e F_{\text{calc.}} = \frac{MQ_{\text{modelo}}}{MQ_{\text{resíduo}}}$$

Para a relação a/ag=0,50, os valores da Tabela 4.12 indicaram, a um nível de confiança de 95%, que pelo menos uma das médias diferiu estatisticamente das demais, pois a significância p-value foi menor do que 0,05.

A comparação múltipla das médias foi realizada através do método de Duncan e, para isso, elaborou-se a Figura 4.13, com o resultado da análise comparativa.

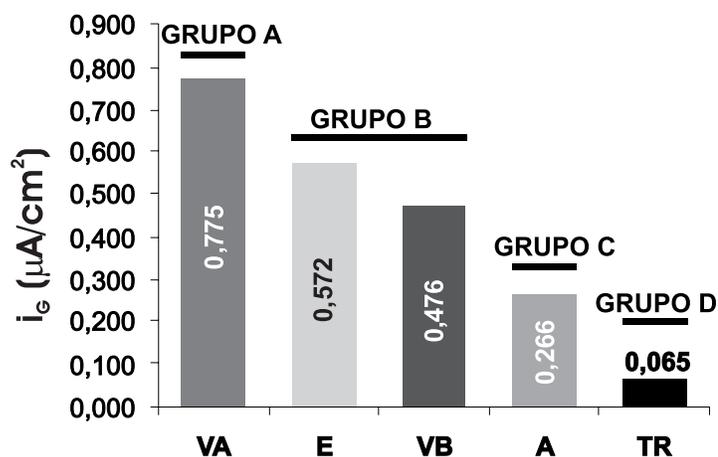


Figura 4.13 - Comparação múltipla das médias para a relação a/ag=0,50, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_C

A Figura 4.13 apresentou quatro grupos de médias, com a mistura "VA" pertencente ao grupo A, as misturas "E" e "VB" pertencentes ao grupo B, a mistura "A" ao grupo C e a mistura "TR" ao grupo D. A mistura com melhor desempenho, foi a "TR" ($0,065 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), enquanto que a mistura "VA" ($0,775 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) foi a de pior desempenho, ratificando a análise anterior.

A mistura com adição mineral que apresentou o melhor desempenho com relação à i_g , na relação $a/ag=0,50$, foi a com cinza de casca de arroz/25% (A), com valor de $0,266 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, possuindo média estatisticamente diferente das demais.

Fazendo-se, agora, uma análise conjunta para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, através dos resultados da Tabela 4.11, observou-se que a ordem decrescente de desempenho das misturas quanto à i_g foi a mesma (TR, VB, A, VA e E) para as duas relações a/ag , apenas com magnitudes diferentes.

As regressões lineares entre as correntes (eletroquímica x gravimétrica), tanto para a relação $a/ag=0,60$ como para a relação $a/ag=0,70$, já não apresentaram coeficientes de correlação tão bons quanto aquele encontrado para a relação $a/ag=0,50$, como pode ser observado na Figura 4.14, abaixo. Como os valores para a composição das médias da i_E foram tomados sempre logo após o período de molhagem durante a aceleração da corrosão, os resultados para a i_E podem estar superestimados, especialmente nos concretos mais porosos (relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$).

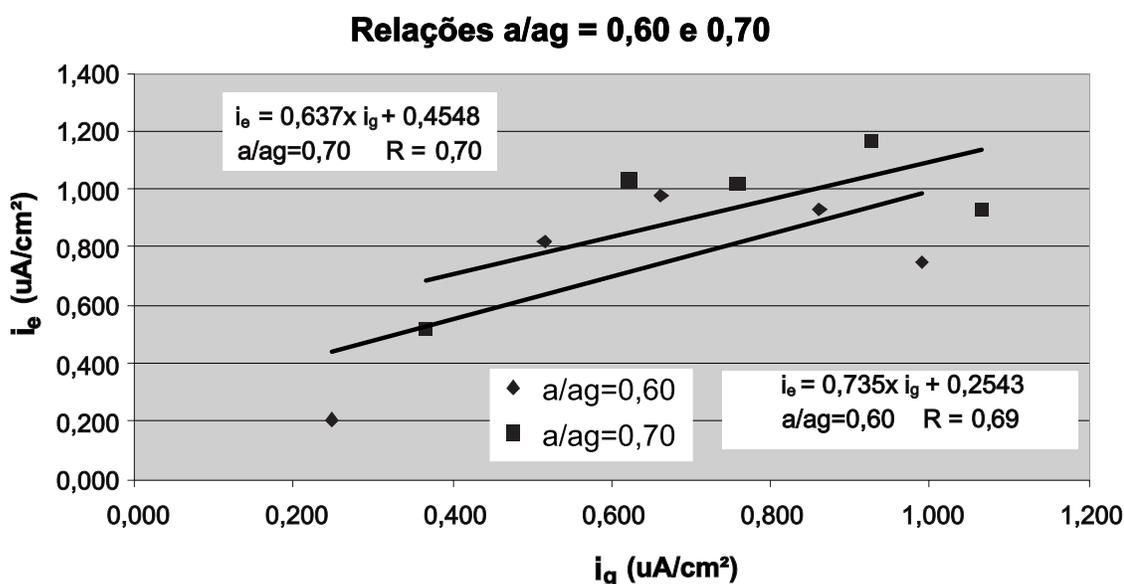


Figura 4.14 - Correlações lineares entre as correntes eletroquímica e gravimétrica para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$

Em função da razoável correlação linear entre as correntes (Figura 4.14), não se adotou a mesma análise de desempenho das misturas com adições minerais, realizada para a densidade de corrente de corrosão eletroquímica nas relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, mesmo porque, na comparação múltipla das médias, ocorreu diferente agrupamento de médias.

A interpretação estatística do comportamento das cinco misturas para a i_c , nas relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, foi realizada novamente com o intuito de testar a significância entre as médias. Elaborou-se, portanto, as ANOVAs (Tabelas 4.13 e 4.14) correspondentes, para os dados da taxa de corrosão gravimétrica encontrados no programa experimental (Tabela A13 dos Anexos).

Tabela 4.13 - Análise de variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação $a/ag=0,60$

Fator	GL	SQ	QM	$F_{\text{calc.}}$	Significância p-value
Misturas	4	1,3644	0,3411	32,12	0,0001
Resíduo	15	0,1593	0,0106	----	----
Total corrigido	19	1,5237	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{\text{calc.}} = MQ_{\text{modelo}} / MQ_{\text{resíduo}}$$

Tabela 4.14 - Análise de variância dos valores da taxa de corrosão gravimétrica para a relação $a/ag=0,70$

Fator	GL	SQ	QM	$F_{\text{calc.}}$	Significância p-value
Misturas	4	1,1772	0,2943	17,71	0,0001
Resíduo	15	0,2493	0,0166	----	----
Total corrigido	19	1,4265	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{\text{calc.}} = MQ_{\text{modelo}} / MQ_{\text{resíduo}}$$

Os valores das Tabelas 4.13 e 4.14 indicaram, a um nível de confiança de 95%, que pelo menos uma das médias diferiu estatisticamente das demais, pois a significância p-value foi menor do que 0,05. As diferenças são mais significativas para a relação $a/ag=0,60$ do que para a relação $a/ag=0,70$, pois o valor do $F_{\text{calc.}}$ foi mais elevado na Tabela 4.13 (32,12) do que na Tabela 4.14 (17,71).

Através do método de Duncan, realizou-se a comparação múltipla entre as médias, para essas duas relações a/ag (0,60 e 0,70), e os resultados dessas análises encontram-se nas Figuras 4.15 e 4.16.

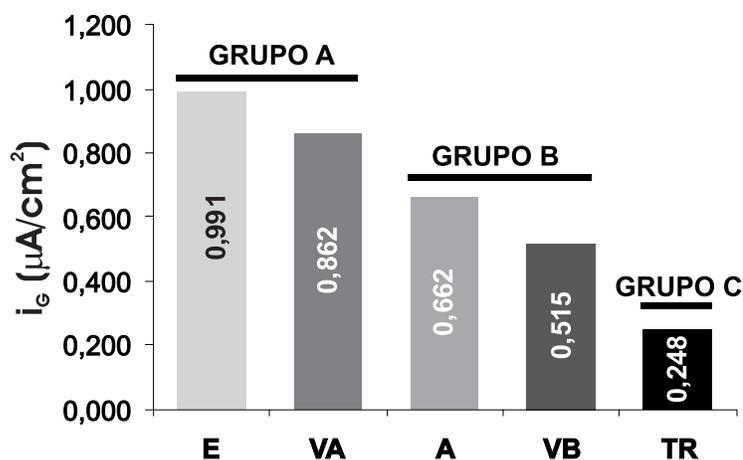


Figura 4.15 - Comparação múltipla das médias para a relação $a/a_g=0,60$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_c

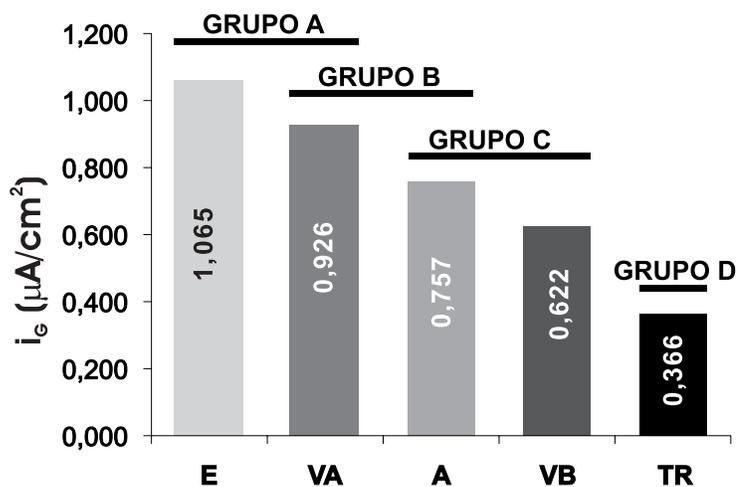


Figura 4.16 - Comparação múltipla das médias para a relação $a/a_g=0,70$, com os grupos em ordem decrescente de valores da i_c

Através das Figuras 4.15 e 4.16, verificou-se que as duas misturas com piores desempenhos quanto à i_c foram a "E" e a "VA", pertencentes ao grupo A, com taxas de corrosão estatisticamente iguais, sendo que a média da "VA" pode também ser considerada igual à média da mistura "A" (grupo B), na relação $a/a_g=0,70$.

Para as duas relações a/a_g , 0,60 e 0,70, entre os concretos com adições minerais, as misturas com baixos teores (VB e A) foram as que apresentaram o melhor desempenho com relação à i_c , pertencendo ao grupo B, na relação $a/a_g=0,60$, e ao grupo C na relação $a/a_g=0,70$.

O concreto de referência (TR), novamente, apresentou maior resistência à corrosão do aço, com médias da i_c estatisticamente diferentes das demais, pertencendo ao grupo C na relação $a/a_g=0,60$ e, ao grupo D na relação $a/a_g=0,70$.

Para a taxa de corrosão gravimétrica nas relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, portanto, as misturas que apresentaram as condições mais favoráveis para a corrosão do aço foram a "E" e a "VA", ratificadas, conseqüentemente, com as maiores perdas de massa, de 47,97 mg e 41,70 mg para a relação $a/ag=0,60$; e, 51,52 mg e 44,82 mg para a relação $a/ag=0,70$, respectivamente. Com relação à mistura "E", o tempo para despassivação do aço também foi o menor para as duas relações a/ag (6 semanas para $a/ag=0,60$ e 2 semanas para $a/ag=0,70$), comparado com as demais misturas.

Acompanhando a mistura "E" para as propriedades de durabilidade dos concretos, carbonatação, permeabilidade e absorção, verificou-se que ela apresentou baixas velocidades de carbonatação ($K_c=4,71 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para $a/ag=0,60$ e $K_c=9,16 \text{ mm}/\sqrt{\text{semana}}$ para $a/ag=0,70$) e também baixos coeficientes de absorção capilar d'água ($K_a=1017 \text{ g}/\text{m}^2$ para $a/ag=0,60$ e $K_a=3569 \text{ g}/\text{m}^2$ para $a/ag=0,70$), quando comparada com as demais misturas.

Em contrapartida, a mistura "E" apresentou os maiores coeficientes de permeabilidade ($K_p=63,87 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ para $a/ag=0,60$ e $K_p=134,52 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ para $a/ag=0,70$). Esse comportamento para a permeabilidade ao oxigênio pode estar associado ao tamanho dos poros verificados no ensaio de porosimetria, conforme Tabela 3.23 e Figura 3.33 do capítulo 3. A partir da análise dos capilares médios (mesoporos), observou-se que a mistura "E" apresentou maior quantidade de poros com dimensões entre 10 nm e 50 nm, principalmente para a relação $a/ag=0,70$, com 80% de mesoporos.

Essa aparente contradição entre os coeficientes K_a e K_p pode ser explicada pelos diferentes mecanismos de transporte de fluidos para o interior do concreto e a relação com a porosidade dos mesmos. Enquanto na absorção capilar d'água, a dimensão dos poros (capilares grandes) na camada superficial influi diretamente na maior ou menor absorção d'água, para a permeabilidade ao O_2 , o que mais interessa é a continuidade desses poros (capilares médios) no interior da massa do concreto. Portanto, são mecanismos diferentes, sendo que, na absorção, a pressão que está atuando é a atmosférica e, na permeabilidade, é a pressão externa aplicada ao material que é sempre superior àquela. Com isso, os resultados não têm relação direta, como será visto nos subitens 4.2.2 e 4.2.3.

Fazendo uma análise de variância do tipo fator duplo com repetição, como foi feita para a densidade de corrente de corrosão, com os dados coletados para a taxa de corrosão gravimétrica das barras (Tabela A13 dos Anexos), verificou-se, a um nível de confiança de 95%, quais dos fatores independentes: relação a/ag (0,50, 0,60 e 0,70) e misturas (**TR**, **VB**, **VA**, **A** e **E**), bem como suas interações apresentaram efeito significativo ou não sobre a variável de resposta: i_c . A Tabela 4.15 apresenta o resumo dos resultados para essa análise de variância, calculada pelo programa de estatística SAS/Versão 8.2.

Tabela 4.15 - Análise de variância para os valores da taxa de corrosão gravimétrica

Fatores	GL	SQ	QM	F _{calc.}	Significância p-value
Relação a/ag	2	1,0599	0,5299	38,14	0,0001
Misturas	4	3,4237	0,8559	61,60	0,0001
Relação a/ag x Misturas	8	0,3235	0,0404	2,91	0,0105
Resíduo	45	0,6253	0,0139	----	----
Total corrigido	59	5,4324	----	----	----

GL = Graus de liberdade , SQ = Soma dos quadrados , QM = Quadrado médio

$$e F_{calc.} = MQ_{modelo} / MQ_{resíduo}$$

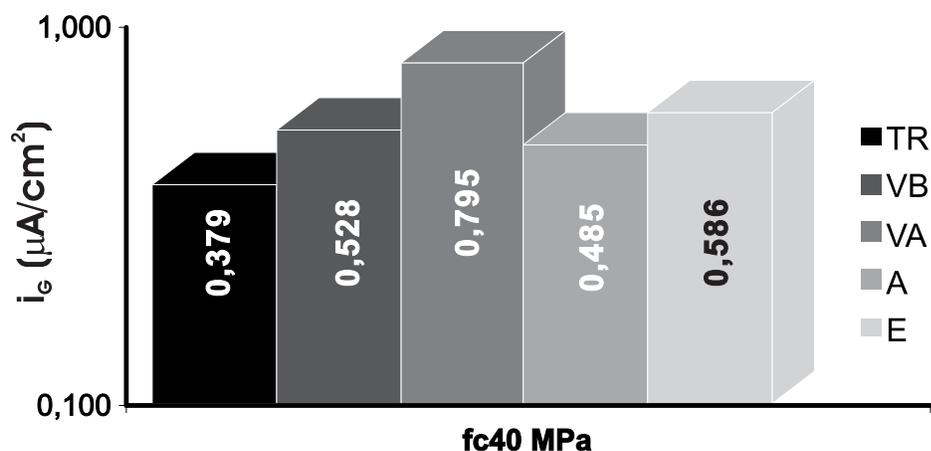
Os resultados da ANOVA mostraram que todos os fatores analisados apresentaram efeito significativo sobre a variável de resposta " i_G ", pois possuem significância "p-value" menor que 0,05. Com relação à magnitude dos valores de $F_{calc.}$ pode-se dizer que o efeito do fator misturas foi mais significativo sobre a " i_G " que os demais fatores (relação a/ag e a interação misturas x relação a/ag), apresentando um valor de $F_{calc.} = 61,60$.

Para a análise dos concretos em igualdade de resistência à compressão axial, utilizou-se, para a regressão de potência, as médias calculadas para a taxa de corrosão gravimétrica (Tabela 4.11). A Tabela 4.16 e a Figura 4.17 apresentam os resultados encontrados para a i_G , na resistência de 40 MPa.

Tabela 4.16 - Taxa de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa

Mistura	a/ag	f_c _{91 dias} (MPa)	i_G $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	i_G $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (40 MPa)	Equação	R^2 (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	0,065	0,379	$i_G = 4^8 \times f_c^{-5,6325}$	99
	0,58	43,5	0,248			
	0,69	39,7	0,366			
VB	0,51	46,2	0,476	0,528	$i_G = 13,18 \times f_c^{-0,8724}$	82
	0,60	38,1	0,515			
	0,70	34,9	0,622			
VA	0,49	44,3	0,775	0,795	$i_G = 2,38 \times f_c^{-0,2975}$	97
	0,60	28,8	0,862			
	0,69	25,1	0,926			
A	0,51	47,5	0,266	0,485	$i_G = 168117 \times f_c^{-3,4578}$	99
	0,61	36,8	0,662			
	0,70	35,1	0,757			
E	0,50	38,9	0,572	0,586	$i_G = 2151,2 \times f_c^{-2,2251}$	82
	0,60	34,0	0,991			
	0,69	29,5	1,065			

⁽¹⁾ R^2 = Coeficiente de determinação

Figura 4.17 - Taxa de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a resistência de 40 MPa

O desempenho das misturas, como se pode observar pela Figura 4.17, apresentou a mistura "VA" como aquela que mais influenciou na corrosão do aço ($i_G = 0,795 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), considerando todos os concretos na mesma resistência de 40 MPa. Esse pior desempenho ratificou aquele encontrado para a densidade de corrente de corrosão eletroquímica (Tabela 4.10), calculado também por regressão de potência.

O desempenho da mistura "E", em igualdade de resistência, foi bom, se comparado com a outra mistura com alto teor de adição mineral, "VA", apresentando taxa de corrosão gravimétrica igual a $0,586 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, praticamente igual à da mistura "VB" ($i_G = 0,528 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Essa performance relativamente boa da escória pode ser atribuída à maior eficiência dessa adição mineral para o mesmo nível de resistência, em relação às demais misturas com adições. Comportamento semelhante foi verificado na pesquisa de Pal et al. (2002), com uma redução significativa nas taxas de corrosão, quando da substituição do cimento por alto volume de escória granulada de alto-forno (70%) para os concretos em igualdade de resistência à compressão axial. Os autores concluíram que, devido à alteração drástica na estrutura dos poros pela substituição do cimento por alto volume de escória, o aumento na resistividade dos concretos muitas vezes dobrou, enquanto que a taxa de corrosão foi significativamente reduzida.

O melhor desempenho continuou sendo da mistura "TR", com $i_G = 0,379 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, seguido da mistura com cinza de casca de arroz/25% (A), que apresentou $i_G = 0,485 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, confirmando sua boa performance entre as misturas com adição mineral, conforme também foi verificado para a densidade de corrente de corrosão eletroquímica (subitem 4.1.2).

4.2 FATORES INTERVENIENTES NA ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para interpretar o desempenho dos concretos, torna-se pertinente uma análise dos resultados com relação aos fatores intervenientes no processo da corrosão.

Entre esses fatores, estão os definidos nos ensaios complementares do experimento, quais sejam resistência à compressão axial e os coeficientes de carbonatação, permeabilidade e absorção. Ainda como fatores importantes para avaliar o desempenho das misturas estão os resultados dos ensaios com a pasta, porosimetria por intrusão de mercúrio e teor de hidróxido de cálcio remanescente. Outro parâmetro que também será analisado neste item é a resistência ôhmica dos concretos, colaborando para ratificar o comportamento eletroquímico do aço das diferentes misturas.

Como a variável resistência à compressão axial conduz a uma análise comparativa mais consistente entre os diferentes concretos, a mesma foi utilizada para correlacionar as variáveis de carbonatação, permeabilidade, absorção e teor de CH, como o foi também nas análises das correntes eletroquímica e gravimétrica, no item anterior.

Portanto, ao mesmo tempo em que as variáveis principais do estudo da corrosão do aço (potencial e correntes eletroquímica e gravimétrica) direcionam para uma interpretação qualitativa e quantitativa do desempenho das cinco misturas de concreto (TR, VB, VA, A e E), as análises passam pelos fatores que a seguir serão expostos, contribuindo para elucidar as diferenças ou semelhanças micro e macroestruturais existentes.

4.2.1 Coeficiente de carbonatação x Resistência à compressão axial

A profundidade de carbonatação, traduzida pelos coeficientes de carbonatação acelerada (K_c), representa a velocidade com que se desenvolvem as reações, da superfície para o interior do concreto, entre os hidróxidos alcalinos (Ca(OH)_2 , KOH, NaOH, etc..) provenientes da hidratação da pasta e o CO_2 da atmosfera circundante.

À medida que a carbonatação avança, formando os carbonatos e liberando água, ocorre lentamente uma acidificação da solução dos poros e a diminuição do pH, com a perda da alcalinização de proteção que o concreto proporciona para a armadura. Com isso, essa armadura, no decorrer do tempo, geralmente para $\text{pH} \leq 9$, perde sua película de óxidos, ficando vulnerável à ação da corrosão.

Os coeficientes de carbonatação acelerada (K_c) representam com mais fidelidade o estágio de desenvolvimento do processo, não condicionando os resultados na simples leitura da profundidade carbonatada e de sua média em mm. Esses coeficientes calculados (Tabela 3.19), bem como seus valores registrados (gráfico da Figura 3.19), encontram-se no subitem 3.10.2 do capítulo 3.

Para analisar o desempenho dos concretos em igualdade de resistência à compressão axial, foi necessário encontrar os coeficientes de carbonatação acelerada (K_c) para a resistência pretendida, no caso, de 40 MPa. Para isso, aplicou-se uma regressão de potência para os valores já calculados dos coeficientes de carbonatação (K_c), em função da resistência à compressão axial aos 91 dias de idade. A Tabela 4.17 apresenta os resultados da regressão, bem como a equação e o coeficiente de determinação R^2 . A Figura 4.18 mostra os resultados registrados no gráfico em colunas.

Tabela 4.17 - Coeficientes de carbonatação acelerada em mm/ sem para a resistência de 40 MPa

Mistura	a/ag	f_c _{91 dias} (MPa)	Kc	Kc (40MPa)	Equação	R ² (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	1,07	8,84	$Kc = 3^{12} \times f_c^{-7,1973}$	99
	0,58	43,5	4,53			
	0,69	39,7	10,33			
VB	0,51	46,2	6,58	8,62	$Kc = 10363 \times f_c^{-1,9225}$	99
	0,60	38,1	9,25			
	0,70	34,9	11,38			
VA	0,49	44,3	6,93	7,75	$Kc = 859,81 \times f_c^{-1,2766}$	97
	0,60	28,8	10,90			
	0,69	25,1	14,90			
A	0,51	47,5	1,79	4,57	$Kc = 79 \times f_c^{-5,7334}$	99
	0,61	36,8	7,37			
	0,70	35,1	10,60			
E	0,50	38,9	2,14	1,93	$Kc = 58 \times f_c^{-5,2516}$	99
	0,60	34,0	4,71			
	0,69	29,5	9,16			

⁽¹⁾ R² = Coeficiente de determinação

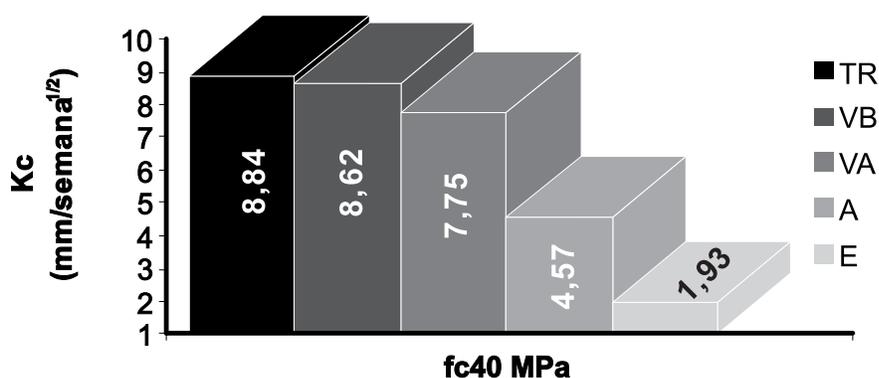


Figura 4.18 - Coeficientes de carbonatação acelerada - Kc (mm/ $\sqrt{\text{sem}}$) para a resistência de 40 MPa

Analisando a Figura 4.18, verificou-se que os coeficientes de carbonatação acelerada (Kc) foram muito próximos para as misturas "TR", "VB" e "VA", enquanto apresentou um decréscimo razoável para a mistura "A" e uma queda significativa para a mistura "E".

Portanto, para todos os concretos em igualdade de resistência de 40 MPa, as misturas "TR", "VB" e "VA" apresentaram as maiores velocidades de carbonatação (Tabela 4.17), com $Kc=8,84 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, $Kc=8,62 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$ e $Kc=7,75 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, respectivamente, sendo que o melhor desempenho foi da mistura "E", com $Kc=1,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

Para tentar explicar a menor velocidade de carbonatação da mistura com escória (**E**), em relação às misturas "**TR**", "**VB**" e "**VA**", para a resistência de 40 MPa, tornou-se necessário avaliar a porosidade dos concretos, ditada pela relação a/ag de cada mistura para essa resistência. As relações a/ag das misturas, para se obter a resistência de 40 MPa, foram as seguintes: **TR** = 0,67, **A** = 0,60, **VB** = 0,59, **VA** = 0,51 e **E** = 0,48.

Nesse sentido, o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio realizado com a pasta pode indicar algum subsídio para esse comportamento. Assim, através de uma interpolação nos valores do tamanho dos poros das misturas (Tabela 3.23 e Figura 3.33 do subitem 3.10.5 do capítulo 3), para as relações a/ag obtidas na resistência de 40 MPa, pôde-se realizar uma análise em igualdade de resistência à compressão axial, conforme mostrado na Tabela 4.21 e Figura 4.29 do subitem 4.2.4.

A quantidade de poros com diâmetro maior que 50 nm (macroporos) foi mais elevada principalmente para as misturas "**TR**" e "**VB**", que apresentaram 46% e 42%, respectivamente, quando comparada com a mistura "**E**", com apenas 17%.

Sabe-se, através da literatura sobre o tema (FELDMAN; BEAUDOIN, 1991); (ISAIA, 2001); (MOUKWA; AITCIN, 1988); etc., que os poros capilares (macroporos ou capilares grandes) são os maiores responsáveis pelo transporte de líquidos e gases para o interior do concreto, sendo pouco efetivos sobre a hidratação dos materiais cimentícios. Verificou-se, portanto, que as misturas "**TR**" e "**VB**", com poros maiores em quantidades mais elevadas, facilitaram a entrada do CO₂ e o conseqüente avanço da carbonatação.

Por outro lado, ratificando o melhor desempenho em relação à carbonatação da mistura "**E**", quando comparada com a mistura "**TR**", na resistência de 40 MPa, foi o fato da mistura com escória (**E**) possuir maior teor de CH remanescente, 3,19%, enquanto que a mistura de referência (**TR**) apresentou 1,90%. Outro comportamento foi encontrado na pesquisa de Sato (1998) empregando escória de alto-forno, onde verificou que houve um aumento na profundidade de carbonatação nos traços com escória (CPE20:70% de escória + 30% de cimento Portland comum), quando comparados com os traços somente com cimento Portland comum (CP20), analisados em igualdade de resistência à compressão (20 MPa). Fazendo o ensaio de carbonatação acelerada nas idades de 1, 3 e 5 semanas, Sato (1998) obteve profundidades carbonatadas de 10, 15 e 17mm para o CP20 e 13, 16 e 27mm para o CPE20, respectivamente. Com relação aos resultados encontrados, a autora confirmou que, mesmo com poros bem menores, o fato das misturas com escória possuírem menor reserva alcalina determinou que apresentassem maior carbonatação que os concretos sem escória. Deve-se salientar que os resultados encontrados por Sato (1998) são para os concretos em 20 MPa, enquanto nesta

pesquisa a análise foi realizada para 40 MPa, apresentando, portanto, porosidade e estrutura dos poros diferentes para os dois casos.

Avaliando, portanto, os concretos em igualdade de resistência, a mistura com adição mineral "E" levou vantagem quando comparada com o concreto de referência (TR), devido à maior dificuldade para a entrada de agentes agressivos (CO_2), em função da microestrutura de poros mais densa e compacta, determinada pela baixa relação a/ag (0,48), para o nível de resistência de 40 MPa.

Outra diferença de comportamento verificada com relação ao coeficiente de carbonatação (K_c) foi para as misturas com baixos teores de adição mineral, "A" e "VB". Apesar de possuírem porosidades semelhantes, para o nível de resistência de 40 MPa, com relações a/ag de 0,60 e 0,59, respectivamente, elas apresentaram valores de K_c diferentes, chegando a ser quase o dobro para esta última mistura ($K_c=8,62 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$), em relação à mistura "A" ($K_c=4,57 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$). A explicação para esses desempenhos está associada à maior reatividade pozolânica da cinza de casca de arroz quando comparada com a cinza volante, contribuindo para isso o maior refinamento dos poros da CCA em relação à CV, como explicado anteriormente.

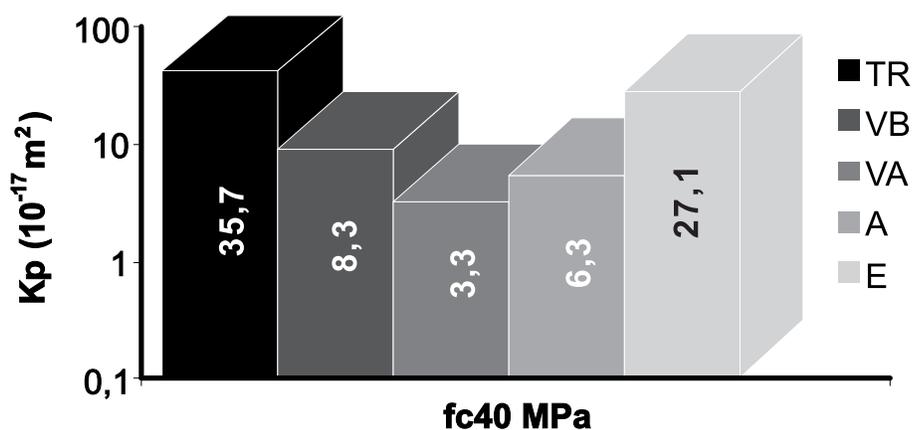
4.2.2 Coeficiente de permeabilidade x Resistência à compressão axial

A partir do ensaio de permeabilidade a gases, foram calculados os coeficientes de permeabilidade (K_p) para todas as misturas e relações a/ag, conforme o subitem 3.10.3 do capítulo 3. Em função desses coeficientes, foi feita uma regressão de potência (conforme realizado para os coeficientes de carbonatação) e determinaram-se os novos coeficientes de permeabilidade (K_p) para a resistência pretendida, 40 MPa. Os resultados estão na Tabela 4.18 e no gráfico da Figura 4.19.

Tabela 4.18 - Coeficientes de permeabilidade - K_p ($\times 10^{-17}m^2$) para 40 MPa

Mistura	a/ag	f_c _{91 dias} (MPa)	K_p	K_p (40MPa)	Equação	R^2 (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	2,0	35,7	$K_p = 3^{17} \times f_c^{-9,9399}$	97
	0,58	43,5	11,5			
	0,69	39,7	50,8			
VB	0,51	46,2	3,8	8,3	$K_p = 4^{11} \times f_c^{-6,6667}$	91
	0,60	38,1	8,9			
	0,70	34,9	28,3			
VA	0,49	44,3	2,4	3,3	$K_p = 2^8 \times f_c^{-4,8603}$	92
	0,60	28,8	10,9			
	0,69	25,1	49,3			
A	0,51	47,5	1,8	6,3	$K_p = 3^{11} \times f_c^{-6,6632}$	99
	0,61	36,8	8,8			
	0,70	35,1	14,4			
E	0,50	38,9	31,5	27,1	$K_p = 7^9 \times f_c^{-5,2506}$	100
	0,60	34,0	63,9			
	0,69	29,5	134,5			

⁽¹⁾ R^2 = Coeficiente de determinação

Figura 4.19 - Coeficientes de permeabilidade K_p ($\times 10^{-17}m^2$) para 40 MPa

Na análise dos coeficientes de permeabilidade (K_p) para a mesma resistência à compressão axial dos concretos (40 MPa), verificou-se que o melhor desempenho foi da mistura "VA" ($K_p=3,3 \times 10^{-17}m^2$), enquanto que a mistura "TR", com $K_p=35,7 \times 10^{-17}m^2$ apresentou o pior desempenho, com coeficiente aproximadamente 10 vezes mais elevado. O comportamento para a permeabilidade dessas duas misturas deve-se basicamente à porosidade das mesmas na resistência de 40 MPa, pois, para a mistura "TR", a alta permeabilidade está associada a

uma elevada relação a/ag (0,67), enquanto que, para a mistura "**VA**", com relação $a/ag=0,51$, ocorre uma baixa permeabilidade. As misturas com baixo teor de adição (**A** e **VB**) obedeceram a uma relação coerente com a porosidade, com $K_p=6,3 \times 10^{-17}m^2$ para uma relação $a/ag=0,60$ da mistura "**A**"; e, um $K_p=8,3 \times 10^{-17}m^2$, para uma relação $a/ag=0,59$ da mistura "**VB**".

Porém, para a mistura "**E**", o comportamento não obedeceu a esse raciocínio, apresentando $K_p=27,1 \times 10^{-17}m^2$, bem próximo da mistura "**TR**", com $K_p=35,7 \times 10^{-17}m^2$, mesmo com uma baixa relação a/ag (0,48). Comportamento semelhante quanto aos coeficientes de permeabilidade ocorreu em pesquisa realizada por Hoppe (2002), empregando várias misturas de concreto com diferentes tipos e teores de adição mineral.

Entre as misturas investigadas por Hoppe (2002), estão as misturas "**R**" (traço de referência), "**V**" (cinza volante/50%) e "**E**" (escória granulada de alto forno/70%), todas com substituição parcial do cimento em massa. Realizando a regressão estatística dos coeficientes de permeabilidade em função das resistências, o autor obteve os seguintes valores de " K_p " para a resistência à compressão de 35 MPa: $K_p=165,4 \times 10^{-17}m^2$ para a mistura "**R**", $K_p=31,1 \times 10^{-17}m^2$ para a mistura "**V**" e $K_p=186,4 \times 10^{-17}m^2$ para a mistura "**E**". Observou-se, a partir desses valores, tendências semelhantes de comportamento das misturas com os encontrados nesta pesquisa, sendo diferente apenas a magnitude dos resultados.

O comportamento verificado para a mistura "**E**" esteve associado à estrutura dos poros da pasta, decorrente das reações de hidratação do cimento e das reações pozolânicas, desde a moldagem do concreto até aos 91 dias de idade, data do ensaio de permeabilidade. A justificativa, portanto, baseada na elevada quantidade de capilares médios (mesoporos) para as três relações a/ag , confirma a tendência da maior permeabilidade para a mistura com escória/70% (**E**), mesmo para porosidade baixa (relação $a/ag=0,48$). Sendo assim, devido aos K_p elevados para as três relações a/ag , fazendo a regressão estatística para 40 MPa, o coeficiente de permeabilidade ainda se manteve elevado.

