

ESTUDO DA CORROSÃO DA ARMADURA INDUZIDA POR  
CARBONATAÇÃO EM CONCRETOS COM CINZA VOLANTE

Aguida Gomes de Abreu

Porto Alegre - RS

Abril, 2004

Aguida Gomes de Abreu

ESTUDO DA CORROSÃO DA ARMADURA INDUZIDA  
POR CARBONATAÇÃO EM CONCRETOS COM CINZA  
VOLANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre  
Abril, 2004

Aguida Gomes de Abreu

## ESTUDO DA CORROSÃO DA ARMADURA INDUZIDA POR CARBONATAÇÃO EM CONCRETOS COM CINZA VOLANTE

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 30 de abril de 2004.

Prof<sup>a</sup> Denise Carpena Coitinho Dal Molin  
Dr<sup>a</sup> pela EPUSP/USP  
Orientadora

Prof<sup>a</sup> Iduvirges Lourdes Müller  
Dr<sup>a</sup> pela Univ. Federal de Rosário/ Argentina  
Orientadora

Prof. Américo Campos Filho  
Coordenador do PPGE/UFGRS

### BANCA EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup> Fernanda Macedo Pereira Vieira (CIENTEC)  
Dr<sup>a</sup> pelo PPGEM/UFGRS

Prof. Cláudio de Souza Kazmierczak (UNISINOS)  
Dr. pela EPUSP/USP

Prof. Alexandre Rodrigues Pacheco (UFGRS)  
Dr. pela The Pennsylvania State University/EUA

*A Deus*

Aos meus pais

## AGRADECIMENTOS

Quero aqui deixar registrado os meus agradecimentos a todas as pessoas de que contribuíram para a realização desta tese.

Às Prof<sup>as</sup> Denise C. C. Dal Molin e Iduvirges Lourdes Muller, minhas orientadoras, pela dedicação, disponibilidade, e orientação competente. A vocês devo muito de minha formação como pesquisadora.

Ao Prof. Cláudio Kazmierczak, de quem tenho orgulho de ter sido aluna, pelo apoio que sempre encontrei.

Às Prof<sup>as</sup> Ângela Masuero e Ruth Hinrichs, pela amizade, interesse e disposição para ensinar.

À Lucília, pela amizade, solidariedade e apoio. Juntas estamos aprendendo sempre.

Ao Jairo, amigo inestimável de todas as horas, minha admiração por sua competência, determinação e despreendimento. Obrigada pelo ombro amigo.

À Jose e Fernanda pela amizade e importantes contribuições feitas no decorrer dos anos.

À Adriana Silveira e Adriana Gumieri, pela amizade e carinho de sempre.

Ao Fontes que, com sua criatividade e boa vontade, sempre facilita o trabalho de todos no laboratório.

Ao Éderson e Airton, cujo apoio durante todo este tempo tem sido imprescindível.

Aos bolsistas Cleomar, Fabrício, Márcio, Rodrigo e em especial à Juliana e Milene, pelo apoio e dedicação na realização dos ensaios.

Aos colegas João Marcos (Lacer), Luciano (CME) e Micheli (Lapol) pelo apoio na realização de análises.

À Dra Carmen Andrade, diretora do Instituto Eduardo Torroja (Espanha), pela receptividade e disposição em compartilhar seus conhecimentos. Aos doutores Mari Cruz Alonso e José Fullea, o meu muito obrigada.

Aos amigos Martina, Giane, Maki, Daniel, Paulo Sérgio, Ludmila, Alexandre, Geilma, Marlova, Maria Tereza, Cristiane, Natália, Sandro, Aline, Fernanda (baiana), Elaine, Edna, Simone entre outros, o meu carinho e agradecimento pelo crescimento que a convivência com vocês me propiciou.

À Mary e ao Alexandre, que bom ter encontrado vocês.

As queridas amigas Ângela e Gisa.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro na forma de bolsa de estudo.

À Vida Produtos e Serviços Ltda, em especial à Eng<sup>a</sup> Renata, pelas doações de cinza volante.

À Aline, Maria e Laura, por fazerem minha família muito mais feliz.

Aos meus pais, Benedito e Tereza e aos meus irmãos pelo apoio e carinho.

A todos, o meu muito obrigada.

## SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO.....	16
1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA.....	16
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.3 ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DA PESQUISA.....	20
1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA.....	21
2 CONCRETOS COM CINZAS VOLANTES E CARBONATAÇÃO.....	22
2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA CINZA VOLANTE.....	22
2.2 EFEITO DAS CINZAS VOLANTES NAS PROPRIEDADES DO CONCRETO.....	26
2.3 CARBONATAÇÃO DO CONCRETO.....	31
2.3.1 Fenômenos físico-químicos relacionados ao processo de carbonatação.....	33
2.3.1.1 Condições de equilíbrio para o dióxido de carbono gasoso e dissolvido...	34
2.3.1.2 Transporte do dióxido de carbono.....	35
2.3.1.3 Equilíbrio de íons na solução.....	36
2.3.1.4 Reação de carbonatação.....	37
2.3.1.5 Mudanças na estrutura dos poros devidas à carbonatação.....	38
2.3.2 Fatores que influenciam a velocidade de carbonatação do concreto.....	40
2.3.2.1 Efeito das adições, tipos de cimento e relação água/aglomerante.....	40
2.3.2.2 Efeito da umidade relativa, da concentração de CO <sub>2</sub> e da temperatura na profundidade carbonatada.....	43
2.3.3 Ensaio de carbonatação acelerada e medida de profundidade carbonatada.....	45
2.4 CORROSÃO DA ARMADURA EM CONCRETOS CARBONATADOS.....	46
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	52
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	52
3.2 MATERIAIS UTILIZADOS.....	54
3.2.1 Aglomerantes.....	55
3.2.1.1 Cínquer.....	55
3.2.1.2 Cimento CP IV-32.....	56
3.2.1.3 Cinza volante.....	56
3.2.2 Areia e Brita.....	58
3.2.3 Água.....	59
3.2.4 Armadura.....	59
3.3 PRODUÇÃO DO CONCRETO.....	60
3.3.1 Dosagem do concreto.....	60
3.3.2 Mistura do concreto e corpos-de-prova.....	60
3.3.3 Moldagem e cura dos corpos-de-prova.....	62
3.3.3.1 Corpos-de-prova para os ensaios de resistência à compressão.....	62
3.3.3.2 Corpos-de-prova para os ensaios de resistência de polarização.....	62
3.4 CORROSÃO INDUZIDA POR CARBONATAÇÃO ACELERADA.....	64
3.4.1 Sazonamento.....	64
3.4.2 Câmara 5% de CO <sub>2</sub> .....	65
3.4.3 Câmara de carbonatação com concentração de CO <sub>2</sub> maior que 50%.....	66
3.4.4 Imersão parcial dos corpos-de-prova.....	67
3.5 ENSAIOS E PROCEDIMENTOS.....	68
3.5.1 Resistência à compressão axial.....	68
3.5.2 Determinação da profundidade carbonatada.....	68
3.5.3 Monitoramento da massa dos corpos-de-prova usados nos ensaios de resistência de polarização.....	69

3.5.4 Resistência de polarização.....	69
3.5.5 Perda de massa gravimétrica.....	71
3.5.6 Análises de microestrutura.....	72
3.5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS.....	72
3.6.6.2 Difração por raios-X.....	73
3.6.6.3 Fluorescência de raios-X.....	73
3.6.6.4 Espectroscopia Raman.....	74
<b>4 RESULTADOS E ANÁLISES.....</b>	<b>75</b>
4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL.....	75
4.2 CARBONATAÇÃO.....	79
4.2.1 Profundidade carbonatada .....	79
4.2.2 Variação de massa dos concretos carbonatados.....	87
4.2.3 Variação de massa devida à absorção por imersão parcial.....	96
4.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO.....	99
4.3.1 Resistência ôhmica.....	99
4.3.2 Potencial de corrosão.....	110
4.3.3 Densidade de corrente de corrosão.....	123
4.3.3.1 Análise dos resultados de densidade de corrente de corrosão obtidos durante o período de carbonatação.....	130
4.3.3.2 Análise dos resultados obtidos durante o período de imersão parcial.....	134
4.3.4 Perda de massa.....	142
4.3.5 Análises complementares aos ensaios de corrosão.....	143
4.3.5.1 Análise visual.....	143
4.3.5.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	145
4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEOR DE CO <sub>2</sub> E SEU EFEITO NA CARBONATAÇÃO ACELERADA DO CONCRETO E NA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO.....	147
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>151</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	151
5.1.1 Resistência à compressão.....	151
5.1.2 Carbonatação, variação de massa e absorção de água.....	152
5.1.3 Resistência de polarização.....	153
5.1.3.1 Resistência ôhmica.....	153
5.1.3.2 Potencial de corrosão.....	153
5.1.3.3 Densidade de corrente de corrosão e correlações.....	154
5.1.4 Análises complementares.....	156
5.1.5 Conclusões finais.....	156
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
APÊNDICE A – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL: VALORES MÉDIOS.....	168



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Características químicas de algumas cinzas volantes brasileiras.....	23
<b>Figura 2:</b> Resistência à compressão de concretos em função do teor de cinza volante e idade ( Poon et al. 2002).....	28
<b>Figura 3:</b> Efeito do teor de cinzas volantes e tempo e tipo de cura na resistência mecânica do concreto (Thomas et al. 1989).....	29
<b>Figura 4:</b> Lei de conservação de massa e modelos constituintes da carbonatação (Ishida e Maekawa, 2000). ....	33
<b>Figura 5:</b> Equilíbrio do ácido carbônico, íon bi-carbonato e íon carbonato com o pH na solução.....	37
<b>Figura 6:</b> Redução no volume total de poros devido à carbonatação em ambiente com 5% de CO <sub>2</sub> , após cura por 28 dias (Claisse et al., 1999). ....	39
<b>Figura 7:</b> Profundidade de carbonatação verso relação água cimento em concretos com cimento Portland comum, e com adição de cinza volante ou escória de alto forno (Parrot,1990).....	41
<b>Figura 8:</b> Profundidade carbonatada verso umidade relativa para diferentes classes de concreto (Roy et al., 1999). ....	44
<b>Figura 9:</b> Relação entre a concentração de CO <sub>2</sub> e o coeficiente de carbonatação (Uomoto e Takada, 1993).....	45
<b>Figura 10:</b> Diagrama de equilíbrio mostrando o efeito do CO <sub>2</sub> no sistema Fe-H <sub>2</sub> O à 25 °C (Garrels e Christ, citados por Sagoe-Crentsil e Glasser, 1989).....	48
<b>Figura 11:</b> Corrosão do aço em concreto carbonatado (Parrot, 1990).....	49
<b>Figura 12:</b> Distribuição das etapas de ensaio e condições de exposição dos corpos-de-prova no tempo. ....	53
<b>Figura 13:</b> Representação esquemática do programa experimental. ....	54
<b>Figura 14:</b> Distribuição de tamanho de grãos dos aglomerantes.....	56
<b>Figura 15:</b> Difratoograma de raios-X da cinza volante.....	57
<b>Figura 16:</b> Micrografia de cinza volante: a) aumento de 5000x; b) aumento de 10.000x.....	57
<b>Figura 17:</b> Corpos-de-prova usados nos ensaios eletroquímicos.....	63
<b>Figura 18:</b> Croqui e vista da câmara de sazonalização (Kulakowski, 2002).....	65
<b>Figura 19:</b> Esquema de montagem da câmara de carbonatação a 5% de CO <sub>2</sub> . ....	66
<b>Figura 20:</b> Croqui e vistas da câmara de carbonatação com teor de CO <sub>2</sub> maior que 50% (Vieira, 2003).....	67
<b>Figura 21:</b> Ensaio de resistência de polarização.....	71
<b>Figura 22:</b> Comparação entre resultados experimentais de resistência à compressão axial dos concretos (símbolos) com os modelados (linhas). ....	77
<b>Figura 23:</b> Profundidade carbonatada após 62 dias de carbonatação em câmaras com teor de CO <sub>2</sub> de 5% e superior a 50%.....	80
<b>Figura 24:</b> Profundidades carbonatadas médias em função da relação água/aglomerante e teor de cinza volante ou cimento.....	82
<b>Figura 25:</b> Corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos, carbonatados por 223 dias em 5% de CO <sub>2</sub> (1) e em mais de 50% CO <sub>2</sub> (2): a) a/agl 0,44 com 30% de cinza volante e b) a/agl 0,65, sem cinza volante.....	84
<b>Figura 26:</b> Correlação entre resultados de resistência à compressão axial aos 28 dias de idade e profundidade carbonatada média, aos 62 dias de exposição ao CO <sub>2</sub> . ....	85
<b>Figura 27:</b> Correlação entre resistência à compressão aos 28 dias e profundidade carbonatada, conforme teor de cinza volante - tipo de cimento, aos 62 dias de carbonatação.....	86

Figura 28: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com 5% de CO <sub>2</sub> , agrupados por teor de adição - cimento.....	89
Figura 30: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com 5% de CO <sub>2</sub> , agrupados por relação água/aglomerante.....	90
Figura 31: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com mais de 50% de CO <sub>2</sub> , agrupados por teor de cinza volante – cimento.....	91
Figura 32: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com mais de 50% de CO <sub>2</sub> , agrupados por relação água/aglomerante.....	92
Figura 33: Efeito da concentração de CO <sub>2</sub> e do teor de cinza volante – tipo de cimento na variação de massa máxima, e profundidade carbonatada, em função da relação água aglomerante.....	94
Figura 34: Efeito da concentração de CO <sub>2</sub> e do teor de cinza volante na variação de massa.....	95
Figura 35: Absorção média dos concretos carbonatados por 253 dias em câmaras com 5 e com mais de 50% de CO <sub>2</sub> , após 35 dias de imersão parcial.....	97
Figura 36: Evolução da resistência ôhmica de concretos sem cinza volante.....	100
Figura 37: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 15% de cinza volante.....	100
Figura 38: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 30% de cinza volante.....	101
Figura 39: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 45% de cinza volante.....	101
Figura 40: Evolução da resistência ôhmica de concretos com cimento CPIV 32.....	102
Figura 41: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,44.....	103
Figura 42: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,48.....	104
Figura 43: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,55.....	104
Figura 44: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,65.....	105
Figura 45: Resultados médios de resistência ôhmica obtidos durante o período de 253 dias de carbonatação.....	106
Figura 46: Resultados médios de resistência ôhmica em função da relação água/aglomerante, obtidos durante o período de 253 dias de carbonatação.....	107
Figura 47: Resultados médios de resistência ôhmica obtidos durante o período de imersão parcial.....	108
Figura 48: Resultados médios de resistência ôhmica em função da relação água/aglomerante, obtidos durante o período de imersão parcial.....	108
Figura 49: Evolução do potencial de corrosão de concretos sem cinza volante.....	110
Figura 50: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 15% de cinza volante.....	111
Figura 51: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 30% de cinza volante.....	111
Figura 52: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 45% de cinza volante.....	112
Figura 53: Evolução do potencial de corrosão de concretos com cimento CPIV 32.....	112
Figura 54: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,44.....	113
Figura 55: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,48.....	113
Figura 56: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,55.....	114
Figura 57: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,65.....	114
Figura 58: Evolução da resistência ôhmica e potencial de corrosão de concretos com cimento CPIV 32.....	117
Figura 59: Valores médios de potencial de corrosão em função do teor de cinza volante –	

	cimento, obtidos durante o período de carbonatação.....	120
<b>Figura 60:</b>	Valores médios de potencial de corrosão em função da relação água/aglomerante observados durante o período de 253 dias de carbonatação.....	120
<b>Figura 61:</b>	Valores médios de potencial de corrosão em função do teor de cinza volante – cimento observados durante o período de imersão parcial.....	122
<b>Figura 62:</b>	Valores médios de potencial de corrosão em função da relação água/aglomerante observados durante o período de imersão parcial.....	122
<b>Figura 63:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos sem cinza volante.....	124
<b>Figura 64:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 15% de cinza volante.....	125
<b>Figura 65:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 30% de cinza volante.....	125
<b>Figura 66:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 45% de cinza volante.....	126
<b>Figura 67:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com cimento CPIV 32.....	126
<b>Figura 68:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.44.....	128
<b>Figura 69:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.48.....	128
<b>Figura 70:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.55.....	129
<b>Figura 71:</b>	Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.65.....	129
<b>Figura 72:</b>	Densidade de corrente de corrosão médios em função do teor de cinza volante – cimento, medidos no período de carbonatação.....	131
<b>Figura 73:</b>	Densidade de corrente de corrosão médios em função da relação água/aglomerante, medidos no período de carbonatação.....	132
<b>Figura 74:</b>	Valores de potencial de corrosão em função de valores de densidade de corrosão: a) carbonatação em 5% de CO <sub>2</sub> ; b) carbonatação em mais de 50% de CO <sub>2</sub> .....	133
<b>Figura 75:</b>	Densidade de corrente média em função do teor de cinza volante – tipo de cimento para concretos parcialmente imersos.....	135
<b>Figura 76:</b>	Densidade de corrente média em função da relação água/aglomerante, para concretos parcialmente imersos.....	135
<b>Figura 77:</b>	Correlação entre resultados de $i_{corr}$ e $E_{corr}$ dos concretos obtidos durante o período de imersão parcial: a) carbonatação em 5% de CO <sub>2</sub> ; carbonatação em > 50% de CO <sub>2</sub> .....	137
<b>Figura 78:</b>	Densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão em função da absorção de concretos carbonatados em 5% de CO <sub>2</sub> .....	138
<b>Figura 79:</b>	Densidade de corrente de corrosão e resistência ôhmica em função da absorção de concretos carbonatados em 5% de CO <sub>2</sub> .....	139
<b>Figura 80:</b>	Densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão em função da absorção de concretos carbonatados em mais de 50% de CO <sub>2</sub> .....	140
<b>Figura 81:</b>	Densidade de corrente de corrosão e resistência ôhmica em função da absorção de concretos carbonatados em mais de 50% de CO <sub>2</sub> .....	140
<b>Figura 82:</b>	Armaduras dos concretos carbonatados em concentração de 5% (1) e em mais de 50% (2) de CO <sub>2</sub> : a) a/agl 0,44, sem cinza volante; b) a/agl 0,55, sem cinza volante, c) a/agl 0,65, sem cinza volante e; d) a/agl 0,65 com 45% de cinza volante. ...	144
<b>Figura 83:</b>	Micrografia de interface aço/concreto carbonatado, relação água/aglomerante 0,55 – magnificação 60 x: a) CPIV 32 - 5% CO <sub>2</sub> ; b) CPIV 32 - >50% CO <sub>2</sub> ; c) 0%	