Para a mistura com cinza volante/50% (**VA**), mesmo possuindo baixa porosidade (relação $a/ag=0,51$) e, conseqüentemente, baixo K_p , essa mistura apresentou elevada quantidade de mesoporos para 40 MPa (Tabela 4.21), responsáveis direto para uma maior permeabilidade. Portanto, na mistura "**VA**", o efeito físico da estrutura dos poros, especialmente a quantidade de capilares médios, não foi a justificativa para sua baixa permeabilidade, em igualdade de resistência à compressão com as demais misturas. Para esse concreto, o que esteve associado para uma baixa permeabilidade, possivelmente, foi o menor diâmetro crítico dos poros para 40 MPa, entre todas as misturas, com valor de 76 nm (Tabela 4.21).

Outra pesquisa, que também caracterizou uma tendência parecida de comportamento com os resultados de permeabilidade encontrados neste experimento, foi a de Frizzo (2001),

estudando os concretos à permeabilidade ao oxigênio e à absorção capilar d'água, utilizando cimento CPV-ARI e as seguintes adições minerais: cinza volante, cinza de casca de arroz e sílica ativa, todas sendo testadas para duas finuras diferentes.

O experimento de Frizzo (2001), para resistência de 40 MPa, apresentou os seguintes coeficientes de permeabilidade: $28,5 \times 10^{-17} \text{m}^2$ para o concreto de referência, $9,2 \times 10^{-17} \text{m}^2$ para o concreto com 25% de cinza volante, $4,5 \times 10^{-17} \text{m}^2$ para o concreto com 50% de cinza volante e $4,4 \times 10^{-17} \text{m}^2$ para o concreto com 25% de cinza de casca de arroz. Observou-se, comparando esses resultados com os K_p da Tabela 4.18 do presente trabalho, uma boa semelhança, principalmente para as misturas "VB" e "VA", que tiveram, respectivamente, $K_p=8,3 \times 10^{-17} \text{m}^2$ e $K_p=3,3 \times 10^{-17} \text{m}^2$. Com relação a essas duas misturas, ficou caracterizada a redução da permeabilidade para o nível de resistência de 40 MPa, com o aumento do teor dessa adição mineral nos traços de concreto. Análise também ratificada por Frizzo (2001), concluindo que é mais vantajoso e significativo o aumento do teor da pozolana, de 25% para 50% (substituição em massa), do que o aumento na sua finura. A semelhança na magnitude dos resultados entre as duas pesquisas deveu-se ao mesmo procedimento de cura dos concretos (49 dias na câmara úmida + 42 dias de pré-condicionamento), principalmente ao equilíbrio da umidade interna dos corpos-de-prova, na fase de pré-condicionamento.

Segundo a classificação de desempenho dos coeficientes de permeabilidade (K_p) sugerida por LEE et al. (1997), como foi feita para os K_p em igualdade de relação a/ag no capítulo 3, verificou-se, para 40 MPa, que as misturas "VA", "A" e "VB" apresentaram bom desempenho com relação à permeabilidade a gases, com coeficientes abaixo de $10 \times 10^{-17} \text{m}^2$, enquanto que a mistura "E" apresentou desempenho moderado ($10 \times 10^{-17} \text{m}^2 < K_p < 30 \times 10^{-17} \text{m}^2$) e a mistura "TR", pobre desempenho ($K_p > 30 \times 10^{-17} \text{m}^2$).

Relacionando, agora, os coeficientes de permeabilidade encontrados para as misturas com a taxa de corrosão gravimétrica, para os concretos em igualdade de resistência, observou-se que as misturas "A", "VB" e "E" tiveram, nessa ordem, desempenhos semelhantes, tanto para o K_p (Tabela 4.18) quanto para a i_g (Tabela 4.16). O mesmo comportamento não foi observado para as misturas "TR" e "VA", que tiveram desempenhos opostos, ou seja, a maior permeabilidade da mistura "TR" não se refletiu numa maior corrosão do aço, como também o menor K_p da mistura "VA" não foi o fator mais influente sobre a i_g , que, por sua vez, foi a mais elevada de todas para essa mistura. O que governou a maior corrosão do aço proporcionada pela mistura "VA" foi o fenômeno físico-químico da carbonatação, enquanto que a menor corrosão para a mistura "TR" foi em decorrência de outros fatores, tais como a maior resistência à compressão da mistura com 100% de cimento CPV-ARI, em relação às misturas com adições

minerais, a maior resistividade da mistura de referência, assim como teor de CH remanescente mais elevado, assuntos que serão abordados no subitem 4.4.2.

4.2.3 Coeficiente de absorção x Resistência à compressão axial

Através do ensaio de absorção capilar d'água dos concretos, foram calculados os coeficientes de absorção (Ka) para todas as misturas e relações a/ag, conforme o subitem 3.10.4 do capítulo 3.

Em função desses coeficientes de absorção (Ka) encontrados para os concretos, fez-se uma regressão de potência (conforme realizado para os coeficientes de permeabilidade e carbonatação) e determinaram-se os novos coeficientes de absorção (Ka) para a resistência pretendida de 40 MPa. Os resultados estão na Tabela 4.19, abaixo; e no gráfico da Figura 4.20.

Tabela 4.19 - Coeficientes de absorção - Ka (g/m²) para a resistência de 40 MPa

Mistura	a/ag	fc _{91 dias} (MPa)	Ka	Ka (40MPa)	Equação	R ² (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	54,1	479	4342	$Ka = 4^{15} \times fc^{-7,4681}$	89
	0,58	43,5	1345			
	0,69	39,7	5833			
VB	0,51	46,2	1122	2553	$Ka = 4^{12} \times fc^{-5,7395}$	96
	0,60	38,1	2603			
	0,70	34,9	6053			
VA	0,49	44,3	1424	1541	$Ka = 62315 \times fc^{-1,0029}$	92
	0,60	28,8	1947			
	0,69	25,1	2645			
A	0,51	47,5	1171	2276	$Ka = 4^9 \times fc^{-3,898}$	97
	0,61	36,8	2722			
	0,70	35,1	4202			
E	0,50	38,9	531	432	$Ka = 5^{13} \times fc^{-6,9058}$	97
	0,60	34,0	1017			
	0,69	29,5	3569			

⁽¹⁾ R² = Coeficiente de determinação

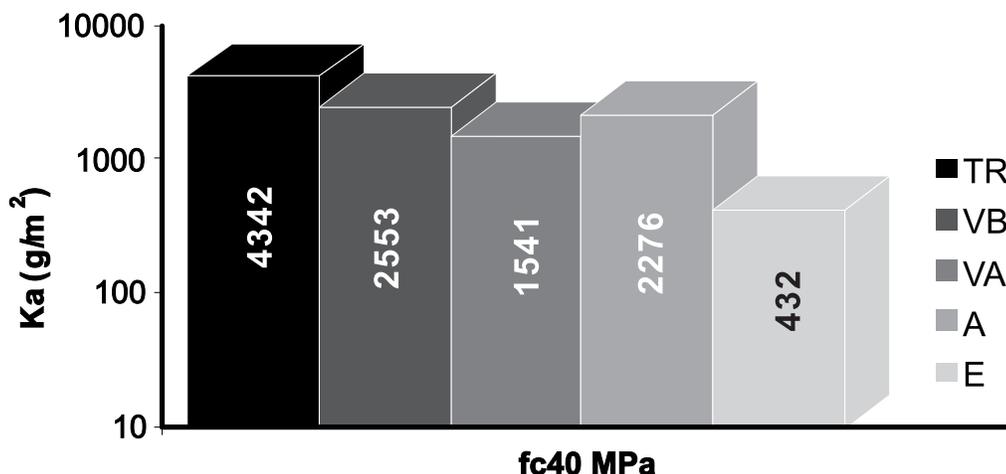


Figura 4.20 - Coeficientes de absorção - K_a (g/m²) para a resistência de 40 MPa

O desempenho dos concretos para os coeficientes de absorção na resistência de 40 MPa apresentou a mistura "TR" como aquela que teve a mais alta absorção capilar d'água, quando comparada com as demais misturas, conforme o gráfico da Figura 4.20. Verificou-se, também, para os coeficientes de absorção da Tabela 4.19, que eles aumentaram em função da porosidade dos concretos. O K_a cresceu na seguinte ordem das misturas: **E**, **VA**, **A**, **VB** e **TR**, enquanto que a relação a/ag das misturas para a resistência de 40 MPa cresceu, também, praticamente nessa mesma ordem, apresentando os seguintes valores: **E** = 0,48, **VA** = 0,51, **VB** = 0,59, **A** = 0,60 e **TR** = 0,67.

Novamente, a pesquisa de Frizzo (2001) veio ratificar os comportamentos verificados nessa pesquisa quanto aos coeficientes de absorção para a resistência de 40 MPa. Os resultados do experimento realizado por Frizzo (2001) para 40 MPa foram os seguintes: 3889 g/m² para o concreto de referência, 1297 g/m² para o concreto com 25% de cinza volante, 510 g/m² para o concreto com 50% de cinza volante e 1517 g/m² para o concreto com 25% de cinza de casca de arroz.

Analisando os resultados da Tabela 4.19 com esses da pesquisa de Frizzo (2001), verificou-se a maior absorção capilar d'água para as misturas com baixo teor de adição (**VB** e **A**), quando comparada com a mistura de cinza volante/50% (**VA**), que apresentou coeficientes (K_a) mais baixos para os dois experimentos. Observou-se, portanto, principalmente para a cinza volante, uma diminuição na absorção capilar d'água, na medida em que aumentou a proporção de adição mineral de 25% para 50%. Com relação à mistura de referência (**TR**), as duas pesquisas apresentaram valores mais elevados, confirmando a maior absorção capilar d'água devido à alta porosidade desse concreto para 40 MPa.

Analisando o tamanho dos poros para a resistência de 40 MPa, através da Tabela 4.21, verificou-se a boa proporção dos macroporos (46%) para a mistura "TR", responsáveis diretos na absorção capilar d'água, ratificando o alto valor do "Ka". Ao mesmo tempo, a mistura "E" apresentou a menor quantidade de macroporos (17%), o que leva a confirmar o menor "Ka" dessa mistura.

Como a absorção capilar d'água está relacionada com os poros da pasta ligados com o exterior, fez-se uma análise da correlação linear entre a absorção e o tamanho dos poros, bem como a correlação linear entre a absorção e o diâmetro crítico dos poros, pois é a partir desse diâmetro que ocorre a interconectividade dos mesmos, permitindo a maior ou menor percolação de fluidos para o interior do material.

Sendo assim, construíram-se os gráficos a seguir, a partir dos resultados das Tabelas 4.19 e 4.21, para verificar a dependência dos poros do gel (microporos, Figura 4.21), dos poros capilares (macroporos+mesoporos, Figura 4.22) e do diâmetro crítico (ϕ_c , Figura 4.23), sobre a absorção capilar d'água, considerando os resultados para a resistência de 40 MPa.

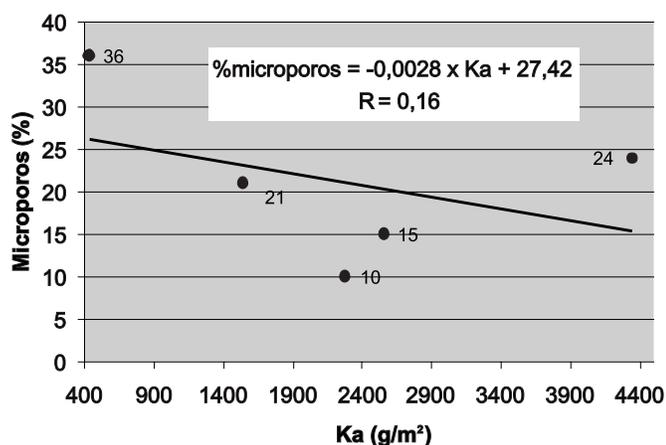


Figura 4.21 - Microporos (%) x Ka (g/m²), na resistência de 40 MPa

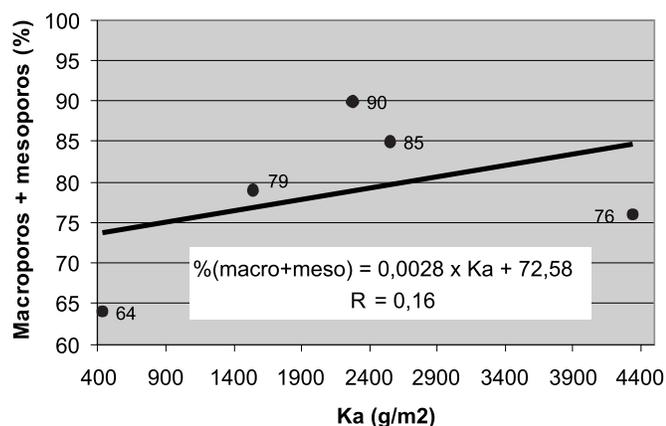


Figura 4.22 - Macroporos+mesoporos (%) x Ka (g/m²), na resistência de 40 MPa

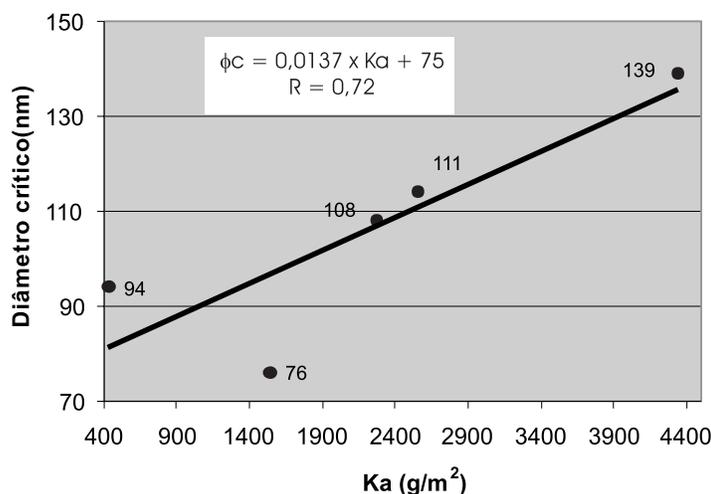


Figura 4.23 - Diâmetro crítico dos poros \times K_a (g/m^2), na resistência de 40 MPa

Analisando a Figura 4.21, verificou-se que os poros do gel ($\phi < 10$ nm) têm pouca influência na absorção capilar d'água, apresentando baixo coeficiente de correlação.

Com relação à Figura 4.22, observou-se uma inclinação positiva da reta de tendência, mas, novamente, com uma baixa correlação linear ($R = 0,16$) entre os poros capilares ($\phi > 10$ nm) e a absorção capilar.

A influência mais significativa para a absorção capilar d'água foi com relação ao diâmetro crítico dos poros (Figura 4.23), com $R = 0,72$. A interconexão dos poros a partir de um diâmetro crítico foi o parâmetro mais decisivo para a maior ou menor percolação de água por capilaridade dentro do concreto e não do tamanho dos poros, analisando em igualdade de resistência à compressão axial (40 MPa). Comportamento semelhante ocorreu na pesquisa de Petry (2004), também relacionando a porosidade com a absorção capilar d'água, para os diferentes concretos. Petry (2004) verificou a forte influência entre o diâmetro crítico e a absorção, sendo pouco significativo o tamanho dos poros. A tendência dos concretos, portanto, foi o crescimento da absorção capilar d'água, à medida que aumentou o diâmetro crítico dos poros.

Nesse mesmo sentido de análise, procurou-se também ver a interação entre as duas variáveis ($K_a \times \phi_c$), em igualdade de relação a/a_g , mas a correlação linear não foi a mais significativa para o diâmetro crítico, conforme se verá no subitem a seguir.

Verificando a taxa de corrosão gravimétrica (Tabela 4.16), observou-se que, ao mesmo tempo em que a mistura "TR" apresentou a maior absorção, foi a que teve a menor i_G , para a resistência de 40 MPa, fato esse que também ocorreu para a permeabilidade. Isso demonstrou que, para a mistura de referência (TR), em igualdade de resistência com os demais concretos, esses coeficientes não tiveram efeitos significativos para a corrosão do aço, sendo esse fenômeno influenciado por outros fatores, conforme será analisado no subitem 4.4.2.

4.2.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, realizado com a pasta endurecida aos 91 dias, forneceu subsídios para a interpretação da microestrutura dos cinco concretos estudados.

Conforme os resultados mostrados no subitem 3.10.5 do capítulo 3 (Tabela 3.23 e Figura 3.33), tem-se duas análises para serem feitas. Tanto podem contemplar o desempenho das misturas, em função das três relações a/ag estudadas (0,50 , 0,60 e 0,70), como também em igualdade de resistência à compressão axial (40 MPa).

Primeiramente, foi realizada uma avaliação em função das três relações a/ag . Partindo dos resultados encontrados (Tabela 3.23), procurou-se interpretar, para cada mistura, a influência da relação a/ag na distribuição do tamanho dos poros (macro, meso e microporos), segundo classificação de Mindess; Young (1981). Para isso, construiu-se os gráficos das Figuras 4.24 a 4.28, mostrando a variação do tamanho dos poros em cada relação a/ag , para cada mistura em separado.

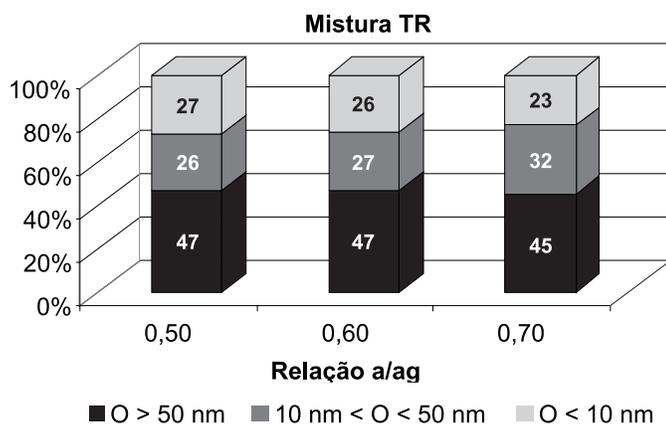


Figura 4.24 - Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura **TR**

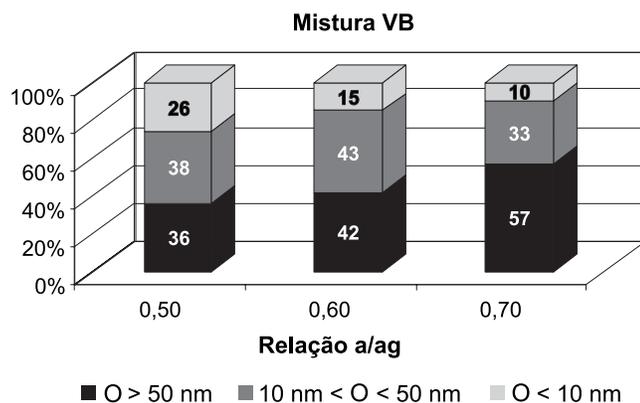


Figura 4.25 - Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura **VB**

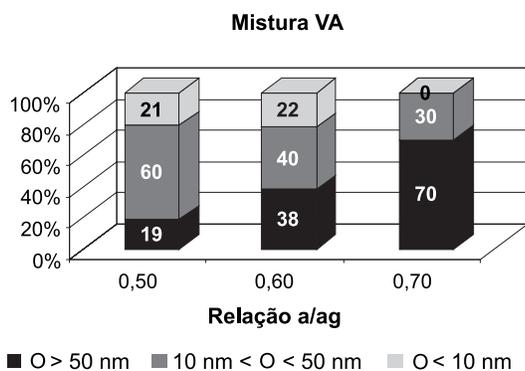


Figura 4.26 - Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura **VA**

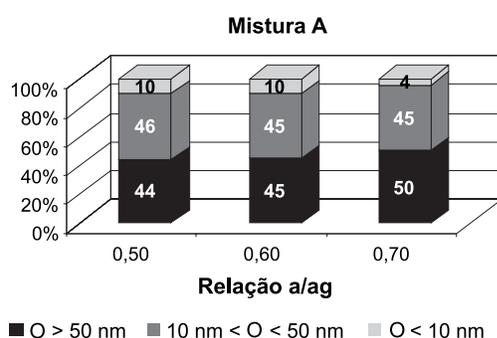


Figura 4.27 - Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura **A**

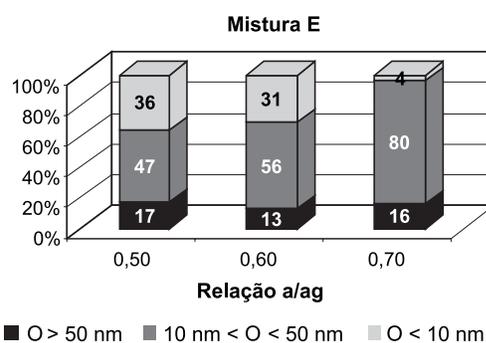


Figura 4.28 - Distribuição do tamanho dos poros para cada relação a/ag na mistura **E**

Para as misturas "**VB**", "**VA**" e "**A**" (Figuras 4.25, 4.26 e 4.27), ocorreu um aumento na quantidade de macroporos ($\phi > 50$ nm) ou capilares grandes, à medida que a relação a/ag passou de 0,50 para 0,70, especialmente para as misturas com cinza volante (aumento de 58% para a mistura "**VB**" e de 268% para a mistura "**VA**"); enquanto que, para as misturas "**E**" e "**TR**" (Figuras 4.28 e 4.24), esse aumento não se configurou.

Os macroporos são os responsáveis diretos pela entrada dos agentes agressivos (fluidos) na camada de cobrimento da armadura. Pode-se dizer que, nessa camada, processam-se as modificações microestruturais (efeito físico: tamanho e distribuição dos poros; e, efeito químico: reações pozolânicas e de carbonatação) mais importantes do ponto de vista da proteção do aço contra a corrosão, sendo essas dependentes das condições de concretagem, umidade na interface forma-concreto, ambientes de cura, etc.

Portanto, guardadas as condições inerentes a uma pesquisa experimental, as misturas "VB" e "VA", através dessa análise microestrutural, foram as que proporcionaram melhores condições para o ingresso de fluidos no interior do material.

Com relação aos mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) ou capilares médios, a mistura "E" (Figura 4.28) apresentou incremento bem significativo (70%) com o aumento da relação a/ag de 0,50 para 0,70. Essas dimensões de poros influenciaram mais na permeabilidade ao O_2 , do que na absorção capilar d'água, como pôde-se verificar através dos coeficientes de permeabilidade (Tabela 4.18) e absorção (Tabela 4.19), que foram, respectivamente, o segundo mais elevado e o primeiro mais baixo. Enquanto para a absorção capilar d'água a influência está na formação dos capilares grandes, principalmente na camada superficial do concreto, já para a permeabilidade a gases, o aspecto mais relevante está na continuidade de ligação (interconectividade) dos poros em camadas mais profundas do material, sendo mais decisivo para isso a quantidade de capilares médios.

Outro aspecto analisado, olhando as figuras acima, foi o refinamento dos poros causado pela presença física das adições minerais, principalmente nas relações a/ag mais baixas. Na Tabela 4.20, encontram-se as quantidades somadas de mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) e microporos ($\phi < 10 \text{ nm}$), em %, para cada mistura e cada relação a/ag .

Tabela 4.20 - Quantidades de mesoporos+microporos, em %

Misturas a/ag	TR	VB	VA	A	E
0,50	53	64	81	56	83
0,60	53	58	62	55	87
0,70	55	43	30	49	84

Na Tabela 4.20, verificou-se, tanto para a relação $a/ag=0,50$ como para a relação $a/ag=0,60$, que ocorreu um refinamento dos poros ($\phi < 50 \text{ nm}$) para as misturas com adições minerais, em relação à mistura de referência (TR), pois esta apresenta sempre quantidade de mesoporos+microporos inferior às demais misturas. Para essas duas relações a/ag , as

misturas "E" (83% e 87%) e "VA" (81% e 62%) foram as que apresentaram o maior refinamento dos poros, na comparação com a mistura "TR" (53%).

Quando a relação a/ag aumentou para 0,70, esse refinamento dos poros não existiu para as misturas "VB", "VA" e "A", mas continuou ainda pronunciado para a mistura "E", com 84%, contra 55% da mistura "TR".

O significativo aumento do refinamento dos poros da mistura "E", para as três relações a/ag, pode estar associado com o tamanho das partículas da escória de alto forno, apresentando dimensão média de 7,10 μm (Tabela 3.11), favorecendo a formação de poros menores em quantidades mais elevadas.

Pesquisa realizada por Sato (1998), utilizando misturas com escória de alto-forno (70% de escória + 30% de cimento Portland comum) e misturas sem escória (100% cimento Portland comum), também verificou um refinamento dos poros nos diferentes concretos. O concreto sem escória (CP20), na mesma resistência à compressão de 20 MPa, apresentou 61% de seus poros com diâmetro maior que 120 nm (chamado de "poros grandes"), enquanto que o concreto com escória (CPE20) apresentou 39% de "poros grandes". Entre outras conclusões, relatou que os "poros grandes" influenciaram mais no transporte de massa, atuando diretamente na penetração de íons cloretos, sendo que o transporte de água ou de íons se deu com maior facilidade e velocidade, na medida em que existiu maior quantidade de "poros grandes".

O refinamento dos poros, decorrente da substituição do cimento por adições minerais, segundo Aitcin (2000), melhora as propriedades de microestrutura dos concretos, fazendo com que ocorra uma densificação da matriz da pasta de cimento, melhorando a interface pasta-agregado e diminuindo, assim, as microfissuras nessa região. Nessa pesquisa, o efeito do refinamento dos poros não foi decisivo para proporcionar às misturas com adições minerais proteção para o aço contra a corrosão.

Verificou-se, em igualdade de resistência à compressão, que as taxas de corrosão gravimétrica foram as mais elevadas para as duas misturas com maior refinamento dos poros, a mistura "E" ($i_G=0,586 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e "VA" ($i_G=0,795 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Portanto, outros fatores foram mais decisivos para que essas misturas influenciassem mais na corrosão do aço, como, por exemplo, o efeito físico-químico da carbonatação.

Para a análise das misturas em igualdade de resistência à compressão axial, necessitou-se primeiro calcular a quantidade de macro, meso e microporos para a resistência de 40MPa. Para melhor interpretação dos dados, não foi utilizada regressão estatística como nos casos anteriores, mas sim, buscou-se associar a relação a/ag de cada mistura na resistência desejada com o tamanho de poros correspondente ao ensaio de porosimetria, por

meio de interpolação. Portanto, encontrou-se as quantidades de macro, meso e microporos, conforme a Tabela 4.21 e Figura 4.29, para cada mistura na relação a/ag pretendida. Na Tabela 4.21 encontra-se também o diâmetro crítico dos poros em nm, obtidos por interpolação, para 40 MPa.

Tabela 4.21 - Quantidades de macro, meso e microporos, bem como o diâmetro crítico (nm) para a resistência à compressão de 40 MPa

Mistura	a/ag para obter a resistência de 40 MPa	ϕ_c (nm)	$\phi < 10$ nm (%)	$10 \text{ nm} < \phi < 50$ nm (%)	$\phi > 50$ nm (%)
TR	0,67	139	24	30	46
VB	0,59	111	15	43	42
VA	0,51	76	21	60	19
A	0,60	108	10	45	45
E	0,48	94	36	47	17

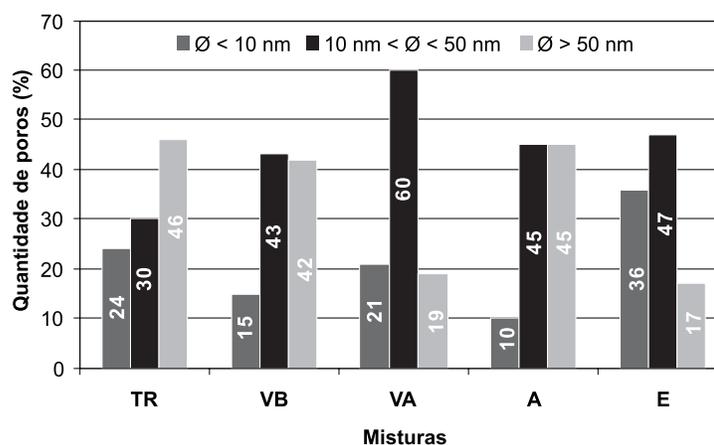


Figura 4.29 - Tamanho dos poros para a resistência de 40 MPa

Através da Figura 4.29, observou-se que a mistura "E" apresentou a maior quantidade de microporos ($\phi < 10$ nm), 36%, quando comparada com as demais misturas. Em contrapartida, a mistura "A" foi a que teve a menor quantidade desses poros, 10%. Com relação aos mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50$ nm), a mistura "VA" foi aquela que apresentou a maior quantidade, 60% e a mistura "TR" a menor, 30%. As demais misturas (VB, A e E) tiveram aproximadamente as mesmas quantidades, em torno de 45%. Para os macroporos ($\phi > 50$ nm), as misturas "E" e "VA" apresentaram as quantidades mais baixas, 17% e 19%, respectivamente, enquanto que as demais misturas (TR, VB e A) tiveram quantidades próximas de 45%.

Considerando as quantidades verificadas acima, quanto ao aspecto da corrosão, principalmente para a taxa de corrosão gravimétrica na resistência de 40 MPa, verificou-se que

uma das misturas com menos macroporos na pasta não carbonatada aos 91 dias (19%), mistura "VA", apresentou a maior i_G entre todos os concretos, com taxa de $0,795 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esse comportamento pareceu contraditório, pois os macroporos são os maiores responsáveis pelo ingresso dos agentes agressivos na camada superficial que protege a armadura. Com relação à mistura "E", que também indicou baixa quantidade de macroporos (17%), por sua vez, apresentou taxa de corrosão gravimétrica mais baixa, de $0,586 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Analisando primeiramente a mistura "VA", constatou-se que a influência da menor quantidade de macroporos na pasta não foi decisiva para a maior corrosão do aço dessa mistura ao final dos experimentos, bem como a sua baixa relação a/a_g (0,51) para a resistência de 40 MPa. Por outro lado, verificou-se que a velocidade de carbonatação foi uma das mais elevadas para essa mistura ($K_c=7,75 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$) em igualdade de resistência, conforme foi visto no subitem 4.2.1. Portanto, possivelmente, o que influenciou o mecanismo da corrosão para a mistura "VA" não foi o efeito físico da menor quantidade de macroporos, mas sim o efeito físico-químico da carbonatação.

Observando a mistura "E", verificou-se uma menor velocidade de carbonatação ($K_c=1,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$) para as misturas em igualdade de resistência à compressão axial (40 MPa), colaborando para isso, além do fato dela possuir baixa porosidade (relação $a/a_g=0,48$) nessa resistência, a maior reserva alcalina remanescente de CH (3,19%). Essa baixa carbonatação foi uma espécie de 'retardo' para o fenômeno da corrosão do aço, apresentando, ao final dos ciclos de molhagem/secagem, aos 450 dias, uma i_G relativamente baixa, quando comparada com a da mistura "VA".

Outra análise que foi feita diz respeito ao diâmetro crítico (ϕ_c) dos poros, sendo que para isso construiu-se a Figura 4.30, considerando os resultados do ensaio de porosimetria da Tabela 3.23. O diâmetro crítico dos poros para resistência de 40 MPa, obtidos por interpolação de valores, estão na Tabela 4.21.

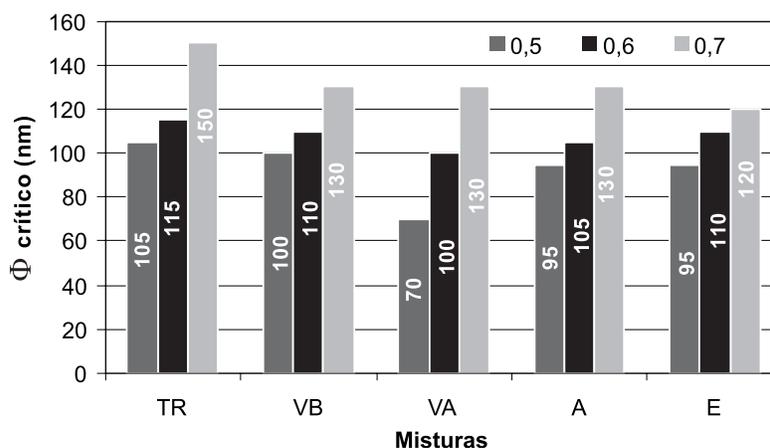


Figura 4.30 - Diâmetro crítico dos poros (nm)

Para todas as misturas, quando a relação a/ag aumentou, o diâmetro crítico também aumentou, sendo mais pronunciado para a mistura "**VA**", que passa de 70 nm ($a/ag=0,50$) para 130 nm ($a/ag=0,70$). Quando a relação a/ag é mais elevada, o material apresenta maior volume de vazios, com dimensões maiores, fazendo com que a interconectividade dos poros fique facilitada, com diâmetros críticos maiores.

Para todas as relações a/ag , o concreto de referência (**TR**) foi o que apresentou o maior diâmetro crítico dos poros. Uma das explicações possíveis seria o maior teor de CH remanescente na mistura aos 91 dias, quando comparado com as misturas com adições minerais. Como os cristais de CH (portlandita), na pasta endurecida, são de maior tamanho que os cristais de C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e de sulfoaluminato de cálcio (etringita), quando a proporção daqueles são mais elevadas, formam-se espaços vazios de maior tamanho, tendo, como conseqüência, diâmetros críticos maiores.

Apesar da mistura com cinza volante/50% (**VA**) apresentar menor ϕ_c que as demais misturas para as relações $a/ag=0,50$ (70nm) e 0,60 (100nm), dificultando a entrada de fluidos no material, o desempenho dessa mistura quanto à corrosão foi um dos piores, como pode ser verificado através da i_c . Essa aparente contradição pode ser entendida quando se observa a reserva alcalina de CH da mistura "**VA**" e a sua conseqüente carbonatação. O menor teor de CH remanescente na pasta e a maior velocidade de carbonatação ratificaram que o efeito físico-químico teve maior influência no desempenho dessa mistura que o efeito físico do menor ϕ_c dos poros da pasta.

Com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros obtidos no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio nos resultados dos ensaios de permeabilidade e absorção capilar, buscou-se, através de correlações lineares, analisar as linhas de tendência entre a estrutura dos poros da pasta não-carbonatada aos 91 dias e os coeficientes de permeabilidade (K_p) e absorção (K_a).

Os parâmetros de porosimetria utilizados nas análises foram os seguintes: diâmetro crítico dos poros (ϕ_c), macroporos+mesoporos ($\phi > 10\text{nm}$), microporos ($\phi < 10\text{nm}$), mesoporos+microporos ($\phi < 50\text{nm}$) e macroporos ($\phi > 50\text{nm}$). Os parâmetros avaliados através da correlação entre as variáveis foram os seguintes: o coeficiente de determinação (R^2) e a inclinação da reta de tendência (+ ou -). A Tabela 4.22 mostra o resumo das correlações realizadas entre a estrutura dos poros x absorção x permeabilidade, para as três relações a/ag .

Tabela 4.22 - Correlações lineares entre estrutura dos poros x absorção x permeabilidade

Estrutura dos poros x Absorção x Permeabilidade					
Tamanho dos poros	a/ag	Absorção (Ka)		Permeabilidade (Kp)	
		R ² (%)	Inclinação da reta	R ² (%)	Inclinação da reta
ϕ c	0,50	48	-	0	+
	0,60	17	-	4	+
	0,70	32	+	19	-
Macro+meso $\phi > 10\text{nm}$	0,50	44	+	53	-
	0,60	96	+	51	-
	0,70	67	-	3	+
Microporos $\phi < 10\text{nm}$	0,50	44	-	53	+
	0,60	96	-	51	+
	0,70	66	+	2	-
Meso+micro $\phi < 50\text{nm}$	0,50	2	+	41	+
	0,60	38	-	94	+
	0,70	0	+	65	+
Macroporos $\phi > 50\text{nm}$	0,50	2	-	41	-
	0,60	38	+	94	-
	0,70	0	-	63	-

Analisando os parâmetros das regressões lineares, resumidos na Tabela 4.22, verificou-se que as maiores correlações para o Ka, avaliando o conjunto das três relações a/ag, foram obtidas para os macroporos+mesoporos, com R²=44% e inclinação positiva da reta para a relação a/ag=0,50; com R²=96% e inclinação positiva da reta para a relação a/ag=0,60; e, com R²=67% e inclinação negativa da reta para a relação a/ag=0,70. Observou-se também que os microporos (complemento dos macro e mesoporos) tiveram correlações (R²) iguais, porém com inclinações opostas das retas de tendência.

Como o objetivo das correlações foi definir qual o parâmetro mais influente sobre a absorção capilar, optou-se por escolher aquele que apresentasse maior número de inclinações positivas para a reta de tendência, ficando então com o $\phi > 10\text{nm}$ (macroporos+mesoporos), ou seja, para as relações a/ag=0,50 e 0,60, à medida que aumenta a quantidade de poros com $\phi > 10\text{nm}$, aumenta o Ka, sendo que ocorre o inverso para a relação a/ag=0,70, com diminuição do Ka.

Nesse mesmo sentido de análise, agora para a permeabilidade, optou-se por escolher o parâmetro $\phi < 50\text{nm}$ (mesoporos+microporos) como o mais influente sobre o Kp, sendo que as inclinações das retas foram todas positivas nas três relações a/ag, ou seja, à medida que aumenta a quantidade de poros com $\phi < 50\text{nm}$, aumenta o Kp.

Cabe aqui salientar que essa análise teve apenas caráter intermediário nas análises finais da corrosão, pois a mesma foi realizada com o intuito único de verificar os fatores mais influentes da estrutura dos poros na absorção e permeabilidade, ao passo que os parâmetros do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio serviram de embasamento geral para toda a análise pertinente ao objetivo maior da pesquisa, que foi da corrosão do aço nos concretos com adições minerais.

4.2.5 Teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente

O ensaio de teor de hidróxido de cálcio (CH) foi importante para verificar a reserva alcalina remanescente na pasta aos 91 dias para cada mistura, em decorrência das reações de hidratação do cimento e também das reações pozolânicas.

Em função dos resultados apresentados no capítulo 3 (Tabela 3.24 e Figura 3.36), verificou-se que o teor de CH remanescente foi decrescente para todas as misturas, à medida que aumentou a relação *a/ag*. Isso se deve, basicamente, ao menor consumo de cimento dos traços com relações *a/ag* mais elevadas, gerando, por conseqüência, menor teor de cal formada. Além disso, o CH também é consumido através das reações pozolânicas, diminuindo também a reserva remanescente nas misturas com adições.

Comparando a mistura de referência (**TR**) com as demais, percebeu-se que o teor de CH remanescente foi mais elevado para todas as relações *a/ag*, significando, com isso, que todo CH gerado através das reações de hidratação do cimento não foi consumido, possuindo maior reserva alcalina.

As misturas com maior teor de adição mineral (**VA** e **E**) e a mistura com teor de 25% de cinza volante (**VB**) foram as que mais consumiram CH, como se constatou através dos teores de CH remanescente para a relação *a/ag* intermediária de 0,60 (Tabela 3.24, capítulo 3): 3,0% para a "**TR**", 2,8% para a "**A**", 2,3% para a "**E**", 2,2% para a "**VB**" e 0,7% para a "**VA**". Verificou-se, portanto, a evidente influência das reações pozolânicas sobre o consumo de CH das misturas.

A explicação para o fato da mistura "**E**" possuir 2,3% de CH remanescente, uma quantidade expressiva (próxima da mistura "**A**"), tratando-se de uma mistura com alto teor de adição mineral (escória/70%), está basicamente na sua composição química. Observando a Tabela 3.9 (capítulo 3), a escória granulada de alto-forno apresentou aproximadamente 44% de CaO, contra 1,4% da cinza volante e 0,7% da cinza de casca de arroz, colaborando substancialmente para elevar a quantidade de CH remanescente na pasta aos 91 dias.

A mistura com cinza volante/50% (**VA**) foi aquela que teve a menor reserva alcalina (média de 0,6% de CH remanescente). Fazendo uma relação entre o consumo de CH e a reatividade dessa mistura, constatou-se que foi aquela que apresentou o maior índice de atividade pozolânica (IAP) entre as misturas, com índice de 23,8, quando comparado com a mistura "**TR**", que foi de 12,7, conforme ensaio Fratini, no capítulo 3 (subitem 3.4.3). Portanto, a mistura mais reativa consumiu maior quantidade de CH na pasta não-carbonatada aos 91 dias.

Como o consumo de CH está relacionado com a maior ou menor velocidade de carbonatação dos concretos, realizou-se uma análise contemplando as duas variáveis, pois,

através da reserva alcalina da pasta aos 91 dias (idade do início da carbonatação acelerada), consegue-se entender melhor o comportamento para a carbonatação das misturas. Para isso, construiu-se o gráfico da Figura 4.31, relacionando o coeficiente de carbonatação - K_c (Tabela 3.19) com o teor de CH remanescente (Tabela 3.24) para todas as misturas e relações a/ag.

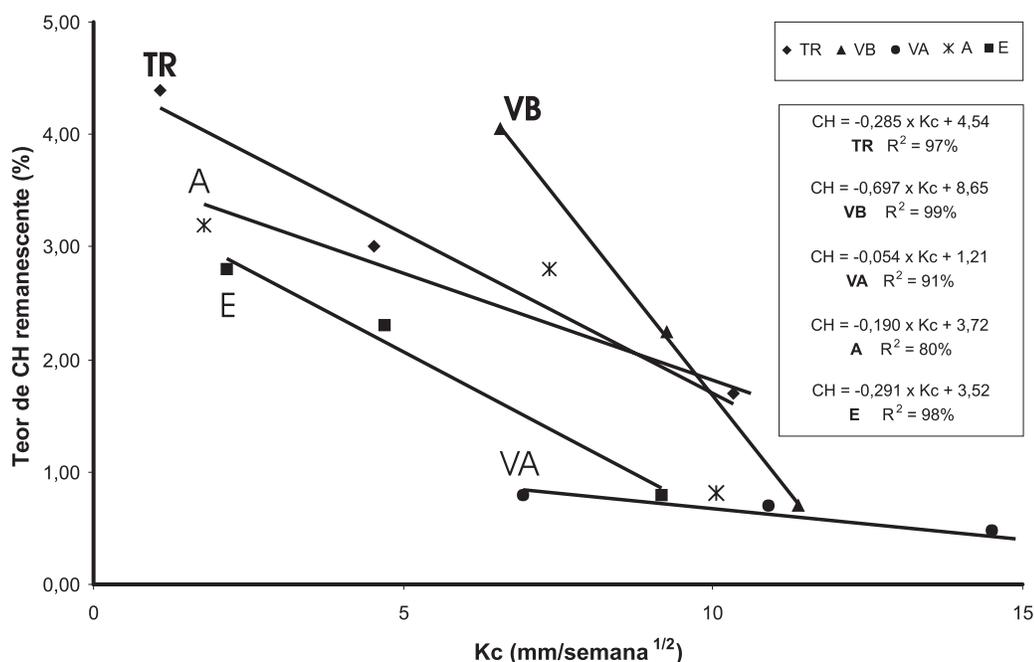


Figura 4.31 - Relação entre o teor de CH remanescente aos 91 dias (%) e o coeficiente de carbonatação acelerada - K_c (mm/ $\sqrt{\text{sem}}$)

Através da Figura 4.31, observou-se que o decréscimo nos teores de CH esteve associado com o aumento na velocidade de carbonatação para todas as misturas, na medida em que a relação a/ag passou de 0,50 para 0,70.

As linhas de tendência da Figura 4.31, obtidas através de regressão linear, mostraram a boa correlação entre o teor de CH remanescente na pasta não-carbonatada aos 91 dias e o coeficiente de carbonatação acelerada, calculado para o período de 20 semanas de carbonatação, com coeficientes de determinação acima de 90%, exceção apenas para a mistura "A", com $R^2 = 80\%$.

Isso demonstrou que a reserva alcalina das misturas teve influência significativa sobre a velocidade de carbonatação, pois, quando a concentração de CH é mais elevada, a difusão do CO_2 na solução dos poros fica "freada", pois necessita primeiro rebaixar o pH para depois reagir com todo o CH presente e então seguir penetrando e precipitando o carbonato de cálcio. Para a mistura "VB", esse comportamento ficou bem caracterizado pela forte inclinação da reta, com coeficiente angular próximo de 0,70. Para a mistura "VA", ocorreu o inverso, pois,

como a quantidade de CH na solução dos poros foi baixa, as reações se processaram com mais intensidade e rapidez, proporcionando coeficientes de carbonatação mais elevados, conforme também foi verificado pela baixa inclinação da reta, com coeficiente angular de 0,05.

Analisando o efeito da reserva alcalina sob o aspecto da corrosão, constatou-se que o comportamento da mistura "VA" ratificou o baixo desempenho desse concreto para a proteção da armadura no seu interior. Essa mistura apresentou, na relação a/ag intermediária de 0,60, o menor teor de CH remanescente (0,7%), o maior coeficiente de carbonatação acelerada (10,90 mm/ $\sqrt{\text{sem}}$) e, por fim, o mais baixo pH entre todas as misturas, conforme acompanhamento feito durante a fase de indução da corrosão, com valor médio de pH=8. Esse desempenho ruim quanto à corrosão se confirmou na fase seguinte, dos ciclos de molhagem/secagem, com a mais alta densidade de corrente de corrosão ($i_G = 0,795 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 40 MPa) e a maior taxa de corrosão gravimétrica no final do período ($i_G = 0,852 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 40 MPa), aos 450 dias.

Fazendo uma análise do teor de hidróxido de cálcio remanescente para as diferentes misturas, em igualdade de resistência à compressão axial de 40 MPa (Tabela 4.23), obtidos através de regressão linear, em função das relações a/ag e dos teores de CH encontrados para cada mistura, verificou-se bons coeficientes de determinação para todas as misturas, principalmente para as misturas "TR" e "VB" ($R^2 = 99\%$). Os resultados também foram registrados no gráfico da Figura 4.32.

Tabela 4.23 - Teor de hidróxido de cálcio - CH (%) para a resistência de 40 MPa

Mistura	a/ag	CH	a/ag para 40 MPa ⁽¹⁾	CH (40 MPa)	Equação	R ² (%) ⁽¹⁾
TR	0,50	4,40	0,67	1,90	CH = -14,07 x a/ag + 11,33	99
	0,58	3,00				
	0,69	1,70				
VB	0,51	4,05	0,59	2,57	CH = -17,59 x a/ag + 12,95	99
	0,60	2,25				
	0,70	0,70				
VA	0,49	0,80	0,51	0,80	CH = -2,06 x a/ag + 1,85	88
	0,60	0,70				
	0,69	0,37				
A	0,51	3,20	0,60	2,53	CH = -9,37 x a/ag + 8,15	89
	0,61	2,80				
	0,70	1,40				
E	0,50	2,80	0,48	3,19	CH = -10,68 x a/ag + 8,32	90
	0,60	2,30				
	0,69	0,80				

⁽¹⁾ R² = Coeficiente de determinação

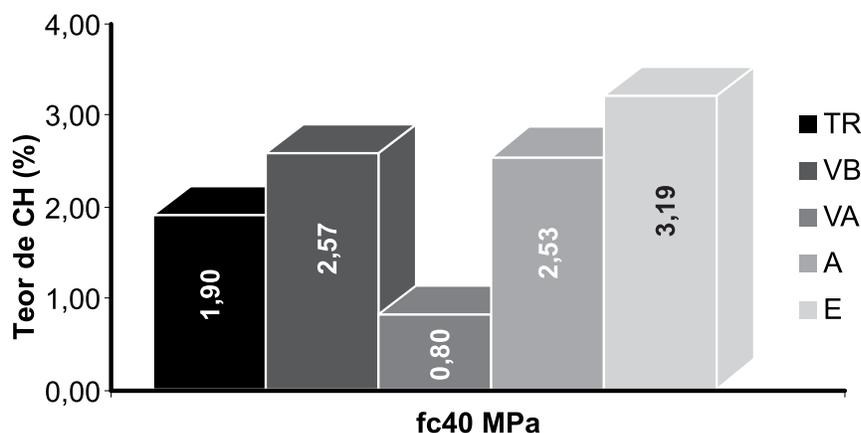


Figura 4.32 - Teor de CH remanescente para 40 MPa

Com base nos resultados da Figura 4.32, verificou-se novamente a alta reserva alcalina da mistura "E" (3,19%), quando comparada com a outra mistura com elevado teor de adição mineral, a mistura "VA" (0,80%), pela mesma razão explicada anteriormente.

Em relação às demais misturas, observou-se um desempenho semelhante para as misturas com baixo teor de adição mineral (VB e A), com teores de CH remanescente próximos de 2,5%.

Comparando os resultados da Figura 4.32 com os coeficientes de carbonatação da Figura 4.18, para mesma resistência de 40 MPa, notou-se que a mistura "E" apresentou coerência de interpretação, pois foi a que possuiu a maior reserva alcalina (3,19%) e, por conseqüência, o menor coeficiente de carbonatação acelerada ($K_c=1,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$).

Para a mistura "VA", poder-se-ia dizer também que teve um comportamento coerente dos resultados, considerando que, mesmo não tendo a maior velocidade de carbonatação, o coeficiente encontrado ($K_c=7,75 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$) está muito próximo do maior valor, que foi da mistura "TR" ($K_c=8,84 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$). Portanto, a menor reserva alcalina da mistura "VA" (0,80%) condiz com o alto valor do coeficiente de carbonatação. A mistura "VA", portanto, ratificou a tendência de menor proteção ao aço quanto à corrosão, em igualdade de resistência com as demais misturas.

A mistura "TR", que apresentou o maior coeficiente de carbonatação ($K_c=8,84 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$), indicou uma reserva alcalina de 1,90%, a segunda mais baixa, com razoável coerência de interpretação. No tocante à corrosão, a comparação em igualdade de resistência para essa mistura, das variáveis taxa de corrosão gravimétrica e coeficiente de carbonatação (reserva alcalina), não apresentou comportamento coerente, pois, apesar da menor corrosão ($i_g=0,379 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), o "Kc" foi o mais elevado. O maior "Kc" da mistura "TR" deveu-se, basicamente, à maior porosidade dessa mistura no mesmo nível de resistência, pois, para

obter 40 MPa, foi necessário uma relação $a/a_g=0,67$, a mais elevada de todos os concretos. A maior porosidade, no entanto, não se refletiu numa maior i_G , comportamento que será abordado no subitem 4.4.2.

4.2.6 Resistência ôhmica dos concretos

O acompanhamento da queda ôhmica (produto da corrente x resistência do eletrólito), durante as leituras eletroquímicas da resistência de polarização, foram especialmente importantes para verificar a maior ou menor resistência oferecida pela camada de cobrimento do concreto à passagem da corrente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

A queda ôhmica ou queda de potencial é função de diversos fatores, entre os quais pode-se citar: a porosidade do meio, a geometria e a distância entre os eletrodos, a qualidade do concreto, etc. A resistividade do material, portanto, vai depender muito desses fatores, aliados, principalmente, à relação a/a_g da mistura e à umidade do meio, pois concretos com baixas relações a/a_g e secos tendem a possuir altas resistividades.

A compensação da queda ôhmica, realizada eletronicamente pelo potenciostato, corrige os valores da resistência de polarização, pois, do contrário, poderia haver distorções nas leituras, tendo como resultado, além da resistência à polarização ou à transferência de carga, uma resistência adicional, decorrente da camada de cobrimento do concreto, provocando consideráveis erros na estimação da taxa de corrosão (CASCUDO, 1997).

Como o equipamento forneceu a resistência ôhmica, procurou-se, através dos resultados encontrados, verificar o desempenho dos concretos ao longo do tempo. Para isso, construiu-se os gráficos das Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, com os dados coletados (já convertidos para "ohm" através da multiplicação pela área lateral exposta da barra em cm^2) para cada mistura e relação a/a_g . Para facilitar nas análises do comportamento das misturas, elaborou-se a Tabela 4.24, com as médias da resistência ôhmica (R) para o período compreendido entre 282 e 450 dias (fase dos ciclos de molhagem/secagem) colocadas em ordem decrescente de valor.

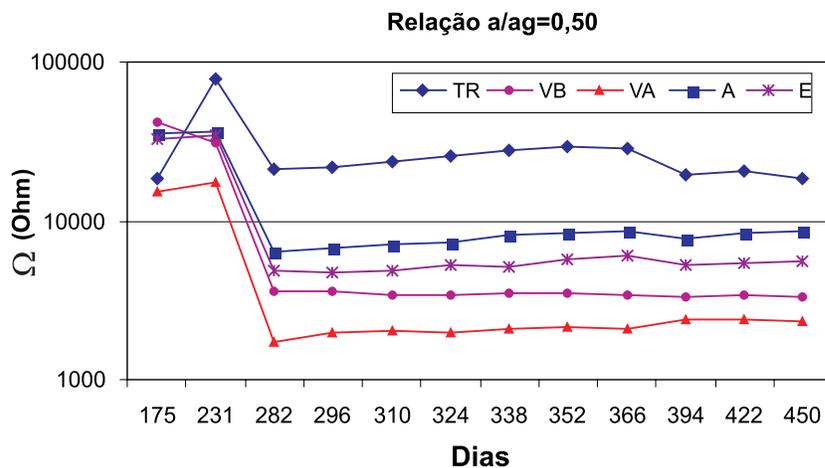


Figura 4.33 - Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para relação a/ag=0,50

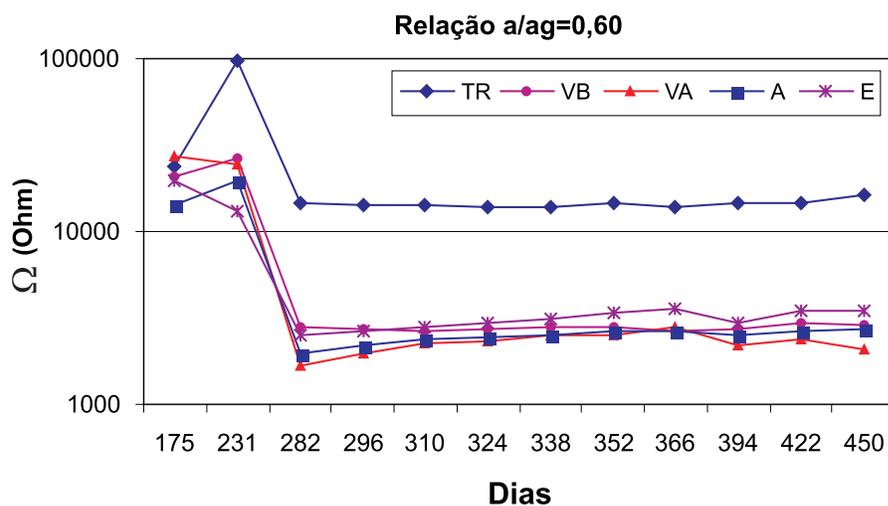


Figura 4.34 - Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para relação a/ag=0,60

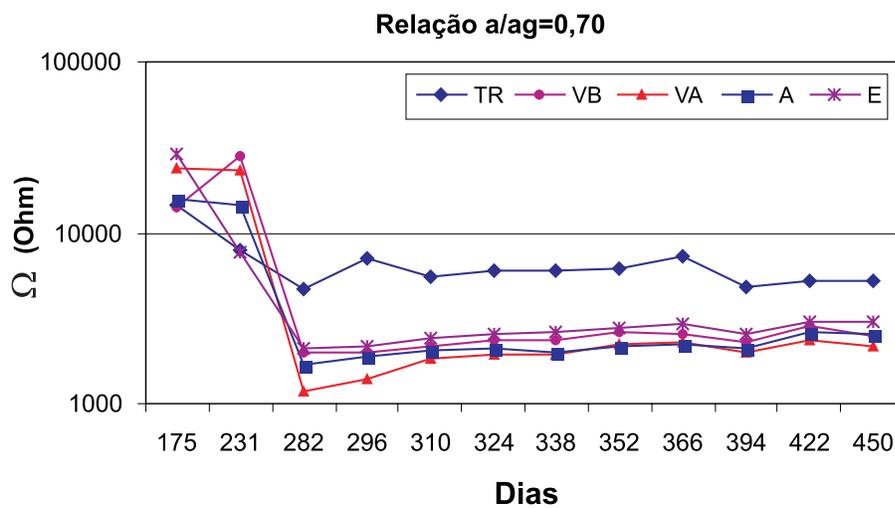


Figura 4.35 - Resistência ôhmica (Ω) dos concretos para relação a/ag=0,70

Tabela 4.24 - Valores médios da resist. ôhm. (Ω), para o período entre 282 e 450 dias

a/ag = 0,50		a/ag = 0,60		a/ag = 0,70	
TR	23502	TR	14475	TR	5831
A	7720	E	3081	E	2609
E	5292	VB	2773	VB	2361
VB	3449	A	2464	A	2145
VA	2268	VA	2121	VA	1930

A partir da Figura 4.33, observou-se que, no período da carbonatação acelerada (leituras: 175 e 231 dias), ocorreu um incremento na resistência ôhmica de algumas misturas. Este fato pode ser creditado ao desenvolvimento das reações de hidratação, carbonatação e pozolânicas, ao decréscimo de umidade do corpo-de-prova, bem como a outros fatores. Segundo Claisse apud Abreu (2004), existe possibilidade de esse aumento na resistência ôhmica ser devido à diminuição dos íons OH^- , que são os principais transportadores de carga na pasta de cimento hidratada.

Verificou-se também, observando a Figura 4.33, uma diminuição brusca na resistência ôhmica dos concretos, logo no início dos ciclos de imersão em água (leituras: 231 e 282 dias), devido ao abastecimento de água junto ao eletrólito, como já foi comentado para os potenciais (subitem 4.1.1).

Na Figura 4.33, observou-se uma diminuição na resistência ôhmica, com o aumento da relação a/ag para todas as misturas. A partir da mudança microestrutural dos concretos, com a elevação da relação a/ag , houve um aumento no tamanho dos poros e, conseqüentemente, maior facilidade para a interconexão dos mesmos, ocorrendo menor resistência à passagem da corrente elétrica e diminuindo sensivelmente a resistividade do eletrólito. Pesquisa de Abreu (1998) também constatou que, quando os concretos encontram-se saturados, a resistividade decresce com o incremento da relação a/ag .

Através das médias da resistência ôhmica, calculadas na Tabela 4.24, observou-se a alta resistividade da mistura "TR" para todas as relações a/ag , quando comparada com as misturas com adição mineral, significando que a barreira "físico-química" imposta pela mistura de referência foi mais eficaz, do ponto de vista da resistência à passagem de corrente, do que as misturas com adições. Por outro lado, a mistura "VA" foi a que apresentou a menor resistência ôhmica da camada de cobertura da armadura.

Analisando com relação ao desempenho à corrosão, considerando a menor relação a/ag dos concretos (0,50) da Tabela 4.24, verificou-se que as misturas com cinza volante (**VA** = 2268 Ω e **VB** = 3449 Ω) propiciaram uma maior facilidade à passagem de corrente entre os eletrodos, significando menor resistência da camada de cobertura do concreto como proteção da armadura. A mistura "A" (7720 Ω), entre aquelas com adição mineral, foi a que apresentou a

maior resistência ôhmica, sendo, possivelmente, a de melhor comportamento quanto à corrosão. A mistura de referência (**TR** = 23502 Ω) foi, sem dúvida, a mais resistiva entre todos os concretos, sendo, portanto, a de melhor desempenho quanto à corrosão do aço no seu interior.

4.3 ANÁLISE DA INSPEÇÃO VISUAL E DOS PRODUTOS DE CORROSÃO FORMADOS

4.3.1 Inspeção Visual

A observação macroscópica da corrosão do aço foi realizada a olho nu e por meio de lupa estereoscópica, analisando, entre outros aspectos, a intensidade da deterioração, a forma do ataque, a textura e a cor predominante dos produtos de corrosão.

Após a abertura dos corpos-de-prova, um para cada tipo de mistura **TR**, **VB**, **VA**, **A** e **E**, foram retiradas as armaduras e inspecionadas primeiramente a olho nu.

Quanto à intensidade de deterioração, verificou-se que o aço da mistura de referência (**TR**) apresentou pouca corrosão, contrastando com os aços das misturas com adições minerais, que ficaram bastante corroídos, especialmente os aços das misturas "**VA**" e "**E**".

A forma do ataque predominante da corrosão foi do tipo generalizada sobre o aço, conforme relatado na literatura quando a indução se dá por carbonatação (CASCUDO, 1997; GENTIL, 1996; HELENE, 1986; entre outros). Observou-se, em geral, uma corrosão homogênea e uniforme por toda a superfície do aço, na região de 3 cm que ficou exposta ao ataque.

Quanto à textura, verificou-se, através do tateamento da superfície, um aspecto bem rugoso para os aços mais corroídos e um aspecto liso para os aços em que a corrosão foi pequena. A coloração dos óxidos formados pela corrosão foi na sua maioria marrom avermelhada (cor típica da ferrugem), apresentando, algumas vezes, cor marrom amarelada.

Após a primeira observação, a olho nu, realizou-se uma análise mais detalhada com lupa, registrando, através de fotografias digitais, o estado das barras e ratificando os aspectos verificados anteriormente. Dentre as várias fotografias, procurou-se colocar no trabalho aquelas que representassem uma barra com corrosão acentuada e também outras que representassem uma barra com pouca corrosão. Portanto, as Figuras 4.36 e 4.37 ilustram o aço da mistura "**VA**" (relação $a/ag=0,60$), um dos mais corroídos, enquanto que as Figuras 4.38 e 4.39 ilustram o aço da mistura de referência "**TR**" (relação $a/ag=0,60$), que apresentou pouca corrosão.

Pelas Figuras 4.36 a 4.39, confirmou-se uma corrosão generalizada sobre a superfície do aço, com crescimento dos óxidos de forma regular, estando fortemente aderidos, juntamente, em alguns casos, com o concreto, sendo esse fato verificado posteriormente, quando da limpeza das barras para a determinação da perda de massa gravimétrica.

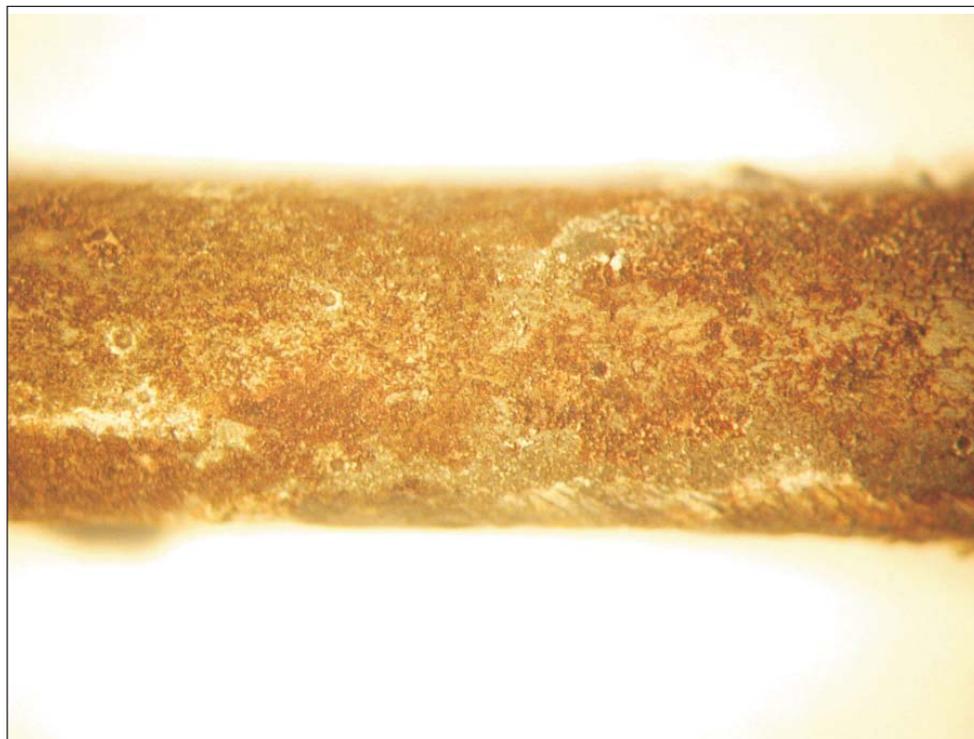


Figura 4.36 - Aspecto do aço corroído da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), com aumento de 10 vezes

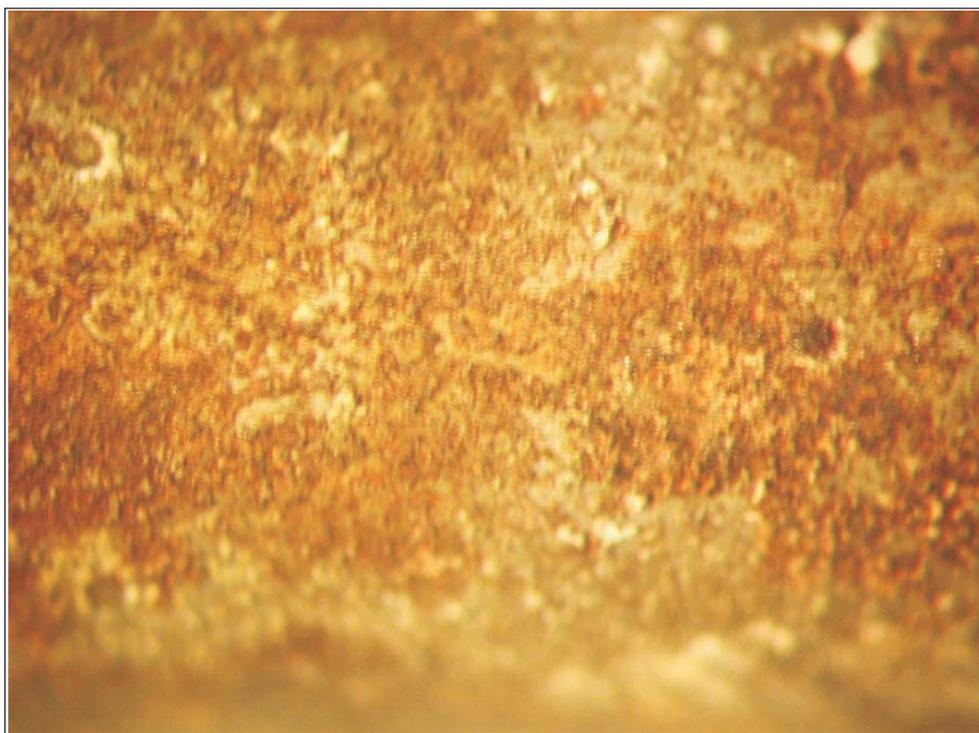


Figura 4.37 - Aspecto do aço corroído da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), com aumento de 25 vezes

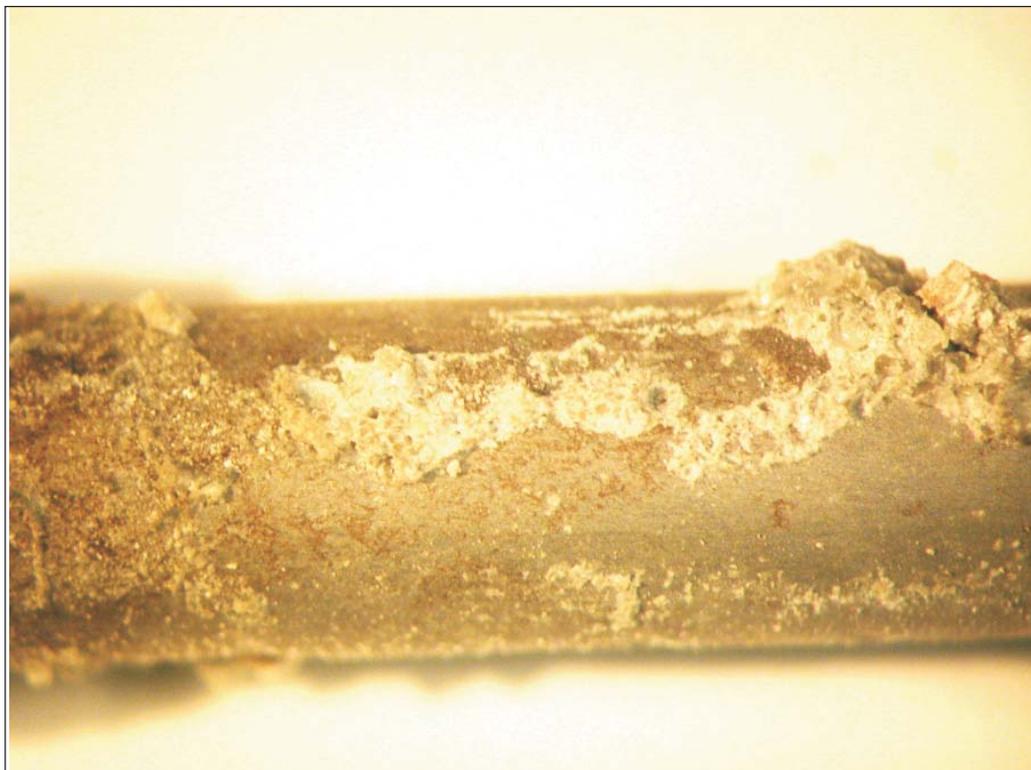


Figura 4.38 - Aspecto do aço corroído da mistura "TR" (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 10 vezes

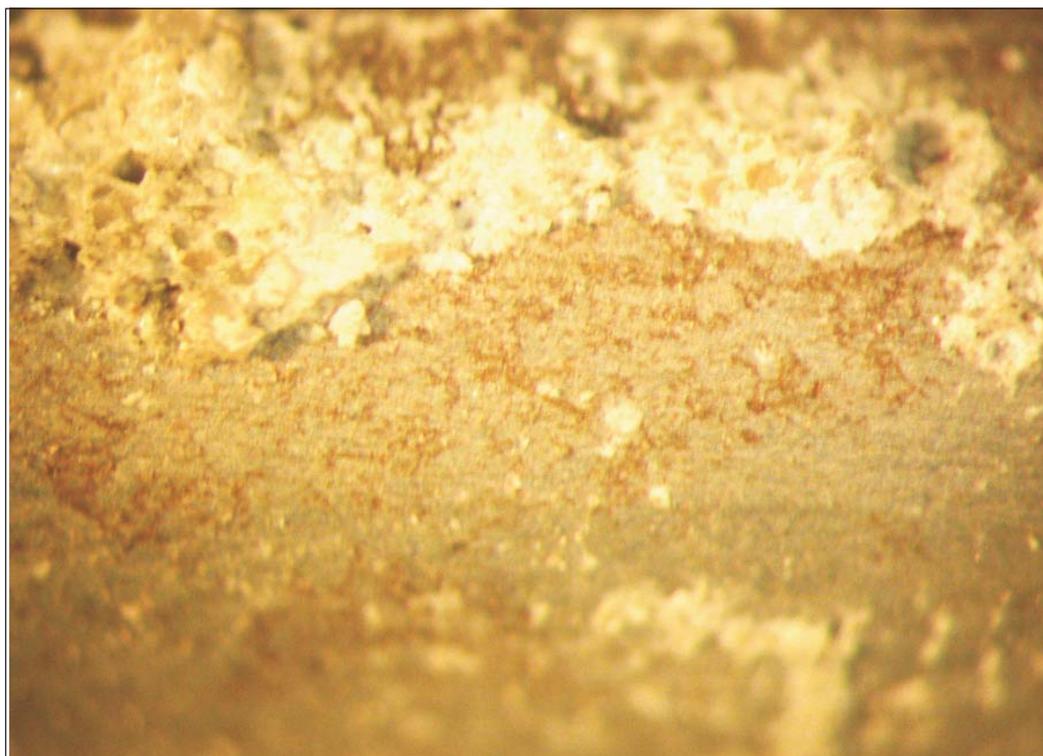


Figura 4.39 - Aspecto do aço corroído da mistura "TR" (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 25 vezes

A corrosão acentuada para as misturas com adições minerais, após 450 dias de ensaio, em especial para a mistura "VA" (Figuras 4.36 a 4.37), foi também facilmente constatada pelas depressões rasas e extensas na superfície da barra, após a limpeza das mesmas, caracterizando com isso a perda de seção.