	CV - 5% CO <sub>2</sub> e d) 0% CV - >50% CO <sub>2</sub> .....	145
<b>Figura 84:</b>	Micrografia de interface aço/concreto com 0% CV, carbonatado em >50% CO <sub>2</sub> ; relação água/aglomerante 0,55 – magnificação: a) 750x e b) 1000x.....	146
<b>Figura 85:</b>	Amostra de concreto sem cinza volante, relação água/aglomerante 0,55, carbonatado em 5% de CO <sub>2</sub> : a) Espectroscopia Raman; b) difratograma de raios-X.....	148
<b>Figura 86:</b>	Eflorescência observada nos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos, mantidos em imersão parcial por 5 semanas.....	150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Efeito da finura na resistência à compressão de argamassas (MPa) (Giegiczny e Werynska, 1989).....	25
<b>Tabela 2:</b> Efeitos da carbonatação no concreto e conseqüências para a durabilidade das estruturas e para testes (Claisse et al., 1999).....	40
<b>Tabela 3:</b> Características físico-químicas do clínquer, cimento CPIV 32 e cinza volante.....	55
<b>Tabela 4:</b> Composição granulométrica dos agregados NBR 7217 (ABNT, 1987) e características físicas.....	59
<b>Tabela 5:</b> Propriedades mecânicas da armadura utilizada.....	60
<b>Tabela 6:</b> Identificação dos traços de concreto, aleatorização, quantidades de materiais por m <sup>3</sup> e abatimento do tronco de cone.....	61
<b>Tabela 7:</b> Análise de variância dos resultados de resistência à compressão axial.....	77
<b>Tabela 8:</b> Análise de variância dos resultados de carbonatação acelerada, obtidos aos 62 dias de ensaio.....	81
<b>Tabela 9:</b> Análise de variância (ANOVA) para os resultados de absorção dos concretos carbonatados.....	97
<b>Tabela 10:</b> Análise de variância dos valores de potencial de corrosão medidos durante o período de carbonatação.....	119
<b>Tabela 11:</b> Análise de variância dos resultados de potencial de corrosão medidos durante o período de imersão parcial.....	121
<b>Tabela 12:</b> Critérios de avaliação da velocidade de corrosão (Alonso e Andrade (1990), citados por Cascudo, (1997)).....	123
<b>Tabela 13:</b> Critérios relacionando taxa de corrosão e probabilidade de corrosão e/ou expectativa de vida útil, conforme Brommfield, citado por Gu et al. (1999).....	123
<b>Tabela 14:</b> Análise de variância (ANOVA) dos resultados de densidade de corrente de corrosão medidos durante o período de carbonatação.....	131
<b>Tabela 15:</b> Análise de variância dos resultados de potencial de corrosão medidos durante o período de imersão parcial.....	134
<b>Tabela 16:</b> Valores de potencial de corrosão e resistência correspondentes a densidades de corrosão superiores a 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .....	141
<b>Tabela 17:</b> Resultados médios dos ensaios de resistência à compressão axial.....	169

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABCP: Associação Brasileira de Cimentos Portland

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI: American Concrete Institute

ASTM: American Society for Testing and Material

$C_2S$ : silicato dicálcico

$C_3S$ : silicato tricálcico

Ca: cálcio

CANMET: Canadá Centre for Mineral and Energy Technology

CaO: óxido de cálcio

CH: hidróxido de cálcio

C-S-H: silicatos de cálcio hidratado

Cu: cobre

DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX: Difração de raios-X

EDS: Energy dispersive X-ray spectroscopy

Fe: ferro

FRX: Fluorescência de raios-X

MCT: Ministério de Ciência e Tecnologia

MEV: Microscopia eletrônica por varredura

NBR: Norma Brasileira

## RESUMO

ABREU, A. G. Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Este trabalho apresenta um estudo de corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com elevados teores de cinza volante, utilizando-se para isso a técnica de resistência de polarização. Selecionou-se para a pesquisa quatro relações água/aglomerante (0,44, 0,48, 0,55 e 0,65) e quatro teores de substituição de cimento (clínquer + gesso) por cinza volante (0,15, 30 e 45%). Foi também escolhido para comparação o cimento CPIV 32.

Os corpos-de-prova foram curados por 28 dias, sazoados por 22 dias e então carbonatados em ambientes com 5 e com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , por um período 223 dias. Após, os concretos foram parcialmente imersos durante 35 dias. Os ensaios de resistência de polarização foram feitos durante todo o período de carbonatação e imersão parcial. Paralelamente, romperam-se corpos-de-prova por compressão axial, determinou-se profundidades carbonatadas e monitorou-se as massas dos corpos de prova usados para ensaio de resistência de polarização. Realizou-se também análises complementares de microestrutura, utilizando-se as técnicas de difração por raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados, análises com EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) e espectroscopia Raman.

Os experimentos realizados possibilitaram identificar o efeito significativo da variação do teor de cinza volante para a corrosão da armadura. Os resultados assim obtidos também permitiram constatar o efeito significativo do teor de  $\text{CO}_2$  para os resultados de potencial de corrosão e de densidade de corrente de corrosão. Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram a importância de cada vez mais se buscar a realização de ensaios que reproduzam o máximo possível condições de exposição das estruturas no ambiente.

Palavras-chave: concreto; cinza volante; carbonatação; corrosão; durabilidade

## ABSTRACT

ABREU, A. G. Study of reinforcing steel corrosion induced by carbonation of concrete with fly ash. 2004. Thesis (Doctorate in Engineering) – Program of Pós-Graduation in Civil Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre.

This work presents a study of corrosion of reinforcing steel induced by carbonation in concretes containing fly ash. Four water-binder ratios (0,44; 0,48; 0,55 and 0,65) and four clinker (clinker + gypsum) replacements of fly ash (0;15; 30 and 45%) were selected. It was also chosen CPIV 32 cement to study.

After 28 days kept in the moist curing room, the samples were carbonated during 223 days in a CO<sub>2</sub> atmosphere with 5% and more than 50% of CO<sub>2</sub>. After the carbonation period, the concretes samples were partially immersed during 35 days in potable water. Linear polarization resistance tests were made during the whole carbonation and partial immersion periods. Moreover, compressive strength tests were made, depth of carbonation in concretes were determined and the masses of samples used in linear polarization resistance tests were monitored. Even microstructure complementary analyses were made using X-ray diffraction (DRX) techniques, X-ray fluorescence (FRX), electronic microscopy using backscattered electrons and energy dispersive spectroscopy analyses and Raman spectroscopy.

Based on the accomplished tests it's possible to identify the significant effect of the fly ash level replacement in concrete on the reinforcing steel corrosion. The thus gotten results also had of allowed evidencing the significant effect of the CO<sub>2</sub> concentration on the results of corrosion potential and corrosion current density.

Keywords: concrete; fly ash; carbonation; corrosion; durabilidade.



# I INTRODUÇÃO

## 1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TEMA

O Rio Grande do Sul detém a maior parte dos depósitos de carvão de importância econômica no Brasil, o que corresponde a 91%, seguido por Santa Catarina, com 8,51% (Kihara, 1983). O carvão é usado, para geração de energia em termoeletricas e indústrias. O resíduo sólido resultante da combustão, finamente dividido e arrastado pelos gases, é a cinza volante. O material que se aglomera, caindo no fundo da câmara de combustão, denomina-se cinza pesada ou de fundo. A cinza volante é coletada através dos gases de combustão por processos mecânicos ou precipitadores eletrostáticos. Devido à sua finura, é facilmente transportada, sendo estocada em silos ou lançada ao meio ambiente hidraulicamente. A cinza de fundo é coletada por arraste hidráulico e depositada em bacias de sedimentação a céu aberto. A cinza mais fina, que não é retirada por esses equipamentos, é lançada na atmosfera através das chaminés (Nardi e Hotza, 1998).

A cinza volante corresponde a aproximadamente 55% do total de carvão após combustão (Nardi e Hotza, 1998). Considerando que, durante o ano são queimados milhares de toneladas de carvão, o correspondente em cinza é um volume expressivo. Como exemplo, somente em 1995 foram produzidas 5.581.720 t de carvão na Região Sul (DNPM, 1996). Assim, estima-se que somente naquele ano tenham sido geradas em torno de 3 milhões de toneladas de cinza volante. A cinza volante é para o meio ambiente uma fonte de contaminação, já que se depositadas no solo provocam contaminação de águas subterrâneas e superficiais. As partículas de tamanho respirável (10  $\mu\text{m}$ ) permanecem longo tempo na atmosfera, podem ser transportadas a centenas de quilômetros da fonte emissora e serem captadas pelos alvéolos pulmonares, acarretando risco à saúde humana (Sanchez et al., 1998).

A utilização da cinza volante na fabricação do cimento é especialmente interessante, já que a produção deste tem significativo impacto ambiental, devido ao elevado consumo de energia e a poluição que provoca. Segundo informações do MCT (2004), a indústria do cimento é responsável por, aproximadamente, 7% da emissão de  $\text{CO}_2$  na

atmosfera. Desta forma, além de a utilização da cinza volante substituindo parte do cimento implicar em considerável redução do consumo de energia, também contribui para redução na emissão de poluentes e, conseqüentemente, de custos.

A adição de cinza volante ao cimento não é recente e vem ocorrendo em muitos países. Ela pode ser feita quando da fabricação do cimento ou em centrais de concreto. Muitos códigos e normas têm limitado em 10 a 25% de cinza volante, quando para emprego em concreto estrutural, e volumes relativamente maiores seriam utilizados apenas em concreto massa (Jiang et al., 2000). Concretos estruturais com teores mais elevados de cinza foram inicialmente propostos pelo CANMET (Canadá Centre for Mineral and Energy Technology), em 1985, e investigações posteriores evidenciaram que estes concretos possuem propriedades excelentes. Nestes concretos foram empregados teores entre 50-60% de cinza volante, tendo sido obtido concretos de 50 MPa aos 120 dias (Poon et al, 2000). No Brasil, os cimentos pozolânicos podem conter até 50% de cinza volante. Na Região Sul, este é o principal cimento comercializado.

O uso da cinza volante no cimento depende de suas características químicas e mineralógicas. Variáveis no processo de queima do carvão acarretam diferenças significativas em cinzas volantes de mesma procedência. Mehta (1989) atribui à falta de qualidade e homogeneidade a baixa utilização da cinza volante como pozolana. A variabilidade é característica dos subprodutos, sejam eles industriais ou agrícolas (Swamy, 1993). Em vista disso, o autor argumenta que esse fato não deve ser visto como desvantagem e inibir o engenheiro no uso desses materiais em construções de concreto. Swamy (1990) afirma que muitos dos resultados contraditórios e das limitações reportadas sobre influências da cinza volante são provenientes de duas causas:

- Variabilidade e grande possibilidade de composições na qual o material é obtido;
- Forma na qual a cinza volante é incorporada ao concreto - substituindo o cimento, agregado miúdo ou graúdo, ou como constituinte adicional à quantidade inicial de cimento.

Swamy (1990) afirma que a contribuição da cinza volante para a durabilidade do concreto está bem documentada, embora o efeito sobre aspectos de comportamento do concreto como a **carbonatação**, a resistência ao congelamento e degelo e **corrosão da armadura** sejam bastante complexo e às vezes contraditórios, não sendo os mecanismos completamente compreendidos. Por outro lado, segundo Swamy (1990), o efeito benéfico da

cinza volante na resistência ao ataque químico, particularmente ao ataque por sulfatos e reações expansivas tipo álcali-agregado, estão bem comprovados

Embora do ponto de vista econômico e ecológico seja interessante a utilização de subprodutos e resíduos, como é o caso da cinza volante, é de fundamental importância o conhecimento das implicações técnicas devidas a sua utilização. As alterações microestruturais introduzidas no concreto decorrentes da incorporação da cinza volante são significativas. Dispor do conhecimento das limitações e das condições de utilização, tanto da cinza volante, como de qualquer outro material, pode resultar para a estrutura de concreto armado no incremento da sua vida útil. Neste sentido, Ho e Lewis, (1988) sugerem como uma possível forma de assegurar a durabilidade das estruturas de concreto a especificação direta da qualidade requerida para o material, como por exemplo, a sua **resistência à carbonatação**, penetração de íons cloreto, absorção de água e difusão de oxigênio. Assim, dependendo do tipo de estrutura e do ambiente de serviço, mais de um critério poderia ser necessário especificar.

Entre os problemas de durabilidade da estrutura de concreto, os relacionados à corrosão das armaduras são mais preocupantes, uma vez que os recursos necessários para sua solução são relevantes, além dos problemas sociais envolvidos. Em ambientes urbanos, a carbonatação do concreto é o principal mecanismo que leva à despassivação das armaduras inseridas no concreto (Papadakis, 1999). Em concretos de baixa qualidade, em estruturas muito antigas ou onde a espessura de cobrimento é insuficiente, a frente de carbonatação pode penetrar no concreto e chegar até a armadura. Quando isto ocorre, o pH da solução dos poros do concreto, que geralmente é superior a 12, cai a valores inferiores a 9,5, suficiente para destruir o filme passivo. Se houver no local umidade e oxigênio suficientes, a corrosão da armadura pode iniciar (Parrot, 1994). Nos concretos com cinza volante substituindo parte do cimento, pode ocorrer uma redução do período de iniciação por carbonatação, incrementando o risco de corrosão (Papadakis, 2000).

Segundo Swamy (1990), a carbonatação e os danos induzidos pela carbonatação são primeiro uma função da relação água/cimento, sendo o controle dessa relação a forma mais simples e efetiva de prevenir a carbonatação. De acordo com o referido autor, concretos com cinza volante com relação água/cimento entre 0,3 a 0,45 e cura adequada não apresentariam espessura de carbonatação grande o suficiente para alcançar a armadura. A interação existente entre o ambiente e a estrutura de concreto armado é importante para a durabilidade e vida útil deste tipo de estruturas.

Internacionalmente, observa-se um grande número de pesquisas sobre a carbonatação em concretos com cinza volante, sendo que muitas delas avaliam a corrosão da armadura nesses concretos (Alonso, 1986; Parrot, 1990; Cahyadi e Uomoto, 1993; Montemor, 1995; entre outros). Entretanto, apesar de numerosas contribuições de caráter prático ou experimental sobre o efeito de cinza volante compondo o material cimentante sobre a durabilidade do concreto, ainda não é possível identificar o concreto que tenha um desempenho ótimo em um ambiente corrosivo em particular, devido aos numerosos materiais, projetos e parâmetros ambientais envolvidos neste problema (Thompson e Lankard (1997)<sup>1</sup>, citados por Papadakis, 2000).

No Brasil, estudos nos quais a carbonatação em concretos com cinza volante é investigada foram realizados por pesquisadores como Isaia (1995) e Vagheti (1999). Atualmente, estão em andamento na Universidade Federal do Rio Grande do Sul duas teses de doutorado nas quais se investiga a corrosão em concretos com cinza volante. Na primeira delas, em desenvolvimento por Dotto (200?), a pesquisadora estuda, usando técnicas eletroquímicas, a corrosão induzida por cloretos em concretos com diferentes adições minerais, e entre estes, alguns com cinza volante. A corrosão em concretos contendo misturas binárias e ternárias com cinza volante, submetidos à carbonatação, também é investigada por Vagheti (200?). Porém, um estudo da corrosão da armadura iniciada por carbonatação em concretos nos quais se estuda o efeito de diferentes teores de cinza volante ainda não se tem notícia. Pretende-se com isso contribuir para o conhecimento do comportamento dos concretos que, executados com os materiais disponíveis na região, são expostos a ambientes urbanos e industriais, e, por consequência, contribuir também para a especificação mais adequada destes materiais, possibilitando assim a execução de estruturas mais duráveis.