Para o aço da mistura "TR", observou-se, através das Figuras 4.38 a 4.39, pouca corrosão, configurada pelo pequeno crescimento de óxidos, formando uma espécie de 'mapa', com regiões corroídas e regiões onde o aço apresentou-se com aspecto 'liso' (íntegro).

Na Figura 4.37, o aço da mistura "VA" apresentou algumas regiões mais escuras, onde se verificaram até mesmo círculos pretos que, segundo a literatura (GENTIL, 1996), por serem áreas menos aeradas (deficiência de oxigênio), o hidróxido de ferro (II), $\text{Fe}(\text{OH})_2$, formado inicialmente, transformou-se provavelmente em Fe_3O_4 (magnetita), de cor preta ou esverdeada.

Outra inspeção realizada foi da seção transversal do aço corroído, através do microscópio óptico, conforme Figuras 4.40 e 4.41, onde se identificou uma região mais escura, correspondente ao baquelite de embutimento do aço, e outra, mais clara, correspondente ao aço íntegro.

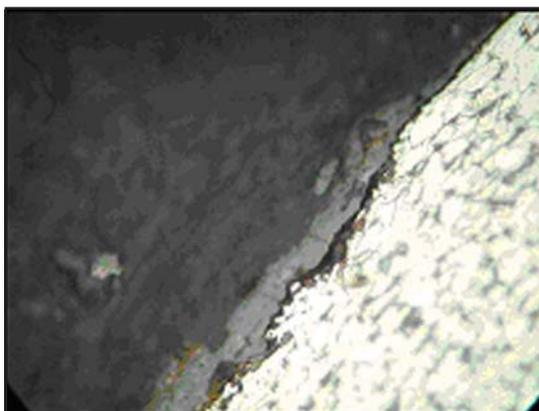


Figura 4.40 - Aspecto da seção transversal do aço corroído da mistura "A" (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 500 vezes

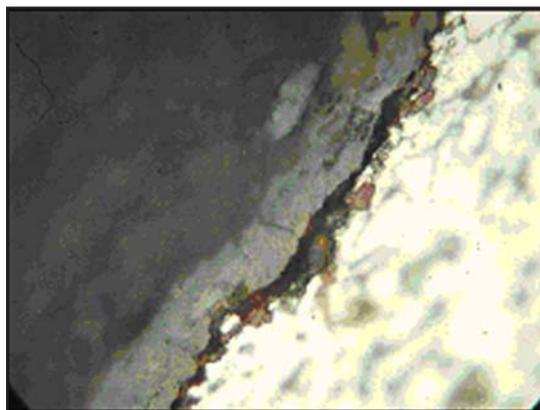


Figura 4.41 - Aspecto da seção transversal do aço corroído da mistura "A" (relação $a/ag=0,60$), com aumento de 1000 vezes

No centro das Figuras 4.40 e 4.41, entre o baquelite e o aço íntegro, ficou definida uma região com características de corrosão sobre a superfície da barra. Nessa análise, conforme observação no microscópio de todo o perímetro circular do aço, existiram saliências e reentrâncias, caracterizando os óxidos formados, mas de difícil definição, possivelmente pela dificuldade na preparação da amostra. Mesmo assim, através dos aumentos nas fotografias, foi possível a observação da região corroída ao centro, indicando uma situação de crescimento dos óxidos sobre a superfície.

Partindo para a análise no MEV, observou-se, primeiramente, as partículas do cimento e das adições minerais, através das Figuras 4.42 a 4.43. O cimento CPV-ARI caracterizou-se por apresentar partículas de diferentes formatos e tamanhos, com dimensão média de $9,60\ \mu\text{m}$ (Tabela 3.11), conforme Figura 4.42-a.

Para a cinza volante (CV), mesmo que a Figura 4.42-b não tenha mostrado com clareza formas esféricas (AÏTCIN, 2000; MEHTA, 1994) para suas partículas, com uma observação mais minuciosa foi possível distinguir formas arredondadas, bem próximas de um formato esférico, apresentando dimensão média de $21,12\ \mu\text{m}$ (Tabela 3.11).

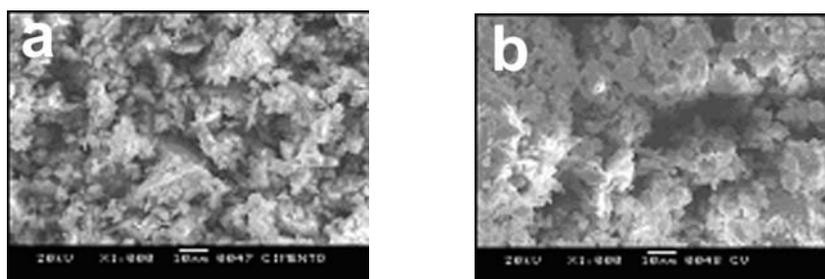


Figura 4.42 - Aspecto das partículas do cimento CPV-ARI (a) e da cinza volante (b), com aumento de 1000 vezes

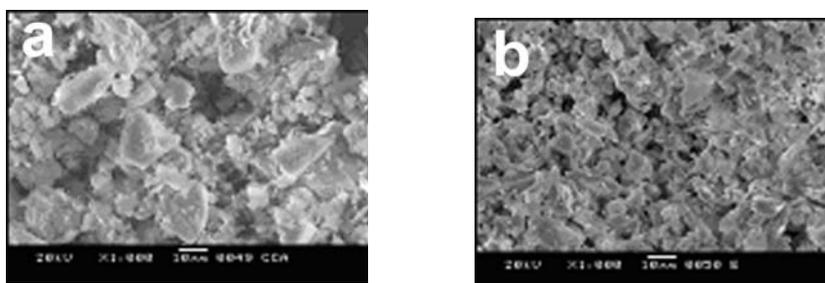


Figura 4.43 - Aspecto das partículas da cinza de casca de arroz (a) e da escória (b), com aumento de 1000 vezes

A cinza de casca de arroz (CCA), por sua vez, Figura 4.43-a, apresentou partículas com vários formatos, algumas arredondadas e alongadas, outras mais angulosas, possuindo tamanho médio de $12,27\ \mu\text{m}$ (Tabela 3.11).

As partículas vítreas da escória de alto-forno, Figura 4.43-b, tiveram aspecto de 'folhas', com formatos irregulares, mostrando a maior finura que os demais materiais cimentícios, confirmada pelo menor diâmetro médio encontrado na granulometria a laser, com 7,10 μm (Tabela 3.11).

A análise por microsonda (EDS), de cinco pontos na superfície do aço corroído da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), mostrada na Figura 4.44, conseguiu detectar os principais elementos químicos presentes e também as quantidades aproximadas dos mesmos.

A região mais clara da superfície do aço (Figura 4.44), que corresponde ao concreto fortemente aderido e representada pelo ponto 4, foi composta de oxigênio, alumínio, silício, cálcio e carbono; sendo que os elementos mais presentes foram o oxigênio, o cálcio, o carbono e o silício, conforme seus quantitativos na Tabela 4.25.

Por outro lado, a região mais escura da Figura 4.44, que corresponde aos óxidos formados na superfície do aço, representada pelos pontos 1, 2, 3 e 5, foi composta de ferro, carbono, oxigênio, enxofre, cálcio e alumínio. Através da Tabela 4.25, observou-se que os pontos 1, 2 e 3 foram compostos basicamente de ferro e oxigênio, elementos principais dos produtos da corrosão, que na maioria são óxidos e hidróxidos de ferro. O ponto 5, com grande quantidade de ferro, 72%, possivelmente foi de um local com pouca ou nenhuma corrosão.

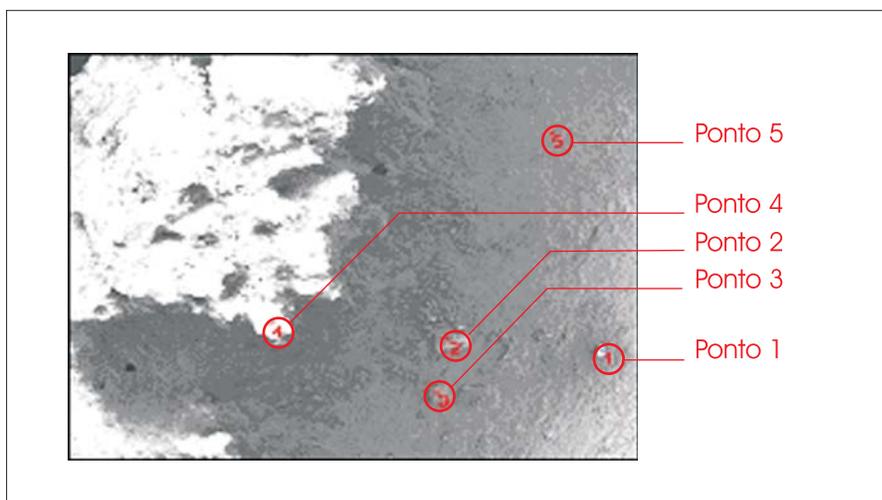


Figura 4.44 - Análise por EDS de 5 pontos de uma região do aço corroído da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), com aumento de 20 vezes

Tabela 4.25 - Composição dos elementos principais (%) nos pontos de 1 a 5 da Figura 4.5

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
Fe	32	44	47	--	72
Ca	7	4	1	15	3
Si	0,7	0,5	0,9	8	0,9
O	34	32	28	57	10
C	10	17	22	15	13

Na Figura 4.45, uma região do aço corroído da mistura "VA" foi ampliada 500 e 3000 vezes, mostrando a fissura ocorrida no óxido de ferro, bem como os principais elementos presentes.

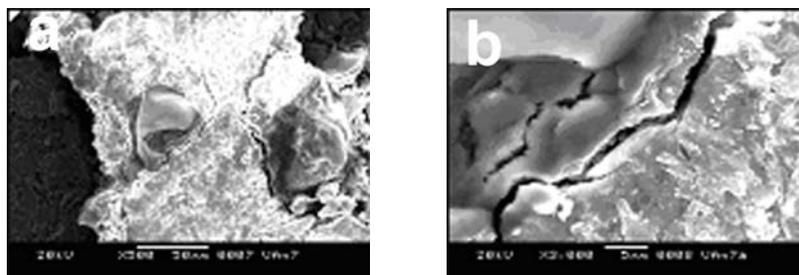


Figura 4.45 - Aspecto do aço corroído da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), com aumento de 500 vezes e 3000 vezes, analisado por EDS

A microanálise por EDS, Figura 4.45, detectou a presença de ferro, oxigênio, enxofre e cálcio, apresentando como principais elementos o ferro, com quantidade aproximada de 56%, e o oxigênio, com 31%.

Para ilustração de como ficou o aço da mistura "VA", antes e após a corrosão, a Figura 4.46 mostra o aço íntegro (a), caracterizando um aspecto denso e compacto, e o aço corroído (b), com estrutura irregular e textura rugosa, apresentando fissuras características do crescimento do óxido sobre a superfície do metal.

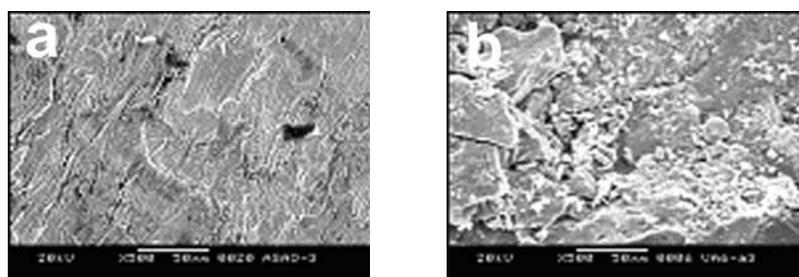


Figura 4.46 - Aspecto do aço íntegro (a) e do aço corroído (b) da mistura "VA" (relação a/ag=0,60), com aumento de 500 vezes

4.3.2 Produtos de corrosão

Os produtos de corrosão, identificados por difratometria de Raios X, foram obtidos através da raspagem da superfície corroída dos aços, ao término do período de 450 dias. A análise contemplou os produtos de corrosão dos aços das quatro misturas com adições minerais, não sendo possível coletar produtos suficientes para o ensaio do aço retirado da mistura de referência (TR).

A Tabela 4.26 apresenta um resumo dos principais compostos encontrados para as misturas na relação a/ag=0,60, considerando a indução da corrosão por carbonatação acelerada.

Tabela 4.26 - Principais produtos de corrosão, identificados por difração de Raios-X, para os aços das misturas com adições minerais, na relação a/ag=0,60

Misturas	Produtos identificados
VB, VA, A e E	Goetita (α -FeO.OH), Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃) ⁽¹⁾ e Lepidocrocita (γ -FeO.OH) ⁽¹⁾

⁽¹⁾A identificação desses produtos não foi totalmente esclarecida, sendo suas presenças apenas possíveis nas amostras ensaiadas

A Goetita (óxido básico de ferro - Fe⁺³) esteve presente em todas as amostras ensaiadas, independentemente do tipo de mistura, sendo esse produto de corrosão normalmente encontrado na maioria das análises das armaduras corroídas em concreto. Possivelmente, as amostras também apresentaram a Maghemita e a Lepidocrocita como produtos de corrosão, não ficando totalmente confirmadas as suas presenças.

4.4 DURABILIDADE COM VISTAS À CORROSÃO DAS ARMADURAS

Os concretos com adições minerais, em princípio, pelas suas características de melhor desempenho e durabilidade, são considerados como fonte promissora para a tecnologia da construção auto-sustentável.

As pesquisas sobre as propriedades desse material estão avançadas e progredindo dia a dia com novas descobertas, conferindo fatos novos não só com relação às características do concreto simples, mas sobretudo com pesquisas com o concreto armado, como a de Raupach; Dauberschmidt (2002), que estudaram o comportamento da corrosão do aço em vigas de concreto armado quando sujeitas à fissuração.

Nesse trabalho de Raupach; Dauberschmidt (2002), foram investigadas, em laboratório, a corrosão do aço próximas às fissuras ocorridas em vigas de concreto de alto desempenho, como forma de constatar o problema e até mesmo de criar meios para solucioná-lo. Conforme era esperado, os autores verificaram que a resistividade do eletrólito (água nos poros) aumenta significativamente no concreto de alto desempenho, com a conseqüente redução das taxas de corrosão, quando comparado com o concreto convencional. Também com relação à redução das taxas de corrosão, os autores constataram que as taxas diminuíram para o concreto de alto desempenho com fissuras e com exposição a severos ataques de cloreto, quando

comparado com o concreto de resistência normal. A expectativa de vida útil, concluíram os autores, pode ser prolongada significativamente por meio do emprego do concreto de alto desempenho.

Essa expectativa de vida útil para as obras de concreto armado faz com que as pesquisas cada vez mais levem em consideração a utilização de adições minerais nos concretos, especialmente quando a durabilidade da estrutura está condicionada aos aspectos ligados à corrosão da armadura.

Nesse sentido, os concretos com adições minerais que esta pesquisa se propõe a investigar permeiam na busca do melhor ou pior desempenho que os mesmos irão proporcionar quanto à corrosão do aço no seu interior.

As análises de desempenho dos concretos, realizadas nos itens 4.1 e 4.2, buscaram mostrar os comportamentos das misturas, tanto em igualdade de relação a/ag como também em igualdade de resistência à compressão axial.

Para o melhor entendimento do conjunto das variáveis envolvidas no experimento, com o objetivo da retirada das tendências de desempenho das cinco misturas diferentes de concreto, elaborou-se uma análise nos subitens a seguir, buscando extrair quais as variáveis mais representativas para a corrosão, tanto para as relações a/ag : 0,50, 0,60 e 0,70, como também para a resistência de 40 MPa e, a partir delas, definir quais os concretos que ofereceram maior ou menor proteção do aço contra a corrosão.

Por fim, para exemplificar o desempenho dos concretos, realizou-se duas simulações de vida útil como forma de inserção da presente pesquisa na durabilidade com vistas à corrosão das armaduras. Na primeira, analisou-se a vida útil de projeto, que corresponde ao avanço da frente de carbonatação até atingir a armadura, despassivando-a, e também foram abordadas algumas considerações quanto aos critérios de durabilidade das estruturas de concreto armado, prescritos na norma NBR6118/2003. Na segunda, analisou-se a vida útil residual das barras de aço, que no presente trabalho considerou-se o período desde a despassivação da armadura até uma situação crítica de deterioração, onde a estrutura ou parte dela necessita de uma intervenção imediata; foram utilizados os limites críticos de perda de seção do aço, preconizados pelo boletim 162 do CEB (1983).

4.4.1 Desempenho das misturas em igualdade de relação a/ag

O principal objetivo desta análise do desempenho das misturas em igualdade de relação a/ag centrou na busca, entre todas as variáveis, daquelas mais representativas do ponto de vista da corrosão do aço no interior dos concretos com adições minerais.

Sendo assim, elaborou-se a Tabela 4.27, reunindo as variáveis de maior interesse para o estudo da corrosão: a taxa de corrosão gravimétrica (i_G) e a densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E), bem como as variáveis de macroestrutura dos concretos: resistência à compressão axial aos 91 dias ($fc_{91\text{dias}}$), coeficiente de carbonatação (Kc), coeficiente de permeabilidade ao O_2 (Kp) e coeficiente de absorção capilar d'água (Ka).

Também foram consideradas, na Tabela 4.27, as variáveis de microestrutura da pasta não-carbonatada aos 91 dias: teor de hidróxido de cálcio (CH), quantidade de macroporos+mesoporos ($\phi > 10\text{nm}$), quantidade de mesoporos+microporos ($\phi < 50\text{nm}$). Essas variáveis foram as mais influentes no contexto das propriedades de macroestrutura dos concretos investigados e representaram fatores intervenientes nas análises. A variável CH obteve boa correlação linear com o Kc, conforme subitem 4.2.5, e os parâmetros do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, macroporos+mesoporos ($\phi > 10\text{nm}$) e mesoporos+microporos ($\phi < 50\text{nm}$), foram os que obtiveram as melhores correlações lineares com o Ka e o Kp, respectivamente, conforme visto no subitem 4.2.4.

Para melhor interpretar o desempenho dos concretos na Tabela 4.27, abaixo da convenção de cada mistura, foi colocado entre parênteses o respectivo valor da variável analisada. As misturas encontram-se em ordem decrescente de desempenho, ou seja, de cima (melhor média) para baixo (pior média).

Tabela 4.27 -Desempenho das misturas para as três relações a/ag

VARIÁVEIS	Variáveis de macroestrutura do concreto						Variáveis de microestrutura da pasta		
	i_g ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_e ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Kc ($\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$)	Kp ($\times 10^{-17}\text{m}^2$)	Ka (g/m^2)	$f_{c9\text{dias}}$ (MPa)	CH (%)	Estrutura dos poros Macro+Meso (%)	Estrutura dos poros Meso+Micro (%)
Relação a/ag = 0,50	TR (0,065)	TR (0,013)	TR (1,07)	A (1,78)	TR (479)	TR (54,1)	TR (4,40)	E (64)	TR (53)
	A (0,266)	A (0,120)	A (1,79)	TR (2,04)	E (531)	A (47,5)	VB (4,05)	TR (73)	A (56)
	VB (0,476)	E (0,455)	E (2,14)	VA (2,44)	VB (1122)	VB (46,2)	A (3,20)	VB (74)	VB (64)
	E (0,572)	VB (0,541)	VB (6,58)	VB (3,83)	A (1171)	VA (44,3)	E (2,80)	VA (79)	VA (81)
	VA (0,775)	VA (0,824)	VA (6,93)	E (31,48)	VA (1424)	E (38,9)	VA (0,80)	A (90)	E (83)
Relação a/ag = 0,60	TR (0,248)	TR (0,204)	TR (4,53)	A (8,83)	E (1017)	TR (43,5)	TR (3,00)	E (69)	TR (53)
	VB (0,515)	E (0,749)	E (4,71)	VB (8,87)	TR (1345)	VB (38,1)	A (2,80)	TR (74)	A (55)
	A (0,662)	VB (0,820)	A (7,37)	VA (10,96)	VA (1947)	A (36,8)	E (2,30)	VA (78)	VB (58)
	VA (0,862)	VA (0,929)	VB (9,25)	TR (11,52)	VB (2603)	E (34,0)	VB (2,25)	VB (85)	VA (62)
	E (0,991)	A (0,980)	VA (10,90)	E (63,87)	A (2722)	VA (28,8)	VA (0,70)	A (90)	E (87)
Relação a/ag = 0,70	TR (0,366)	TR (0,518)	E (9,16)	A (14,42)	VA (2645)	TR (39,7)	TR (1,70)	VA (100)	VA (30)
	VB (0,622)	E (0,928)	TR (10,33)	VB (28,31)	E (3569)	A (35,0)	A (1,40)	E (96)	VB (43)
	A (0,757)	A (1,015)	A (10,60)	VA (49,33)	A (4202)	VB (34,9)	E (0,80)	A (95)	A (49)
	VA (0,926)	VB (1,027)	VB (11,38)	TR (50,76)	TR (5833)	E (29,5)	VB (0,70)	VB (90)	TR (55)
	E (1,065)	VA (1,166)	VA (14,90)	E (134,52)	VB (6053)	VA (25,1)	VA (0,37)	TR (77)	E (84)

Para a interpretação do comportamento entre as misturas, através de análise comparativa, buscou-se, entre as variáveis de macroestrutura, aquelas que tivessem maior relação com o objetivo único do trabalho, qual seja, a corrosão do aço no interior dos concretos.

Elegeu-se como a variável de maior importância para o trabalho a taxa de corrosão gravimétrica (i_g), pois representa, de forma quantitativa, o real estado da barra de aço ao final do experimento, aos 450 dias, sendo calculada por meio da perda de massa, conforme equação 3.1 do capítulo 3. A variável eletroquímica da densidade de corrente de corrosão (i_e), apesar da sua boa correlação com a i_g , ainda representa um comportamento indireto do real estado da

armadura no interior do concreto, apresentando, quando comparada com a i_c , menor confiabilidade de resultados. Com efeito, os parâmetros envolvidos para a sua determinação dependem de fatores externos, entre os quais a camada resistiva de cobrimento do aço e o próprio equipamento (potenciostato).

Sendo assim, decidiu-se, em primeiro lugar, para efeito de avaliação do desempenho dos concretos, através da Tabela 4.27, observar qual ou quais as variáveis da macroestrutura que mais têm importância direta para a corrosão e, após, relacioná-las com a i_c , para direcionar a conclusão das análises em função dessa última variável, que é a mais importante.

Mesmo considerando a resistência à compressão axial ($f_{c_{91\text{dias}}}$) como uma variável importante para o desempenho dos concretos em igualdade de relação a/ag , ela tem apenas o objetivo de mostrar o comportamento mecânico das misturas, não sendo decisiva para avaliar a durabilidade dos materiais. Ela contribui como ferramenta para a obtenção dos resultados em igualdade de resistência através das curvas de Abrams.

Considerando as variáveis K_c , K_p e K_a , observa-se que elas são regidas por mecanismos distintos, apesar de todas influenciarem na durabilidade dos concretos. Para essas variáveis, o que as diferencia é o modo de penetração do fluido para o interior do concreto. Quanto à carbonatação, o que está em evidência é o gradiente de concentração de CO_2 junto à superfície e no interior do concreto, sendo que a percolação do gás se dá por difusão. A permeabilidade ao O_2 se dá sob pressão externa aplicada, enquanto que, para a absorção capilar, o que mais influencia é a tensão superficial nos capilares, e a força atuante, nesse caso, é a pressão atmosférica.

Portanto, para analisar o desempenho dos concretos, para essas três variáveis, tornou-se pertinente considerar a importância de cada uma sobre a óptica da corrosão induzida por carbonatação. Sendo assim, o coeficiente de carbonatação acelerada (K_c), de acordo com a metodologia proposta na pesquisa, apresentou-se como fator decisivo para que o fenômeno da corrosão fosse deflagrado, sendo, pois, a variável mais importante para as análises. Em segundo plano estão os coeficientes K_p e K_a .

Analisando o coeficiente de carbonatação (K_c), para as três relações a/ag , através da Figura 4.47, observou-se que a mistura "**VA**" apresentou sempre maior carbonatação que as demais misturas, seguida da mistura "**VB**", confirmando que as misturas com cinza volante, entre aquelas com adições minerais, foram as mais susceptíveis ao fenômeno, contribuindo, para isso, a baixa reserva alcalina de CH remanescente dessas misturas (Tabela 4.27).

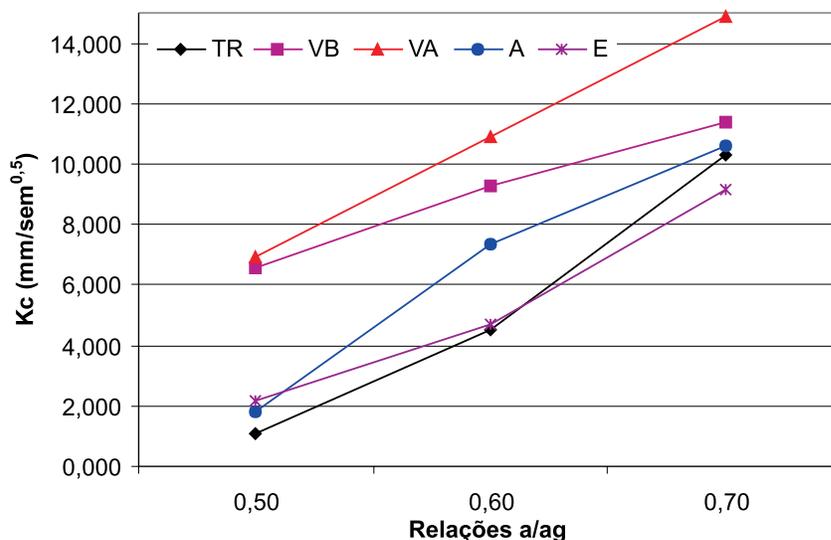


Figura 4.47 - Coeficientes de carbonatação acelerada (K_c) para as três relações a/ag

A mistura "TR", por outro lado, foi a mais eficiente no que diz respeito à velocidade de carbonatação, como também a mistura "E", que melhorou seu desempenho para a relação a/ag=0,70, quando comparada com a mistura de referência (TR).

Analisando a taxa de corrosão gravimétrica (i_g) para as três relações a/ag, através da Figura 4.48, verificou-se que a mistura "TR" foi a mais eficiente quanto à corrosão, vindo logo em seguida as misturas com baixos teores de adição mineral "VB" e "A" e, por fim, as misturas com altos teores "VA" e "E", sendo essas, portanto, as menos eficientes para a proteção do aço contra a corrosão.

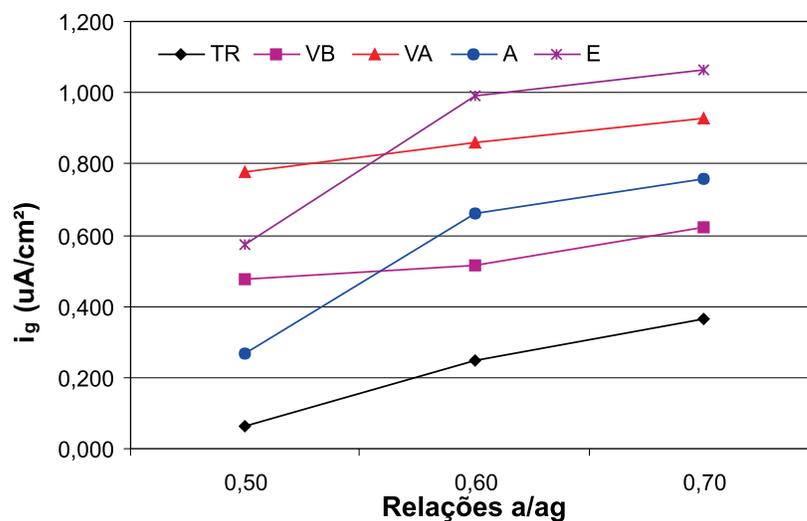


Figura 4.48 - Taxa de corrosão gravimétrica (i_g) para as três relações a/ag

Para melhor acompanhar o desempenho da i_G , para as quatro misturas com adição mineral, em comparação com a mistura de referência (**TR**), foi adotado um 'índice de desempenho' (ID), que é o inverso da divisão do valor da i_G de cada mistura, pelo valor encontrado para a i_G da mistura "**TR**", considerando sempre para essa mistura $ID = 1,00$. A partir dos valores encontrados para o ID de cada mistura com adição mineral, construíram-se os gráficos da Figura 4.49 para as três relações a/ag .

Observou-se, através da Figura 4.49, que, a partir do aumento da relação a/ag , houve melhora de desempenho das misturas com adições minerais, frente à mistura de referência (**TR**). Isso pode ser observado pelos aumentos nos ID, quando a relação a/ag passa de 0,50 para 0,70, principalmente para as misturas com cinza volante, **VA** e **VB**, que tiveram incrementos nos desempenhos de 4,0 vezes e 3,2 vezes, respectivamente. Esse comportamento, em que pese a análise específica para a i_G , demonstrou que, quando houve alteração na porosidade, através do aumento da relação a/ag , as misturas com adições minerais foram mais eficientes em relação a elas mesmas quanto à corrosão, apesar de sempre estarem com desempenhos abaixo do concreto somente com cimento (**TR**).

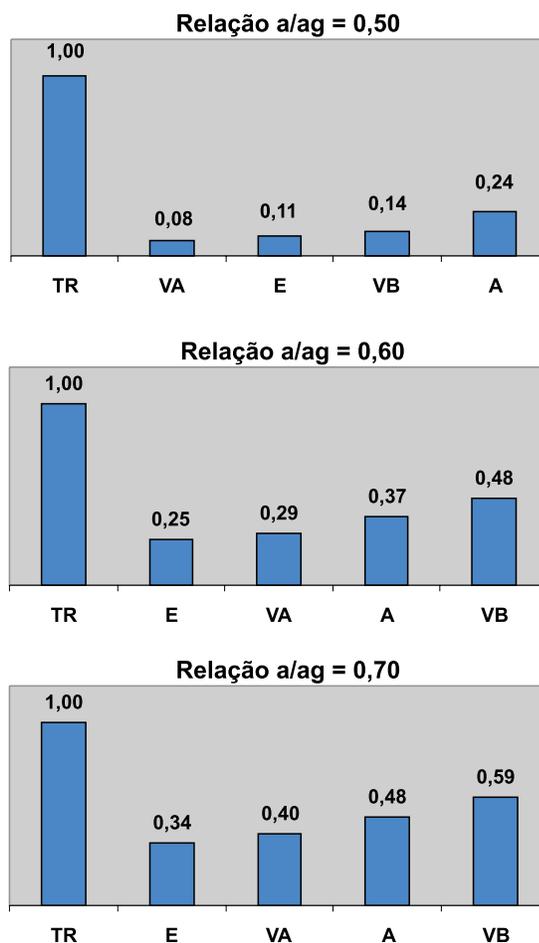


Figura 4.49 - Índice de desempenho (ID) da i_G para as três relações a/ag

Neste contexto, concluiu-se, portanto, que a mistura de referência (**TR**) apresentou o melhor desempenho para a proteção do aço quanto à corrosão, como foi observado individualmente para cada relação a/ag . Pela comparação múltipla entre as médias da i_G , para as cinco misturas de concreto, através do teste de Duncan (subitem 4.1.3, Figuras 4.13, 4.15 e 4.16), pôde-se ratificar o melhor desempenho da mistura "**TR**" para as três relações a/ag estudadas.

Analisando as misturas com adições minerais na Figura 4.51, aquelas com baixos teores (**A** e **VB**) tiveram os melhores desempenhos, especialmente o concreto com cinza de casca de arroz/25% (**A**), para a relação $a/ag=0,50$, com $ID=0,24$, e o concreto com cinza volante/25% (**VB**), para as relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, com $ID=0,48$ e $ID=0,59$, respectivamente. Na comparação múltipla entre as médias da i_G , a mistura "**A**", na relação $a/ag=0,50$, foi a de melhor desempenho entre aquelas com baixos teores (Figura 4.13), nas relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, as misturas "**A**" e "**VB**" apresentaram médias estatisticamente iguais (Figuras 4.15 e 4.16).

Por outro lado, observando a Figura 4.51, as misturas com altos teores (**E** e **VA**) foram aquelas com fraco desempenho para a proteção da armadura contra a corrosão, especialmente o concreto com cinza volante/50% (**VA**), para a relação $a/ag=0,50$, com $ID=0,08$ e o concreto com escória/70% (**E**), para as relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, com $ID=0,25$ e $ID=0,34$, respectivamente. Comparando as médias da i_G , observa-se que, para a relação $a/ag=0,50$, a mistura "**VA**" apresentou a pior média (Figura 4.13), sendo estatisticamente diferente das demais, enquanto que, para as relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, as misturas com altos teores (**E** e **VA**) ficaram com as piores médias, sempre no mesmo grupo (Figuras 4.15 e 4.16), ou seja, médias iguais no tratamento estatístico.

Fazendo uma análise entre as duas variáveis escolhidas como as mais importantes para o estudo, K_c e i_G , pôde-se verificar a influência da velocidade de carbonatação na corrosão final do aço para as diferentes misturas. Para isso, construiu-se a Figura 4.50 com a relação entre as variáveis K_c e i_G para as três relações a/ag .

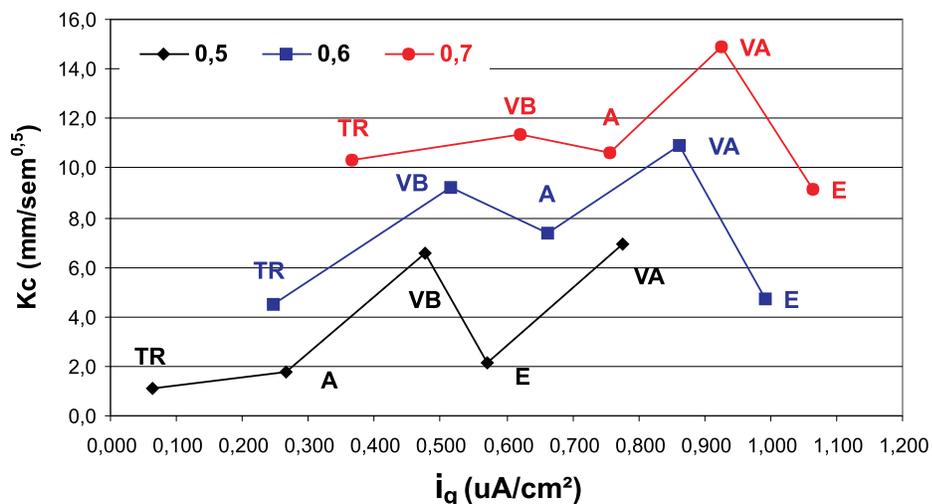


Figura 4.50 - Relação entre o K_c e o i_g para as três relações a/ag

Observou-se, pela separação entre as linhas representativas das relações a/ag, que tanto a evolução da velocidade de carbonatação acelerada quanto a da taxa de corrosão gravimétrica foram progressivas com o aumento da relação a/ag, para todas as misturas, confirmando que concretos mais porosos são menos eficientes no que tange à corrosão da armadura.