## 1.2 OBJETIVOS

A partir do que foi exposto anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar, usando técnicas eletroquímicas, a corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com elevados teores de cinza volante.

---

<sup>1</sup> N. G. Thompson, D. R. Lnakard. Improved concretes for corrosion resistance, Georgetown Pike, McLean VA, US Department of Transportation, Federal Highway Administration, Report No. FHWA-RD-96-207, 1997.

Como consequência do delineamento da pesquisa, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- estudar o efeito de diversos teores de cinza volante e relações água/aglomerante na resistência à compressão dos concretos;
- estudar o efeito dos diversos teores de cinza volante e relação água/aglomerante na velocidade de carbonatação e variação de massa dos concretos carbonatados;
- estudar o efeito dos diversos teores de cinza volante e relação água/aglomerante na absorção de água dos concretos carbonatados;
- avaliar o efeito do teor de cinza volante e tipo de cimento (clínquer e CPIV 32) na resistência ôhmica, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão;
- avaliar o efeito da relação água/aglomerante na resistência ôhmica, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão;
- estudar o efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  para a carbonatação e corrosão da armadura nos concretos com e sem cinzas volantes;

### 1.3 ESTRUTURA DE APRESENTAÇÃO DA PESQUISA

Este trabalho está estruturado em 5 capítulos.

No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema da pesquisa, apresenta-se a relevância do assunto para a durabilidade das estruturas, os objetivos e a estruturação do trabalho, bem como suas limitações.

No segundo capítulo é apresentada a revisão bibliográfica sobre a cinza volante e sua contribuição para as propriedades do concreto, sobre a carbonatação e os efeitos de parâmetros ambientais e do concreto na carbonatação. Apresenta-se também, de forma sucinta, uma revisão sobre a corrosão da armadura devida à carbonatação.

No terceiro capítulo são descritos o planejamento experimental, a caracterização dos materiais, e a descrição dos métodos empregados para a execução dos experimentos.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos. O embasamento para as conclusões é feito com base nos resultados obtidos com a realização de análise de variância.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

#### 1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Tendo em vista os inúmeros parâmetros que compreendem o concreto com cinza volante, a carbonatação e o fenômeno da corrosão da armadura, conforme apresentado na introdução e na revisão bibliográfica, fez-se necessário que fossem estabelecidos limites na abrangência do trabalho, de forma a viabilizar a execução dos experimentos, adequando-se a limitações impostas por recursos financeiros, espaço físico, de pessoal e tempo. Assim estabeleceu-se:

- Aglomerante: cinza volante substituindo clínquer em teores de 0, 15, 30 e 45%, visando abranger os teores de cinza permitidos pela norma brasileira para substituição em cimentos. Para efeito de comparação com cimento, trabalhou-se também com o cimento CPIV 32;
- Aço: optou-se por trabalhar com o aço CA 60 pelo fato de corroer mais rápido;
- Relação água/aglomerante: foram selecionadas 4 relações água/aglomerante (0,44, 0,48, 0,55 e 0,65) visando uma comparação com concretos usados correntemente;
- Concentração de CO<sub>2</sub>: os concretos foram submetidos a duas concentrações de CO<sub>2</sub> (5% e mais de 50% de CO<sub>2</sub>);
- Tempo de monitoramento dos ensaios: os ensaios foram encerrados após 308 dias de andamento dos testes.

## 2 CONCRETOS COM CINZAS VOLANTES E CARBONATAÇÃO

De forma geral, as cinzas volantes são incorporadas ao concreto substituindo parte do cimento. Como consequência, os concretos feitos com cinza volante tem suas propriedades modificadas. Os efeitos da incorporação de cinza volante ao concreto podem ser observados tanto no seu estado fresco como endurecido. Geralmente, quando no estado fresco, os concretos com cinza volante apresentam-se mais trabalháveis, sendo reportado por pesquisadores a menor exudação destes e o menor calor de hidratação quando os mesmos são comparados aos com cimento Portland. Quando no estado endurecido, os efeitos da cinza volante nas propriedades do concreto são decorrentes de suas características químicas e físicas e podem ser observados em propriedades como a resistência à compressão axial ao longo do tempo, porosidade total, estrutura da rede de poros e resistência a agentes químicos. Aspectos das cinzas volantes e de concretos com cinzas volantes são apresentados a seguir, visando a compreensão do comportamento de concretos com cinzas volantes carbonatados em relação à corrosão da armadura.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA CINZA VOLANTE

A cinza volante possui forma esférica, apresentando-se também em pequena quantidade como esferas ocas, que podem estar vazias ou preenchidas com pequenas esferas. As cinzas volantes têm dimensões variando entre 1 e 100  $\mu\text{m}$  e superfície por adsorção de nitrogênio típica de 300 a 500  $\text{m}^2/\text{kg}$  (Mehta e Monteiro, 1994). A cinza volante contém alto teor de sílica e alumina (Mehta, 1989), sendo que a maioria das cinzas usadas em concreto contém baixo teor de cálcio ( $< 10\%$  de cálcio). Segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992), esta cinza é classificada como classe C e a com alto teor de cálcio como Classe E. Cinzas volantes com alto teor de cálcio têm sido comercializadas em países como os EUA, Canadá (Malhotra, 1993) e Grécia (Papayanni, 1993), onde o cimento contém teores de até 15% de adição. Nos Estados Unidos, análises químicas típicas de cinza volante com baixo teor de cálcio apresentam 45 a 65% de  $\text{SiO}_2$ , 20 a 30% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 a 20% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1 a 2%  $\text{MgO}$ , mais de 3% de álcalis e mais de 5% de perda ao fogo (Mehta, 1989). No Brasil, a cinza volante disponível é a que

contém baixo teor de cálcio. A Figura 1 apresenta a composição química de algumas cinzas volantes brasileiras de diferentes procedências.

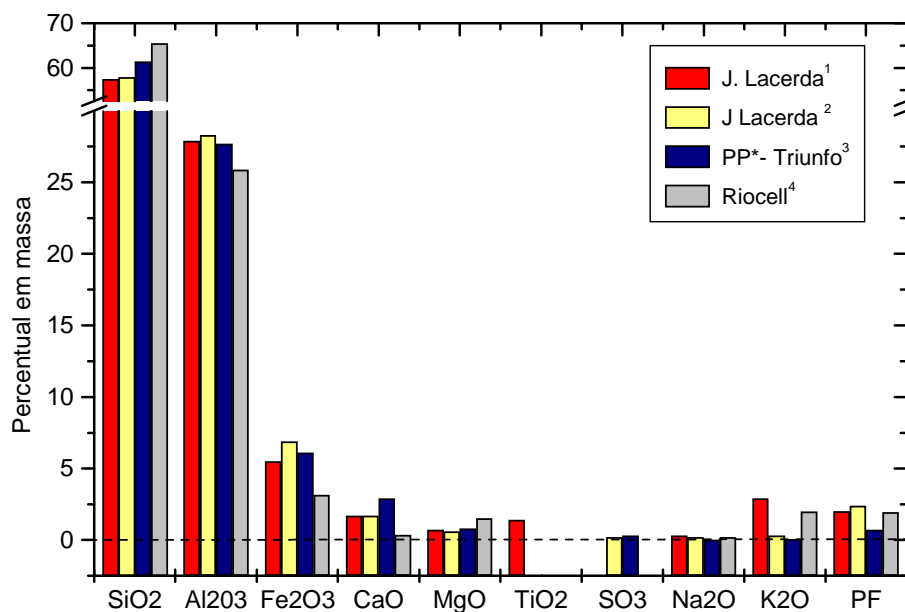


Figura 1: Características químicas de algumas cinzas volantes brasileiras<sup>2</sup>

A partir dos dados apresentados na Figura 1 constata-se que as cinzas volantes brasileiras possuem características similares e apresentam teores de óxido de cálcio inferiores a 5%.

As composições químicas e de fase dependem dos minerais associados ao carvão e às condições de queima (Taylor, 1997). Variações em parâmetros do processo de queima em fornos industriais tornam possível que dois exemplares de cinzas volantes, com características químicas similares, apresentem diferentes composições mineralógicas e características de desempenho em concretos (Mehta, 1989). Os minerais cristalinos em cinza volante com baixo teor de cálcio são basicamente o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a mulita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), e a magnetita ou ferrita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Segundo Mehta (1989), a cinza volante típica contém entre 60 e 90% de sílica amorfa.

Outra forma de classificação da cinza volante está relacionada a suas propriedades hidráulicas e, neste caso, pode ser considerada um material cimentício e/ou pozolânico, dependendo do teor de CaO (óxido de cálcio). A cinza volante com teor de CaO inferior a 10% é classificada como pozolana normal, enquanto a que possui entre 10 e 20% de CaO

<sup>2</sup> Procedências/Fonte: <sup>1</sup>(Nardi e Hotza, 1998); <sup>2</sup>(Isaia, 1991); <sup>3</sup>(Isaia, 1995); <sup>4</sup>(Vaghetti, 1999); \*PP- Pólo Petroquímico



como cimentante e pozolânica e a com teor de CaO acima de 20% como material cimentante (Mehta, 1989).

A cinza volante consiste de finas partículas de silicatos vítreos, as quais são significativamente modificadas em presença de grande quantidade de íons cálcio, magnésio e alumínio. Pequenas quantidades de cimento Portland ou outros ativadores, como os álcalis ou gesso, são necessários para acelerar a hidratação e a taxa de desenvolvimento de resistência. A reatividade da cinza volante em cimento Portland depende da dissolução da estrutura vítrea pelos íons hidroxilas, que é resultante da hidratação do cimento Portland, sendo também influenciada pela temperatura de cura e finura da cinza volante. Enquanto escórias de alto forno requerem para a sua ativação soluções com pH relativamente baixos, como por exemplo, menores que 12 (Bijen, 1996), a cinza volante requer que o pH seja superior a 13 (Fraay et al., 1989; Bijen, 1996). Em concretos com cimento pozolânico, além do C-S-H (silicato de cálcio hidratado) formado devido à hidratação do silicato do clínquer, o C-S-H originário da reação entre a pozolana e hidrólise da cal também ocorre. A composição deste tipo de C-S-H é diferente da que se origina da hidratação do  $C_3S$  (silicato tricálcico) e  $C_2S$  (silicato bicálcico), devido às diferentes condições de formação (Massazza, 1993).

Geralmente a cinza volante tem baixo nível de ativação em um sistema CaO e gesso para cura ambiente. Huang e Cheng (1986)<sup>3</sup>, citados por Li et al. (2000), consideram que em um sistema cinza volante –  $Ca(OH)_2-H_2O$ , o grau da reação da cinza volante é de apenas 1,5 a 3% após 7 dias de hidratação, e menos de 20% após 180 dias de hidratação. Devido ao maior teor de alumínio e silício e maior grau de polimerização, a ativação da cinza volante é muito mais lenta que a da escória.

De acordo com Taylor (1997), as propriedades da cinza volante que asseguram sua adequação para uso em concretos são o teor de carbono (C), a capacidade em reduzir a demanda de água e a atividade pozolânica. Segundo o referido autor, o excessivo teor de carbono na cinza volante produz concretos descoloridos, além de interferir na compatibilidade com alguns tipos de aditivos, especialmente os incorporadores de ar. Outro aspecto a ser considerado é que as partículas de carbono são eletronegativamente mais nobres que o aço, fato que de acordo com Bijen (1996), poderia por em perigo a vida de serviço da estrutura. Entretanto, testes demonstraram que para o concreto no qual o pH é mantido alto, os efeitos

---

<sup>3</sup> Huang, S. e Cheeng, J. Kinetic of reaction in system fly ash- $Ca(OH)_2$ , J. Chin Ceram Soc 14 (1) (1989) 191-197

negativos não foram observados, mesmo no caso de altas concentrações de carbono (Bijen, 1996).

Do ponto de vista físico da cinza volante, tem especial importância para o concreto a finura e a área específica. Investigações sobre o efeito da **finura** da cinza volante na hidraulicidade e na resistência de argamassas foram realizadas por Giergiczny e Werynska (1989). Argamassas com cimento e areia na proporção de 1:3, contendo 30% de cinza volante (3,8 % de CaO) com finuras variadas e 70% de cimento foram ensaiadas pelos pesquisadores. As resistências à compressão médias obtidas em corpos-de-prova prismáticos (4x4x16) são apresentadas na Tabela I.

**Tabela I:** Efeito da finura na resistência à compressão de argamassas (MPa) (Giergiczny e Werynska, 1989).

	Idade (dias)		
	7	28	90
Cimento	24,1	40,5	49,3
CV 0-20 $\mu\text{m}$	11,4	23,5	41,5
CV 20-40 $\mu\text{m}$	7,7	8,9	12,5
CV 40-60 $\mu\text{m}$	7,8	7,9	9,2
CV > 60 $\mu\text{m}$	4,6	7,2	7,6

A partir dos resultados apresentados na Tabela I, constata-se que quando a distribuição de tamanho de grãos das cinzas volantes variam de 0 a 20  $\mu\text{m}$ , o ganho de resistência das argamassas com cinzas é inferior (16% menor), quando comparadas às argamassas sem cinzas volantes aos 90 dias de idade. Fazendo a mesma comparação para argamassas com cinza volante com diâmetros médios superiores, verifica-se que o incremento na dimensão média das partículas resulta em substancial decréscimo de resistência. Neste mesmo sentido, Mehta (1989) observou que cinza volante contendo partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  tem influência positiva no desenvolvimento das resistências nas primeiras idades de cimentos misturados com cinza volante. Evidenciando o consenso sobre a importância da propriedade finura, Swamy (1993) coloca que a mesma é uma das principais variáveis que afetam a adequabilidade das cinzas volantes ao concreto. Entretanto, Swamy (1993) ressalta que a medida da superfície específica é difícil de ser aplicada às cinzas volantes, uma vez que a mesma é influenciada pelo teor de carbono, sugerindo que resultados em termos de percentual retido em peneira, como a 45  $\mu\text{m}$ , por exemplo, são preferíveis como medida de finura.

## 2.2 EFEITO DAS CINZAS VOLANTES NAS PROPRIEDADES DO CONCRETO

Embora seja possível o uso da cinza volante como adição, somando ao material cimentante, ou então substituindo parte do agregado miúdo, e até mesmo do graúdo, o seu emprego substituindo parte do material cimentante é a forma mais comum de utilização no concreto, quer seja na forma de cimento pozolânico ou quando usado em centrais de concreto substituindo parte do material cimentante. Devido às características químicas e físicas das cinzas volantes, são conseqüência natural as alterações nas propriedades reológicas, de desempenho **mecânico** e de **durabilidade** dos concretos que a contenham. Dentre as propriedades do concreto que mais evidenciam o efeito da incorporação de cinza volante estão a trabalhabilidade, o tempo de início de pega, o calor de hidratação, a velocidade de hidratação (necessidade de maior tempo de cura) e a velocidade de ganho de resistência em função do tempo. Em decorrência disso, as propriedades destes concretos, relacionadas à durabilidade, também são afetadas.

Existem numerosos trabalhos que tratam do assunto cinza volante e seu uso em concretos, o qual é abordado das mais variadas formas, enfoques e finalidades. Cita-se como exemplo os trabalhos de Helmuth (1987) e Wesche (1991), que são livros que tratam exclusivamente da cinza volante e seu emprego no cimento e concreto. Tendo em vista o propósito deste trabalho, é feita uma breve revisão sobre o tema, dando-se ênfase a aspectos diretamente relacionados ao uso de cinza volante no concreto na sua forma mais comum, que é substituindo parte do cimento, e seu efeito na durabilidade, mais notadamente na carbonatação e, conseqüentemente, na corrosão da armadura.

Devido a sua característica dispersante, a cinza volante influencia de forma positiva na **trabalhabilidade** do concreto, reduzindo a demanda de água (Calleja, 1983). Entretanto, algumas exceções foram verificadas por pesquisadores como Alvarez et al., (1988) e Malhotra (1993), comportamento que Helmuth (1987) atribui ao maior teor de carbono. De acordo com Helmuth (1987), a redução de água que se verifica em concretos com cinza volante é resultado de uma melhor dispersão das partículas de cimento. Partículas de cinza volante muito pequenas mantêm adsorvidas, em suas superfícies eletricamente carregadas, grãos de cimento, causando assim a dispersão do sistema, de forma similar ao que ocorre com os aditivos redutores de água orgânicos.

O **tempo de início de pega** normalmente é retardado pela cinza volante (Roy, 1989). A cinza volante classe C causa maior retardo na reação que cinza volante classe F, porém, após alguns dias, a reação é maior para a cinza volante classe C que para a classe F. De qualquer forma, muitos resíduos não hidratados podem ser observados em concretos com qualquer uma das classes de cinza volante, mesmo após anos de hidratação (Roy, 1989).

Outro efeito importante da cinza volante no concreto é a **redução do calor de hidratação**. De acordo com Mehta (1989), o uso de cinza volante possibilita um efetivo controle da fissuração térmica no concreto, sem comprometer a resistência última desejada. Mok<sup>4</sup> citado por Poon et al. (2000), ao pesquisar o incremento de temperatura devida à hidratação do cimento em blocos (1000x1000x1000 mm), verificou que em concretos com 50 MPa houve redução máxima de 6 °C na temperatura, quando foram utilizados 25% de cinza volante substituindo parte do cimento. Porém, em concretos de 100 MPa e com 20% de cinza volante substituindo parte do cimento não foi observada redução no ganho de temperatura. Assim, Poon et al. (2000) entendem que em concretos com baixas relações água/aglomerante, o efeito de uma adição normal de cinza volante não é significativo para reduzir a elevação da temperatura devida à hidratação do cimento.

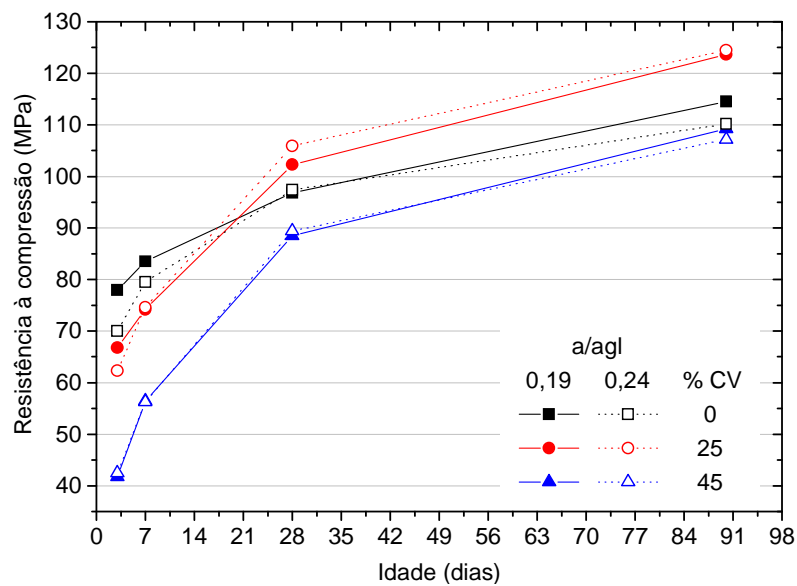
Em ensaios de calorimetria realizados em pastas com relações água/material cimentante iguais a 0,24, monitorados por 72 horas, Poon et al. (2000) observaram que, para a substituição de 25% de cimento por cinza volante, a redução no valor acumulado do calor de hidratação foi de 16%, enquanto que para a substituição de 45% de cimento por cinza volante, a redução no valor acumulado do calor de hidratação foi de 36%. Portanto, em situações onde parte do cimento do concreto é substituída por cinza volante, o incremento de temperatura devido às reações de hidratação se dá de forma mais lenta, uma vez que a quantidade de cimento é menor e a cinza volante reage mais lentamente.

Entre as propriedades do concreto com cinza volante, a mais conhecida é a diferença na taxa de ganho de **resistência** tanto nas primeiras idades quanto nas mais avançadas, e que, segundo Miller (1993), está relacionada ao processo de hidratação. A resistência à compressão do concreto com adição de cinza volante depende não apenas do método de proporcionamento da mistura (Malhotra, 1993), mas também do tipo de cinza, conforme exemplificam pesquisas realizadas por Alvarez et al. (1988). Estes autores concluíram também que os melhores resultados foram obtidos em concretos com substituição de aproximadamente

---

<sup>4</sup> Mok, C. W. Final year BEng student project report: Thermal properties of mass concrete. The Hong Kong Polytechnic University, 1996.

30% de cinza volante, sendo estes superiores aos do concreto de referência aos 90 dias de idade. Lam et al (1998) e Dunstan (1986) comentam que concretos com cinza volante e com baixas relações água/aglomerante podem ter melhores desempenhos de resistência quando comparados a concretos sem cinza volante. Os resultados obtidos por Poon et al. (2000), e apresentados na Figura 2, ilustram o comportamento mecânico de concretos com substituição de 0%, 25% e 45% de cimento por cinza volante e baixas relações água/aglomerante. Os valores foram obtidos a partir de cubos de concreto de 100 mm aresta.

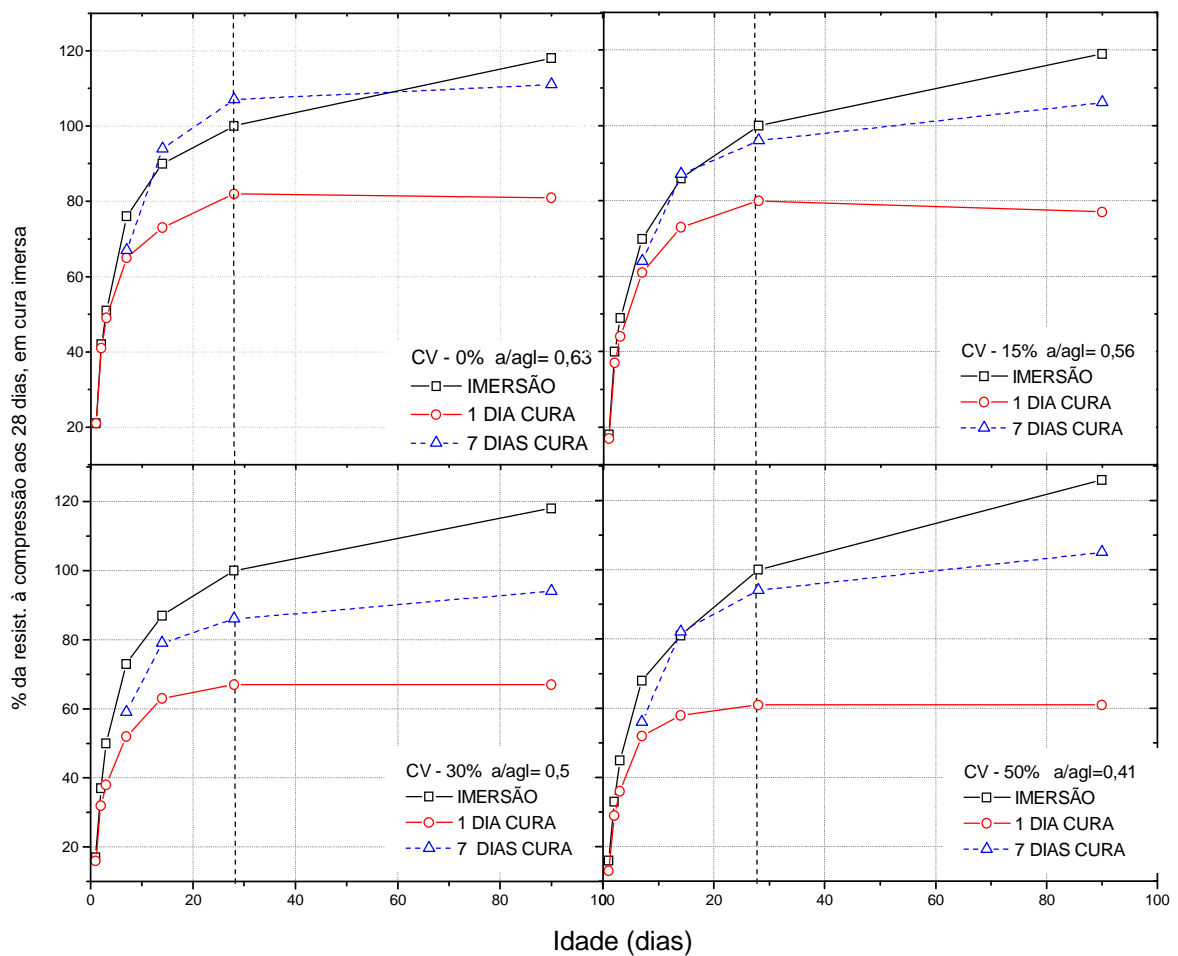


**Figura 2:** Resistência à compressão de concretos em função do teor de cinza volante e idade (Poon et al. 2002).

Conforme ilustrado na Figura 2, os resultados de resistência à compressão para os concretos com 25% de cinza volante, aos 28 e 90 dias de idade, são maiores que os dos concretos sem cinza volante, sendo menores apenas aos 3 e 7 dias. Porém, para os concretos com 45% de cinza volante, os resultados de resistência à compressão são sempre menores do que os sem cinza volante. Estes resultados estão coerentes com os de Swamy (1990), que afirma que, ao longo do tempo, freqüentemente podem ser obtidas maiores resistências para os concretos com cinza volante que para os concretos com cimento Portland, embora este não seja o caso de todos os concretos.

Para o concreto estrutural é importante a resistência nas primeiras idades, o módulo de elasticidade, a redução da carbonatação e penetração de cloretos, a resistência a reações expansivas, as quais podem afetar o uso e a estabilidade das estruturas de concreto e a proteção contra a corrosão da armadura (Swamy, 1990). Porém, quando requisitos técnicos

para a utilização das cinzas volantes não são observados, a interdependência das propriedades pode resultar em conseqüências importantes para a durabilidade das estruturas. Um exemplo disto é ilustrado na Figura 3 com os resultados obtidos por Thomas et al. (1989), onde o efeito do teor de cinzas volantes e a importância do **tempo de cura** em concretos são evidenciados. São apresentados resultados de resistência à compressão axial de concretos feitos com quatro teores de cinzas volantes (0, 15, 30 e 50%) e quatro relações água/aglomerante (0,63; 0,56; 0,50 e 0,41) submetidos a distintos procedimentos de cura. Os concretos foram curados em imersão e em 20 °C e 65% de umidade relativa. Para a elaboração dos gráficos foi usada como referência a idade de 28 dias do concreto com cura imersa.



**Figura 3:** Efeito do teor de cinzas volantes e tempo e tipo de cura na resistência mecânica do concreto (Thomas et al. 1989)

Na Figura 3, os resultados obtidos por Thomas et al. (1989) evidenciam o efeito dos fatores tempo e tipo de cura, bem como a importância do tempo de cura nos resultados de resistência à compressão dos concretos com cinza volante. Tomando-se como exemplo o teor de cinzas no concreto de 50%, nota-se que o efeito da diferença do tempo de cura imersa

no resultado de resistência à compressão, aos 28 dias, é de aproximadamente 65% quando o tempo de cura em imersão varia de 1 dia para 28 dias e é superior à 100% quando o tempo de cura em imersão varia de 1 para 91 dias.

Swamy (1990) cita como critérios básicos para o proporcionamento de concretos com cinza volante a baixa relação água/aglomerante, a inclusão de redutores de água e cura úmida por, no mínimo, sete dias. Mehta e Monteiro (1994) afirmam que os concretos com cinzas volantes apresentam excelente qualidade, desde que adequadamente dosados e curados.

Devido ao processo de hidratação de concretos com cinza volante ser mais lento, é necessário maior preocupação em relação à durabilidade quando estes são utilizados. Uma cura deficiente pode levar a uma considerável perda de resistência mecânica, conforme ilustra a Figura 3, além de também ser responsável por maior porosidade no concreto, principalmente a parte mais externa, que corresponde à camada de cobrimento da armadura, comprometendo a durabilidade da estrutura. Por outro lado, em condições de maior agressividade, faz-se necessário o uso de concretos de menor relação água/cimento, que, por sua vez, são menos vulneráveis ao efeito da cura (Bijen, 1996).

Entre os benefícios decorrentes do uso de cinza volante está a inibição de reações tipo **álcali-agregado (RAA)**, e a maior resistência ao **íon tipo sulfato**. Estes benefícios são atribuídos a menor mobilidade dos íons, menor alcalinidade, menor teor de CaO livre, mais notadamente ao redor dos agregados reativos, e menor espessura da zona de transição (Bijen, 1996). Bijen (1996), citando Bakker<sup>5</sup>, comenta que as prováveis causas para melhoria na resistência aos íons sulfatos são o acentuado decréscimo na mobilidade destes íons, a redução do C<sub>3</sub>A disponível e o decréscimo na espessura da zona de transição, que é o local onde se forma a etringita expansiva. Assim, o efeito destrutivo devido à formação da etringita secundária, que é fortemente estimulado pelo incremento da temperatura, pode ser prevenido com o uso de cinza volante.

Dentre as manifestações patológicas de estruturas, a que causa maior preocupação é a devida à corrosão da armadura. A despassivação da armadura no concreto se deve, basicamente, a dois fatores que são: o ingresso de íons tipo cloreto que, atingindo a armadura, causa a sua despassivação; e a carbonatação, que é um fenômeno que ocorre no concreto, reduz o seu pH para valores inferiores a 9 e, assim, também despassiva a armadura. Em ambos

---

<sup>5</sup> Bakker, R. F. M. On the case of increasing resistance of concrete made from blast furnace slag cement to the alkali-silica reaction and the sulphate corrosion. Dissertation. RWTH. Aachen, 1981

os casos, a corrosão pode se desenvolver a taxas importantes, dependendo de condições como umidade e presença de oxigênio.

Trabalhos como os realizado por Cabrera (1996), Schießl e Wiens (1997) e Gu et al. (1999) têm demonstrado que concretos contendo cinza volante são mais resistentes à penetração de íons cloreto que os sem cinza volante. Segundo Schießl e Wiens (1997), isto se deve à maior densificação da estrutura devido à formação de fases adicionais de C-S-H. Ainda segundo os mesmos autores, outra importante razão é a descontinuidade da rede de poros devida aos produtos de reação que se formam nas superfícies e vizinhanças das partículas de cinza volante. Além disso, devido à reação pozolânica da cinza volante e à redução da relação água/aglomerante necessária para se obter o mesmo nível de resistência que concretos sem cinza volante, ocorre um substancial incremento na resistência eletrolítica e, em conseqüência, menores taxas de corrosão são observadas.

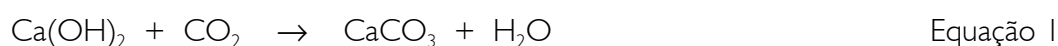
Entretanto, em concretos carbonatados, a frente de carbonatação reduz a difusão do íon cloreto no concreto (Ihekweba et al. 1996), reduz o ataque por sulfatos (Osborne<sup>6</sup>, citados por Dias, 2000) e também a fixação dos íons cloreto (Ho e Lewis, 1988).

Considerações sobre carbonatação e corrosão da armadura devida à carbonatação em concretos com cinzas volantes são apresentadas de forma mais detalhada no item 2.3.

### 2.3 CARBONATAÇÃO DO CONCRETO

O processo de carbonatação no concreto envolve fenômenos de difusão do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) gasoso e sua dissolução no filme aquoso dos poros, dissolução do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) na água dos poros, difusão do hidróxido de cálcio dissolvido na água dos poros e reação do CO<sub>2</sub> com o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e com os silicatos tricálcico (C<sub>3</sub>S) e silicatos dicálcico (C<sub>2</sub>S) não hidratados (Jiang et al., 2000). O dióxido de carbono também reage com os aluminatos, formando os carboaluminatos (Hobbs, 1988).

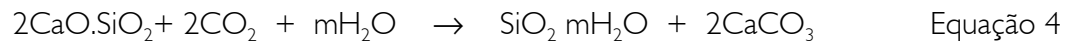
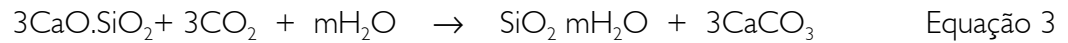
As Equações 1 a 4 expressam o fenômeno da carbonatação (Loo et al., 1994):




---

<sup>6</sup> Osborne, G. J. The effectiveness of a carbonated outer layer to concrete in prevention of sulphate attack, Proc. Int. Conf. on





A forma mais simples de expressar a profundidade carbonatada é em função da raiz quadrada do tempo, sendo uma simplificação da primeira lei de Fick, conforme a Equação 5.

$$e_c = K\sqrt{t} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

$e_c$  - profundidade carbonatada,

$K$  - coeficiente de carbonatação e

$t$  - tempo de exposição.

O coeficiente  $K$  representa variáveis do concreto tais como relação água/cimento, tipo de cimento, tipo de adição, agregados, dosagem e tipo de cura, entre outras, bem como a concentração de  $\text{CO}_2$  (Houst e Witmann, 2002), e indica a taxa de carbonatação e o nível de desempenho do concreto (Loo et al., 1994).

Existem também inúmeros modelos mais complexos para estimar profundidade carbonatada, cujos resultados dependem de variáveis que, na maioria das vezes, são de difícil obtenção.

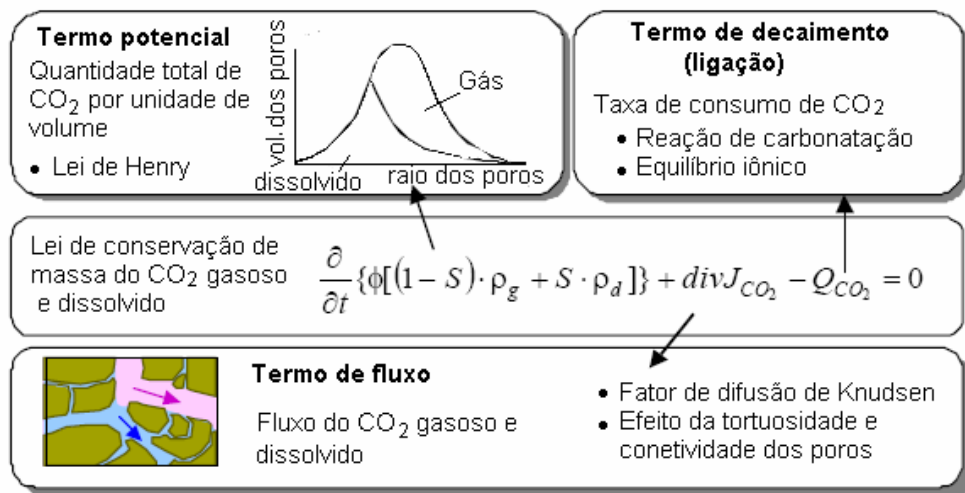
Os fenômenos associados ao processo de carbonatação são descritos, de forma mais detalhada, em trabalhos nos quais seus autores têm por objetivo estimar a profundidade de carbonatação por meio da modelagem analítica dos processos físico-químicos. Nestes trabalhos, autores como Papadakis et al. (1991), Papadakis et al. (1992) e Ishida e Maekawa (2000) apresentam a conceituação teórica dos fenômenos considerados na modelagem por eles proposta, bem como as simplificações e limitações. A forma usada por esses autores para abordar o fenômeno da carbonatação utiliza conceitos físico-químicos que melhor se aplicam às características microestruturais do concreto, possibilitando um maior entendimento do fenômeno.