Analisando cada relação a/ag individualmente, constatou-se que certas misturas, apesar de apresentarem baixos coeficientes de carbonatação, tiveram correntes de corrosão (equivalentes) mais elevadas, quando comparadas com as demais misturas, como foram os casos da mistura "E", para a relação a/ag=0,50 e, das misturas "A" e "E", para as relações a/ag=0,60 e a/ag=0,70.

A menor carbonatação para a mistura "E" pode ser explicada pela boa reserva alcalina que esse concreto apresentou, em função da maior quantidade de cal formada, devido ao alto teor de CaO na sua composição química, conforme visto nas análises anteriores. Portanto, a maior corrosão do aço, no interior dessa mistura, pode ser melhor interpretada pela alta permeabilidade ao O_2 (Tabela 4.27), devido à maior quantidade de poros com $\phi < 50\text{nm}$ (mesoporos+microporos), para as três relações a/ag, responsáveis pela maior percolação desse fluido no interior do concreto. Sendo assim, para a mistura "E", analisando os concretos em igualdade de relação a/ag, o efeito físico está mais associado à corrosão do que o efeito físico-químico da carbonatação.

Entretanto, para a mistura "**VA**", observou-se o contrário, ou seja, o fenômeno físico-químico da carbonatação contribuiu mais decisivamente para a corrosão do aço do que o efeito físico do tamanho e distribuição dos poros, ou até mesmo das dimensões das partículas. Verificou-se, através da Tabela 4.27, bem como nas análises anteriores, que o teor de CH remanescente foi o fator mais importante para o aumento da velocidade de carbonatação e a diminuição no tempo para a despassivação do aço, tendo, como consequência, a forte agressão sofrida pelo aço dessa mistura durante o período de aceleração da corrosão, verificado tanto no acompanhamento eletroquímico, através da i_E , como da i_G , ao final do experimento.

Em outras palavras, constatou-se que, apesar da indução da corrosão ser por carbonatação acelerada para todos os concretos, sendo, por si só, um fator representativo e decisivo para o processo da corrosão, o fato do aço já se encontrar mais agredido (certamente despassivado), quando do início da propagação da corrosão (começo dos ciclos de molhagem/secagem), explicou a maior corrosão proporcionada pela mistura com cinza volante/50% (**VA**), aos 450 dias.

Com relação ao desempenho à corrosão do aço de concretos com altos teores de cinza volante, Montemor (1995) verificou que na corrosão induzida pelo gás-carbônico a presença de cinza volante acelerou o processo de corrosão, sendo que os concretos sem cinzas apresentaram resistências aproximadamente 100 vezes superiores em relação aos concretos com 50% de cinza volante (em substituição parcial do cimento) e, concluiu seu estudo afirmando que em ambientes onde o principal agente despassivante é o CO_2 , a presença de cinza volante pelo menos em altos teores não confere proteção às armaduras. Outra conclusão dessa autora diz respeito à influência da cinza volante sobre a formação do filme de passivação, verificando que na presença de cinzas o filme resulta mais espesso (~200 Å, 20% superior ao do filme de passivação em concretos sem cinzas) e também menos protetor.

De uma maneira geral, analisando o comportamento das misturas em igualdade de relação a/ag , concluiu-se que as misturas com baixos teores (**A** e **VB**) foram as melhores entre aquelas com adição mineral, no que diz respeito à corrosão do aço; enquanto que aquelas com altos teores (**E** e **VA**) ofereceram menor proteção ao aço no seu interior. A mistura mais eficiente nesse aspecto foi aquela feita somente com cimento CPV-ARI, ou seja, o concreto de referência (**TR**).

4.4.2 Desempenho das misturas em igualdade de resistência à compressão axial

Para a análise de desempenho das misturas em igualdade de resistência à compressão axial, 40 MPa, também como feito anteriormente, elaborou-se a Tabela 4.28 com as variáveis (obtidas através de regressão de potência) da macroestrutura dos concretos: i_g , i_e , Kc, Kp e Ka.

Também foram consideradas, na Tabela 4.28, as variáveis de microestrutura da pasta não-carbonatada aos 91 dias: teor de hidróxido de cálcio remanescente (CH) e diâmetro crítico dos poros (ϕ_c). A variável CH apresentou boa correlação linear com o Kc e o parâmetro do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio ϕ_c , foi o que obteve a melhor correlação linear com o Ka, conforme visto na Figura 4.23 (subitem 4.2.3).

Para melhor interpretar o desempenho dos concretos na Tabela 4.28, abaixo da convenção de cada mistura, foi colocado entre parênteses o respectivo valor da variável analisada. As misturas encontram-se em ordem decrescente de desempenho, ou seja, de cima (melhor média) para baixo (pior média).

Tabela 4.28 - Desempenho das misturas para resistência de 40 MPa

VARIÁVEIS	Variáveis de macroestrutura do concreto					Variáveis de microestrutura da pasta		Relação a/ag para obter a resistência de 40MPa
	i_g ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	i_e ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Kc ($\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$)	Kp ($\times 10^{-17}\text{m}^2$)	Ka (g/m^2)	CH (%)	Estrutura dos poros ϕ_c (nm)	
$f_c = 40$ MPa	TR (0,379)	A (0,428)	E (1,93)	VA (3,3)	E (432)	E (3,19)	VA (76)	E (0,48)
	A (0,485)	E (0,446)	A (4,57)	A (6,3)	VA (1541)	VB (2,57)	E (94)	VA (0,51)
	VB (0,528)	TR (0,518)	VA (7,75)	VB (8,3)	A (2276)	A (2,53)	A (108)	VB (0,59)
	E (0,586)	VB (0,746)	VB (8,62)	E (27,1)	VB (2553)	TR (1,90)	VB (111)	A (0,60)
	VA (0,795)	VA (0,852)	TR (8,84)	TR (35,7)	TR (4342)	VA (0,80)	TR (139)	TR (0,67)

Novamente, visando analisar o desempenho das misturas em igualdade de resistência à compressão axial (40 MPa), elegeu-se, entre todas as variáveis de macroestrutura colocadas na Tabela 4.28, aquelas que são as mais importantes para o trabalho, a i_g e o K_c , por entender-se que são as mais representativas especificamente para a corrosão induzida por carbonatação e também para a tomada de conclusões da pesquisa, pelas razões já expostas no subitem anterior.

Partindo dessas considerações, analisando primeiramente a variável da taxa de corrosão gravimétrica (i_g), construiu-se a Figura 4.51, adotando também o Índice de desempenho (ID) como uma forma de interpretar-se comparativamente as misturas, utilizando a mesma metodologia anterior.

Verificou-se, através da Figura 4.51, que as misturas com baixos teores, "A" e "VB", foram aquelas que obtiveram os melhores desempenhos entre as misturas com adição mineral, com $ID=0,78$ e $ID=0,72$, respectivamente. A pior mistura com relação à corrosão, em igualdade de resistência de 40 MPa, foi a "VA", com $ID=0,48$.

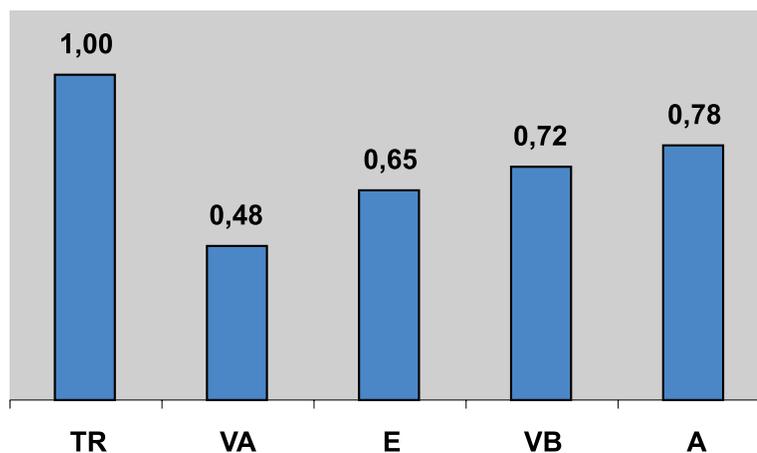


Figura 4.51 - Índice de desempenho (ID) da i_g para a resistência de 40 MPa

Portanto, numa análise comparativa em 40 MPa, o melhor desempenho em relação à i_g , foi da mistura de referência (TR), seguida pelas misturas com baixos teores (A e VB) e, por último, as misturas com altos teores de adição mineral (E e VA).

O fato da mistura "TR", observando a Tabela 4.28, apresentar desempenhos ruins para a maioria das variáveis (K_c , K_p , K_a , CH e ϕ_c), em igualdade de resistência, foi em função da maior porosidade (relação $a/ag=0,67$) desse concreto, para obter o mesmo nível de resistência das demais misturas, de 40 MPa.

Considerando, também, uma análise por Índice de desempenho (ID) das misturas para a variável Kc (Figura 4.52), observou-se que o melhor desempenho foi da mistura "E" (ID=1,00), enquanto que a mistura "TR" (ID=0,22), conforme explicado no parágrafo anterior, apresentou o pior desempenho quanto à carbonatação.

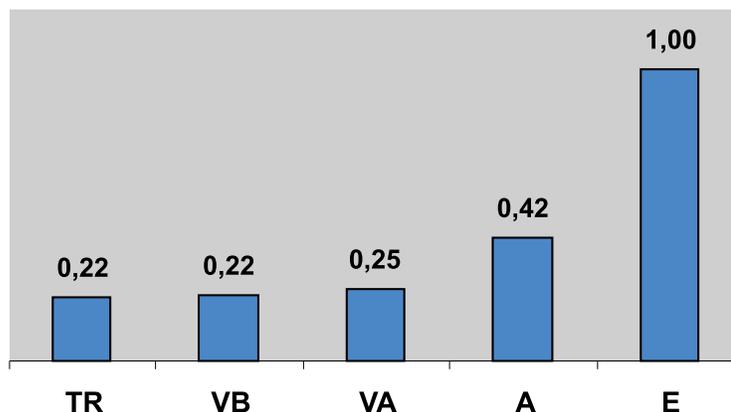


Figura 4.52 - Índice de desempenho (ID) do Kc para a resistência de 40 MPa

Para melhor explicar esse comportamento da mistura "E", para os concretos em igualdade de resistência à compressão axial, utilizou-se um fator de eficiência (Fe) das adições minerais, frente ao concreto de referência, considerando constante a variável resistência (40 MPa).

O fator de eficiência, segundo trabalho de Maage (1989), que realizou um estudo sobre a eficiência de concretos com sílica ativa, em relação ao concreto de referência, sem sílica, pode ser definido como sendo o número de partes de cimento que pode ser substituído por uma parte de adição mineral, sem alterar a propriedade estudada.

Sendo assim, utilizando notações diferentes, empregou-se a equação 4.1, proposta por Maage (1989), considerando constante a propriedade de resistência à compressão axial.

$$Fe = \frac{[(a/c)_m - (a/c)_r]}{[m \times (a/c)_r]} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:

Fe = fator de eficiência da adição mineral;

(a/c)_r = relação água/cimento do concreto de referência;

(a/c)_m = relação água/cimento do concreto com adição mineral;

m = quantidade de adição mineral no traço de concreto.

A partir da equação 4.1, calculou-se o Fe, para as quatro misturas com adições minerais, considerando os seguintes valores para o 'm': 0,70 para a mistura "E", 0,50 para a mistura "VA" e 0,25 para as misturas "VB" e "A" e utilizando as relações a/ag da Tabela 4.28. Os resultados para o Fe encontram-se na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 - Fator de eficiência (Fe) das misturas para a resistência à compressão

Misturas	E	A	VB	VA
Fe	- 0,40	- 0,42	- 0,48	- 0,48

Observou-se, através da Tabela 4.29, que todos os valores do Fe foram negativos, ou seja, necessitou-se de uma quantia adicional de cimento por kg de cinza para se obter a mesma resistência do concreto de referência (**TR**). Por exemplo, para a mistura "E", necessitar-se-ia de 1,40 kg de cimento por kg de escória, para se atingir o nível de resistência de 40 MPa. Portanto, todas as misturas são menos eficientes que a mistura "**TR**", pois todas precisam de maior quantidade de cimento por kg de cinza, para alcançar 40 MPa.

Em relação à eficiência das misturas com adições minerais, verificou-se, através da Tabela 4.29, que a melhor delas foi a mistura "E", seguida da mistura com cinza de casca de arroz/25% (**A**), e, por último, as misturas com cinza volante (**VB** e **VA**).

Portanto, apesar do pior desempenho quanto à carbonatação da mistura "**TR**", e, em contrapartida, dos melhores desempenhos das misturas com adições minerais, mostrados na Figura 4.52, nessa ordem: "E", "A", "VA" e "VB"; constatou-se que a eficiência das misturas foi também nessa ordem e depende, basicamente, da porosidade ditada pela relação a/ag e do teor da adição na mistura.

Fazendo a mesma relação entre o Kc e a i_G do subitem anterior, observou-se, através da Figura 4.53, que a mistura "E", em função da menor velocidade de carbonatação, devido ao maior teor de CH remanescente, apresentou i_G relativamente baixa, quando comparada com a da mistura "VA" (ambas com altos teores de adição).

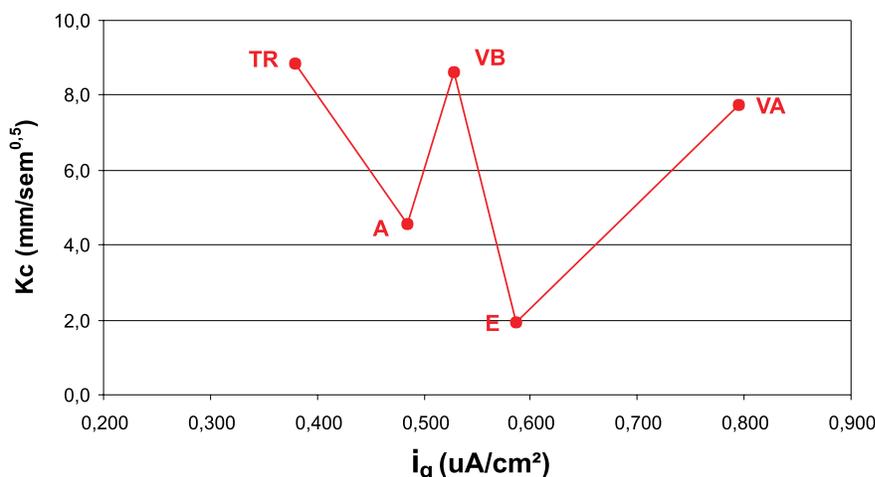


Figura 4.53 - Relação entre o K_c e a i_g para a resistência de 40 MPa

Para a mistura com escória/70% (**E**), portanto, o mecanismo da carbonatação, aliado com sua baixa porosidade (relação $a/ag=0,48$) para a resistência de 40 MPa, tiveram influência significativa para o seu desempenho à corrosão, apresentando praticamente o mesmo comportamento das misturas com baixos teores de adição, "**A**" e "**VB**".

Para a mistura "**VA**", o alto coeficiente de carbonatação (K_c) justificou a elevada taxa de corrosão gravimétrica (i_g) para os concretos no mesmo nível de resistência à compressão, ratificando que o efeito mais influente para a corrosão do aço desse concreto foi a ação físico-química da carbonatação.

Observando a Figura 4.53, outro comportamento pode ser verificado com relação aos coeficientes de carbonatação (K_c), para as misturas com baixos teores de adição, "**A**" e "**VB**". Essas misturas apresentaram valores de K_c bem diferentes, mesmo possuindo porosidades semelhantes para o nível de resistência de 40 MPa, com relações a/ag de 0,60 para a mistura "**A**" e 0,59 para a mistura "**VB**". O K_c da mistura "**VB**", $8,62 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, foi quase o dobro em relação ao da mistura "**A**", $4,57 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

Essa diferença de comportamentos para a carbonatação dessas misturas, em igualdade de resistência, está associada à maior eficiência da cinza de casca de arroz ($Fe = -0,42$), quando comparada com a cinza volante ($Fe = -0,48$). O índice de atividade pozolânica (ensaio Fratini, Tabela 3.12 do capítulo 3) para a mistura "**A**", de 21,3, também foi bem superior ao da mistura "**VB**", 13,3, significando que a reatividade das adições minerais contribuiu para os desempenhos diferentes.

Com a mistura "**TR**", a influência da porosidade (relação $a/ag=0,67$) foi o principal fator para o maior coeficiente de carbonatação (K_c), bem como, para o pior desempenho com

relação às outras propriedades (K_p , K_a , CH e ϕ_c), enquanto que a menor taxa de corrosão gravimétrica (i_G) deveu-se a outros fatores, entre eles a alta resistência ôhmica dessa mistura para a relação $a/a_g=0,70$ (Tabela 4.24).

Cabe salientar que o desempenho das misturas relatado acima está inserido em um contexto particular de análise, que se fundamenta em dois aspectos relevantes, quais sejam, o nível de resistência à compressão axial utilizado, para concretos com 40 MPa, bem como a indução da corrosão dos concretos por carbonatação acelerada. Portanto, os resultados encontrados e as conclusões obtidas com base nos mesmos necessitam de serem analisadas em função desses dois aspectos relevantes.

Com relação ao nível de resistência de 40 MPa, as análises indicaram que os concretos com adições minerais foram menos protetores da armadura no tocante à corrosão que o concreto feito somente com cimento. Em artigo de Isaia; Gastaldini (2005), entre outros temas abordados, fez-se uma investigação, com base nos resultados das pesquisas do GEPECON/UFSM/RS, relacionando várias propriedades de microestrutura e de durabilidade, para o concreto de referência e com pozolanas (nos teores de 25% e 50%), nos níveis de resistência de 35 MPa e 65 MPa. Verifica-se, através da Tabela 6 desse artigo, que os concretos apresentaram uma grande variação de comportamento nas propriedades analisadas, em função do aumento tanto na resistência (35 MPa para 65 MPa) quanto nos teores de adição das pozolanas (25% para 50%). Observando apenas as duas propriedades de durabilidade que se relacionam mais diretamente com a corrosão, o coeficiente de carbonatação acelerada (K_c) e a relação Cl^-/OH^- , pôde-se constatar o seguinte:

- a) Para os concretos com 35 MPa: comparando com o concreto de referência, o concreto com 25% de pozolana apresentou aumento de 45% no K_c e 9% na relação Cl^-/OH^- , e, para o concreto com 50% de pozolana, o aumento foi ainda maior, de 69% para o K_c e 98% para a relação Cl^-/OH^- .
- b) Para os concretos com 65 MPa: comparando com o concreto de referência, o concreto com 25% de pozolana apresentou redução de 66% no K_c e 72% na relação Cl^-/OH^- ; e, para o concreto com 50% de pozolana, a redução foi de 41% para o K_c e 83% para a relação Cl^-/OH^- .

Verifica-se, portanto, no artigo de Isaia; Gastaldini (2005), que para o nível de resistência de 35 MPa, o comportamento do K_c e da relação Cl^-/OH^- foi pior para a corrosão, com significativos aumentos para os dois teores de pozolanas (25 e 50)%, enquanto que, para o nível de resistência de 65 MPa, ocorreram reduções no K_c e na relação Cl^-/OH^- , significando melhor comportamento dessas propriedades em relação à corrosão.

Sendo assim, em face dos comportamentos relatados acima, quando se trata de concretos com elevadas resistências (≥ 65 MPa), poderá haver diferentes desempenhos das misturas em relação aqueles verificados para o presente trabalho, com relação à corrosão. Necessitando, por isso, de mais experimentos como esse, agora para altas resistências, a fim de verificar a durabilidade dos concretos com adições minerais frente à corrosão das armaduras.

Com relação aos ensaios acelerados de carbonatação, verifica-se que, mesmo com 'baixas' concentrações de CO_2 , de 1% a 10%, poderão ocorrer variações microestruturais importantes, do ponto de vista da relação sólido/espaço da pasta, principalmente devido à formação de maior quantidade, num curto período de tempo, do composto cristalino 'carbonato de cálcio' (CaCO_3), influenciando, provavelmente, as propriedades macroestruturais do concreto. Em vista disso, seriam importantes novas pesquisas com as misturas do presente trabalho, agora em ambiente natural, acompanhando, ao longo dos anos, o desempenho das mesmas à corrosão.

4.4.3 Simulações da vida útil de projeto, com base nos coeficientes de carbonatação (K_c)

Ao mesmo tempo que o enfoque da pesquisa foi no sentido específico de verificar desempenhos de misturas com adições minerais, quanto à proteção da armadura contra a corrosão, um aspecto importante que se coloca para a durabilidade das estruturas de concreto armado e/ou protendido está vinculado à qualidade do concreto da camada de cobrimento da armadura, bem como em sua espessura, pois é nessa região que reside a barreira físico-química que impede, ou dificulta a entrada de agentes agressivos deletérios da armadura.

Essa qualidade do concreto da camada de cobrimento da armadura, no entanto, não é levada adequadamente em conta pelos construtores e projetistas, quando da realização dos empreendimentos, ou por desconhecimento da sua importância, ou também pela pressa em construir, que leva a deixar de lado detalhes fundamentais para a vida útil da edificação.

Diversos são os critérios de normas nacionais e internacionais para atender aos aspectos de resistência e durabilidade das estruturas de concreto, não só para que conservem a segurança e estabilidade da construção, como também para que, durante sua vida útil, consigam atender aos requisitos de proteção quanto à deterioração por corrosão e outros agentes internos e externos de degradação.

Especificamente para atender aos requisitos de durabilidade, a última revisão da NBR 6118 (Projeto das estruturas de concreto), realizada em 2003, incluiu dois itens que tratam a respeito, quais sejam, o item 6 - Diretrizes para durabilidade das estruturas de concreto e o item 7 - Critérios de projeto que visam à durabilidade.

Com relação ao item 6, entre outros aspectos, ele contém a classificação para a agressividade ambiental (subitem 6.4), que aborda os tipos de ambiente para o qual a estrutura é projetada e os riscos de deterioração que advém para cada um desses ambientes.

No item 7, subitem 7.4, a norma trata da qualidade do concreto de cobrimento, fazendo uma correspondência entre a classe de agressividade ambiental, definida anteriormente, e a qualidade do concreto, sendo essa em função das relações água/cimento (em massa) e das classes de concreto (NBR 8953), especificamente das resistências à compressão axial definidas no projeto. Também faz referência ao tipo de cimento Portland que será utilizado, devendo atender ao consumo mínimo por metro cúbico de concreto (NBR 12655).

Entretanto, é na Tabela 7.2 que se define mais especificamente a correspondência entre a classe de agressividade ambiental e o cobrimento nominal (cobrimento mínimo + tolerância de execução de 10mm) a ser definido no projeto e respeitado na execução.

Antes da revisão atual da NBR 6118, o cobrimento das armaduras era considerado dentro do item 6 (Disposições construtivas), mais precisamente, dentro do subitem 6.3.3 (Proteção). Para exemplificar, quando era adotado o concreto revestido de argamassa, o cobrimento mínimo para lajes, vigas e pilares no interior de edifícios era fixado em 1,5 cm (cobrimento adotado na presente pesquisa).

Após a revisão da norma, para exemplificar uma situação semelhante ao parágrafo anterior, considerando os seguintes critérios: Classe I para agressividade ambiental (Tabela 6.1); relação $a/c \leq 0,65$ para concreto armado e classe do concreto $\geq C20$ (Tabela 7.1); o cobrimento nominal para lajes deverá ser de 2,0 cm (1,0 cm de cobrimento mínimo + 1,0 cm de tolerância de execução) e para vigas e pilares, o cobrimento nominal deverá ser de 2,5 cm (1,5 cm de cobrimento mínimo + 1,0 cm de tolerância de execução).

Portanto, observa-se que a norma NBR 6118 passou por um processo de verificação rigorosa quanto aos critérios que influenciam na durabilidade das estruturas, o que se pode ratificar através da comparação acima, pelas exigências não só da qualidade do concreto, mas sobretudo pela maior espessura do cobrimento das armaduras. Constata-se também o quanto a norma estava desatualizada frente ao avanço na tecnologia dos materiais e processos, principalmente quanto ao conceito de concreto estrutural que existe atualmente.

Entretanto, infelizmente, a norma ainda não fixou critérios quanto à qualidade do concreto feito com adições minerais (tipo e teor das adições, além daqueles já incorporados nos cimentos comerciais), o que deverá ocorrer num futuro próximo, pois é de consenso no meio técnico o quanto esses concretos contribuem para as diversas propriedades de durabilidade das estruturas.

Inserindo a pesquisa nesse contexto, ela trouxe para o meio técnico e científico possibilidades de contribuir para o questionamento da durabilidade dos concretos com adições minerais, frente ao fenômeno da corrosão do aço induzida por carbonatação.

Com objetivo meramente ilustrativo, no que diz respeito à camada de cobrimento da armadura, elaborou-se uma simulação com base nos coeficientes de carbonatação acelerada (K_c) encontrados no experimento, do tempo (em anos) que levaria a frente carbonatada para atingir a armadura, inserida nos cinco diferentes concretos e, possivelmente, despassivá-la.

Para se fazer essa simulação, foi necessário igualar os valores calculados do " K_c ", em ambiente acelerado ($\text{mm}/\sqrt{\text{sem}}$) e em ambiente natural ($\text{mm}/\sqrt{\text{ano}}$), com base na equivalência de uma semana na câmara de carbonatação, ser correspondente a aproximadamente um ano em ambiente natural, segundo pesquisas de Ho; Lewis (1987) e Isaia et al. (2002).

Considerando-se, portanto, como exemplo, que $10,00 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$ em processo acelerado corresponde a $10,00 \text{ mm}/\sqrt{\text{ano}}$ em ambiente natural, pode-se definir o tempo aproximado (em anos), para que a frente de carbonatação atinja a armadura para as profundidades de 15mm e 25mm, através da seguinte expressão, originada da equação 1.24, do capítulo 1:

$$t = x / K_c \rightarrow t = (x / K_c)^2 \quad \text{Equação 4.2}$$

Para $x = 15\text{mm}$, temos:

$$t = [(15\text{mm})^2 / (10,00 \text{ mm}/\sqrt{\text{ano}})^2] = 2,25 \text{ anos};$$

Para $x = 25\text{mm}$, temos:

$$t = [(25\text{mm})^2 / (10,00 \text{ mm}/\sqrt{\text{ano}})^2] = 6,25 \text{ anos};$$

Assim, construiu-se a Tabela 4.30 com o tempo (em anos) necessário para que a frente de carbonatação atinja a armadura, estando esta nas profundidades de 15mm e 25mm, bem como utilizando os coeficientes de carbonatação calculados tanto para a relação $a/a_g=0,60$ como para a resistência de 40 MPa. Para simplificar, arredondou-se os tempos encontrados, pois a precisão de valores não é muito significativa para as análises, por isso são tempos aproximados.

Deve-se salientar que os tempos definidos na Tabela 4.30 referem-se somente a uma situação de indução da corrosão, pela presença da frente de carbonatação junto à armadura e a conseqüente perda da alcalinidade do concreto possivelmente até a despassivação da armadura (período de iniciação da Figura 4.54). Portanto, o período (em anos) correspondente à propagação da corrosão, até uma situação crítica de deterioração, será tratada no subitem

seguinte, abordando a vida útil residual para as barras de aço, com base na i_c . Considera-se também, para efeito da simulação dos tempos da Tabela 4.30, que o "Kc" permaneça constante ao longo do tempo.

Tabela 4.30 - Resumo dos tempos (em anos) para que a frente de carbonatação atinja a armadura, considerando a mesma nas profundidades de 15mm e 25mm, para as cinco misturas na relação $a/ag=0,60$ e na resistência à compressão de 40 MPa

Relação $a/ag = 0,60$					
Variáveis	Tempo (em anos) para que a frente de carbonatação atinja a armadura				
	VA	VB	A	E	TR
Kc (mm/vano)	10,90	9,25	7,37	4,71	4,53
Armadura na profundidade de 15 mm	2	3	4	10	11
Armadura na profundidade de 25 mm	5	7	11	28	30
Resistência à compressão axial de 40 MPa					
Variáveis	Tempo (em anos) para que a frente de carbonatação atinja a armadura				
	TR	VB	VA	A	E
Kc (mm/vano)	8,84	8,62	7,75	4,57	1,93
Armadura na profundidade de 15 mm	3	3	4	11	60
Armadura na profundidade de 25 mm	8	8	10	30	168

Verificou-se, através da Tabela 4.30, primeiramente considerando as misturas em igualdade de relação $a/ag=0,60$, que a mistura "**VA**" levaria **2 anos** para que a frente de carbonatação atingisse a armadura situada a 15 mm de profundidade e **5 anos**, quando essa armadura estivesse situada a 25 mm de profundidade. Comparando com o concreto de referência (**TR**), os tempos aumentariam consideravelmente, passando para **11 anos** quando a armadura estivesse a 15 mm e **30 anos** quando a armadura estivesse a 25 mm.

Observou-se também o quanto foi significativo o aumento da espessura da camada de cobertura da armadura, pois, quando se aumentou essa espessura em 10 mm, passando de 15 mm para 25 mm (1,67 vezes), os tempos, em média, aumentaram 2,62 vezes, até que a frente de carbonatação conseguisse atingir a armadura.

Para as misturas em igualdade de resistência à compressão axial, 40 MPa, verificou-se, através da Tabela 4.30, que a mistura "E" apresentou maior proteção que as demais misturas, com tempos de **60 anos** para armadura a 15mm de profundidade e **168 anos** para armadura a 25 mm de profundidade, aumentando 2,8 vezes os tempos com o incremento da espessura de cobertura.

As misturas "TR", "VB" e "VA" foram aquelas que menos ofereceram proteção ao aço para os concretos em 40 MPa, e todas levaram aproximadamente o mesmo tempo para que a frente de carbonatação alcançasse a armadura, pois os coeficientes "Kc" são muito próximos, conforme se verificou na Tabela 4.28.

O fato da mistura "E" apresentar melhor desempenho que a mistura "TR", em igualdade de resistência, com relação aos tempos da Tabela 4.30, tem a ver com a eficiência das misturas, ditada pelas relações a/ag dos concretos em 40 MPa, conforme foi visto no subitem 4.4.2.

Novamente, agora, para os concretos em igualdade de resistência, a relação média que aumentou os tempos para que a carbonatação atingisse a armadura foi de 2,67 vezes, quando a profundidade passou de 15mm para 25 mm, ratificando o papel decisivo que o aumento da espessura da camada de cobertura apresenta para a durabilidade.

Como esse tema, da 'qualidade do concreto e espessura da camada de cobertura', tem muita importância na durabilidade das estruturas, especialmente quando se utiliza adições minerais a esse concreto, um amplo estudo vem sendo desenvolvido sobre o assunto pelo grupo GEPECON (Grupo de Estudos e Pesquisas em Concreto) da UFSM/RS.

Na UFSM/RS, foram desenvolvidas várias pesquisas em nível de mestrado, com algumas dissertações já concluídas, como as de Petry (2004) e Silveira (2004), todas tratando dos fatores influentes sobre a camada de cobertura da armadura, como a penetração e retenção de cloretos, carbonatação, difusão e absorção de água, bem como estudos da microestrutura dessa camada (porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia óptica e eletrônica de varredura, ensaios do teor de hidróxido de cálcio, água combinada, etc.).

Nesse contexto, tal é a importância desse assunto, que a norma NBR 6118/2003 dá uma clara demonstração da preocupação com a camada de cobertura da armadura para a durabilidade das estruturas de concreto, conferindo um caráter de "disciplinador de consciência", para técnicos, engenheiros e construtores, da real necessidade do controle da espessura e

qualidade do concreto dessa camada, pois se encontram aí um forte condicionante da maior ou menor vida útil das construções.

4.4.4 Simulações da vida útil residual, com base nas taxas de corrosão gravimétrica (i_c)

Dentro dos parâmetros de deterioração dos elementos de concreto armado sujeitos à corrosão, preconizados pelo boletim 162 do CEB (1983), quais sejam, cor dos produtos de corrosão, fissuração, lascamento, perda de seção do aço e flechas (deformações), três deles parecem ser mais importantes para a análise da deterioração das estruturas por corrosão, segundo Andrade et al. (1990): a fissuração, o lascamento e a perda de seção do aço.

A fissuração e o lascamento do concreto são indícios externos importantes que indicam visualmente o estado da corrosão. As fissuras no sentido longitudinal, paralelas às armaduras principais do elemento estrutural, dão sinais de deterioração por corrosão e, quando ocorre o lascamento do concreto, verifica-se um estágio mais avançado de deterioração. O parâmetro considerado mais representativo para a quantificação da corrosão do aço ainda é a redução do diâmetro da barra ou a redução da seção da barra, pois, no momento em que há fissuras e até mesmo o aparecimento de manchas superficiais no concreto, decorrentes da dissolução do óxido de ferro, certamente já houve uma perda de seção da armadura (CASCUDO, 1997).

O boletim 162 do CEB (1983) estabelece níveis de deterioração para os parâmetros mencionados, que vão do nível A a E, conforme o estado crescente de gravidade da corrosão. Para o parâmetro de perda de seção do aço, os níveis C e D (significando redução de seção de 10% e 25%, respectivamente) já indicam uma situação de urgência ou crítica, necessitando a estrutura, ou parte dela, de reparo imediato, pois sua vida útil residual já se encontra esgotada.

Nesse contexto, esta pesquisa faz uma simulação da vida útil residual das barras de aço que se encontram no interior de cada uma das cinco misturas de concreto investigadas, como forma de exemplificar a durabilidade dos concretos com vistas à corrosão das armaduras. Para isso, partindo de uma modelagem proposta por Andrade et al. (1990), com base no modelo qualitativo de Tuutti (1982), determinou-se o tempo (em anos) necessário, para se atingir os níveis de deterioração C e D, previstos pelo boletim 162 do CEB (1983).

Segundo o modelo qualitativo de vida útil, proposto por Tuutti (1982), Figura 4.54, o processo de corrosão se subdivide em dois períodos: *iniciação* e *propagação*. O período de *iniciação* corresponde ao tempo que vai desde a execução da estrutura até o momento em que ocorre a despassivação da armadura. Já o período de *propagação* consiste no tempo, a partir da despassivação, até o momento em que o desenvolvimento da corrosão atinge um nível máximo aceitável de deterioração.

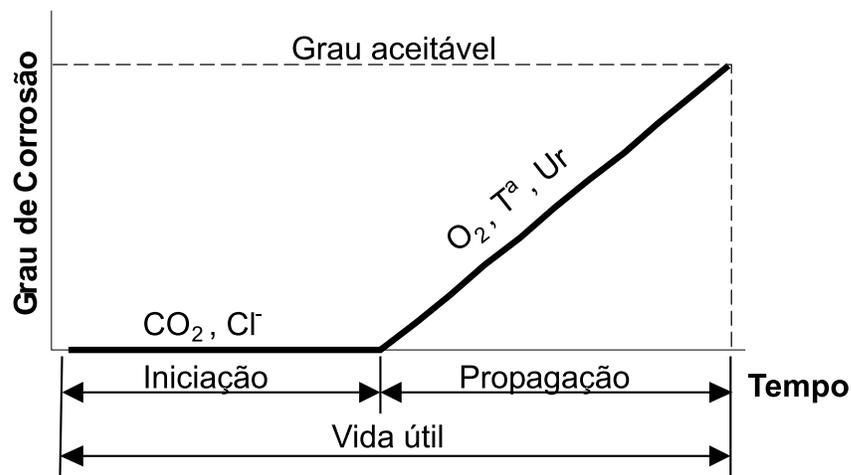


Figura 4.54 - Modelo de vida útil proposto por Tuutti (1982)

No modelo proposto por Andrade et al. (1990), a partir da despassivação da armadura (período de propagação da corrosão), ela avalia quantitativamente a perda de seção do aço, através da taxa de corrosão (considerada constante ao longo do processo), criando uma modelagem gráfica que relaciona a redução da seção da barra em função do tempo (em anos), para que o processo de corrosão atinja o limite crítico, considerado como o término da vida útil total, ou seja, associada ao limite de ruptura dos elementos estruturais. Deve-se destacar que outros tipos de vida útil não foram considerados nesta modelagem, como a vida útil de projeto (período de tempo que levará para os agentes agressivos externos atingirem a armadura, despassivando-a), que foi abordada no subitem anterior, e a vida útil de serviço ou de utilização (período de tempo que compreende o tempo de vida útil de projeto, mais o tempo até o aparecimento de manifestações patológicas inadmissíveis como manchas, fissuras ou ainda destacamento do concreto, sob o ponto de vista do bom funcionamento das peças estruturais, bem como das mesmas manterem-se em condições plenas de utilização).