Conforme estruturados por Ishida e Maekawa (2000), os fenômenos relacionados à carbonatação são apresentados, de forma sucinta, no item 2.3.1. O item 2.3.2 se refere ao efeito dos fatores que intervêm no processo de carbonatação do concreto tais como a concentração de  $\text{CO}_2$ , parâmetros ambientais, aglomerantes e adições minerais, mais

especificamente, a cinza volante.

### 2.3.1 Fenômenos físico-químicos relacionados ao processo de carbonatação

Ishida e Maekawa (2000) abordam o processo da carbonatação considerando, para a modelagem, a Lei de conservação de massa. Os fenômenos associados ao transporte e equilíbrio do dióxido de carbono nos poros do concreto, bem como a reação de carbonatação, estão representados de forma esquemática na Figura 4 e descritos na seqüência.



**Figura 4:** Lei de conservação de massa e modelos constituintes da carbonatação (Ishida e Maekawa, 2000).

No concreto, o  $\text{CO}_2$  pode ser encontrado tanto na forma de gás, quanto dissolvido na água dos poros. A Equação 6, expressa a lei de conservação de massa do  $\text{CO}_2$  gasoso e dissolvido para o meio poroso, conforme Ishida e Maekawa (2000).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \phi \left[ (1-S) \cdot \rho_g + S \cdot \rho_d \right] \right\} + \text{div} \mathbf{J}_{\text{CO}_2} - Q_{\text{CO}_2} = 0 \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$\phi$ : porosidade,

$S$ : saturação dos poros,

$\rho_g$ : densidade do  $\text{CO}_2$  gasoso ( $\text{kg/m}^3$ )

$\rho_d$ : densidade do  $\text{CO}_2$  dissolvido nos poros de água ( $\text{kg/m}^3$ )

$\mathbf{J}_{\text{CO}_2}$ : fluxo total de  $\text{CO}_2$  gasoso e dissolvido

Na Equação 6, o primeiro termo representa a taxa de troca total na quantidade de  $\text{CO}_2$  por unidade de tempo e volume, o segundo termo ( $\mathbf{J}_{\text{CO}_2}$ ) é o fluxo de  $\text{CO}_2$  e o terceiro termo ( $Q_{\text{CO}_2}$ ) refere-se à reação de carbonatação e equilíbrio iônico.

Verifica-se assim que os fenômenos relacionados à carbonatação estão sempre em relativo equilíbrio entre si, ajustando-se às condições ambientais bem como às sucessivas alterações devidas à hidratação do cimento e à própria carbonatação.

### 2.3.1.1 Condições de equilíbrio para o dióxido de carbono gasoso e dissolvido

Segundo pesquisadores como Papadakis et al. (1991) e Ishida e Maekawa (2000), as condições de equilíbrio entre o  $\text{CO}_2$  gasoso e dissolvido na solução dos poros do concreto são regidas pela lei de Henry, que estabelece, para uma determinada temperatura, a relação entre a solubilidade do gás na água dos poros e a pressão parcial do gás. A solubilidade do  $\text{CO}_2$  está diretamente relacionada à fração molal do  $\text{CO}_2$  gasoso (pressão parcial) e à sua correspondente constante de Henry<sup>7</sup>. Entretanto, Ishida e Maekawa (2000) afirmam que apenas a lei de Henry não é suficiente para estabelecer as condições de equilíbrio, já que a quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido é determinada pela taxa de reações químicas que ocorrem na fase aquosa, e conseqüentemente, por sua composição (Pilla, 1980). Ishida e Maekawa (2000) consideram difícil levar em conta as flutuações cinéticas tais como elas são, e afirmam que a taxa de dissolução de  $\text{CO}_2$  é maior com o aumento da pressão parcial do  $\text{CO}_2$ .

O efeito dos diferentes teores de concentração de  $\text{CO}_2$  na carbonatação do concreto tem sido estudado por inúmeros pesquisadores como Meyer, (1969), sendo o estabelecimento de uma relação de correlação entre a carbonatação acelerada e a natural um constante objetivo de pesquisas.

---

<sup>7</sup> Constante de Henry para o  $\text{CO}_2 = 1,45 \times 10^8 \text{ Pa/mol}$ , a  $25^\circ \text{C}$ .

### 2.3.1.2 Transporte do dióxido de carbono

Para o processo de carbonatação, o transporte do  $\text{CO}_2$  é considerado tanto na fase gasosa como na dissolvida e pode ocorrer por um ou mais dos três mecanismos, que são:

difusão molecular: (Difusão de Fick): envolve a mistura de moléculas de substâncias pelo movimento térmico caótico e colisões de moléculas até que a mistura atinja uma composição uniforme. A velocidade de difusão na direção  $z$  está relacionada ao gradiente de concentração pela primeira lei de Fick; as variações de concentração com o tempo e a distância estão relacionadas pela segunda lei de Fick (Equação da difusão) (Metz, 1979);

difusão de Knudsen: ocorre quando o diâmetro dos poros é menor que o percurso livre médio das moléculas de gás (Houst e Wittmann, 1994) e se deve, portanto, à colisão das moléculas entre si e com as paredes, cuja frequência será tanto maior quanto menor o diâmetro dos poros e

difusão superficial: ocorre quando as moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas são transportadas ao longo das paredes dos poros, através de uma sucessão de reações de adsorção-desorção, sendo insignificante para poros muito grandes (Houst e Wittmann, 1994).

Não há consenso entre pesquisadores sobre quais processos de difusão prevalecem na carbonatação. Ishida e Maekawa (2000) consideram que, para o caso de materiais à base de cimento e sob condições ambientais típicas, são mais importantes a difusão molecular e a difusão de Knudsen, enquanto Papadakis et al. (1991) consideram muito importante a difusão superficial.

A estrutura dos poros, especialmente a dos poros capilares (Schießl, 1987), associada à umidade relativa, tem importância significativa para o transporte do  $\text{CO}_2$ . Para uma determinada umidade relativa, os poros do concreto, com diâmetros menores que o diâmetro de Kelvin correspondente ( $d_k$ )<sup>8</sup>, estarão completamente preenchidos com água, enquanto os demais poros terão um filme fino de água nas suas paredes. A água se deposita nas paredes e permanece na forma líquida devido a forças de adsorção. Entre outros parâmetros, sua espessura também depende da umidade relativa, e pode ser calculada segundo a equação de

---

<sup>8</sup> Equação de Kelvin:  $\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2V\gamma}{rRT}$ , onde  $p/p_0$  é a pressão parcial de vapor de água,  $V$  é o volume molar da água,  $\gamma$  é a tensão superficial da água,  $r$  é o raio do poro,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta de trabalho. Assim,  $d_k = 2r$

Seltzer<sup>9</sup> (Sarría, 1997). Com a redução no grau de saturação dos poros, os poros abertos ganham maior conectividade, porém, de acordo com Ishida e Maekawa, (2000) a difusividade total não aumenta linearmente.

Hust e Wittman (1994) verificaram experimentalmente que quando a relação água/cimento varia de 0,4 a 0,8, a difusividade do CO<sub>2</sub> aumenta por um fator de 20 a 25, e demonstraram existir uma relação exponencial aproximada entre a porosidade e o coeficiente de difusão observado

### 2.3.1.3 Equilíbrio de íons na solução

A solubilidade de diferentes espécies varia, estando relacionada com a cinética da reação e outros fatores. O produto de solubilidade de uma substância iônica pode ser calculado usando a Energia livre padrão de Gibbs da reação de precipitação/dissolução e a Equação 7.

$$\Delta G^{\circ}r = -RT \ln K_{sp} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

$\Delta G^{\circ}r$  - variação de energia livre padrão da reação;

R - constante universal dos gases;

T - temperatura absoluta K° e

K<sub>sp</sub> - constante de solubilidade de um produto<sup>10</sup>.

Outro parâmetro relacionado à solubilidade é o coeficiente de distribuição K<sub>d</sub>, que representa a divisão natural do íon entre a parte sólida e a fase líquida sobre a concentração de íons na fase líquida. Se um íon se concentrará dentro da fase líquida ou da sólida é determinado, em parte, por este coeficiente.

Embora também os íons sódio e potássio formem carbonatos, os íons cálcio têm maior importância por serem, comparativamente, os mais abundantes no concreto. Porém, os íons sódio e potássio podem provocar flutuações no pH e, em consequência, alterarem a taxa

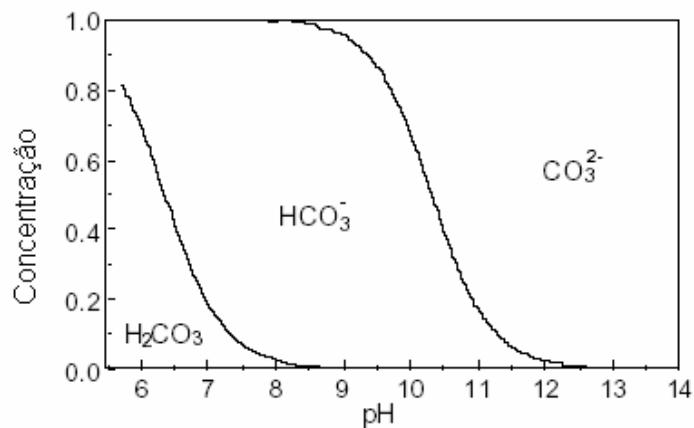
---

<sup>9</sup> Equação de Seltzer:  $\tau = 3 \left( \frac{-2.7}{\ln UR} \right)^{\frac{1}{3}}$

<sup>10</sup> Constante de solubilidade (ex.: CaCO<sub>3</sub>=4,7×10<sup>-9</sup> e CH = 5,5×10<sup>-6</sup> a 25° C)

de carbonatação (Alonso, 1986). Diferentes valores de pH da solução dos poros estão associados a diferentes concentrações iônicas, devido ao efeito do pH na solubilidade dos compostos precipitados (Reardon e Fagan, 2000). A solubilidade do hidróxido de cálcio decresce com o aumento dos íons hidroxila. Em ensaios de carbonatação acelerada, Kabayashi e Uno (1990) observaram que a profundidade carbonatada tem uma relação aproximadamente linear com o equivalente alcalino. Matsusato (1992), por outro lado, afirma que a influência do álcali na aceleração do processo de carbonatação do CH e do C-S-H é menor que a da relação água/cimento.

A Figura 5, apresentada por Ishida e Maekawa (2000), ilustra o efeito da variação do pH na solução dos poros, relacionando-o com a concentração do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), do íon bi-carbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e do íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).



**Figura 5:** Equilíbrio do ácido carbônico, íon bi-carbonato e íon carbonato com o pH na solução.

#### 2.3.1.4 Reação de carbonatação

A taxa de formação de carbonatos está relacionada à taxa de dissolução do hidróxido de cálcio, que por sua vez, se relaciona à porosidade do concreto, ao volume do filme aquoso em relação ao volume dos poros e à área específica dos poros do concreto em contato com a água (Papadakis et al., 1991).

A incorporação de cinza volante pressupõe, dependendo do teor de cinza empregado na confecção do concreto, o consumo do CH resultante da hidratação do cimento pelas reações pozolânicas e, até mesmo, a não formação deste composto, como sugere a

modelagem proposta por Papadakis (1999) e, neste caso, a carbonatação se daria a partir da dissolução do C-S-H (Ishida e Maekawa, 2000). Embora Ishida e Maekawa (2000) não utilizem esta dissolução para a formulação da taxa da reação de carbonatação, já que o C-S-H é menos solúvel que o CH, assumem que a reação química do C-S-H deve ser incluída na predição de fenômenos de deterioração sob ação de ambientes severos e/ou que ocorram longos períodos de tempo. Porém, segundo Matsusato (1992) e Taylor (1997), a carbonatação do CH e do C-S-H progridem simultaneamente.

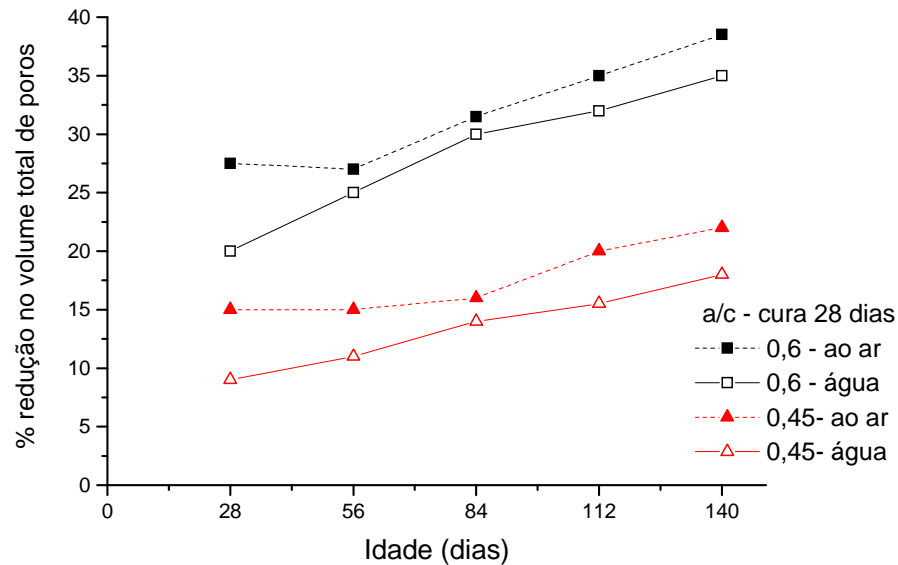
Segundo Jiang et al. (2000), os concretos com altos teores de cinza volante são diferentes dos com cimento comum ou cimento composto, sendo a principal diferença o fato de a cinza volante não hidratada completamente.

#### 2.3.1.5 Mudanças na estrutura dos poros devidas à carbonatação

Ao mesmo tempo em que ocorre o processo de carbonatação, ocorrem também a hidratação do material cimentante e a redução da porosidade do concreto. Assim, as modificações da estrutura do concreto carbonatado devidas às reações químicas contribuem para alterações de propriedades tais como resistência mecânica, resistência a agentes agressivos, dureza superficial, porosidade, retração, entre outras (Alonso, 1986). Teoricamente, a carbonatação causa o refinamento da estrutura de poros devido à diferença de volume dos compostos carbonatados, que é aproximadamente 11,7% superior ao do hidróxido de cálcio (Claisse et al., 1999, Dias, 2000). Além disso, ocorre também o incremento de massa na proporção de 35% em relação ao CH (Dias, 2000). Enquanto Ishida e Maekawa (2000) afirmam não existir consenso entre pesquisadores em como a porosidade e a distribuição de tamanho dos poros mudam, Dias (2000) afirma que já está estabelecido que a carbonatação reduz a porosidade capilar, e observou em experimentos um decréscimo na porosidade e na absorvidade e um incremento de massa nos concretos carbonatados. Porém, de acordo com Matsusato (1992), o volume dos poros ( $p$ ) maiores que 6 nm e, aproximadamente, entre 80 e 300 nm ( $6 < p \text{ (nm)} < 80 \text{ e } 300$ ) são os reduzidos pela carbonatação.

A Figura 6 apresenta os resultados de porosidade obtidos por Claisse et al. (1999). O autor pesquisou concretos com relação água/cimento 0,45 e 0,6 (cimento Portland comum), carbonatados a 5% de  $\text{CO}_2$ , após cura ao ar e em água por 28 dias, usando para isso um

picnômetro de Beckman e gás hélio 2 atm.



**Figura 6:** Redução no volume total de poros devido à carbonatação em ambiente com 5% de  $\text{CO}_2$ , após cura por 28 dias (Claisse et al., 1999).

O efeito da concentração do  $\text{CO}_2$  na resistência à compressão do concreto também foi identificada por Uomoto e Takada (1993). Os pesquisadores submeteram à carbonatação em ambientes com 0,07% (em laboratório), 1 e 10%, corpos-de-prova cilíndricos (10x20 cm) curados por imersão durante 5 dias, que foram rompidos em diferentes idades. Os autores constataram que os concretos submetidos a maior concentração de  $\text{CO}_2$  apresentaram as maiores resistências à compressão, que aumenta com o decorrer do tempo.

A carbonatação também pode levar à fissuração do concreto. Se a porosidade do mesmo não for suficiente para acomodar os produtos carbonatados, podem ocorrer tensões internas, levando, assim, o concreto à fissuração (Montemor, 1995 e Johannesson e Utgenannt, 2001). Por outro lado, a retração decorrente da carbonatação indica que o C-S-H sofreu um ataque, podendo contribuir significativamente para a retração por secagem em corpos-de-prova de pequenas dimensões (Lea, 1971).

A importância em se entender como a carbonatação muda a estrutura do concreto também se relaciona à interpretação de resultados, principalmente dos obtidos *in situ*, envolvendo medidas de absorção (Claisse et al., 1999), resistividade (Millard e Gowers, 1991) e potencial de corrosão (Casculo, 1997). A Tabela 2 apresenta um resumo dos efeitos decorrentes da carbonatação nos concretos e as conseqüências para a durabilidade das



estruturas.

**Tabela 2:** Efeitos da carbonatação no concreto e conseqüências para a durabilidade das estruturas e para testes (Claisse et al., 1999)

Efeito	Conseqüências para a durabilidade das estruturas	Conseqüências para testes de durabilidade
Redução da alcalinidade	corrosão da armadura	Detectado por solução de fenolftaleína
Decréscimo nos coeficientes de transporte	redução na taxa de carbonatação. redução no transporte do íons cloreto e sulfato pode ser significativa	Testes superficiais de durabilidade como absorção superficial inicial fornecem dados enganosos de melhoria da durabilidade
Decréscimo na resistividade elétrica	redução na probabilidade de corrosão não é significativa	Ensaio de resistividade e potencial de corrosão fornecem resultados enganosos. Testes reais de migração elétrica de cloretos podem ser afetados
Retração	Causa fissura	-

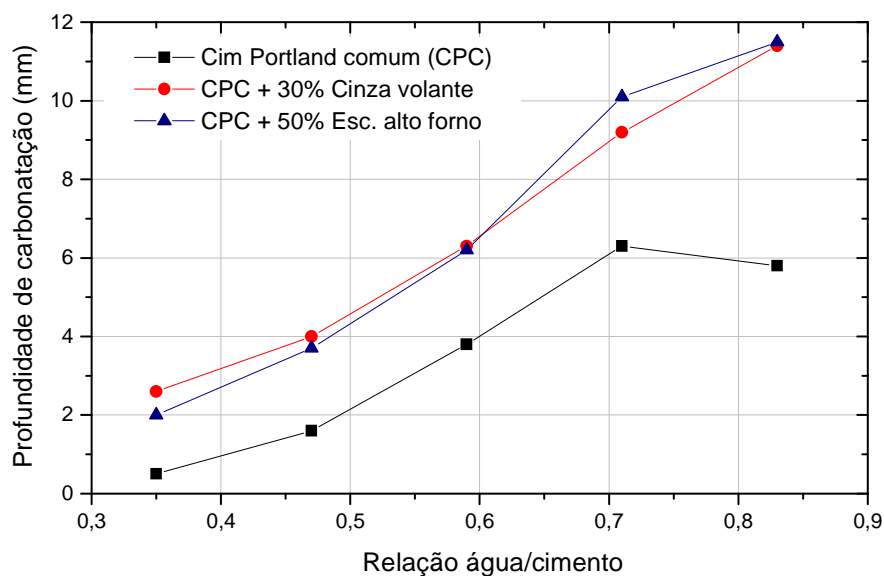
### 2.3.2 Fatores que influenciam a velocidade de carbonatação do concreto

#### 2.3.2.1 Efeito das adições, tipos de cimento e relação água/aglomerante

O uso de pozolanas e adições hidráulicas como a cinza volante, pozolana natural e escória de alto forno modificam a composição e as características químicas da pasta de cimento endurecida, influenciam a porosidade e a permeabilidade do concreto e, conseqüentemente, afetam o desempenho quanto à carbonatação e à corrosão da armadura (Malami et al., 1994).

Embora existam dados conflitantes no que se refere à carbonatação em concretos com cinza volante, em geral, a presença desta pozolana implica em carbonatação mais rápida (Jiang et al., 2000). Quando há cinza, principalmente em percentuais elevados, o teor de CaO é significativamente menor e, portanto, menos hidróxido será formado. O hidróxido de cálcio, por sua vez, será consumido nas reações pozolânicas. Embora o efeito da adição de cinza volante possa ser diminuído quando se aumenta o tempo de cura, a capacidade de fixação do CO<sub>2</sub> pelo cimento é reduzida, o que explica a rápida evolução da profundidade de carbonatação em concretos com cinza volante (Montemor, 1995). Entretanto, a redução da quantidade de CH somente é verificada quando se substitui parte do cimento por cinza volante

porque, neste caso, não apenas o hidróxido de cálcio é carbonatado, mas também o silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Assim, para a substituição do agregado por cinza volante, a quantidade de constituintes que podem carbonatar é quase a mesma e, neste caso, a porosidade diminui, resultando em baixas taxas de carbonatação (Papadakis, 2000). A influência de adições e da relação água/cimento na carbonatação é ilustrada na Figura 7.



**Figura 7:** Profundidade de carbonatação versus relação água cimento em concretos com cimento Portland comum, e com adição de cinza volante ou escória de alto forno (Parrot, 1990).

Conforme se verifica na Figura 7, a profundidade de carbonatação é maior nos concretos com cinzas volantes ou escória de alto forno e menor nos concretos com cimento Portland comum. O incremento na relação água/aglomerante implica num aumento da profundidade de carbonatação. Também Cahyadi e Uomoto (1993) e Meyer (1969) observaram maiores profundidades de carbonatação em concretos com escória de alto forno e com cinza volante do que em concreto de cimento Portland comum, sendo as profundidades aproximadamente proporcionais à relação água/cimento. Segundo Bijen (1996), a menor alcalinidade observada nos concretos com cinza volante é devida ao fato de mais sódio e potássio estarem combinados na fase cimentícia, e não a menor quantidade de compostos alcalinos.

A relação entre resistência à compressão, velocidade da carbonatação acelerada e condições de exposição, comparada à constante de velocidade de carbonatação  $k$  para estruturas reais, é apresentada por Roy et al (1999). Os autores afirmam que a relação entre a

resistência mecânica e a taxa de carbonatação está bem estabelecida. Brown<sup>11</sup>, citado por Roy et al (1999), sugere a seguinte relação (Equação 8):

$$d = (k t^{0.5})/S, \quad \text{Equação 8}$$

onde:

t – tempo

S - resistência do concreto (MPa) e;

k – constante da taxa de carbonatação (mm/ano<sup>-0.5</sup>).

Ao levantar dados sobre a profundidade de carbonatação em 50 edifícios localizados em uma região costeira, quente e úmida, Haque e Al-Khaiat (1997) constataram que, em edifícios com idade média de 8,5 anos, a profundidade média de carbonatação era de 9,6 mm, ou seja, foi carbonatado, em média, mais de 1 mm por ano. Os resultados de profundidade de carbonatação foram relacionados aos resultados de resistência à compressão de corpos-de-prova extraídos. Em vista dos resultados obtidos, os autores recomendam o emprego de concretos com resistências à compressão superiores a 40 MPa quando sua condição de uso for similar à da pesquisa por eles realizada.

A resistência à carbonatação de um concreto bem compactado e normalmente curado é essencialmente determinado por sua relação água/cimento e tipo de cimento usado (Meyer, 1969 e Parrot, 1990). Além de características como permeabilidade e a umidade para a carbonatação do concreto, já citados, Malami et al. (1994) destacam a importância da existência de fissuras e sua profundidade, para a carbonatação do concreto. Assim, constata-se que a relação água/aglomerante, o tipo de cimento e a presença de adições, além de alterarem as propriedades físico-mecânicas dos concretos, mudam também suas características químicas, e isso pode tornar os concretos mais susceptíveis ao ingresso de agentes agressivos.

---

<sup>11</sup> Brown, J. H. In: Baker, J. M., Nixon, P. J., Majumdar, A. J., Davies, H. Spon, E. and FN editors. Durability of Buildings Material and Components, London, 1991. p. 249-58.

### 2.3.2.2 Efeito da umidade relativa, da concentração de CO<sub>2</sub> e da temperatura na profundidade carbonatada

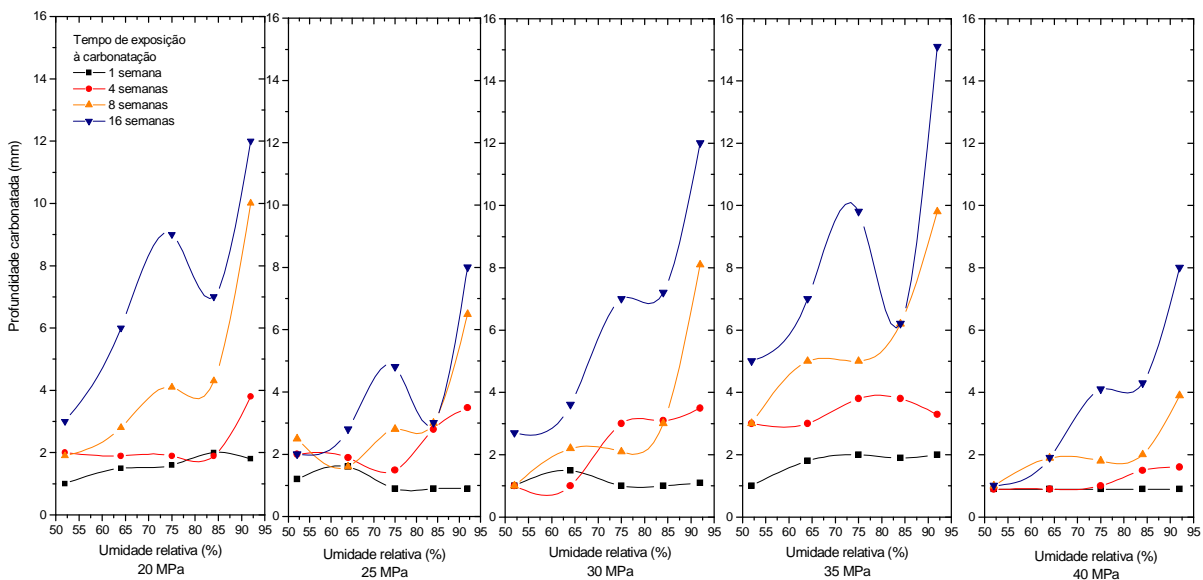
Em ambientes naturais, o teor de CO<sub>2</sub> vai de 0,035%, em volume (Hust e Wittman, 2002), até 1%, quando em zonas industrializadas, sendo a quantidade na atmosfera variável com a temperatura e a pressão (Alonso, 1986). Em estruturas de concreto com valores de resistência à compressão elevados, pode decorrer muito tempo até que sejam observadas profundidades carbonatadas importantes. Em situações de pesquisa, quando muitas vezes não se dispõe de tempo, espaço físico e recursos financeiros para estudos de longa duração, utiliza-se acelerar o processo de carbonatação. Assim, enquanto em uma situação de ambiente natural os teores de CO<sub>2</sub> vão até aproximadamente 1%, em pesquisas de laboratório utiliza-se até 100% de CO<sub>2</sub> para acelerar a carbonatação. Como consequência, a carbonatação das fases sólidas resulta em produtos diferentes dos que aparecem em processos naturais, além de apresentarem tamanho muito mais reduzido. Além disso, o excesso de CO<sub>2</sub>, baixando o pH da solução dos poros, provoca uma dissolução do CaCO<sub>3</sub>, formando o bicarbonato de cálcio, que é muito mais solúvel (Alonso, 1986). Loo et al. (1994) verificaram que a concentração de CO<sub>2</sub>, variando de 7 a 18%, não afetou significativamente a taxa de carbonatação quando a resistência era maior que 40 MPa, assumindo que o efeito da concentração de CO<sub>2</sub> não é importante quando a taxa de difusão é muito baixa. Na pesquisa os autores empregaram teores de 7, 12 e 18% de CO<sub>2</sub>.

Entre os fatores que controlam a velocidade do processo de carbonatação no concreto estão a difusividade do CO<sub>2</sub> e a reatividade do CO<sub>2</sub> com o concreto. A difusividade, por sua vez, depende do sistema de poros do concreto endurecido e das condições de exposição dos poros do concreto (Jiang et al., 2000), como a concentração de CO<sub>2</sub> e a umidade relativa do meio.

A umidade ambiental é um dos mais importantes fatores que afetam a carbonatação do concreto, uma vez que a água tem um papel significativo no processo de carbonatação. Se por um lado ela bloqueia os poros dificultando assim o processo de difusão, por outro, ela possibilita um meio para a reação entre o CO<sub>2</sub> e o Ca(OH)<sub>2</sub> (Cahyadi e Uomoto, 1993). De acordo com Parrot (1990), a taxa máxima de carbonatação pode ser observada para exposição relativa a umidade em torno de 60%. Já segundo o ACI 201.2 R (1991), as taxas mais altas de carbonatação ocorrem quando a umidade relativa do ambiente é mantida entre 50 e 75%. Para umidade relativa de 30% ou inferior, não há carbonatação ou

esta é muito lenta. E nos casos de altos teores de umidade, a carbonatação não ocorre devido à baixa velocidade de difusão do  $\text{CO}_2$  na água (Alonso, 1986).

Embora pareça ser consenso que as maiores taxas de carbonatação se ocorram em umidade relativa entre 50 a 75%, Roy et al. (1999), além de verificarem profundidades carbonatadas coerentes com a umidade relativa, observaram também que em umidade relativa em torno de 95%, a profundidade de carbonatação em idades mais avançadas (no caso, nas leituras feitas após 4 semanas) foi superior às registradas para os corpos-de-prova carbonatados em umidades consideradas críticas. A Figura 8 ilustra os resultados obtidos pelos pesquisadores.

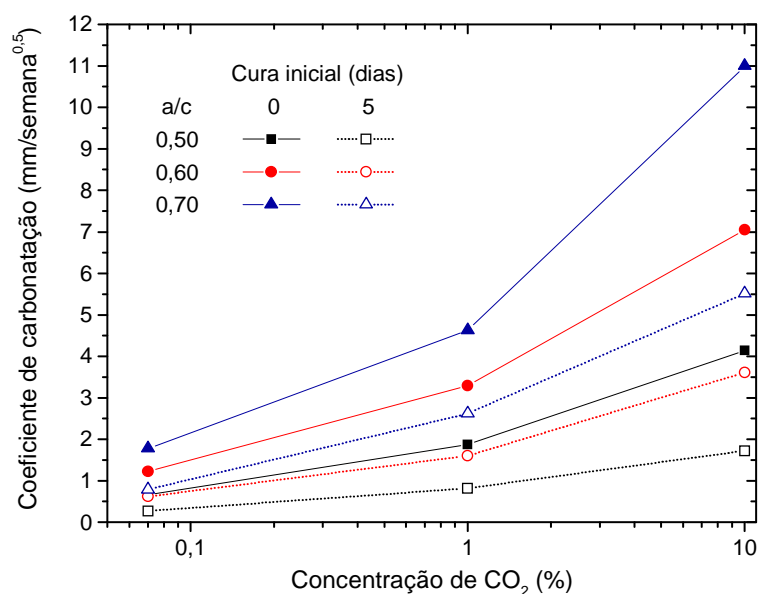


**Figura 8:** Profundidade carbonatada versus umidade relativa para diferentes classes de concreto (Roy et al., 1999).

Com base nos resultados apresentados na Figura 8, Roy et al. (1999) verificaram que com o aumento do nível de umidade de 52 para 75% existe um importante incremento na profundidade carbonatada com o incremento do nível de umidade. Os autores observaram também a redução na profundidade carbonatada de concreto quando a umidade vai de 75 a 84%, e após, um novo aumento para umidades de até 92%. Maiores profundidades de carbonatação foram detectadas por Roy et al. (1999) para uma umidade de 92%. Os autores considerem possível que as diferenças se devam aos mecanismos de carbonatação em testes acelerados, e sugerem a realização de mais pesquisas para justificar o que foi observado.

Em concretos expostos à precipitações atmosféricas, o progresso da carbonatação é lento, devido à absorção e evaporação da água. Nestas condições, a profundidade de carbonatação pode ser limitada pela profundidade de secagem (Meyer, 1969).

A Figura 9 ilustra o efeito da concentração do  $\text{CO}_2$  e do tempo de cura em água e carbonatação em ambiente à 20 °C e umidade relativa de 55%, na profundidade carbonatada de concretos, em experimentos realizados por Uomoto e Takada (1993).



**Figura 9:** Relação entre a concentração de  $\text{CO}_2$  e o coeficiente de carbonatação (Uomoto e Takada, 1993)

A influência da temperatura na taxa de reações químicas se dá de acordo com teoria de Arrhenius, segundo a qual o incremento de temperatura implica no aumento da taxa de reações químicas. Embora seja pouco significativo, Uomoto e Takada (1993) demonstraram que eliminando o efeito do teor de  $\text{CO}_2$ , o efeito da temperatura sobre a carbonatação, conforme a lei de Arrhenius, se verifica.