Neste experimento, utilizando as taxas de corrosão gravimétrica (i_g) encontradas em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, calculou-se as taxas de penetração do ataque em mm/ano . A partir das taxas de penetração do ataque, determinou-se o tempo necessário, após a despassivação, para que cada barra de aço atingisse a perda de seção crítica, considerando os níveis de 10% e 25% preconizados pelo CEB (1983). Os tempos foram determinados, dividindo-se a espessura radial consumida da barra, em mm , pela taxa de penetração do ataque, em mm/ano .

As simulações, para a determinação do tempo de vida útil residual das barras de aço ($\varnothing = 5\text{mm}$), foram feitas utilizando as i_g das cinco misturas na relação $a/a_g=0,60$ e na resistência de 40 MPa.

As Figuras 4.55 e 4.56 ilustram os modelos realizados para esta pesquisa, mostrando, com os pontos sobre cada reta, os limites críticos de 10% e 25% de perda de seção da barra. Na Tabela 4.31, estão resumidos os tempos de vida útil residual encontrados nos gráficos para cada mistura.

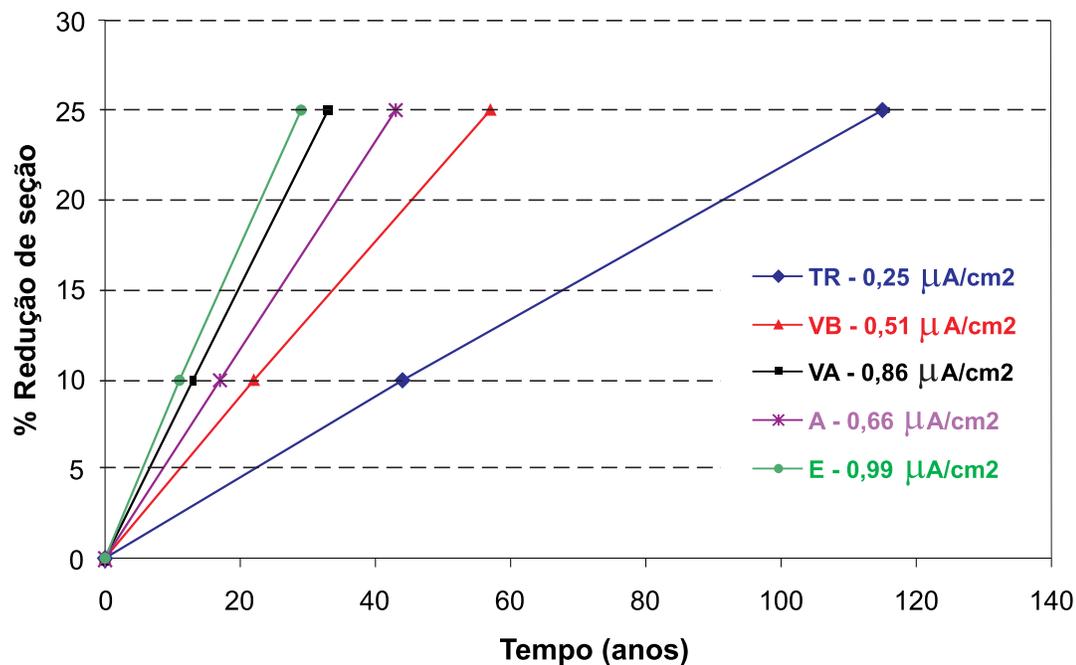


Figura 4.55 - Simulação da vida útil residual das barras de aço ($\varnothing=5\text{mm}$) através da i_g , para as misturas na relação $a/a_g=0,60$

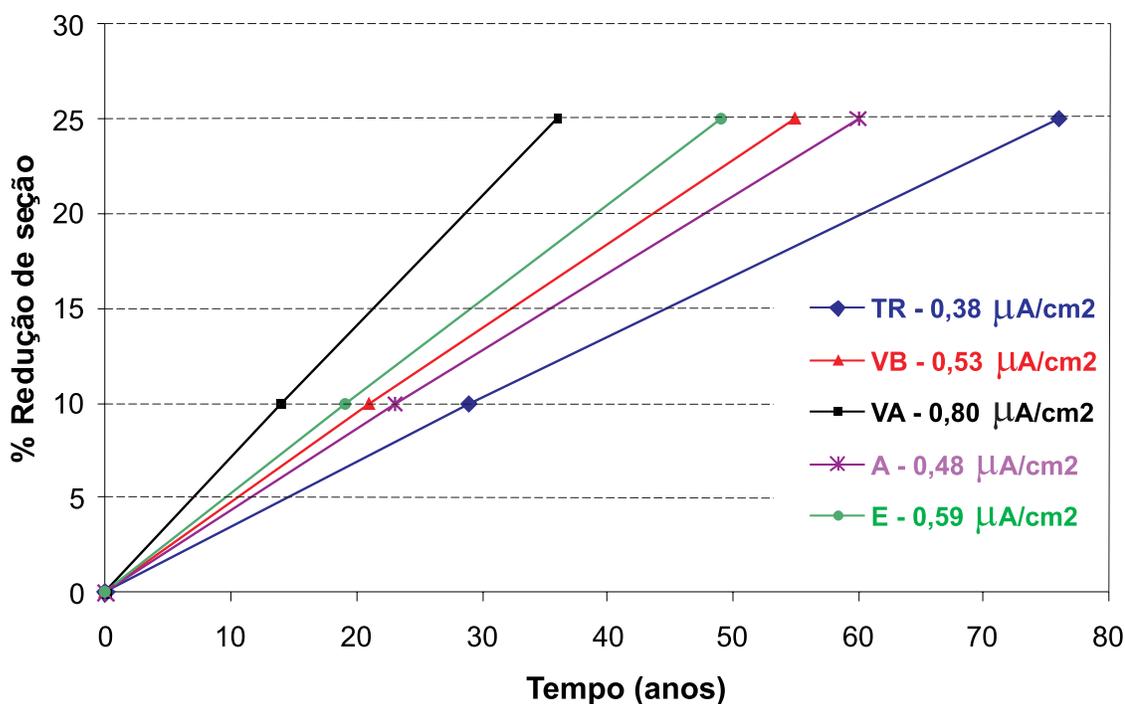


Figura 4.56 - Simulação da vida útil residual das barras de aço ($\varnothing=5\text{mm}$) através da i_g , para as misturas na resistência de 40 MPa

Tabela 4.31 - Resumo dos tempos de vida útil residual das barras de aço ($\varnothing=5\text{mm}$), para as misturas na relação $a/ag=0,60$ e resistência à compressão de 40 MPa; considerando os limites críticos de 10% e 25% de redução de seção, estabelecidos pelo CEB (1983)

Relação $a/ag = 0,60$					
Redução de seção	Tempo de vida útil residual das barras de aço (anos)				
	TR	VB	A	VA	E
10 %	44	22	17	13	11
25 %	115	57	43	33	29
Resistência à compressão axial de 40 MPa					
Redução de seção	Tempo de vida útil residual das barras de aço (anos)				
	TR	A	VB	E	VA
10 %	29	23	21	19	14
25 %	76	60	55	49	36

Analisando as Figuras 4.55 e 4.56, bem como o resumo da Tabela 4.31, verificou-se, para os concretos em igualdade de relação $a/ag=0,60$, que a mistura "E" foi a menos eficiente como protetora da armadura, apresentando um tempo de **29 anos** para perda de seção de 25%, sendo que, para a mistura "TR", esse tempo aumentou para **115 anos**, confirmando o bom desempenho do concreto de referência. Estruturas executadas com concretos somente com cimento, para relações $a/ag=0,60$, levarão aproximadamente **4 vezes** mais tempo para atingir uma situação crítica (com urgência de intervenção) do que estruturas executadas com concretos feitos com adição de escória de alto forno. Para concretos com cinza volante/50% (VA), essa relação continua alta, **3,5 vezes**, ratificando que os altos teores, em geral, guardadas as peculiaridades inerentes a uma pesquisa experimental, não apresentam boa performance para proteção do aço contra a corrosão.

A análise para 40 MPa também apresentou uma situação semelhante, com a mistura "TR" sendo novamente mais eficiente que as demais quanto à proteção do aço contra a corrosão, com tempo de **76 anos** para atingir uma perda de seção de 25%, contra **36 anos** da mistura "VA", que foi aquela com pior desempenho, sendo de aproximadamente **2 vezes** a relação entre os tempos das duas misturas.

Quando a perda de seção do aço passou de 10% para 25%, tanto para relação $a/ag=0,60$ quanto para 40 MPa, os tempos aumentaram numa relação de aproximadamente **2,5 vezes**, mostrando que, após uma perda de 10%, a armadura ainda apresentou um razoável período de tempo, até que a situação da estrutura ou parte dela atingisse uma perda significativa da capacidade de carga e o conseqüente esgotamento da vida útil.

Cabe ressaltar que os tempos calculados na Tabela 4.31 referem-se a uma bitola de armadura de 5mm, normalmente utilizada em estribos e ferros de armação, para elementos de barra (vigas, pilares, etc.) ou em armaduras principais, quando para elementos de placa (lajes, etc.). Certamente, para armadura de bitola maior, os tempos aumentarão, pois o cálculo levou em conta a seção radial consumida da barra.

Pesquisa realizada por Cascudo (2000), analisando também a vida útil residual das armaduras, com o enfoque voltado para as diferenças com relação à corrosão, apresentadas pelos quatro tipos de aço estudados, quais sejam, CA-25, CA-60, CA-50c e CA-50, mostrou, para o aço CA-60, com indução da corrosão por carbonatação e relação $a/c=0,65$, uma vida útil residual de aproximadamente **39 anos**, admitindo uma perda de seção de 25% para uma barra de $\varnothing=8\text{mm}$.

Fazendo uma simulação para uma barra CA-60 de $\varnothing=5\text{mm}$ (mesma categoria e bitola do aço empregado nesta pesquisa), com a taxa de corrosão gravimétrica ($i_G = 1,20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) utilizada por Cascudo (2000) na situação acima, o tempo de vida útil residual, para uma perda de seção de 25%, seria de apenas **24 anos**. Comparando com a mistura de referência (**TR**) do presente trabalho, utilizando uma $i_G = 0,31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (média das i_G , encontradas para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$), o tempo de vida útil residual seria de **93 anos**.

Verificou-se, portanto, que o tempo encontrado para este trabalho foi aproximadamente **4 vezes** maior do que o encontrado na pesquisa de Cascudo (2000), reflexo da maior taxa de corrosão gravimétrica dessa última pesquisa. Guardadas as condições e metodologias empregadas nos dois experimentos e até mesmo os tipos de cimento utilizados, constatou-se que a agressividade com relação à corrosão do aço foi menor neste trabalho, tratando-se de concretos sem adições minerais.

Considerando que os tempos mostrados na Tabela 4.30, do subitem 4.4.3, correspondam ao período até que ocorra a despassivação da armadura e que os tempos mostrados na Tabela 4.31 correspondam ao período a partir da despassivação até que ocorra uma situação crítica com intervenção imediata (perda de seção de 10%), realizou-se um somatório desses tempos para as misturas "**TR**" e "**VA**", a título de exemplificar uma situação de 'corrosão da armadura induzida por carbonatação', com o provável tempo da vida útil total. Sendo assim, elaborou-se a Tabela 4.32, com os tempos de vida útil total para as armaduras situadas a 15mm e 25mm de profundidade.

Tabela 4.32 - Tempo de vida útil total (em anos), para perda de seção da barra de 10% e armadura nas profundidades de 15mm e 25mm

Tempo de vida útil total (em anos)				
Situações	Perda de seção da barra de 10%			
	Armadura na profundidade de 15 mm		Armadura na profundidade de 25 mm	
Misturas	TR	VA	TR	VA
a/ag = 0,60	55	15	74	18
40 MPa	32	18	37	24

Pela Tabela 4.32, o concreto armado feito com a mistura de referência (**TR**), na relação $a/ag=0,60$, apresentaria uma vida útil total de **55 anos** (11anos + 44 anos), para uma profundidade da armadura de 15mm, e uma vida útil total de **74 anos** (30 anos + 44 anos), para uma profundidade de 25mm. Enquanto que, para a mistura com cinza volante/50% (**VA**), a estrutura levaria apenas **15 anos** (2 anos + 13 anos) para intervenção imediata, com a armadura situada a 15mm, e **18 anos** (5 anos + 13 anos) com a armadura situada a 25mm.

O aumento da espessura de cobertura de 15mm para 25mm não foi muito significativo para a mistura "**VA**", quando comparado com a mistura "**TR**", pois o ganho em vida útil foi de apenas **3 anos** para a mistura "**VA**", enquanto que, para a mistura "**TR**", foi de **19 anos**.

Verificou-se também que o fato da frente de carbonatação atingir a armadura num período curto de tempo, regulado por um " K_c " constante, não foi o efeito mais influente para o processo de corrosão como um todo, pois, após a despassivação da armadura, o que controlou efetivamente a propagação do fenômeno foi a taxa de corrosão (mantida constante), que dependeu, entre outros fatores, substancialmente do abastecimento de umidade e oxigênio ao longo do tempo. Por isso, apesar da carbonatação 'rapidamente' atingir a armadura e despassivá-la, um longo tempo se processou até que a situação se tornasse crítica, como se observou através dos tempos da Tabela 4.32.

Para as misturas em igualdade de resistência à compressão axial (40 MPa), o concreto armado feito com a mistura "**TR**" apresentaria uma vida útil total de **32 anos** (3 anos + 29 anos) e **37 anos** (8 anos + 29 anos), respectivamente, para as profundidades de 15mm e 25mm. Enquanto que, para a mistura com cinza volante/50% (**VA**), a estrutura levaria apenas **18 anos** (4 anos + 14 anos) para a armadura situada a 15mm e **24 anos** (10 anos + 14 anos) para a armadura situada a 25mm.

Para 40 MPa, o aumento do cobrimento de 15mm para 25mm não foi tão importante nem para a mistura "**VA**" e nem para a mistura "**TR**", apresentando ganho em vida útil de **6 anos** e **5 anos**, respectivamente.

Na comparação para as duas misturas (**TR** e **VA**), entre os concretos em igualdade de resistência e os concretos em igualdade de relação $a/ag=0,60$, o ganho em vida útil total, com o aumento no cobrimento das armaduras, foi mais significativo para a mistura "**TR**", que passou de **5 anos** para **19 anos**, do que para a mistura "**VA**", que apresentou até uma redução nesse tempo, passando de **6 anos** para **3 anos**. Esse melhor desempenho para a mistura de referência (**TR**) deveu-se basicamente ao período de tempo imposto pelo K_c , para a despassivação da armadura, apresentando para a relação $a/ag=0,60$, um coeficiente de $4,53 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, enquanto que, para 40 MPa, com o aumento da porosidade ($a/ag=0,67$), o coeficiente foi quase o dobro do valor, de $8,84 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

Neste contexto, verificou-se, primeiro, a importância da espessura da camada de cobrimento de concreto para a proteção do aço, cujas normas estão cada vez mais atentando para esse aspecto e sendo cada vez mais rigorosas. E também em específico aos resultados obtidos nesta pesquisa, o quanto os concretos com adições minerais (principalmente para os altos teores) são menos protetores do aço, para a corrosão induzida por carbonatação, do que os concretos feitos somente com cimento, analisando para o mesmo nível de resistência, de 40 MPa.

4.4.5 Análise crítica sobre o desempenho dos concretos à corrosão

A partir dos resultados eletroquímicos (potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão eletroquímica) e não-eletroquímicos (taxa de corrosão gravimétrica) de corrosão, bem como dos resultados dos ensaios complementares (coeficientes de carbonatação, permeabilidade e absorção; resistência à compressão axial, teor de hidróxido de cálcio remanescente e porosimetria), foram elaboradas as conclusões da pesquisa, que permearam na busca de responder o principal questionamento do trabalho, que foi: as adições minerais incorporadas ao concreto (em substituição ao cimento) oferecem proteção à corrosão do aço em seu interior, quando comparadas com um concreto sem adições, só com cimento?

A conclusão principal, em resposta a esse questionamento foi a seguinte: os concretos com os tipos e teores de adições minerais estudados, no tocante à corrosão do aço induzida por carbonatação, para resistências $\leq 40 \text{ MPa}$ e relações $a/ag \geq 0,50$, oferecem menor proteção ao aço no seu interior, quando comparados com o concreto de referência, sem adições.

Nesse contexto, coloca-se a importância de se fazer uma análise crítica com relação ao desempenho dos concretos com altos teores de adições minerais frente à corrosão, pois se deve considerar duas situações que apresentam cada uma delas singularidades próprias, quais sejam: pesquisa de laboratório (corpo-de-prova de concreto com aço) versus comportamento real das peças estruturais (concreto armado ou protendido) em ambiente natural.

Em função dessas duas situações que são levantadas para reflexão, coloca-se a partir de agora alguns pontos que são inerentes a cada uma delas, visando sempre a análise do comportamento dos concretos à corrosão por carbonatação.

1) Pesquisa de laboratório (corpo-de-prova de concreto com aço):

- Nos laboratórios, os estudos são realizados com corpos-de-prova de concreto com dimensões reduzidas, expostos a condições ambientais controladas;
- A menor idade dos ensaios, normalmente de 28 e 91 dias, faz com que as reações de hidratação e pozolânicas da pasta cimentícia ainda não estejam com grau de maturidade suficiente para apresentarem resultados mais coerentes com sua natureza; mas, por outro lado, em função de uma cura inicial mais rigorosa e controlada que àquela realizada em estruturas reais, pode-se compensar em parte esses efeitos nos resultados;
- Os ensaios acelerados de carbonatação podem alterar a microestrutura dos poros do concreto, fazendo com que esses vazios fiquem total ou parcialmente preenchidos com os produtos formados pelas reações, num curto espaço de tempo, contribuindo também para dificultar as correlações desses ensaios com a carbonatação natural que ocorre em condições reais;
- Os ciclos de molhagem/secagem dos corpos-de-prova em laboratório implicam em um processo muito agressivo para aceleração da corrosão, o que certamente, a exemplo da indução por carbonatação, não corresponde com uma situação real de exposição das estruturas ao tempo, mesmo em ambientes marinhos.

2) Comportamento real das peças estruturais (concreto armado ou protendido) em ambiente natural:

- Em obras correntes, os elementos de concreto armado ou protendido apresentam volume, forma e dimensões variadas, expostas a diversas condições ambientais (sol, vento, chuva, geada, etc.), ou seja, com variadas temperaturas, pressões e umidades;
- A longo prazo, com o desenvolvimento das reações de hidratação e pozolânicas, a porosidade do concreto diminui, dificultando ainda mais o ingresso dos agentes agressivos (CO_2 , íons cloreto, O_2 , umidade, etc.). Por outro lado, principalmente nos dois primeiros anos de vida da estrutura, ocorrem as fissuras devidas à retração hidráulica, que se atenuam com o tempo pela autocolmatação; bem como, as fissuras

devidas à retração térmica, em função das variações de temperatura na interface concreto/ambiente, que ocorrem ao longo de toda a vida da estrutura;

→ Nas estruturas reais, os coeficientes de difusão do CO_2 , O_2 e absorção capilar não são constantes ao longo do tempo, com a tendência de diminuírem de valor com o passar dos anos, em decorrência da obstrução dos poros pela carbonatação e as reações de hidratação. Em laboratório, em função dos ensaios serem realizados em idades menores e para alguns deles com fluxos constantes de difusão de fluidos, os mecanismos envolvidos são distintos tendo em vista o teor mais elevado de CO_2 com condições de temperatura e umidade mais propícias para que a carbonatação ocorra mais rapidamente do que nas estruturas em ambiente natural;

→ O coeficiente de carbonatação, calculado pelo modelo $\mathbf{Kc} = \mathbf{x} / \mathbf{t}^{0,5 \leq n \leq 1}$, não é válido para todas as condições ambientais quando o coeficiente 'n' é igual a 0,5 (Parrot, 1994), pois ele pode variar para valores inferiores a 0,5 quando o ambiente for abrigado, como também para valores superiores a 0,5, quando o concreto for exposto ao tempo. Logo, a vida útil da estrutura de concreto armado ou protendido, quanto ao período de iniciação da corrosão, estará sujeita ao microclima do ambiente em que ela estiver situada;

→ Com os novos critérios de durabilidade da NBR6118/2003, as estruturas de concreto deverão contar com maior espessura de cobrimento das armaduras, o que lhes garantirão maior proteção à corrosão. Adotou-se no presente trabalho espessura de cobrimento de 15mm, o que certamente contribuiu para que o processo da corrosão se instalasse rapidamente, além obviamente da indução da corrosão por carbonatação e aceleração por ciclos de molhagem/secagem.

Em função dessas diferenças e de outras que poderiam ser citadas, coloca-se que por mais dentro das normas e métodos que uma pesquisa experimental em laboratório possa estar planejada, muitos prós e contras existirão entre esses ensaios e o comportamento do concreto nas estruturas reais de concreto armado e protendido.

Devido às adições minerais desta tese não apresentarem desempenhos (relativos e restritos as condições experimentais) adequados à corrosão do aço, desempenhos esses que poderiam ser diferentes quando em estruturas reais, sente-se a necessidade de um cuidado na interpretação dos resultados da presente pesquisa, pois, como foi visto, muitas são as condições que influenciam nos mesmos, tanto em laboratório como 'in situ'. Ao mesmo tempo, as influências na microestrutura por ação física, devido à estrutura dos poros da pasta, bem como por ação físico-química, devido às reações de hidratação do cimento, reações pozolânicas

e reações de carbonatação, regulam as principais propriedades macroestruturais dos concretos com adições minerais, tais como aquelas verificadas neste experimento como a resistência à compressão axial, a absorção capilar d'água, a permeabilidade ao oxigênio, a carbonatação e, em especial, aquelas ligadas à corrosão, como a taxa de corrosão gravimétrica e a densidade de corrente de corrosão eletroquímica.

Especificamente quanto aos resultados dessa pesquisa, onde principalmente as misturas com altos teores (**VA** e **E**) apresentaram os menores desempenhos à corrosão, não significa afirmar que elas não poderiam ser empregadas 'in situ', pois com os devidos cuidados (bom preparo do concreto, cura eficiente, cobrimento adequado das armaduras, etc.) é possível utilizá-las sem provável comprometimento da vida útil da estrutura em relação à corrosão; mesmo porque, quanto maior o teor de adição mineral (em substituição ao cimento), menor devem ser as relações a/ag para compensar os inconvenientes como, principalmente, a maior carbonatação e a menor resistência à compressão do concreto.

Em relação aos altos teores de adições minerais, outra reflexão que se coloca em face dos resultados desse experimento é a seguinte: como os cimentos compostos utilizados hoje no mercado já contém na sua composição altos teores de adições, como o CP III (35% a 70% de escória granulada de alto-forno) e o CP IV (15% a 50% de cinza volante), porque algumas das estruturas correntes de concreto armado (relações $a/c \geq 0,50$) com mais de 40 anos não apresentam graus de corrosão acentuados ou visíveis? Outra pergunta pode ser levantada para reflexão e ao mesmo tempo tentando explicar a anterior, é a seguinte: se tem notícia de estatísticas que podem dar respaldo aos casos de corrosão surgidos nos últimos tempos, até mesmo com acidentes graves, cujas estruturas foram ou não foram moldadas com esses cimentos compostos e com relações $a/c \geq 0,50$ e $f_c < 40$ MPa?

Devido à diversidade e complexidade de fatores que estão envolvidos na corrosão do aço em concretos com adições minerais, tanto nas estruturas reais quanto em laboratório, julga-se pertinente a realização de mais pesquisas procurando simular ao máximo as condições de obra, eliminando ou minimizando eventuais divergências quanto aos resultados das pesquisas realizadas em laboratório.

Neste contexto, mesmo dentro de condições específicas de uma pesquisa realizada em laboratório, as conclusões pertinentes a esse experimento, não obstante à necessidade da comprovação do desempenho das adições minerais (CV, CCA e E) quanto à corrosão em estruturas reais de concreto armado ou protendido, podem ser assimiladas como uma tendência de comportamento desses materiais cimentícios para a corrosão do aço no interior dos concretos, quando submetidos à carbonatação.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teórico-experimental abordou questões relevantes sobre a corrosão do aço em concretos com adições minerais, contribuindo para elucidar o comportamento desses materiais suplementares (cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno), em substituição à parte do cimento, com relação ao desempenho dos mesmos na proteção da armadura contra a corrosão.

Partindo das análises e discussões realizadas no capítulo 4, bem como de todo o conjunto do trabalho, comenta-se, primeiramente, as conclusões específicas sobre o desempenho dos concretos com adições minerais frente à corrosão das armaduras; vindo, na seqüência, uma abordagem final sobre as técnicas eletroquímicas e não-eletroquímicas, sobre as contribuições dos ensaios complementares e, por fim, algumas sugestões para futuros trabalhos.

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Sobre o desempenho dos concretos com adições minerais frente à corrosão das armaduras

Conforme as análises realizadas, considerou-se duas maneiras para a interpretação do desempenho das misturas em relação à corrosão do aço. A primeira delas diz respeito ao desempenho em igualdade de relação a/ag , analisando o conjunto das variáveis para os concretos na mesma porosidade, ou seja, para as relações $a/ag=0,50$, $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$ (subitem 4.4.1). Depois, foi realizada a interpretação do desempenho em igualdade de resistência à compressão axial, 40 MPa; considerando, portanto, porosidades diferentes dos concretos no mesmo nível de resistência (subitem 4.4.2). Assim, as conclusões finais terão dois enfoques, o primeiro, para as misturas em igualdade de relação a/ag , e o segundo, para as misturas em igualdade de resistência à compressão axial.

a) Para as misturas em igualdade de relação a/ag :

Verificou-se que o aumento na porosidade, variando a relação a/ag de 0,50 até 0,70, influenciou significativamente todas as variáveis de macroestrutura dos concretos: taxa de corrosão gravimétrica (i_G), densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E), coeficiente de carbonatação acelerada (Kc), coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (Kp), coeficiente de absorção capilar d'água (Ka) e resistência à compressão axial ($fc_{91\text{dias}}$); bem como, evidentemente, as propriedades de microestrutura da pasta: tamanho e distribuição dos poros e teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente.

Partindo do princípio que o objetivo maior da pesquisa foi a corrosão do aço induzida por carbonatação, elegeu-se como as variáveis principais para a tomada de conclusões a i_G e o K_c , considerando as demais como intervenientes no processo de análise do desempenho dos concretos.

Com relação ao K_c , verificou-se, para as três relações a/ag estudadas, que a mistura **"VA"** apresentou sempre maior carbonatação que as demais misturas, seguida da mistura **"VB"**, confirmando que as misturas com cinza volante são as mais susceptíveis ao fenômeno, contribuindo, para isso, o baixo teor de CH remanescente dessas misturas, além da queda do pH. Considerando o K_c para a relação $a/ag=0,60$ (relação a/ag intermediária), as duas misturas, **"VA"** e **"VB"**, apresentaram, respectivamente, $K_c=10,90 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$ e $K_c=9,25 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

A mistura **"TR"**, por outro lado, foi a mais eficiente no que diz respeito à velocidade de carbonatação, para as relações $a/ag=0,50$ e $a/ag=0,60$, apresentando, respectivamente, $K_c=1,07 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$ e $K_c=4,53 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

Para os concretos na relação $a/ag=0,70$, a mistura **"E"** foi a de melhor desempenho, apresentando valor de $9,16 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, menor do que o K_c da mistura de referência (**TR**), com valor de $10,33 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$. Analisando a carbonatação das misturas com adição mineral, a mistura **"E"** foi a menor delas para as relações $a/ag=0,60$ e $0,70$, enquanto que para a relação $a/ag=0,50$, a mistura **"A"** foi a de melhor desempenho, com valor de $1,79 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$.

Com relação à i_G , verificou-se, para as três relações a/ag estudadas, que a mistura **"TR"** foi a mais eficiente quanto à corrosão, vindo logo em seguida as misturas com baixos teores de adição mineral **"VB"** e **"A"** e, por fim, as misturas com altos teores **"VA"** e **"E"**, sendo essas, portanto, as menos eficientes (nas condições desse estudo) para a proteção do aço contra a corrosão. Verificando os valores da i_G para a relação a/ag intermediária de $0,60$, ter-se-ia a seguinte ordem decrescente de desempenho das misturas quanto à corrosão: **"TR"** = $0,20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, **"VB"** = $0,51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, **"A"** = $0,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, **"VA"** = $0,86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e **"E"** = $0,99 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

No teste de Duncan, para a relação $a/ag=0,50$ (Figura 4.13), a mistura com melhor desempenho foi a **"TR"** (grupo D), enquanto que a mistura **"VA"** (grupo A) foi a de pior desempenho para a corrosão do aço. As misturas **"E"** e **"VB"** apresentaram médias estatisticamente iguais (grupo B), enquanto que a mistura **"A"**, pertencente ao grupo C, foi aquela com adição mineral que apresentou o melhor desempenho com relação à i_G , possuindo média estatisticamente diferente das demais.

No teste de Duncan, para as relações $a/ag=0,60$ (Figura 4.15) e $a/ag=0,70$ (Figura 4.16), o concreto de referência **"TR"** novamente apresentou maior resistência à corrosão do aço, com médias da i_G estatisticamente diferentes das demais. Entre os concretos com adições minerais, as misturas com baixos teores, **"VB"** e **"A"**, foram as que apresentaram o melhor

desempenho com relação à i_G , sendo pertencentes ao mesmo grupo, ou seja, com médias estatisticamente iguais. Também apresentaram taxas de corrosão gravimétrica estatisticamente iguais as misturas "E" e "VA", sendo aquelas com piores desempenhos quanto à i_G .

Fazendo uma análise do comportamento para essas duas misturas, "E" e "VA", em relação às variáveis i_G e Kc, observou-se que, enquanto a mistura "VA" apresentou elevado Kc e, conseqüentemente, elevada i_G , a mistura "E", por sua vez, apresentou baixo Kc, mas também uma elevada i_G .

A menor carbonatação para a mistura "E" pode ser explicada pelo maior teor de CH que esse concreto apresentou, devido ao alto teor de CaO na sua composição química. Ainda, a maior corrosão do aço dessa mistura pode ser interpretada pela maior permeabilidade ao O_2 , devido a quantidade elevada de poros com $\phi < 50\text{nm}$ (mesoporos+microporos) para as três relações a/ag, responsáveis pela percolação desse fluido no interior do concreto. Sendo assim, para a mistura "E", analisando os concretos em igualdade de relação a/ag, o efeito físico está mais associado à corrosão do que o efeito físico-químico da carbonatação. Ao mesmo tempo, para a mistura "VA", observou-se o contrário, ou seja, o fenômeno físico-químico da carbonatação contribuiu mais decisivamente para a corrosão do aço do que o efeito físico do tamanho e distribuição dos poros, ou até mesmo, das dimensões das partículas.

b) Para as misturas em igualdade de resistência à compressão axial, 40 MPa:

Novamente, tendo nas variáveis i_G e Kc, aquelas com maior importância para a tomada de conclusões do trabalho, verificou-se que, quanto à corrosão (i_G), o melhor desempenho foi da mistura de referência, "TR", com $i_G=0,38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, seguida pelas misturas com baixos teores de adições minerais, "A" ($i_G=0,48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e "VB" ($i_G=0,53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$); e, também, da mistura "E", com $i_G=0,59 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. O pior desempenho foi o da mistura "VA", com $i_G=0,80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Com relação ao Kc, a partir dos seguintes resultados encontrados para as misturas em 40 MPa: "E" = $1,93 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, "A" = $4,57 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, "VA" = $7,75 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, "VB" = $8,62 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$ e "TR" = $8,84 \text{ mm}/\sqrt{\text{sem}}$, verificou-se que a mistura "E", devido a sua baixa porosidade, relação a/ag=0,48 para 40 MPa, foi a que apresentou a menor carbonatação, e a mistura "TR", por sua vez, apresentou a maior velocidade de carbonatação, justificada pela sua alta porosidade na resistência de 40 MPa, com relação a/ag=0,67. Essa elevada porosidade da mistura de referência (TR) também contribuiu para os piores desempenhos das seguintes variáveis: coeficiente de permeabilidade (Kp), coeficiente de absorção (Ka) e diâmetro crítico dos poros (ϕ_c), considerando todos os concretos no mesmo nível de resistência.

Conclui-se, portanto, que a influência da porosidade (relação a/ag=0,67) para a mistura "TR" foi o fator decisivo para o maior coeficiente de carbonatação (Kc), enquanto que a menor taxa de corrosão gravimétrica (i_G) deveu-se a outros fatores, entre eles a alta resistência ôhmica

dessa mistura para a relação $a/ag=0,70$, e também o valor de pH mais elevado em relação às demais misturas.

Para a mistura "**VA**", o alto coeficiente de carbonatação (K_c) justificou a elevada taxa de corrosão gravimétrica (i_g) para os concretos no mesmo nível de resistência à compressão, ratificando que o efeito mais influente para a corrosão do aço desse concreto foi a maior agressão proporcionada pela ação físico-química da carbonatação.

Ao mesmo tempo, para a mistura "**E**", tanto o mecanismo da carbonatação como também o efeito físico da sua menor porosidade (relação $a/ag=0,48$) para a resistência de 40 MPa tiveram influência significativa para o seu desempenho à corrosão, apresentando, praticamente, o mesmo comportamento das misturas com baixos teores de adição, "**A**" e "**VB**".

Levando em consideração os dois enfoques abordados nas análises, ou seja, tanto para os concretos em igualdade de relação a/ag como também em igualdade de resistência à compressão axial, conclui-se que as misturas com adições minerais foram menos eficientes para a proteção da armadura quando comparadas com a mistura de referência. A maior corrosão do aço nos concretos com cinza volante, cinza de casca de arroz e escória granulada de alto-forno também ficou comprovada pela observação das barras ao final do experimento, através de análise a olho nu, com lupa e por intermédio dos microscópios óptico e eletrônico de varredura.

Entre as misturas com adições minerais, a mistura "**A**", com cinza de casca de arroz/25%, foi a de melhor desempenho frente à corrosão, vindo logo em seguida a outra mistura com baixo teor de adição, mistura "**VB**", com cinza volante/25%. Para a corrosão, portanto, as misturas com altos teores, "**E**" e principalmente "**VA**", foram as menos eficientes para proteção do aço.

Apenas com objetivo de ilustrar o desempenho das misturas e de inserir a presente pesquisa na durabilidade com vistas à corrosão das armaduras, observou-se, fazendo a simulação para a vida útil total (somatório da vida útil de projeto mais a vida útil residual das barras de aço) de um concreto armado (barra de bitola 5mm e perda de seção de 10%), feito com a mistura "**TR**" (melhor desempenho), e de outro, feito com a mistura "**VA**" (um dos piores desempenhos), os seguintes comportamentos:

- a) Concretos com relação $a/ag=0,60$: a mistura "**TR**" apresentaria uma vida útil total de **55 anos** (11anos + 44 anos), para uma profundidade da armadura de 15mm, e uma vida útil total de **74 anos** (30 anos + 44 anos), para uma profundidade de 25mm, enquanto que, para a mistura com cinza volante/50% (**VA**), a estrutura levaria apenas **15 anos** (2 anos + 13 anos) para intervenção imediata, com a armadura situada a 15mm, e **18 anos** (5 anos + 13 anos) com a armadura situada a 25mm.

b) Concretos com resistência de 40 MPa: a mistura "**TR**" apresentaria uma vida útil total de **32 anos** (3 anos + 29 anos) e **37 anos** (8 anos + 29 anos), respectivamente, para as profundidades de 15mm e 25mm, enquanto que, para a mistura com cinza volante/50% (**VA**), a estrutura levaria apenas **18 anos** (4 anos + 14 anos) para intervenção imediata, com a armadura situada a 15mm, e **24 anos** (10 anos + 14 anos) para a armadura situada a 25mm.