### 2.3.3 Ensaio de carbonatação acelerada e medida de profundidade carbonatada

O projeto de norma PrEN 13295 (2000) do Comitê Europeu para Normalização (CEN) especifica um método acelerado para medir a resistência à penetração do dióxido de carbono em concretos, argamassas, produtos de reparo e grautes. Segundo o projeto, a

resistência à carbonatação é determinada em um corpo-de-prova feito com um produto ou sistema de reparo, excluindo os casos de sistemas de proteção.

Em trabalhos desenvolvidos por pesquisadores, os teores de  $\text{CO}_2$  utilizados para acelerar a processo de carbonatação são os mais diversos, indo de valores tais como 1 ou 5% até 100% de  $\text{CO}_2$ . Neste último caso, em particular, a profundidade de carbonatação normalmente é controlada tendo como parâmetro o tempo, em horas, a partir do início do processo. Já o projeto de norma PrEN 13295 sugere que a carbonatação seja feita em atmosfera contendo 1% de  $\text{CO}_2$  a  $21^\circ\text{C}$  ( $\pm 2$ ) e umidade relativa de  $60 \pm 10\%$ . A concentração de 1% de  $\text{CO}_2$  é justificada pelo fato de ela desenvolver produtos de reação similares aos produtos hidratados do cimento em uma atmosfera de 0,03%, sendo a umidade de  $60 \pm 10\%$  a que mais acelera a reação. O projeto de norma PrEN 13295 sugere também, como parte dos procedimentos, um período de secagem antecedendo a carbonatação do corpo-de-prova. A secagem deve ser feita por um período mínimo de estocagem de 14 dias, considerando, para a finalização desta etapa, a variação de massa, que deve ser menor que 0,2% em 24 horas. O projeto de norma sugere ainda que, em corpos-de-prova prismáticos, os cantos sejam omitidos do cálculo.

Usualmente, a profundidade de carbonatação é medida por aspersão de fenolftaleína. Entretanto, técnicas mais sofisticadas como difração por raios-X, termogravimetria, infravermelho, espectroscopia Raman e análises químicas tradicionais têm sido usadas para avaliar o ingresso de dióxido de carbono no concreto e argamassa (Hust e Wittman, 2002). Roy et al. (1999) afirmam que uma das limitações da determinação da profundidade carbonatada usando solução de fenolftaleína é o dano superficial localizado, além de esta apenas fornecer um indicativo da extensão da carbonatação, porém que é um teste simples e de fácil utilização, fornecendo respostas imediatas. Além da fenolftaleína, também podem ser utilizados outros indicadores químicos como timolftaleína e o amarelo de alizarina. Porém Meyer (1969) afirma que, embora estes produtos definam zonas virtualmente idênticas às feitas com fenolftaleína, na prática, estes indicadores são menos distintos que a fenolftaleína.

## 2.4 CORROSÃO DA ARMADURA EM CONCRETOS CARBONATADOS

A alta alcalinidade da pasta do concreto é responsável pela formação do filme de

passivação sobre a barra de aço, o que ocorre nos estágios iniciais de hidratação do cimento (Committee 222, 1985<sup>12</sup>, citado por Sagoe-Crentsil e Glasser, 1989), e por sua manutenção. Entretanto o ingresso de CO<sub>2</sub> através da estrutura de poros da pasta do concreto, que leva à sua carbonatação, reduz o seu pH a valores inferiores a 9, atingindo o equilíbrio em 8,3, inferior ao pH limite para manutenção da estabilidade do filme passivante (Papadakis, 1992).

Segundo Sagoe-Crentsil e Glasser (1989), Page<sup>13</sup> propôs a passivação como sendo devida a uma camada rica em cal, que se desenvolve na interface aço/cimento. Esta forma de passivação poderia explicar o mecanismo de proteção para a maioria das condições ambientais. Page, segundo os autores, coloca que a zona rica em cal passiva pela alternância das reações eletroquímicas na interface aço/concreto, uma vez que atua como um tampão local nas regiões catódicas, liberando íons hidroxila. Ainda segundo os autores, Page afirma que é provável que a segregação da cal não seja uniforme, podendo ocorrer apenas em regiões específicas da interface. De acordo com Glass et al. (1991), o pH de concretos carbonatados é inferior ao necessário para a formação e manutenção do filme passivo sobre o aço, e assim, a corrosão não dependeria da quebra deste filme.

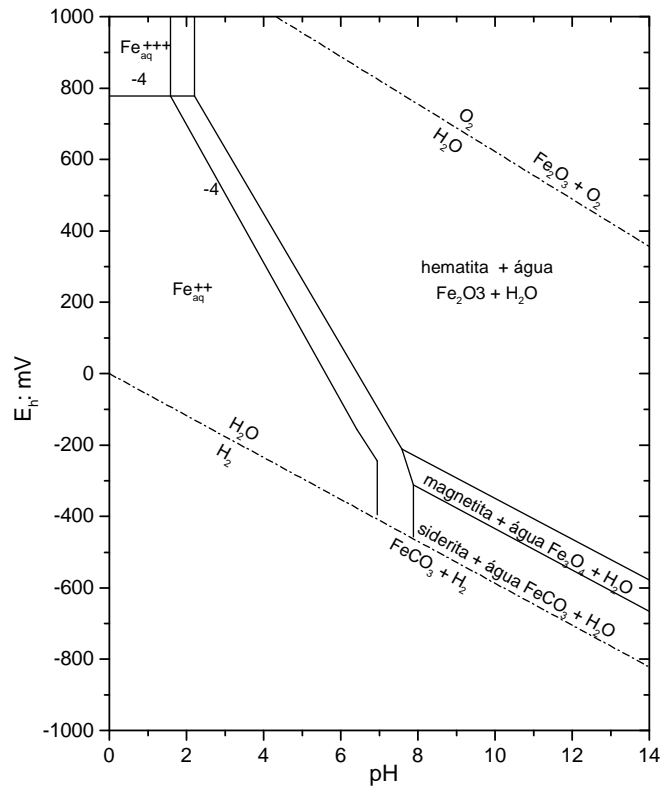
O gráfico da Figura 10 é um diagrama de Pourbaix, onde é apresentado o efeito do CO<sub>2</sub> no potencial de corrosão em função do pH em um sistema ferro-água.

---

<sup>12</sup> ACI Committee 222. Corrosion of metals in concrete. ACI Journal, 1985, Jan.-Feb., 3-32.

<sup>13</sup> Page, C. L. Mechanisms of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. Nature, 1975, 258, Dec., 514-515.





**Figura 10:** Diagrama de equilíbrio mostrando o efeito do  $\text{CO}_2$  no sistema Fe- $\text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$  (Garrels e Christ<sup>14</sup>, citados por Sagoe-Crentsil e Glasser, 1989).

A corrosão induzida por carbonatação é normalmente associada a uma uniformidade do ataque. Segundo Parrot (1994), dados publicados para corrosão em concretos carbonatados em relação à influência do proporcionamento da mistura de concreto, tipos de cimento e condições de cura são freqüentemente difíceis de serem interpretados. Porém, o autor afirma que várias publicações indicam um crescimento exponencial da corrosão com o aumento da umidade acima de 70% até próximo da saturação.

A corrosão de armadura devida à carbonatação, com formação de produtos expansivos, que provocam fissuração do concreto, estão relacionados ao concreto úmido. Em ambiente interno seco de uma edificação não se produzem danos por corrosão, mesmo que o cobrimento do concreto esteja carbonatado (Alonso, 1986).

Uma consequência da carbonatação para as propriedades eletroquímicas do concreto é o aumento da resistência ôhmica devido à redução na concentração de íons hidroxila, que são os principais transportadores de carga na pasta de cimento hidratado (Claisse

<sup>14</sup> Garrels, R. e Christ, C. L. **Solutions, minerals and equilibria**. Freeman, Cooper & Co., San Francisco, 1965.

et al., 1999). Segundo Parrot (1994), tem sido sugerido que a taxa de corrosão do aço em concreto carbonatado é controlada por reações anódicas, as quais são limitadas pela resistividade do concreto e por suas condições de umidade.

O efeito do tipo de cimento e tipo de ambiente (ambiente de laboratório e externo) na corrosão do aço é apresentado na Figura 11. No gráfico (Figura 11), a posição 0 (zero) corresponde à posição da barra no corpo-de-prova e 20 mm à espessura do concreto de cobertura. Assim, valores de concreto não carbonatado positivos indicam que a frente de carbonatação ainda não atingiu a barra. Valores negativos, o contrário.

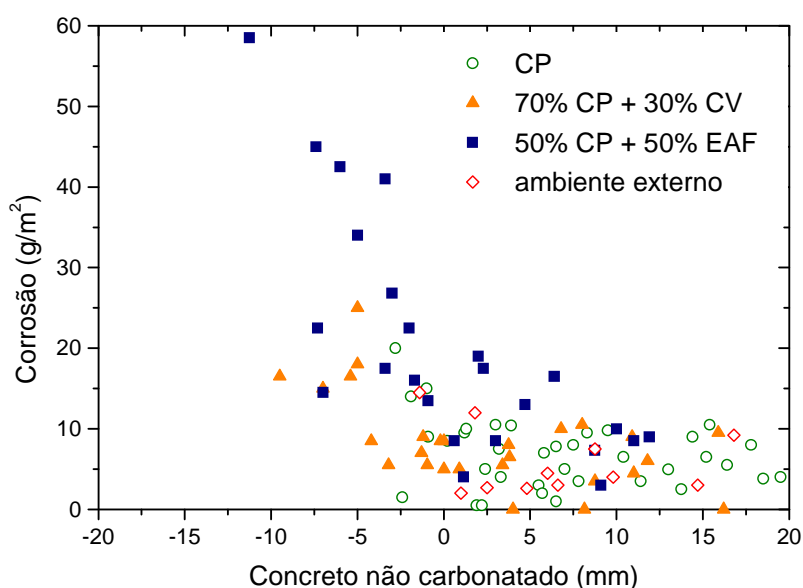


Figura 11: Corrosão do aço em concreto carbonatado (Parrot, 1990).

Observa-se no gráfico (Figura 11) que à medida que a frente de carbonatação avança em direção à barra de aço, a corrosão tende a aumentar. O grau de corrosão geralmente sobe quando a frente de carbonatação atinge e ultrapassa a barra (Parrot, 1990).

Em concretos com 30 e 50% de cinza volante, nos quais o pH é mais baixo, Montemor (1995) observou em experimentos que ocorre mais precipitação dos óxidos do que dissolução e, em consequência disso, a espessura do filme de passivação é menor. Assim, ao utilizar a técnica de impedância eletroquímica, a pesquisadora constatou que a resistência de transferência de carga<sup>15</sup> também é afetada pelo pH da interface. Com o pH baixo como ocorre

<sup>15</sup> Resistência de transferência de carga: refere-se à atividade na superfície do aço, estando relacionada à velocidade de corrosão. Quanto maior o valor da transferência de carga, mais passivo se encontra o aço. Se o sistema for controlado por ativação, essa grandeza equivale à própria  $R_p$ . (Montemor, 1995).

em presença de  $\text{CO}_2$ , a dissolução do Fe é mais fácil, traduzindo-se numa menor resistência de transferência de carga e, portanto, numa maior velocidade de corrosão.

Embora um concreto de boa qualidade carbonate mais lentamente e tenha menor permeabilidade quando carbonatado, uma vez que a corrosão tenha se iniciado, o concreto não terá efeito sobre a taxa de corrosão (Constantinou e Scrivener<sup>16</sup>, citados por Constantinou e Scrivener, 1995).

Ao se usar a fenolftaleína como indicador para a determinação da profundidade carbonatada, a região descolorida do concreto corresponde a pH 9 ou inferior. Assim, ao identificar desta forma a profundidade carbonatada, a região de pH superior a 9 não é considerada, embora já contenha carbonatos (De Ceukelaire e Van Nieuwenburg, 1993). Como este aspecto da determinação da profundidade carbonatada é comum a todos os corpos-de-prova, não pode, portanto, ser considerado como um fator de erro. Porém, é muito importante para a corrosão da armadura, uma vez que a corrosão pode iniciar quando a frente de carbonatação, indicada por testes com fenolftaleína, está a aproximadamente 6 mm do aço (Kashino<sup>17</sup> e Newman<sup>18</sup>, citados por Ho e Lewis (1988)).

Nos casos em que ocorrem simultaneamente a carbonatação e o ingresso de íons cloreto, Ho e Lewis (1988) afirmam que a carbonatação causa distúrbios no equilíbrio entre os íons cloreto livres e combinados no concreto e, como resultado, ocorre um incremento da concentração de íons cloreto livres na solução dos poros do concreto, com um efeito máximo localizado aproximadamente 15 mm além da frente de carbonatação.

Segundo Alonso (1986), a carbonatação acelerada pode provocar, à longo prazo, velocidades de corrosão mais baixas, uma vez que a brusca alteração decorrente deste tipo de

---

<sup>16</sup> Constantinou, A. G. and Scrivener, K. L. (1995) The corrosion of steel of reinforcement in carbonated concrete under different humidity regimes. **Microstructure of cement based systems/ bonding and interfaces in cementitious materials** (Ed. S. Diamond, S. Mindness, F. P. Glasser, L. W. Roberts, J. P. Skalny and W. D. Wakeley). Vol. 370, Materials Research Society, pp. 471-478.

<sup>17</sup> Kashino, N. Third Int. Conf. on the Dur. of Build. Mat. and Componentes, Espoo, 1766 (1984)

<sup>18</sup> Newman, J. B., Sullican and Bell, A. M. Concr. 17 (12), 9 (1983).

carbonatação, ao alcançar um novo equilíbrio, pode conduzir a uma carbonatação parcial que atrase o processo de corrosão.

### 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

#### 3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para atender ao objetivo da pesquisa, que é o estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante, elaborou-se um programa experimental, que permitiu investigar o efeito da carbonatação na corrosão da armadura em uma gama de concretos, considerando principalmente:

- a resistência à compressão aos 28 dias, em uma faixa de valores de resistência à compressão na qual os concretos pudessem ser considerados convencionais;
- teores de cinza volante que resultassem em cimentos compostos de acordo com o permitido pela normalização brasileira e;
- comparação com cimento com cinza volante, disponível no mercado.

Assim, foram selecionadas para pesquisa quatro relações água/aglomerante (0,44, 0,48, 0,55 e 0,65). Os valores de relação água/aglomerante foram adotados levando em conta a Lei de Abrams, que é uma função exponencial decrescente. Selecionou-se valores de forma que os menores valores de relação água/aglomerante, relativos ao ramo descendente fossem melhor representados. Este critério já foi adotado, por exemplo, Dal Molin (1995) em sua tese de doutorado.

Selecionou-se também quatro teores de substituição de cimento (clínquer + gesso) por cinza volante (0;15; 30 e 45%). Além disso, foi escolhido, para comparação, o cimento CPIV 32. O cimento CPIV 32 pode conter até 50% de cinza volante e foi selecionado por ser o principal cimento disponível no Rio Grande do Sul.

A combinação entre as variáveis, utilizando-se um projeto fatorial cruzado, totalizou 20 traços de concreto.

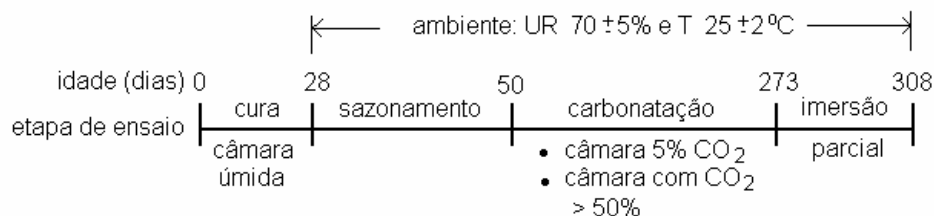
A realização dos ensaios, após o período de cura, ocorreu em ambiente com temperatura e umidade relativa controlados. Assim, os corpos-de-prova, exceto os de resistência à compressão axial, que permaneceram em câmara úmida até a idade de ruptura,

foram mantidos em ambiente com temperatura controlada de  $25 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $70 \pm 5\%$ .

De acordo com a literatura, a umidade relativa selecionada para a carbonatação é baixa o suficiente para possibilitar altas taxas de carbonatação (Helene, 1993), porém, não é alta o bastante para permitir que se observem alterações significativas na velocidade de corrosão (Parrot, 1994). Assim, após um período de carbonatação (223 dias), os corpos-de-prova foram parcialmente imersos (35 dias), de forma a disponibilizar umidade e oxigênio em quantidades suficiente para possibilitar obter leituras de resistência de polarização, e conseqüentemente, densidades de corrente de corrosão, coerentes com os parâmetros eletroquímicos, principalmente com os resultados de potencial de corrosão.

Também, com o objetivo de investigar o efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  na carbonatação e nos parâmetros eletroquímicos, optou-se por trabalhar com concentrações de  $\text{CO}_2$  de 5% e superior a 50%.

O croqui da Figura 12 ilustra as etapas de exposição dos corpos-de-prova durante a execução do programa experimental.



**Figura 12:** Distribuição das etapas de ensaio e condições de exposição dos corpos-de-prova no tempo.

A carbonatação dos corpos-de-prova foi monitorada com a determinação da profundidade carbonatada e variação de massa.