No contexto geral deste estudo, constatou-se o quanto os concretos com adições minerais (principalmente para os altos teores) são menos protetores do aço para a corrosão induzida por carbonatação do que os concretos feitos somente com cimento. Com relação especificamente ao desempenho das misturas com adições minerais, verificou-se que a mistura com cinza de casca de arroz/25% (**A**) foi a que apresentou melhor comportamento à corrosão do aço.

Conclui-se, portanto, que os concretos com os tipos e teores de adições minerais estudados, no tocante à corrosão do aço induzida por carbonatação, para resistências ≤ 40 MPa e relações $a/ag \geq 0,50$, não apresentaram desempenhos adequados no que se referem à durabilidade, necessitando, não obstante, de mais experimentos que ratifiquem essa conclusão.

5.1.2 Sobre as técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas de medida do potencial de corrosão e determinação da resistência de polarização, utilizadas neste trabalho, mostraram-se úteis para o acompanhamento da corrosão do aço nas diferentes misturas investigadas.

O potencial de corrosão, apesar de seu carácter qualitativo de informação, forneceu subsídios importantes para detectar mudanças de comportamento na superfície dos aços, ao longo dos períodos analisados. O acompanhamento dos potenciais, através do potenciostato, mas especialmente com o ph-metro de alta impedância, possibilitou verificar não só a provável despassivação das armaduras, durante a indução da corrosão por carbonatação acelerada, mas também a forte queda nos potenciais, quando os concretos foram submetidos aos ciclos de molhagem/secagem, na fase de aceleração da corrosão.

Apesar da medida do potencial de corrosão, para concretos carbonatados, apresentar dificuldades na obtenção do real valor do potencial na superfície do aço, ele representa um ensaio não-destrutivo, de fácil e rápida aplicação, bem como seus resultados são bem aceitos quando utilizados comparativamente.

Portanto, a utilização dessa técnica foi satisfatória para esse experimento, consistindo numa aliada para a interpretação do comportamento do aço no interior dos concretos,

principalmente, quando da análise, juntamente com o ensaio de pH, para a caracterização do estado passivo ou ativo do aço, através das curvas Potencial x tempo.

A outra técnica utilizada, a resistência de polarização, forneceu subsídios para o acompanhamento da cinética da corrosão, informando sobretudo a densidade de corrente de corrosão eletroquímica (i_E).

Na comparação dos resultados da i_E com a taxa de corrosão gravimétrica (i_G), observou-se que, através das correlações lineares entre as duas variáveis, para a relação $a/ag=0,50$, o valor do coeficiente de correlação (R) foi muito alto, 0,96, enquanto que, para as relações $a/ag=0,60$ e $a/ag=0,70$, os valores de R foram médios, 0,69 e 0,70, respectivamente. Para os concretos em igualdade de resistência à compressão axial, 40 MPa, o valor de R também foi médio, 0,67.

Apesar das correlações apresentarem valores mais baixos de R ($a/ag=0,60$, $a/ag=0,70$ e 40 MPa), verificou-se coerência na análise do comportamento das misturas para a variável i_E , indicando, assim, a sua utilidade para avaliação da corrosão do aço nos concretos.

A variável eletroquímica i_E , apesar da sua boa correlação com a i_G , ainda representa um comportamento indireto do real estado da armadura no interior do concreto, apresentando, quando comparada com a i_G , menor confiabilidade de resultados, pois os parâmetros envolvidos para a sua determinação dependem de fatores externos, entre os quais a camada resistiva de cobrimento do aço e o próprio equipamento (potenciostato). Esses fatores foram minimizados e controlados pelo potenciostato utilizado para as análises, conferindo para os resultados boa aceitação, sendo esta técnica amplamente empregada em pesquisas pelo seu caráter não perturbativo do sistema, bem como na determinação 'in situ' da velocidade de corrosão nas estruturas de concreto armado.

5.1.3 Sobre as técnicas não-eletroquímicas

Todas as técnicas não-eletroquímicas realizadas na pesquisa, inspeção visual, perda de massa e avaliação dos produtos de corrosão, foram importantes sob o ponto de vista da avaliação da corrosão do aço. Porém, a que se mostrou mais efetiva foi a determinação da perda de massa da barra de aço ao final dos experimentos. Através dos resultados deste ensaio, calculou-se as taxas de corrosão gravimétrica (i_G), que foram decisivas para a tomada de conclusões sobre o desempenho dos concretos frente à corrosão.

No entanto, o ensaio de perda de massa das barras, apesar da melhor confiabilidade nos resultados, pois representa o real estado do aço após o experimento, configura-se numa técnica destrutiva do corpo-de-prova, não possibilitando o acompanhamento das variações na

taxa de corrosão ao longo de todo o processo, o que só foi possível mediante a técnica da resistência de polarização, através da densidade de corrente de corrosão eletroquímica.

A inspeção visual das barras a olho nu revelou de forma macroscópica a pouca corrosão sofrida pelo aço da mistura de referência, contrastando com a corrosão acentuada para as misturas com adições minerais, apresentando cor marrom-avermelhado para os produtos de corrosão, bem como uma forma generalizada de ataque. Por meio da *lupa estereoscópica*, foi possível ampliar esses detalhes, e confirmar, com aumentos de 6,3 até 40 vezes, a forma generalizada com que ocorreu o ataque por carbonatação.

Utilizando *microscópio óptico*, observou-se, na seção transversal da barra, um acentuado crescimento dos óxidos em praticamente todo o perímetro circular, com camadas finas e com muitas falhas. No *microscópio eletrônico de varredura* (MEV), foi possível, com aumentos que variaram de 20 até 1000 vezes, acompanhar com detalhes o crescimento dos óxidos, as fissuras ocorridas nos mesmos e, principalmente, a comparação do aço íntegro, sem corrosão, apresentando um aspecto denso e compacto; com o aço corroído, mostrando estrutura irregular e textura rugosa.

Na avaliação dos produtos de corrosão através do ensaio de difração de raios-X, verificou-se que o principal produto formado, independente do tipo de mistura, foi a goetita (óxido básico de ferro / α -FeOOH), estando presente também em algumas amostras a maghemita (óxido de ferro / γ -Fe₂O₃), sendo esses compostos normalmente encontrados nas armaduras corroídas em concretos, quando a corrosão é induzida por carbonatação.

5.1.4 Sobre os ensaios complementares

Os ensaios complementares mostraram-se úteis para elucidar os objetivos centrais da pesquisa, dando respaldo, por meio de suas variáveis, para uma análise de dependência sobre o comportamento das misturas no processo da corrosão do aço por carbonatação acelerada. Sobre os ensaios complementares, conclui-se o seguinte:

- a) Resistência à compressão axial aos 28 e 91 dias: pelas curvas de Abrams, a mistura "TR" foi sempre aquela de maior resistência à compressão axial, vindo, logo em seguida, as misturas com baixos teores de adição mineral, "A" e "VB", e, por último, as misturas com altos teores, "E" e "VA", sempre nessa ordem decrescente.
- b) Profundidade de carbonatação acelerada: pelo acompanhamento da espessura carbonatada, durante o período de indução da corrosão por carbonatação acelerada, verificou-se que as misturas com cinza volante (VA e VB) foram as que mais carbonataram, especialmente a "VA", culminando conseqüentemente, no maior

coeficiente de carbonatação acelerada (K_c). A mistura "E" apresentou baixa profundidade de carbonatação devido principalmente ao elevado teor de CaO presente na sua composição química, aliado ao fato de possuir 70% de escória no traço de concreto. A mistura com cinza de casca de arroz/25% (A) apresentou bom desempenho quanto à carbonatação, mas sempre abaixo da mistura de referência "TR", que foi a de menor espessura carbonatada entre todas as misturas.

c) pH dos concretos: esse ensaio indicou para as três relações a/a_g estudadas a mistura "VA" como aquela de mais baixo pH, apresentando, já na 4ª semana de carbonatação acelerada, um $\text{pH}=9$, contrastando com a mistura de referência "TR", que nesse mesmo período possuía um $\text{pH}=12$. Para a relação $a/a_g=0,60$, a mistura "VB" apresentou na 4ª, 12ª e 20ª semana de carbonatação acelerada valores de pH, respectivamente, de 12, 9 e 9, enquanto que os valores para o pH das misturas "A" e "E" foram, respectivamente, de 10, 9 e 8. Ao final do período de carbonatação acelerada, além da mistura "VA", as misturas "A" e "E" apresentaram os mais baixos valores de pH (8).

d) Permeabilidade ao oxigênio: os coeficientes de permeabilidade, considerando a relação a/a_g intermediária de 0,60, foram os seguintes: "E" = $63,9 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, "TR" = $11,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, "VA" = $11,0 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, "VB" = $8,9 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ e "A" = $8,8 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. A mistura "E", portanto, mostrou-se bem mais permeável a esse fluido que todas as demais, apresentando, na relação com a mistura "TR", permeabilidade 5,5 vezes maior. A explicação para esse comportamento pode estar associada com o tamanho de poros da mistura "E". Essa mistura apresenta uma quantidade maior de mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$), quando comparada com as demais misturas, chegando a possuir 80% para a relação $a/a_g=0,70$, contra, por exemplo, 28% da mistura "TR". Os mesoporos ou capilares médios são responsáveis pela maior conectividade dos poros em camadas mais internas do material, facilitando a percolação do oxigênio através da massa do concreto.

e) Absorção capilar d'água: os coeficientes de absorção, considerando a relação a/a_g intermediária de 0,60, foram os seguintes: "A" = 2722 g/m^2 , "VB" = 2603 g/m^2 , "VA" = 1947 g/m^2 , "TR" = 1345 g/m^2 e "E" = 1017 g/m^2 . Assim, os maiores coeficientes de absorção capilar d'água foram das misturas "A" e "VB", enquanto que o mais baixo foi da mistura "E". Essa aparente contradição de comportamentos para a mistura "E", com baixa absorção e alta permeabilidade, pode ser explicada pelos diferentes mecanismos de transporte de fluidos para o interior do concreto e a relação com a porosidade dos mesmos.

f) Porosimetria por intrusão de mercúrio: a estrutura dos poros da pasta não-carbonatada aos 91 dias forneceu subsídios importantes para o esclarecimento de questões ligadas aos outros ensaios complementares realizados, bem como para os ensaios relacionados diretamente com a corrosão, servindo de base para as análises finais do experimento. A partir dos resultados do tamanho dos poros e do diâmetro crítico, muitas avaliações foram feitas, entre elas, a que diz respeito ao refinamento dos poros causado pela presença física das adições minerais. Considerando as quantidades somadas de mesoporos ($10 \text{ nm} < \phi < 50 \text{ nm}$) e microporos ($\phi < 10 \text{ nm}$), observou-se que, tanto para a relação $a/ag=0,50$, como para a relação $a/ag=0,60$, ocorreu um refinamento dos poros ($\phi < 50 \text{ nm}$) para as misturas com adições minerais, em relação à mistura de referência (**TR**). Para essas duas relações a/ag , as misturas "**E**" (83% e 87%) e "**VA**" (81% e 62%) foram as que apresentaram o maior refinamento dos poros, na comparação com a mistura "**TR**" (53%). Quando a relação a/ag aumentou para 0,70, esse refinamento dos poros não existiu para as misturas "**VB**", "**VA**" e "**A**", mas continuou ainda pronunciado para a mistura "**E**", com 84%, contra 55% da mistura "**TR**".

g) Teor de hidróxido de cálcio (CH) remanescente: na análise da reserva alcalina de CH remanescente, observou-se que as misturas com cinza volante (**VA** e **VB**) e também a mistura "**E**" foram as que mais consumiram CH, como se constatou pelo teor de CH para a relação a/ag intermediária de 0,60: 3,0% para a "**TR**", 2,80% para a "**A**", 2,30% para a "**E**", 2,25% para a "**VB**" e 0,70% para a "**VA**". Verificou-se, portanto, a evidente influência das reações pozolânicas sobre o consumo de CH das misturas. Analisando o efeito da reserva alcalina sob o aspecto da corrosão, constatou-se que o comportamento da mistura "**VA**" ratificou o baixo desempenho desse concreto para a proteção da armadura no seu interior. Essa mistura apresentou de maneira geral, o menor teor de CH remanescente, o maior coeficiente de carbonatação acelerada e, por fim, o mais baixo pH entre todas as misturas, conforme acompanhamento feito durante a fase de indução da corrosão. Esse baixo desempenho quanto à corrosão confirmou-se na fase seguinte, dos ciclos de molhagem/secagem, com a mais alta densidade de corrente de corrosão ($i_E = 0,795 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 40 MPa) e a maior taxa de corrosão gravimétrica no final do período ($i_G = 0,852 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para 40 MPa), aos 450 dias.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir deste experimento, que contribuiu com reflexões a respeito da durabilidade do concreto com adições minerais, frente a um dos fenômenos que mais preocupam a área técnica e científica, "a corrosão das armaduras", impõe-se a necessidade de avançar neste tema, com novas pesquisas, não só para fundamentar os conceitos adquiridos, mas também para empreender novas descobertas.

Sendo assim, entre os vários estudos que podem ser realizados, colocam-se, a seguir, alguns considerados importantes para a seqüência deste trabalho:

- Pesquisar, utilizando a mesma metodologia empregada neste experimento, os concretos com *cinza volante*, em vários teores de substituição do cimento, com a adição de cal hidratada, para suprir a deficiência verificada com relação ao hidróxido de cálcio.
- Fazer uma pesquisa específica, com relação à corrosão do aço, para os concretos com *cinza de casca de arroz*, para testar a durabilidade dessa adição mineral frente à ação de cloretos e carbonatação, também utilizando vários teores de substituição do cimento.
- Fazer uma pesquisa específica, com relação à corrosão do aço, para os concretos com *escória granulada de alto-forno*, para testar a durabilidade dessa adição mineral frente à ação de cloretos e carbonatação, também utilizando vários teores de substituição do cimento.
- Pesquisar os concretos com adições minerais, verificando o efeito das altas resistências (≥ 50 MPa) nas propriedades de durabilidade, especialmente sobre a perda de massa das barras, com indução da corrosão por carbonatação.
- Fazer uma pesquisa específica para a técnica de *impedância eletroquímica*, monitorando a corrosão dos concretos ao longo do tempo, com indução por carbonatação e cloretos, utilizando também as adições minerais que foram empregadas no presente estudo.
- Pesquisar, num estudo abrangente, a real situação dos concretos expostos ao tempo, simulando a verdadeira condição das estruturas de concreto armado em ambiente natural, sujeitas à deterioração por corrosão, induzida, portanto, por carbonatação natural, utilizando também as adições minerais que foram empregadas no presente estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. G. **Estudo da Corrosão da Armadura Induzida por Carbonatação em Concretos com Cinza Volante**. Porto Alegre: UFRGS. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

_____. **Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais**. Porto Alegre: UFRGS. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

AÏCTIN. P.C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: PINI, 2000. 667p.

AL-AMOUDI, O.S.B.; RASHEEDUZZAFAR; MASLEHUDDIN, M. Carbonation and corrosion of rebars in SALT contaminated OPC/PFA concretes. **Cement and Concrete Research**, v.21. p. 38-50, 1991.

ALONSO, C. **Estúdio de la corrosion de armaduras em hormigón carbonatado**. Madrid-España, 1986. Tesis (Doctoral). Facultad de Ciências, Universidad Complutense de Madrid. 1986.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Corrosion of metals in concrete: reported by ACI Committee 222-89. In: **ACI Manual of Concrete Practice**. v.1. Detroit, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Test for unit weigh, yield, and air content (gravimetric) of concrete. In: **Annual Book of ASTM Standards**. ASTM C 138. Philadelphia, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Specification for Fly Ash na Raw or Calcined Natural Pozzolan for use as a Mineral Amixture. In: **Portland Cement Concrete**, ASTM C 618. Philadelphia, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. In: **Annual Book of ASTM Standards**. v.04.02, p. 429-4333. ASTM C 876-87. Philadelphia, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating test specimens. ASTM G1-90. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1990 (Reapproved 1994).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for surface area of catalysts and catalyst carriers. ASTM D 3663-92. In: **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1992.

ANDRADE.C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo. PINI, 1992. 104p.

ANDRADE.C. Monitoring techniques. In: Schiessl, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London, Chapman and Hall, 1988, cap.6,p.79-95.

ANDRADE, C.; ALONSO, M.C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. **Construction and Building Materials**,v.15,p.141-145,2001.

_____. Similarity between atmospheric/underground corrosion and reinforced concrete corrosion. In: PAGE, C.L.; TREADAWAY, K.W.J.; BAMFORTH, P.B., eds. **Corrosion of reinforcement in concrete**. London, Society of Chemical Industry/Elsevier Applied Science, 1990.p.39-48.

ANDRADE, C.; ALONSO, M.C.; GONZALEZ, J.A. Na 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, 1990. P.25-40.

ANDRADE,C.; ALONSO,C.;SANTOS,P. MACÍAS,A. Corrosion behaviour of steel during accelerated carbonation of solution which simulate the pore concrete solution. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 8., Rio de Janeiro, Brasil, 1986. **Proceedings**.v.5,p.256-262.

ANDRADE.J.J. de O. **Durabilidade das Estruturas de Concreto: Análise das manifestações patológicas nas Estruturas no Estado de Pernambuco**. Porto Alegre: UFRGS,1997. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997.

ARANHA,P.M.S.; DAL MOLIN,D.C.C. Morbidades das estruturas de concreto armado na Região Amazônica. In: 12' Reunion Técnica de La A.A.T.H., La Plata, 07-09 jun.1995.**Anais**. La Plata, A.A.T.H, 1995, p.427-436.

ASRAR, N.; MALIK, A.U.; AHMAD,S.: MUJAHID,F.S. Corrosion protection performance of microsilica added concretes in NaCl and seawater environments. **Construction and Building Materials**., v.13,p.213-219, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial: Especificações**. NBR 5733. Rio de Janeiro,1991.

_____. **Análise Química de Cimento Portland- Determinação de Perda ao fogo.** NBR 5743. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **Análise química de Cimento Portland - Determinação de resíduo insolúvel.** NBR 5744. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **Análise química de Cimento Portland - Determinação de anidrido sulfúrico:** NBR 5745. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **Cimento Portland - Determinação de enxofre na forma de sulfeto.** NBR 5746. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Análise química de Cimento Portland - Determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama.** NBR 5747. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **Cimento Portland e Outros Materiais em Pó- Determinação da Massa Específica.** NBR 6474. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Cimento Portland - determinação da resistência à compressão.** NBR 7215. Rio de Janeiro 1991.

_____. **Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da área específica.** NBR 7224. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Análise química de Cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre por etileno glicol.** NBR 7227. Rio de Janeiro, 1989.

_____. **Cimento Portland comum e clínquer - análise química por complexometria.** NBR 9203. Rio de Janeiro , 1985.

_____. **Cimento Portland - Determinação da água da pasta de consistência normal.** NBR 11580. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **Cimento Portland - Determinação do tempo de pega:** NBR 11581. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **Cimentos - Método de Determinação de Atividade Pozolânica em Cimento Portland Pozolânico.** NBR 5753. Rio de Janeiro, 1977.

_____. **Materiais Pozolânicos – Especificação.** NBR 12653. Rio de Janeiro, 1992.

_____. **Agregados - Determinação da composição granulométrica.** NBR 7217. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **Agregados em Estado Solto - Determinação da Massa Unitária.** NBR 7251. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **Agregados graúdo - Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro.** NBR 7809. Rio de Janeiro, 1983.

_____. **Agregados - Determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman.** NBR 9776. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **Agregados - Determinação da absorção e da massa específica do agregado graúdo.** NBR 9937. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **Moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto, cilíndricos ou prismáticos.** NBR 5738. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Ensaio de compressão de corpos cilíndricos de concreto.** NBR 5739. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **Determinação da consistência do concreto pelo abatimento do tronco de cone - ensaio de abatimento:** NBR 7223. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **Concretos para fins estruturais: classificação por grupos de resistência- Classificação.** NBR 8953. Rio de Janeiro, 1992b.

_____. **Preparo, Controle e Recebimento de Concreto.** NBR 12655. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **Projeto e execução de obras de concreto armado.** NBR 6118/80. Rio de Janeiro, 1980.

_____. **Projeto e execução de obras de concreto armado.** NBR 6118/03. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE ENTIDADES DE PRODUTORES DE AGREGADOS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL. ANEPAC. Disponível em: <<http://www.anepac.org.br>>. Acesso em 26 de novembro de 2004.

BAKKER, R.F.M. Initiation period. In: SCHIESSL, P., ed. **Corrosion of steel in concrete.** London, Chapman and Hall, 1988. Cap.3, p.22-55. (Report of the Technical Comitee 60-CSC/RILEM).

BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas.** São Paulo: USP, 1995. Tese (Doutorado) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 1995.

BHANUMATHIDAS, N.; METHA, P.K.; Concrete Mixtures Made With Ternary Blended Cements Containing Fly Ash and Rice-Husk Ash. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI. India, 2001. Proceedings. American C. Institute, 2v., v.1, p. 379-391 (SP-199).

BOUZOUBAÂ, N.; ZHANG, M.H.; MALHOTRA, V. Mechanical properties and durability of concrete made with hig-volume fly ash blended cements using a coarse fly ash. **Cement an Concrete Research** 31, 2001.

BROOMFIELD, J.P. **Corrosion of steel in concrete**. Understanding Investigation and Repair. London/New York; E&FN SPON, 1997.

BROOMFIELD, J.P.; RODRÍGUEZ, J.; ORTEGA, L.M. and GARCÍA, A.M. Corrosion rate measurements in reinforced concrete structures by a linear polarization device, In: Weyers, R.E. (ed). **Philip D. Cady Symposium on Corrosion of Steel in Concrete**, American Concrete Institute, Special Publication, 1994.

CABRAL, A.E.B. **Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate e a propagação da corrosão da armadura por cloretos**. Porto Alegre: UFRGS, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão**. São Paulo: USP, 2000. Tese (Doutorado) Escola Politécnica Universidade de São Paulo, 2000.

_____. **Controle da corrosão de armaduras em concreto-Inspeção e Técnicas Eletroquímicas**. Co-edição, São Paulo; Ed. PINI, Goiânia: Ed.UFG, 1997.

CASTRO, A. **Influência das Adições Minerais na Durabilidade do Concreto sujeito à Carbonatação**. Goiânia: UFG, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, 2003.

CASTRO, P.; CASTILLO, R.M.; CARPIO, J.J. GENESCÀ, J. HELENE, P. LÓPEZ, W. PAZINI, E.J. SANJUÁN, M.A. **Corrosión em estructuras de concreto armado-Teoría, inspección, diagnóstico, vida útil y repaciones**. Instituto Mexicano Del Cemento y Del Concreto, A.C. México, 1998.

CHI, J.M., HUANG, R. YANG, C.C. Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing. **Journal of Marine Science and Technology**. Vol.10 no. 1, 2002. p.14-20.

COLLEPARDI, M. Ordinary and long term durability of reinforced concrete structures. In: 40º Congresso Brasileiro do Concreto, 1998, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: IBRACON, 1998. p.167. Trabalho 125 (CD –ROM).

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON – CEB. **Assessment of concrete structures and design procedures for upgrading (redesign)**. Paris, 1983. (Bulletin d'Information, 162).

_____. **New approach to durability design: an example for carbonation induced corrosion**. Lausanne, EPFL, 1997. (Bulletin d' Information, 238).

COSTA, P. E.F. **Influência da finura e teor de escória na penetração de cloretos**. Santa Maria: UFSM, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

COSTANTINOU, A.G. SCRIVENER K.L. Corrosion of steel in Carbonated Concrete. In: JUSTNES, H., ed. International Congress on the Chemistry of Cement, 10. **Proceedings**. Gotteburg, Sweden, 1997, 41v084,p.587-594.

DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica**. São Paulo:USP, 1995. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995.

_____. **Fissuras em Estruturas de Concreto Armado- Análise das Manifestações Típicas e Levantamento de Caso ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS, 1988. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1988.

DAL MOLIN; D.C.C.; CAMPAGNOLO, L.L. A importância do controle de qualidade e seu papel na prevenção de patologias em marquises. In: Simpósio Sobre Patologias das Edificações; Prevenção e Recuperação, Porto Alegre, 1989. **Anais**, UFRGS, 1989.p.33-51.

DHIR, R.K. HEWLETT, P.C. CHAN, Y.N. Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance. **Magazine of concrete Research**. V.41,n.148,p.137-143, 1989.

DIAS, W.P.S. Reduction of concrete sorptivity with age trough carbonation. **Cement and Concrete Research**, v.30,p.1255-1261, 2000.

DOTTO, J.M.R; DE ABREU, A.G, D.C.C, DAL MOLIN, MULLER, I.L. Influence of sílica fume adition on concrets physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars. **Cement & Concrete Composites**, v.26, 2004, p. 31-39.

EL-DEBS, M.K.; VAREDA, L.V. Corrosão da armadura em concreto de granulometria fina e argamassa mediante ensaio acelerado. In: 44º Congresso Brasileiro do Concreto, 2002, Belo Horizonte. **Anais**. São Paulo: IBRACON, 2002.1v. (CD-ROM), 13p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. PrEN.13295-Carbonation Resistance. CEN/TC104/Sc8N 591, fevereiro, 2000.

FELDMAN, R.F.; BEAUDOIN, J.J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. **Cement and Concrete Research**, v.21, p.297-308, 1991.

FIGUEIREDO, E. J. P. **Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas-contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado**. São Paulo: USP, 1994. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 1994.

FONTENAY, L.C. Effect of concrete admixtures, composition & exposure on carbonation in. Bahrain **Deterioration & Repair**, Bahrain, Proc VI, 1985, p.467-483.

FRIZZO, B. T. **Influência do teor e da finura de pozolanas na permeabilidade ao oxigênio e na absorção capilar do concreto**. Santa Maria: UFSM, 2001. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

FU, X.; WANG, Z., TAO, W., YANG, C.; HOU, W.; WU, X. **Studies on blended cement with large amount of fly ash**. *Cement and Concrete Research*, v.32, p.1153-1159, 2002.

FURASTÉ, P.A. **Normas Técnicas para o Trabalho Científico**. Explicitação das Normas da ABNT, - 13.ed. – Porto Alegre:s.n.,2004.

GASTALDINI, A. L.G. et al. Influência das adições minerais na porosidade de pastas de cimento Portland. In: Congresso Brasileiro de Cimento, 4º, São Paulo, 1996. **Anais**. São Paulo: ABCP, 1996, 3v., v.1, p.119-136.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro:LTC, 1996.345p.

GJØRV, O.E. High-strength concrete. In: *Advances in Concrete Technology*, Athens, 1992. **Proceedings**. Montreal: CANMET, 1992.p.21-77.

GLASSER, F.P. Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cements blends. In: *Materials Science of Concrete II*. Edited by Skalný and Sidney Mindess.1991, **The American Ceramic Society**, p. 41-82.

GOMES, A. J.P. **Carvão do Brasil/turfa agrícola-geologia, meio ambiente e participação estratégica na produção de eletricidade no sul do Brasil**. Porto Alegre, EST, 2002.

GOÑI, S.; ANDRADE, C. Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides. **Cement and concrete research**, v.20,n.4, p.525-539,1990.

GOÑI, S.; ALONSO, C; MENÉNDEZ, E.; HIDALGO, A.; ANDRADE, C. Microstructural characterization of the carbonation of mortar made with fly ashes. In: JUSTNES, H. (ed). *International Congress on the Chemistry of Cement*, 10th, Gothenburg, 1997. **Proceedings**. Gothenburg, Amarkai AB, 1997, 4v., v.4, 41v004,8p.

GONZÁLES, J.A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M.L.; ANDRADE, C. Erros in the eletrochemical evaluation of very small corrosion rates – I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete . **Corrosion Science**, v.25,n.10,p.917-930,1985.

GOWERS, K.R.; MILLARD, S.G. Eletrochemical techniques for corrosion assessment of reinforced concrete structures. **Proc. Instn Civil Engrs Structs & Bldgs**, v. 134,p. 129-37, May, 1999.

HASPARYK, N. P.; DE ANDRADE, M. A. S.; MUNIZ, F. C.; LIDUÁRIO, A. S.; BITTENCOURT, R. M. DE ANDRADE, W. P. Estudo da influência de adições na durabilidade e microestrutura do concreto. In: Instituto Brasileiro do Concreto. 44º Congresso Brasileiro. **Anais**. 2002. p.1-16.

HASSAN, K.E. GABRERA, J.G. MALIECHE, R.S. The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. **Cemente & Concrete Composites**. V.22, 2000. p.267-271.

HELENE, P.R.L **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo. PINI/IPT 1986.

_____. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: USP, 1993. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1993.

HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de Dosagem e Controle do Concreto**. São Paulo, Pini, 1992.

HO, D.W.S.; LEWIS, R.K. Carbonation of concrete and its prediction. **Cement and Concrete Research**. v.17, p.489-504, 1987.

HOBBS, D.W. Carbonation of Concrete Containing Pfa. In: **Magazine of concrete Research**, vol.40, n.143, 1988.

HOPPE Fº, J.F. **Efeitos da adição de cal hidratada sobre a permeabilidade ao oxigênio e absorção capilar de concreto com altos teores de adições minerais**. Santa Maria: UFSM, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, 2002.

HORIGUCHI et al. The rate of carbonation in concrete made with blended cement. In: MALHOTRA, V.M. (ed.) Durability of concrete. International Conference, 3 rd. Nice, 1994. **Proceedings**. Detroit: ACI, 1994. p.917-931 (SP-145).

HOU, J.; CHUNG, D.D.L. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. In: **Corrosion Science**. v.42, 2000. p.1489-1507.

HOUST, Y.F. Microstructural changes of hydrated cement paste due to carbonization. In: SCRIVER, K.L., YOUNG, J.F. (eds) Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems. Materials Research Society's Symposium on mechanisms of chemical degradation of cement-based systems. Boston, 1995. **Proceeding**. London: E& FN Spon, 1997. p.90-97.

HOUST, Y. F.; SADOUKI, H.; WITMANN, F.H. Depth profiles of carbonates formed during carbonation. **Cement and Concrete Composites**. v.32, 2002. p.1923-1930.

HÜBERT, C. WIEKER, W. HEIDEMANN, D. Investigations of Hydration Products in High-Volume Fly Ash Binders. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume,

Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI.India, 2001. **Proceedings**. American C. Institute. 2v.,v.1, 2001.p. 83-97 (SP-199-5).

INOUE, G.;MORGADO Jr, A. Desenvolvimento e utilização de um dispositivo de extração de fase líquida de pastas e argamassas de cimento. In: Congresso Brasileiro de Cimento.3º,São Paulo, 1993. **Anais**. Associação Brasileira de Cimento Portland, São Paulo, 1993. v.1,p.143-62.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. IBS Disponível em:<<http://www.ibs.org.br>> Acesso em: 20 de nov. 2004.

INSTITUTO RIOGRANDENSE DE ARROZ.IRGA/SAFRA 2003/2004.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. São Paulo: USP, 1995. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995.

_____.**Metodologia de Avaliação Técnico-Econômica de Concreto de Alta Resistência com Elevados Teores de Cinza de Carvão**. Porto Alegre: UFRGS, 1991. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,1991.

_____. **Pesquisa sobre o cobrimento da armadura das estruturas de concreto: revisão sobre estrutura dos poros e mecanismos de transporte**. Santa Maria, 2001. Polígrafo. 32p.

ISAIA, G., GASTALDINI, A. Effects on durability of HPC with very high levels of mineral additions and hydrated lime. In: MALHOTRA. V. M. (ed). International ACI/CANMET Conference on Quality of Concrete Structures, 4th, Olinda, 2005. **Proceedings**. American Concrete Institute, Farmington Hills. Supplementary Papers (to be published).

_____. Perspectivas ambientais e econômicas do concreto com altos teores de adições minerais: um estudo de caso. In:Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v.4, n.2,p.19-30,abr./ jun.2004.

ISAIA, G.C.,VAGHETTI, M.; GASTALDINI, A.L.G. **Comparative Study of Natural and accelerated Carbonation Tests of HPC with Pozzolans: A Preliminary Approach**. High-Performance Concrete, Recife, Brazil, 2002.

_____. Concrete carbonation with ternary pozzolanic mixtures. In: MALHOTRA, V.M. (ed.) CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, 5th, Barcelona, 2000. **Proceedings**. Supplementary Papers. American Concrete Institute, 2000,p.157-172.

ISAIA, G.C., GASTALDINI, A.L.G. MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cemente & Concrete Composites**. V.25,2003, p.69-76.

ISHIDA, T. MAEKAWA. K. **Modeling of pH in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory**. (Translation from Proceedings of JSCE,n. 648/V-47, MAY 2000)

(Disponível em <<http://concrete.tu-tokyo.ac.jp/en/demos/ducom/dutheory.html>> acesso em 18/08/2004.

JIANG, L.; LIN, B.; CAI, Y. A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete. In: **Cement and Concrete Research**. 2000, p. 699-702.

JOHANNESSON, B.; UTGENANT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**. v.31, 2001, p.925-31.

JUCÁ, T.R. P.; TEIXEIRA, F.A., PEREIRA, C.H.A.F., GUIMARÃES, L.E., FIGUEIREDO, E.J. Influência das adições minerais na corrosão de armaduras induzida por cloretos. In: 43 Congresso Brasileiro do Concreto. Foz do Iguaçu, 2001, **ANAIS/CD-ROM**. Foz do Iguaçu. IBRACON, 2001, n.p. p.11.

KAZMIERCZAK, C.S. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre as estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação**. São Paulo: USP, 1995. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1995.

KHAYAT, K.H.; AİTCIN, P.C. Silica fume in concrete – an overview. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG, AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 4., 1992, Istanbul, Turkey. **Proceedings**. Detroit: American Concrete Institute, v2, 1992, p.835-872 (ACI Special Publication, 132).

KULAKOWSKI, M.P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

KURTIS, K. E.; METHA, P.K. A critical review of deterioration of concrete due to corrosion of reinforcing steel. In: MALHOTRA, V.M. ed. Durability of concrete-Fourth CANMET/ACI International Conference, Sydney, Australia, 1997. **Proceedings**. Detroit: American Concrete Institute, 1997. p.535-554. (ACI Special Publication-170).

LEE, C.Y.; MACCARTHY, M.J.; DHIR, R.K. Intrinsic permeability of fly ash concrete. In: MALHOTRA, V.M. (ed). INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE. 4th, Sydney, 1997. **Proceedings**. American Concrete Institute, 2 v., v.1, p.247-266 (SP 170).

LONGUET, P. La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciment de laitier, **Silicates Industriales**, v.7/8, p.321-28, 1976.

LOO, Y.H.; CHIN, M.S.; TAM, C.T.; ONG, K.C.G. A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete. **Magazine of Concrete Research**, v.46, n. 168, p.191-200, Sep, 1994.

MAAGE, M. Efficiency Factors for Condensed Silica Fume in Concrete. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. **Proceedings of Third International Conference**, 1989, 2v., v.1, p. 783-797 (SP-114-37).

MAEDA, N.; WADA, I.; KAWAKAMI, M.; UEDA, T.; PUSHPALAL, G.K.D. Development of a New Furnace for the Production of Rice Husk Ash. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI. India, 2001. Proceedings. American C. Institute, 2v., v.2, p. 835-852 (SP-199-48).

MAHMUD, H.B.; KROAY, Y.C.; HAMID, N.B.A.A.; ZAIN, M.F.M. Use of Rice Husk Ash Produce High Strength/High Performance G 80 Concrete. In: KÖNIG, G.; DEHN, F.; FAUST, T. (ed.) High Strength/High Performance Concrete, Germany, 2002., v.2. **Proceedings**. Germany, 2002, p. 1161-1173. (HPC).

MALHOTRA, V.M. Durability of concrete incorporating high-volume of low-calcium (ASTM CLASS F) fly ash. In: **Cement & Concrete Composites**, v12, n.4, 1990, p.271-277.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, P. C. (ed) **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. London: Arnold, 1998, p. 471-632.

MATALA, S. Carbonation mechanism in the granulated blast furnace slag concrete. In: JUSTNES, H. (ed.) International Congress on the Chemistry of cement, 10th, Gothenburg, 1997. **Proceedings**. Gothenburg, Amarkai AB, 1997, 4v.v.4, 41005, 8p.

MEHTA, P. K. **Concrete: structure, properties and materials**. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

_____. **Rice Husk Ash- a Unique Supplementary Cementing Material**. In: MALHOTRA, V.M. (ed.) Advances in concrete technology. Ottawa, Energy Mines and Resources, 1992, p. 407-432.

_____. Reflections on recent advancements in concrete technology. In: 40^o Congresso Brasileiro do Concreto, 1998, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: IBRACON, 1998. 169-169. Trabalho 127 (CD –ROM).

MEHTA, P.K.; AICTIN, P.C. Microstructural basis of selection of materials and mix proportions for high strength concrete. In: HESTER, W. (ed). International Conference on utilization of high strength concrete, 2nd, Berkeley, 1990. **Proceedings Detroit: American Concrete Institute**, 1990, p.265-287 (SP-121).

MEHTA, P.K.; FOLLIARD, K.J. Rice husk ash - a unique supplementary cementing material: durability aspects. In: **Advance in Concrete Technology**, 1995, Las Vegas, 1995, p. 531-541 (SP- 154).

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo, Pini, 1994.

METZ, C.R. Físico-química. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979, 626 p. (Coleção Schaum)

MEYER , A. **Investigation on the Carbonation of Concrete**. Proc. Chem Cement. Tokyo, 1968,v.3,p.394-401.

MINDESS,S.; YOUNG ,J.F. **Concrete**. New Jersey:Prentice Hall, 1981.

MOHAMMED. T.U., HAMADA,H.; YAMAJI. T. Concrete after 30 years of exposure-Part I: Microstructures, and Interfaces . In: **ACI Materials Journal**. January-February, 2004a.p.3-12.

_____. Concrete after 30 years of exposure-Part II:Chloride Ingress and Corrosion of steel bars. In: **ACI Materials Journal**. January-February, 2004b.p.13-18.

MOHAMMED, T.U; YAMAJI, T. ; AOYAMA, T.; HAMADA, H. Corrosion of steel bars in cracked concrete made with ordinary Portland, Slag and Fly Ash Cements. In: MALHOTRA,V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI.India, 2001. **Proceedings**. American Concrete Institute, 2v.,v.2, p. 699-718(SP-199-40).

MONTEMOR, M. **Estudo da deterioração de betão por corrosão estruturas de betão armado**. Lisboa: UTL, 1995. Tese (Doutorado). Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa,1995.

MONTEMOR, M.F; CUNHA, M.P.; FERREIRA, M.G; SIMÕES, A.M.. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. **Cement & Concrete Composites**, v.24,2002 p.45-53.

MORAES. R.C. **Efeito Físico e Pozolânico das Adições Minerais sobre a Resistência Mecânica do Concreto**. Santa Maria:UFSM, 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

MOUKWA, M.; AÏCTIN, P.C. The effect of drying on cement pastes pore structure as determined by mercury porosimetry. **Cement and Concrete Research**, v.18, 1989, p.745-752.

NASCIMENTO,W.N.; SILVA, V.A.; RIBEIRO, F.H.M.; TEIXEIRA, L.M. Adição de Cinza de casca de Arroz (CCA) no Concreto, sob o Aspecto da Durabilidade. In: 44º Congresso Brasileiro do Concreto, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte, 2002.

NEPOMUCENO, A. **A Comportamiento de los morteros de reparacion frente a la carbonatacion y a la penetracion de cloruros en estructuras de hormigón armado dañadas por corrosion de armaduras- Estudio mediante la técnica de resistencia de polarizacion**. Madrid-España, 1992. Tesis (Doctoral). Universidad Politécnica de Madrid,1992.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1997, 828p.

NILSSON,L.O. Interaction between microclimate and concrete-a prerequisite for deterioration. **Construction and Building Materials**,v.10,n.5,1996. p.301-308.

NINCE, A.A.; CLÍMACO, J.C.T. de S. Levantamento de dados sobre deterioração de estruturas na região centro-oeste do Brasil. In: International Congress on High-Performance Concrete e Performance and Quality of Concrete Structures. Florianópolis-SC, 05-07 junho.1996. **Anais**. Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996, p.414-424.

NOGUEIRA, R.P. **A corrosão do aço em concreto**: influência do pH e do potencial de eletrodo. Rio de Janeiro, 1989. Dissertação (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989.

NORMAS DO MERCOSUL. **Agregados - Determinação da massa unitária e dos espaços vazios**. NM 45, Uruguai,2002.

_____. **Agregados - Determinação da composição granulométrica**. NM 238. Brasil;Uruguai,2001.

_____. **Agregado miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente**. NM 52, Uruguai,2002.

_____. **Agregado graúdo - Determinação da absorção de água**. NM64, Uruguai, 2002.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre**.NM12. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol**.NM13. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Método de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio**. NM14. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de resíduo insolúvel**.NM15. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico**.NM16. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de óxido de sódio e de óxido de potássio por fotometria de chama**.NM17. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de perda ao fogo**..NM18. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Análise química - Determinação de enxofre na forma de sulfeto**..NM19. Uruguai,2004.

_____. **Cimento Portland - Determinação da massa específica**.NM 23. Uruguai,2000.

_____. **Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal.** NM43. Uruguai, 2002.

_____. **Cimento Portland - Determinação do tempo de pega.** NM65. Uruguai, 2002.

_____. **Cimento Portland - Determinação da finura pela permeabilidade ao ar (método Blaine).** NM76. Uruguai, 1997.

_____. **Cimento portland com adições de materiais pozolânicos. Análise química - Método de arbitragem.** NM22. Uruguai, 2004.

_____. **Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone.** NM67, Uruguai, 1996.

NUNES, F.L. **Influência da dosagem na carbonatação dos concretos.** São Paulo: USP, 1998. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998.

OLIVEIRA, C.T.A. **Água de poro de pastas de cimento escória.** São Paulo: USP, 2000. Tese (Doutorado). Escola Politécnica. São Paulo. Universidade de São Paulo, 2000.

PAGE, C. L.; LAMBERT, P.; VASSIE, P.R. Investigations of reinforcement corrosion. I. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. **Materials and Structures**, v.24, p. 243-252, 1991.

PAL, S.C.; MUKHERJEE, A.; PATHAK, S.R. Corrosion of steel in slag concrete. . In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI. India, 2001. **Proceedings**. American Concrete Institute, v.2, 2001, p.521-539 (SP-199-29).

_____. Corrosion Behavior of reinforcement in slag concrete. **ACI Material Journal**. November-December, 2002, p.521-527.

PAPADAKIS, V. G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**. v.30, 2000a, p.291-299.

_____. Efficiency factors (K-values) for supplementary cementing materials regarding carbonation and chloride penetration. In: International Conference on Durability of Concrete, 5., Barcelone, **Proceedings**. Spain, CANMET/ACI, 2000b. SP192-11, p.178-87.

PAPADAKIS, V.G. VAYENAS, C.G.; FARDIS, M. Fundamental modeling an experimental investigation of concrete carbonation. **ACI Materials Journal**, v.88, n.4, 1991, p.363-373.

_____. Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete. In: BAKER, J.M et al. **Durability of Building Materials and Components**. Brighton, UK, E & FN SPON, nov.1990, p.27-38.

PARIS, J.M.F. **La carbonatación de la Pasta Hidrata de Cemento Portland Interpretación Físico-Química.** Madrid, Instituto Eduardo Torroja de la construcción t del cemento, 1973. 69 p.

PARROT, L.J. **A review of carbonation in reinforced concrete.** C&CA-Cement and concrete association, 1987, 42p.

_____. **A study of carbonation-induced corrosion.** Magazine of concrete Research, v.46, n.166, p.23-28, 1994.

PECCHIO, M.; BATTAGIN, A.F. Estudo do envelhecimento de escórias granuladas de alto-forno. In: 5º Congresso Brasileiro de Cimento, 1999, São Paulo. **Anais.** São Paulo, 1999.

PETRY, S.B. **Estudo da Permeabilidade à Água na Camada de Cobrimento de Protótipos de Concretos com Altos Teores de Cinza Volante.** Santa Maria: UFSM, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

POON, C.S.; LAM, L. WONG, Y.L. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. **Cement and Concrete Research.**, v.30, p.447-455, 2000.

PRODUTORES DE CARVÃO. Disponível em <[http:// www.miningmagazine.com](http://www.miningmagazine.com)>. Acesso em 12 de janeiro de 2004.

PRODUÇÃO MUNDIAL DE FERRO-GUSA. Disponível em <[http:// www.galbraiths.co.uk/odf/ steelprod.pdf](http://www.galbraiths.co.uk/odf/steelprod.pdf)>. Acesso em 03 de novembro de 2004.

PRUCKNER, F. **Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements an interpretation.** Thesis (Doctorate) Faculty of Natural Sciences and Mathematics. University of Viena. Vienna, 2001.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle.** Hemus, São Paulo, 2003.

RAUPACH; M.; DAUBERSCHIMIDT, C. Reinforcement Corrosion in Cracks of High Strength Concrete-Investigations and Calculations. In: 6th International Symposium on High Strength / High Performance Concrete. Properties of High Strength/high Performance Concretes with rice-Husk Ash. Germany 2002. **Proceedings.** 2002. p. 129913-12.

REUNION INTERNATIONALE DES LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SUR LES MATÉRIEAUX ET LES CONSTRUCTIONS-RILEM. Measurement of hardened concrete carbonation depth: RILEM Recommendation CPC-18. **Materials and Structures**, p. 453-55, 1988.

_____. **Recommendations of TC 116-PCD. Tests for gas permeability of concrete.** Materials and Structures. v.32, n.217, abril 1999, p.163-179.

RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1131-47, 1999.

RODRIGUEZ DE SENSALÉ, G. **Estudo comparativo entre as propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência e convencionais com cinza de casca de arroz**. Porto Alegre: UFRGS, 2000. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.

_____. Properties of High Strength/High Performance Concretes with Rice-Husk Ash. In: 6th International Symposium on High Strength /High Performance Concrete. Properties of High Strength/high Performance Concretes with rice-Husk Ash. Germany 2002. **Proceedings**, 2002. p. 909-920.

ROY, S.K.; POH, K.B.; NORTHWOOD, D.O. Durability of concrete-accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**, v.34, 1999, p.597-606.

SABIR, B.B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolanas for concrete: review. **Cement and Concrete Composites**. v.23, 2001, p.441-54.

SATO, N.M.N. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. São Paulo: USP, 1998. Tese (Doutorado)- Escola Politécnica-Universidade de São Paulo, 1998.

SCHIESSL, P.; BAKKER, R.F.M. Measures of protection. In: SCHIESSL, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London, Chapman and Hall, 1988. Cap.5, p.70-78. (Report of the Technical Committee 60-CSC/RILEM).

SCHIESSL, P.; RAUPACH, M. **Corrosão da armadura do concreto induzida por cloreto**; Trad. BUCHER, H.R.E., CONTEC/ABCP.S.I., Beton- Informationen 3/4, 1988.

SCHROEDER, R.M.; MULLER, I.I. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement susceptibility of a eutectoid steel employed in prestressed concrete. **Corrosion Science**. Vol 45, 2003 p.1969-1983.

SCISLEWISKI, Z.; WÓYTOWICZ, M. The influence of silica fume on durability of concrete and reinforced concrete. In: Sjöström, C., ed. **Durability of building materials and components 7**. London, E & FN Spon, v.1 1996, p.309-317.

SELLEVOLD, E.J.; NIELSEN, T. Condensed silica fume in concrete: a World review. In: MALHOTRA, V.M. **Supplementary cementing materials for concrete**. Ottawa, CANMET, 1987, p.167-243.

SHREIR, L.L., **Corrosion**, 2vol. London, Newnes-Butterworths, 1979.

SIDERIS, K.K.; SAVVA, A.E. Resistance of Fly Ash and Natural Pozzolans Blended Cement Mortars and Concrete to Carbonation, Sulfate Attack and Chloride Ion Penetration. In: MALHOTRA, V.M. (Ed.), International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Seventh Canmet/ACI. India, 2001. **Proceedings**. American C. Institute, 2v., v.1, p. 275-293 (SP-199-16).

SILVEIRA, R.G. **Estudo Da Microestrutura Da Camada De Cobrimento de Concreto com Altos Teores de Cinza Volante**. Santa Maria: UFSM, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 2004.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. SNIC. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>>. Acesso em 10 de janeiro de 2003.

SIRIVIVATNANON; V. KHATRI, R.P. Selective use fly ash concrete. In: MALHOTRA, V.M.(ed). Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete. International Conference. 6 th, Bangkok, 1998. **Proceedings**. Detroit: American Concrete Institute, 1998, p. 37-57.

SKJOLSVOLD, O. **Carbonation depths of Concrete With & With-out Condensed Silica Fume**. ACI SP-91. Madrid, Proc.1986, v.2 p. 1031-48.

STEFFENS, A.; DINKLER, D.; AHRENS, H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. **Cement and concrete research**. V.32, 2002, p.935-941.

STERN, M.; GEARY, A.L. Electrochemical polarization I: a theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Journal of the Electrochemical Society**, V.1014,n.1, p.56-63, 1957.

STUMPP. M.J. **Carbonatação de concreto com alto teores de adições minerais e cal hidratada**. Santa Maria: UFSM, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)- Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

SWAMY, R.N. A Global Desing/management strategy to enhance corrosion-free durable service life of concrete construction. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 40º, Rio de janeiro, 1998. **Anais**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 1998, Trabalho 130 (CD –ROM).

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. London, Academic Press, 1990.

_____. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Services Ltd, 1997,459p.

TÉCHNE, “**Nó reatado**”. PINI, ano 5, n.30, set/out 1997, p.31-36.

TUUTTI. K. Corrosion of. Stell in concrete. Stockholm. Swedish cement and concrete, Research Institute, 1982.

VAGHETTI, M.A.O. **Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland**. Santa Maria: UFSM, 1999. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 1999.

VARGAS, M. **Metodologia da pesquisa tecnológica**. Rio de Janeiro, Globo, 1985.

VENQUIARUTO, S. D. **A influência da finura e do teor de adições minerais na carbonatação do concreto**. Santa Maria: UFSM, 2002. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 2002.

VIEIRA, F.M.P. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa**. Porto Alegre: UFRGS, 2003. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

WADA, I.;KAWANO,T.;KAWAKAMI,M.; MAEDA,N. Effect of highly reactive rice hush ash on durability of concrete an mortar. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE, 5., Barcelone,2000. **Proceedings**.Spaim, CANMET/ACI. SP.192-13.p.205-22.

WEST.J.M. Electrodeposition and Corrosion Process, 2nd Edition, Van Nostrand~Reinhold, Princeton; English. 1971.

WINCK, M.L. **Efeitos Físico e Pozolânico de Adições Minerais Sobre a Penetração de Cloretos no Concreto**. Santa Maria: UFSM,2002. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria,2002.

WOLYNEC, S. **A importância econômica e social da corrosão**.s.n.t. (Palestra proferida na 27^a Semana de Estudos Minero-Metalúrgicas do Centro Moraes Rego), São Paulo,1989.

YAMAMICHI.H., QINGGE,F., SHOYA.M. ,SUGITA.S. Some properties of concrete With High Active Rice-HuSK Ash.In: **ACI-2003**, SP 212-55, 2003.

ZWONOK, O. Estudos sobre resíduos sólidos de carvão. In: MACIEL FILHO, Carlos Leite. **Caracterização geológica - geotécnica dos materiais naturais e das modalidades de uso em obras civis na depressão periférica do Rio Grande do Sul**. Relatório final. Santa Maria, UFSM, CIENTEC. 1987. Cap. 9, p. 215-55.

ANEXOS

Tabela A1- Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,50).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias							
		1	49	91	98	105	112	119	126
0,50	TR	-258	-111	-65	23	26	-14	-5	-7
	VB	-247	-64	-41	43	60	47	5	-10
	VA	-238	-95	-7	-99	-84	-72	-133	-60
	A	-213	-15	23	46	84	100	67	83
	E	-229	-75	-12	-59	-23	-85	-77	-23
	MISTURA	Tempo em dias							
		133	140	147	154	161	168	175	182
	TR	9	23	29	10	1	-65	-55	-55
	VB	-68	20	16	-50	-244	-277	-154	-105
	VA	-32	50	46	-66	-57	80	103	128
	A	74	103	58	17	20	31	73	-16
	E	-67	-46	-96	-192	-455	-152	-103	-69
	MISTURA	Tempo em dias							
		189	196	203	210	217	224	231	238
	TR	-86	-57	-77	-70	-77	-70	-68	-77
	VB	-79	-64	-268	-202	-210	-260	-214	225
	VA	107	111	146	145	163	155	140	153
	A	8	-78	-117	-67	-68	-6	34	54
E	-73	-209	-225	-296	-290	-233	-141	-150	

Tabela A2 - Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,60).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias							
		1	49	91	98	105	112	119	126
0,60	TR	-252	-96	-5	46	42	34	51	6
	VB	-226	-53	-14	70	60	-22	-121	-76
	VA	-220	-80	57	-88	-193	-117	-94	17
	A	-215	-46	45	67	-120	-58	-194	-88
	E	-228	-140	57	-35	-166	-207	-167	-195
	MISTURA	Tempo em dias							
		133	140	147	154	161	168	175	182
	TR	-25	-44	-64	-29	2	-28	-37	-7
	VB	-93	-112	-249	-192	-98	-231	-170	-155
	VA	28	-92	-47	96	105	-4	-32	-134
	A	-107	-223	-184	-162	-84	-184	-107	-201
	E	-300	-284	-297	-249	-174	-265	-164	-271
	MISTURA	Tempo em dias							
		189	196	203	210	217	224	231	238
	TR	18	16	-6	7	-1	-3	17	50
	VB	-179	-184	-81	-47	-31	-32	0	54
	VA	-56	-59	21	-38	20	27	79	91
	A	-164	-173	-147	-112	-68	-76	-97	-64
E	-268	-285	-330	-219	-346	-356	-350	-313	

Tabela A3 - Valor da média dos potenciais (mV) para o período de indução (a/ag=0,70).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias							
		1	49	91	98	105	112	119	126
0,70	TR	-263	-117	-23	55	44	53	-21	-64
	VB	-241	-76	21	85	-3	20	-78	-312
	VA	-217	-94	78	65	-244	-75	37	50
	A	-193	-91	47	87	-150	-78	-109	-172
	E	-217	-186	80	45	-261	-182	-292	-311
	MISTURA	Tempo em dias							
		133	140	147	154	161	168	175	182
	TR	-107	-88	-63	-10	-24	-140	-229	-234
	VB	-281	-222	-96	-22	-6	25	72	60
	VA	92	148	123	152	139	135	148	96
	A	-163	-237	-86	-19	-4	-80	-8	-162
	E	-230	-194	-133	-110	-121	-98	-55	-67
	MISTURA	Tempo em dias							
		189	196	203	210	217	224	231	238
	TR	-181	-190	-176	-129	-85	-54	-65	-218
	VB	54	85	85	-135	-87	-43	-39	17
	VA	60	98	95	98	115	150	125	144
	A	-201	-127	-177	-128	-92	-52	-39	3
E	-397	-554	-433	-329	-230	-335	-440	-357	

Tabela A4 -Valor da média dos potenciais(mV) para o período de aceleração (a/ag=0,50).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias						
		238	266	273	275	280	282	287
0,50	TR	-77	-44	-97	-452	-307	-495	-302
	VB	225	-46	-53	-600	-444	-632	-464
	VA	153	152	123	-680	-473	-668	-476
	A	54	-130	-139	-615	-442	-660	-449
	E	-150	-200	-210	-615	-390	-598	-401
	MISTURA	Tempo em dias						
		289	294	296	301	303	308	310
	TR	-475	-305	-447	-344	-472	-340	-444
	VB	-587	-443	-598	-481	-585	-488	-589
	VA	-650	-475	-642	-466	-631	-458	-624
	A	-633	-454	-632	-434	-612	-413	-584
	E	-562	-393	-553	-355	-520	-339	-513
	MISTURA	Tempo em dias						
		315	317	322	324	329	331	336
	TR	-317	-447	-304	-415	-260	-395	-243
	VB	-495	-590	-501	-592	-480	-571	-491
	VA	-449	-612	-453	-617	-430	-596	-468
	A	-394	-565	-388	-528	-345	-472	-354
	E	-318	-514	-327	-501	-278	-441	-275
	MISTURA	Tempo em dias						
		338	343	345	350	352	357	359
	TR	-386	-241	-309	-234	-360	-219	-396
	VB	-577	-463	-558	-479	-569	-487	-563
	VA	-609	-436	-598	-451	-607	-458	-600
A	-491	-321	-453	-266	-462	-276	-437	
E	-471	-236	-429	-237	-441	-218	-423	
MISTURA	Tempo em dias							
	364	366	373	380	387	394	401	
TR	-247	-385	-236	-389	-260	-354	-271	
VB	-500	-569	-422	-570	-460	-592	-441	
VA	-466	-606	-419	-605	-435	-601	-415	
A	-284	-443	-222	-450	-264	-445	-255	
E	-216	-414	-156	-486	-201	-486	-193	
MISTURA	Tempo em dias							
	408	415	422	429	436	443	450	
TR	-360	-236	-378	-261	-333	-267	-315	
VB	-573	-427	-617	-455	-582	-494	-585	
VA	-606	-377	-601	-394	-603	-458	-603	
A	-460	-229	-469	-242	-456	-256	-460	
E	-505	-160	-503	-163	-480	-193	-461	

Tabela A5 - Valor da média dos potenciais(mV) para o período de aceleração (a/ag=0,60).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias						
		---	238	273	275	280	282	287
0,60	TR	---	50	-71	-474	-368	-429	-359
	VB	---	54	101	-664	-476	-686	-489
	VA	---	91	54	-598	-376	-638	-361
	A	---	-64	-79	-667	-466	-660	-485
	E	---	-313	-205	-667	-466	-646	-522
	MISTURA	Tempo em dias						
		289	294	296	301	303	308	310
	TR	-415	-350	-400	-337	-375	-325	-362
	VB	-664	-492	-644	-494	-626	-484	-630
	VA	-564	-362	-549	-397	-523	-403	-528
	A	-645	-505	-656	-496	-624	-500	-619
	E	-629	-543	-637	-548	-632	-552	-630
	MISTURA	Tempo em dias						
		315	317	322	324	329	331	336
	TR	-266	-316	-256	-303	-201	-267	-198
	VB	-480	-613	-489	-606	-450	-571	-451
	VA	-426	-525	-441	-518	-416	-509	-434
	A	-515	-606	-520	-611	-449	-561	-494
	E	-548	-622	-546	-617	-517	-600	-514
	MISTURA	Tempo em dias						
		338	343	345	350	352	357	359
	TR	-269	-176	-237	-171	-240	-158	-226
	VB	-592	-426	-564	-417	-576	-428	-564
	VA	-512	-412	-503	-428	-503	-437	-506
A	-586	-425	-567	-431	-584	-440	-572	
E	-604	-482	-583	-481	-590	-481	-590	
MISTURA	Tempo em dias							
	364	366	373	380	387	394	401	
TR	-170	-232	-140	-153	-197	-110	-186	
VB	-436	-570	-351	-613	-368	-618	-348	
VA	-410	-493	-352	-580	-386	-592	-369	
A	-444	-570	-280	-572	-326	-581	-351	
E	-483	-578	-425	-640	-447	-654	-430	
MISTURA	Tempo em dias							
	408	415	422	429	436	443	450	
TR	-217	-159	-208	-144	-167	-148	-205	
VB	-601	-342	-586	-346	-593	-401	-592	
VA	-535	-354	-590	-364	-641	-384	-636	
A	-570	-309	-570	-357	-590	-422	-570	
E	-551	-392	-601	-383	-590	-380	-600	

Tabela A6 -Valor da média dos potenciais(mV) para o período de aceleração (a/ag=0,70).

a/ag	MISTURA	Tempo em dias						
		---	238	273	275	280	282	287
0,70	TR	---	-218	-467	-494	-433	-548	-514
	VB	---	17	129	-623	-470	-639	-475
	VA	---	144	128	-675	-398	-651	-362
	A	---	3	-62	-658	-488	-664	-495
	E	---	-357	-379	-647	-575	-645	-590
	MISTURA	Tempo em dias						
		289	294	296	301	303	308	310
	TR	-557	-531	-531	-482	-536	-494	-559
	VB	-624	-485	-637	-477	-623	-477	-626
	VA	-585	-373	-584	-359	-564	-358	-549
	A	-637	-498	-648	-486	-624	-489	-621
	E	-630	-592	-646	-592	-635	-586	-637
	MISTURA	Tempo em dias						
		315	317	322	324	329	331	336
	TR	-500	-554	-504	-549	-445	-498	-447
	VB	-473	-614	-482	-621	-440	-574	-449
	VA	-330	-543	-341	-525	-311	-505	-337
	A	-482	-606	-497	-613	-439	-572	-462
	E	-582	-627	-578	-628	-544	-603	-530
	MISTURA	Tempo em dias						
		338	343	345	350	352	357	359
	TR	-529	-412	-458	-390	-503	-411	-492
	VB	-593	-428	-558	-419	-583	-423	-572
	VA	-520	-336	-500	-374	-512	-365	-514
A	-578	-422	-571	-440	-570	-444	-550	
E	-608	-511	-586	-503	-598	-496	-603	
MISTURA	Tempo em dias							
	364	366	373	380	387	394	401	
TR	-415	-495	-321	-562	-412	-552	-428	
VB	-426	-579	-317	-603	-378	-592	-364	
VA	-401	-505	-292	-602	-357	-775	-308	
A	-460	-552	-350	-616	-426	-603	-422	
E	-515	-587	-440	-645	-485	-642	-481	
MISTURA	Tempo em dias							
	408	415	422	429	436	443	450	
TR	-573	-402	-561	-403	-554	-440	-559	
VB	-574	-337	-575	-313	-575	-347	-572	
VA	-563	-302	-535	-294	-538	-350	-570	
A	-551	-390	-556	-395	-579	-461	-583	
E	-622	-446	-605	-436	-604	-473	-599	

Tabela A7 - Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,50.

a/ag	MISTURA	Tempo em dias					
		175	231	282	296	310	324
0,50	TR	0,005	0,006	0,038	0,017	0,015	0,012
	VB	0,030	0,035	0,892	0,747	0,660	0,617
	VA	0,062	0,142	1,610	0,930	1,061	0,702
	A	0,042	0,018	0,246	0,215	0,169	0,152
	E	0,016	0,030	0,585	0,634	0,590	0,529
	MISTURA	Tempo em dias					
		338	352	366	394	422	450
	TR	0,010	0,014	0,012	0,012	0,002	0,017
	VB	0,580	0,549	0,537	0,623	0,601	0,623
	VA	0,935	0,875	0,871	0,891	0,909	0,905
	A	0,112	0,092	0,085	0,106	0,096	0,104
	E	0,360	0,439	0,424	0,659	0,552	0,638

Tabela A8 - Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,60.

a/ag	MISTURA	Tempo em dias					
		175	231	282	296	310	324
0,60	TR	0,005	0,003	0,025	0,022	0,027	0,143
	VB	0,042	0,058	1,148	1,086	0,973	0,900
	VA	0,047	0,084	1,513	1,182	0,920	0,796
	A	0,057	0,071	1,816	1,494	1,166	1,008
	E	0,048	0,138	0,415	1,076	0,912	0,776
	MISTURA	Tempo em dias					
		338	352	366	394	422	450
	TR	0,350	0,253	0,350	0,415	0,400	0,450
	VB	0,915	0,838	0,547	1,095	1,165	1,078
	VA	0,766	0,702	0,993	1,014	1,407	1,727
	A	1,029	0,929	0,947	1,212	1,119	0,909
	E	0,745	0,656	0,639	1,300	1,226	1,059

Tabela A9 - Valor da média das densidades de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) para os períodos de indução (175 e 231 dias) e aceleração (282 a 450 dias) da corrosão. Relação a/ag=0,70.

a/ag	MISTURA	Tempo em dias						
		175	231	282	296	310	324	
0,70	TR	0,063	0,359	0,417	0,459	0,573	0,543	
	VB	0,030	0,013	1,558	1,432	1,300	1,237	
	VA	0,016	0,594	2,609	1,744	1,315	1,087	
	A	0,029	0,504	1,333	1,396	1,180	1,073	
	E	0,074	0,314	1,061	1,224	1,109	1,007	
	MISTURA	Tempo em dias						
		338	352	366	394	422	450	
		TR	0,571	0,552	0,406	0,790	0,766	0,719
		VB	1,142	1,016	1,031	1,288	1,082	1,190
		VA	0,997	0,849	0,796	1,500	1,157	1,330
		A	1,165	1,131	1,072	1,357	0,976	0,967
		E	0,972	0,911	0,882	1,393	1,091	1,097

Tabela A10 - Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,50.

a/ag	Mistura	Nº Aço	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa(g)	Média (g)	Desvio médio (g)	Coefficiente de variação (%)
0,50	TR	001	13,3150	13,3122	0,0028	0,0032	0,0004	15,72
		002	13,1355	13,1320	0,0035			
		003	13,3040	13,3003	0,0037			
		004	13,2141	13,2114	0,0027			
	VB	009	12,9693	12,9471	0,0222	0,0231	0,0034	19,63
		010	13,2457	13,2286	0,0171			
		011	13,3008	13,2754	0,0254			
		012	13,1514	13,1239	0,0275			
	VA	017	13,2882	13,2432	0,0450	0,0375	0,0070	23,44
		018	13,2306	13,1866	0,0440			
		019	13,1641	13,1378	0,0263			
		020	13,2966	13,2619	0,0347			
	A	025	13,2700	13,2531	0,0169	0,0129	0,0031	28,93
		026	13,3340	13,3190	0,0150			
		027	13,3215	13,3127	0,0088			
		028	13,3416	13,3308	0,0108			
E	033	13,1191	13,0951	0,0240	0,0277	0,0060	27,30	
	034	13,3909	13,3714	0,0195				
	035	13,1042	13,0737	0,0305				
	036	13,3716	13,3348	0,0368				

Tabela A11 - Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,60.

a/ag	Mistura	Nº Aço	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa(g)	Média (g)	Desvio médio (g)	Coefficiente de variação (%)
0,60	TR	041	13,2424	13,2281	0,0143	0,0120	0,0012	15,66
		042	13,3824	13,3727	0,0097			
		043	13,2799	13,2680	0,0119			
		044	13,4012	13,3891	0,0121			
	VB	055	13,1737	13,1540	0,0197	0,0249	0,0041	23,29
		056	13,2139	13,1809	0,0330			
		057	13,0149	12,9929	0,0220			
		058	13,0644	13,0394	0,0250			
	VA	069	13,2148	13,1695	0,0453	0,0417	0,0053	18,39
		070	13,2213	13,1726	0,0487			
		071	13,3088	13,2778	0,0310			
		072	13,2876	13,2458	0,0418			
	A	083	13,4228	13,3903	0,0325	0,0320	0,0010	3,91
		084	13,1640	13,1305	0,0335			
		085	13,2510	13,2204	0,0306			
		086	13,3850	13,3535	0,0315			
	E	097	13,3512	13,3076	0,0436	0,0480	0,0045	10,77
		098	13,2911	13,2386	0,0525			
		099	13,4539	13,4105	0,0434			
		100	13,2163	13,1639	0,0524			

Tabela A12 - Valores individuais da perda de massa (g) para os aços no final do experimento (tempo: 450 dias). Relação a/ag=0,70.

a/ag	Mistura	Nº Aço	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa(g)	Média (g)	Desvio médio (g)	Coefficiente de variação (%)
0,70	TR	111	13,0544	13,0350	0,0194	0,0177	0,0026	21,45
		112	13,5056	13,4878	0,0178			
		113	13,3053	13,2929	0,0124			
		114	13,0173	12,9961	0,0212			
	VB	121	13,3479	13,3229	0,0250	0,0301	0,0030	14,00
		122	13,1607	13,1298	0,0309			
		123	13,4930	13,4578	0,0352			
		124	13,2826	13,2533	0,0293			
	VA	131	13,3403	13,2965	0,0438	0,0448	0,0009	2,85
		132	13,2268	13,1819	0,0449			
		133	13,2355	13,1915	0,0440			
		134	13,3581	13,3115	0,0466			
	A	141	13,4256	13,3863	0,0393	0,0366	0,0019	7,42
		142	13,2674	13,2307	0,0367			
		143	13,3029	13,2652	0,0377			
		144	13,3167	13,2838	0,0329			
E	151	13,2652	13,2136	0,0516	0,0515	0,0088	24,03	
	152	13,1930	13,1240	0,0690				
	153	13,2760	13,2327	0,0433				
	154	13,2522	13,2100	0,0422				

Tabela A13 - Valores individuais da taxa de corrosão gravimétrica em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, calculadas em função da perda de massa (mg), da área lateral exposta da barra (dm^2) e do tempo de exposição à corrosão (tempo: 450 dias), para as três relações a/ag.

a/ag	Mistura	Nº Aço	$i_{\text{corr, grvim}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	a/ag	Nº Aço	$i_{\text{corr, grvim}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	a/ag	Nº Aço	$i_{\text{corr, grvim}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
0,50	TR	001	0,058	0,60	041	0,296	0,70	111	0,401
		002	0,072		042	0,201		112	0,368
		003	0,076		043	0,246		113	0,256
		004	0,056		044	0,250		114	0,438
	VB	009	0,459		055	0,407		121	0,517
		010	0,353		056	0,682		122	0,639
		011	0,525		057	0,455		123	0,728
		012	0,568		058	0,517		124	0,606
	VA	017	0,930		069	0,936		131	0,905
		018	0,910		070	1,007		132	0,928
		019	0,544		071	0,641		133	0,910
		020	0,717		072	0,864		134	0,963
	A	025	0,349		083	0,672		141	0,812
		026	0,310		084	0,693		142	0,759
		027	0,182		085	0,633		143	0,779
		028	0,223		086	0,651		144	0,680
	E	033	0,496		097	0,901		151	1,067
		034	0,403		098	1,085		152	1,426
		035	0,630		099	0,897		153	0,895
		036	0,761		100	1,083		154	0,872

Tabela A14 - Características do concreto fresco

Mistura	a/ag	Tar (°C)	Tc (°C)	H.R. (%)	Abatimento (mm)	Vebe (s)	Aditivo (%)
TR	0,50	0,58	0,69	32,8	34,9	33,0	29,8
	30,4	29,0	49	41	40	65	60
	55	3,71	4,32	4,29	---	---	---
VB	0,51	0,60	0,70	33,6	35,9	33,4	29,5
	30,4	28,5	51	40	39	60	60
	60	4,97	2,86	3,80	---	---	---
VA	0,49	0,60	0,69	33,6	36,4	33,9	29,8
	29,8	28,6	47	40	41	45	60
	60	3,38	3,79	4,22	0,39	0,20	0,16
A	0,51	0,61	0,70	34,4	36,4	34,4	30,8
	30,9	29,9	46	39	39	50	55
	55	6,69	4,31	5,80	0,40	0,30	0,28
E	0,50	0,60	0,69	33,9	37,0	35,0	31,2
	31,0	30,0	42	36	36	55	55
	70	5,35	4,23	3,09	---	---	---