Realizou-se o monitoramento da corrosão da armadura iniciada por carbonatação do concreto utilizando-se de ensaios de resistência de polarização, do qual se obteve a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e resistência ôhmica ( $R_{\text{ohm}}$ ). Ao final dos ensaios, determinou-se a perda de massa gravimétrica das barras de aço ensaiadas, que foi relacionada à perda de massa eletroquímica.

Com o objetivo de caracterizar os tipos carbonatos gerados na carbonatação e produtos de corrosão formados na interface aço/concreto realizou-se análises utilizando-se difração por raios-X, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados e elétrons secundários e análises com EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) e espectroscopia Raman.

Foi determinada a resistência à compressão axial nas idades de 7, 28, 91 e 182 dias.

A Figura 13 é um croqui esquemático do programa experimental.

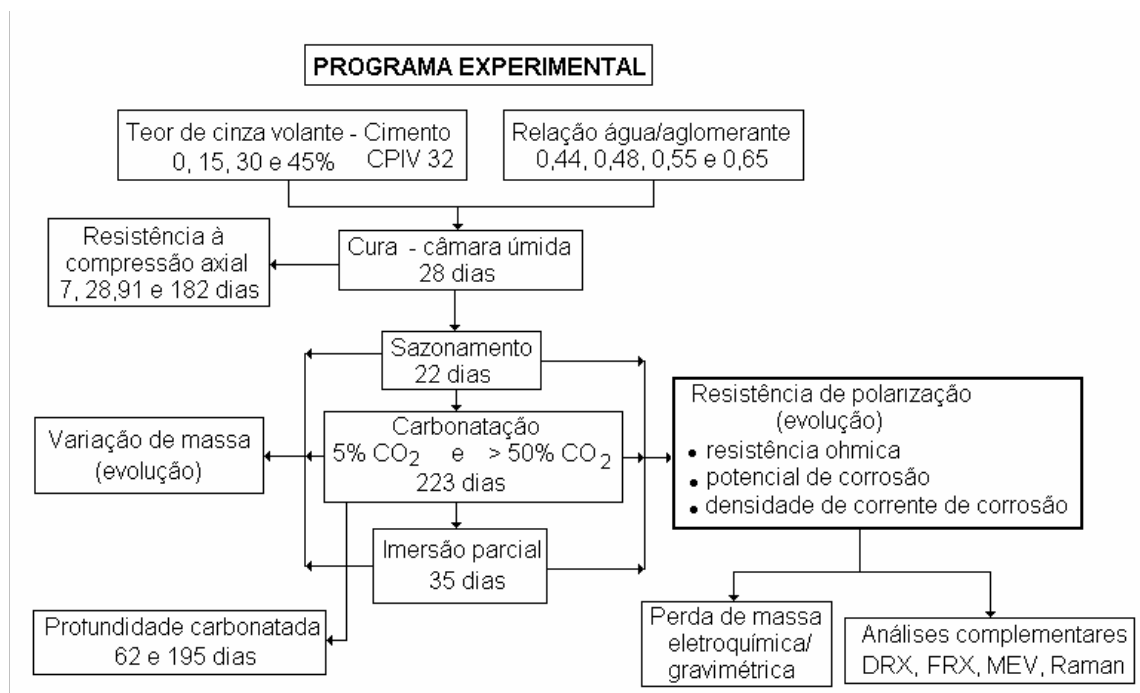


Figura 13: Representação esquemática do programa experimental.

### 3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Na seqüência são apresentados resultados de análises químicas e físicas e de ensaios de caracterização dos materiais empregados na pesquisa.

### 3.2.1 Aglomerantes

#### 3.2.1.1 Clínquer

Como aglomerante de referência foi usado o clínquer. O clínquer foi adquirido já moído e misturado com gesso, que, de acordo com o fabricante, normalmente é adicionado em teor de 5%. A Tabela 3 apresenta as características físico-químicas do clínquer.

**Tabela 3:** Características físico-químicas do clínquer, cimento CPIV 32 e cinza volante.

Óxido	Clínquer <sup>19</sup>	CPIV 32 <sup>20</sup>	Cinza volante <sup>20</sup>
SiO <sub>2</sub>	19,66	34,08	58,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,15	12,26	27,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,93	3,22	2,89
MnO	-	-	0,043
CaO	62,60	38,61	4,97
MgO	2,08	3,83	0,5
SO <sub>3</sub>	3,14	2,73	-
K <sub>2</sub> O	0,80	0,50	1,28
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,05	0,27
TiO	-	-	1,34
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,115
F <sup>-</sup>	-	-	-
CO <sub>2</sub>	2,16	2,52	2,8
Perda ao fogo	4,28	3,76	-
CaO livre	2,44	1,10	-
Resíduo insolúvel	0,30	33,38	-
Equivalente alcalino <sup>21</sup>	0.606	0.379	-
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,04	2,78	2,28
Diâmetro médio (mm)	10,35	12,25	10,71 <sup>22</sup>

A Figura 14 ilustra a distribuição de tamanhos de grãos do clínquer, do cimento CPIV 32 e da cinza volante utilizados no trabalho. Conforme a análise feita em granulômetro *laser*; o clínquer apresentou diâmetro médio igual 10,35 µm.

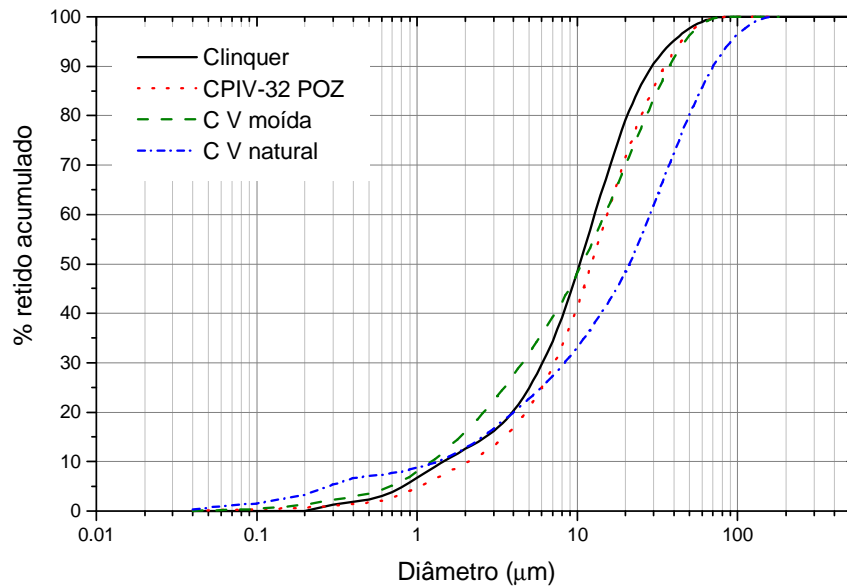
<sup>19</sup> Análise realizada pela Associação Brasileira de Cimento Portland, conforme normas da ABNT.

<sup>20</sup> Análise realizada pela técnica de Fluorescência de raios-X, no Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências/UFRGS

<sup>21</sup> Equivalente alcalino = Na<sub>2</sub>O + 0.658 K<sub>2</sub>O

<sup>22</sup> Após moagem





**Figura 14:** Distribuição de tamanho de grãos dos aglomerantes.

### 3.2.1.2 Cimento CP IV-32

O cimento CP IV 32 (normalizado pela NBR 5736, ABNT, 1991) utilizado no trabalho foi obtido no comércio local, produzido na região metropolitana de Porto Alegre. As características físico-química são apresentadas na Tabela 3. A distribuição de tamanho de partículas é apresentada na Figura 14, sendo o diâmetro médio das partículas igual a 12,25 µm, determinada em granulômetro laser<sup>23</sup>.

### 3.2.1.3 Cinza volante

Utilizou-se nos ensaios cinza volante proveniente da Aracruz (antiga Riocell), indústria que fabrica celulose e papel.

A composição química (semiquantitativa) da cinza volante, obtida em ensaio de fluorescência de raios-X, é apresentada na Tabela 3. O gráfico da Figura 15 apresenta o difratograma de raios-X da cinza volante.

<sup>23</sup> Análises realizadas no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) do Centro Tecnológico da UFRGS,

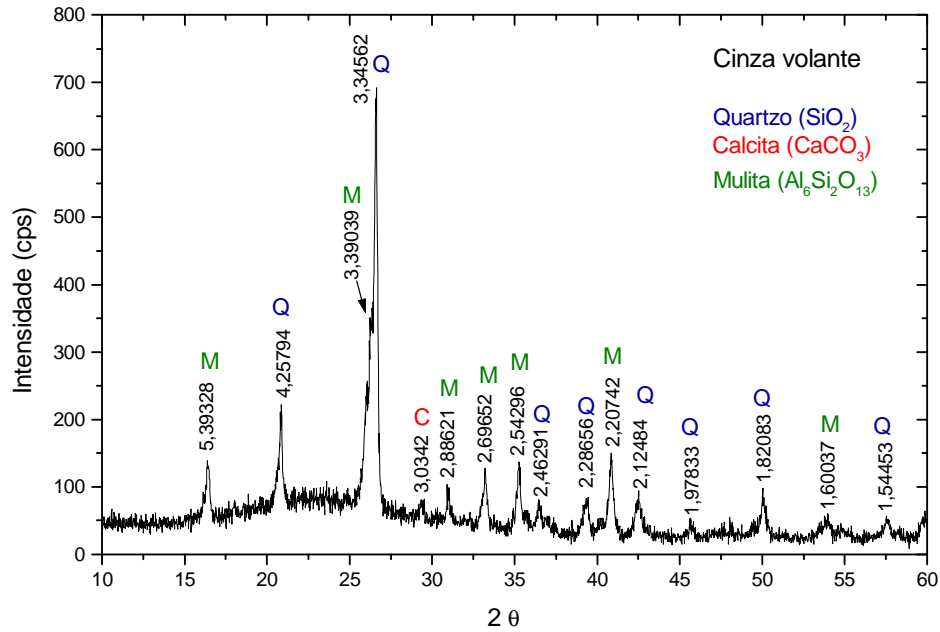


Figura 15: Difratoograma de raios-X da cinza volante<sup>24</sup>

Observa-se no gráfico da Figura 15 que a cinza volante apresenta baixo grau de amorfismo, sendo similar à utilizada por Isaia em 1995.

A Figura 16 apresenta imagens da cinza volante moída, obtida em microscópio eletrônico de varredura por elétrons secundários.

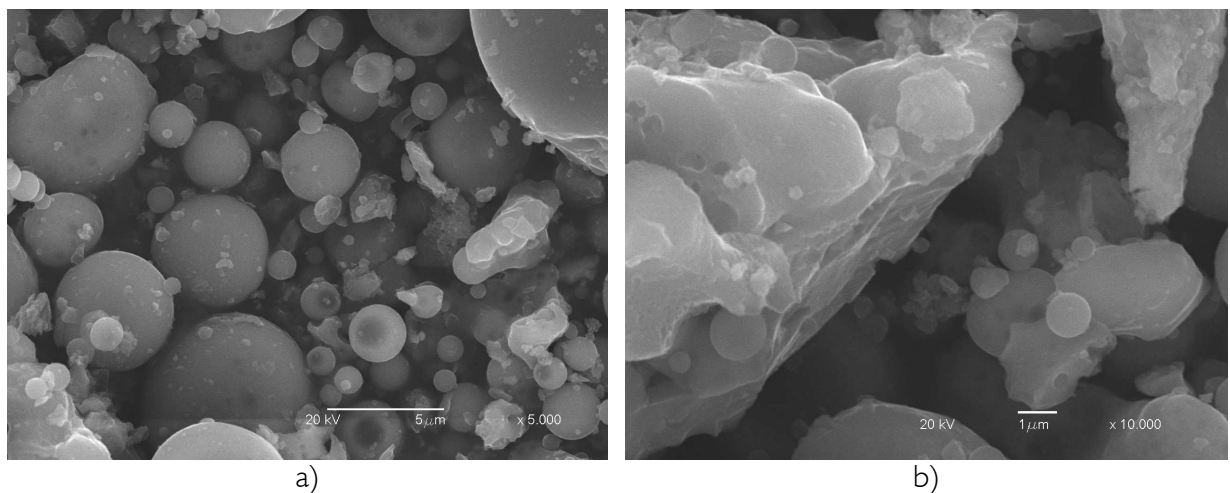


Figura 16: Micrografia de cinza volante: a) aumento de 5000x; b) aumento de 10.000x

<sup>24</sup> Análise realizada no Laboratório de Difração de raios-X, Centro de estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências/UFRGS.

Inicialmente, com base em critérios desenvolvidos por Mori (1991) e em estudos anteriores realizados por Silveira e Abreu (1998) determinou-se a quantidade de bolas necessárias para a moagem (8 kg de bolas de alumina de dimensões variadas) e fixou-se o tempo de moagem em 2 horas. Com o intuito de obter um melhor rendimento na moagem, realizou-se um teste inicial, moendo quatro quilos de cinza volante. Ao analisar uma amostra em granulômetro laser, verificou-se que o diâmetro médio obtido (aproximadamente 18  $\mu\text{m}$ ) era superior ao esperado. Assim, reduziu-se a carga de cinza volante para 2 kg, mantendo-se o tempo de moagem. Com a análise granulométrica, verificou-se que o tempo escolhido e a quantidade de cinza estavam adequados, uma vez que a cinza volante teve seu diâmetro médio significativamente reduzido, passando de 21,04 para 10,71  $\mu\text{m}$ , conforme ilustra a Figura 14. Para moagem utilizou-se um jarro com capacidade de 7,5 litros e um gira moinho trabalhando a 30 rpm.

### **3.2.2 Areia e Brita**

Para a execução dos concretos foi utilizada areia proveniente do delta do Jacuí e brita de origem basáltica, ambos da região metropolitana de Porto Alegre. Para ser utilizada nos concretos a brita foi peneirada na peneira #19 mm, empregando-se apenas a fração passante na mesma. A Tabela 4 apresenta a composição granulométrica dos agregados usados no trabalho, bem como algumas características físicas.

**Tabela 4:** Composição granulométrica dos agregados NBR 7217 (ABNT, 1987) e características físicas.

Agregado miúdo			Agregado graúdo		
Peneira Abertura (mm)	% Média retida	% Média retida acumulada	Peneira Abertura (mm)	% Média retida	% Média retida acumulada
4,8	1	1	25	-	-
2,4	6	7	19,0	-	-
1,2	15	22	12,5	60	60
0,6	22	44	9,5	28	88
0,3	42	86	6,3	9	97
0,15	13	99	4,8	3	100
< 0,15	1	100,00	< 4,8	0	100
Diâmetro máximo		4,8	Diâmetro máximo		19,0
Módulo de finura		2,59	Índice de forma <sup>2</sup>		3,50
Massa específica <sup>1</sup>		2,63	Módulo de finura		6,88
			Massa específica <sup>1</sup>		2,79

Obs: <sup>1</sup> agregado miúdo: NBR 9776 (ABNT, 1986)- e agregado graúdo: NBR 9937 (ABNT, 1986)

<sup>2</sup> NBR 7809/1983 (MB 1776)

### 3.2.3 Água

Para a confecção dos traços de concreto foi utilizada água da rede pública de abastecimento.

### 3.2.4 Armadura

Por razões práticas, tais como dimensão e maior facilidade de manuseio, optou-se por trabalhar com barras de aço CA 60B, diâmetro nominal de 5 mm.

A Tabela 5 apresenta as propriedades mecânicas do aço utilizado, obtidas junto ao fabricante.

**Tabela 5:** Propriedades mecânicas da armadura utilizada.

Bitola (mm)	Lote	Propriedades mecânicas				
		Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Lr/Le	Alongamento (%)	Dobramento $5 \times \phi - 180^\circ$
5,00	Amostra 1	751	836	1,11	6,07	Ok
5,00	Amostra 2	740	838	1,13	6,03	Ok

### 3.3 PRODUÇÃO DO CONCRETO

#### 3.3.1 Dosagem do concreto

Para proporcionalamento do concreto foi utilizado o método de dosagem proposto pelo IPT/EPUSP (Helene e Terzian, 1992), que tem como parâmetros o teor de argamassa e o abatimento do tronco de cone - NBR NM 67 (ABNT, 1998). Esse método foi adotado em função de sua praticidade, bem como por sua compatibilidade com a faixa de resistência dos concretos trabalhados.

Os parâmetros de dosagem do concreto foram o teor de argamassa de 52% e o abatimento de tronco de cone de  $8 \pm 1$  cm.

#### 3.3.2 Mistura do concreto e corpos-de-prova

O concreto foi misturado em betoneira de eixo vertical com capacidade máxima para 50 kg de material. Os materiais foram colocados na betoneira na seguinte ordem: 100% da brita + 50% de água, 100% do aglomerante, o restante da água e, por último, a areia.

Para melhor homogeneizar os aglomerantes, optou-se por pré misturar a cinza volante com o cimento antes de executar os traços de concreto. No mesmo moinho de bolas utilizado para a moagem das cinzas foram colocados, nos teores selecionados para a pesquisa, 4 kg de aglomerante e 8 kg de bolas. O material foi misturado por um período de 30 minutos.

Foram executados 20 traços de concreto, em ordem aleatorizada, duas vezes cada

um. A Tabela 6 apresenta os traços unitários, quantidade de materiais por metro cúbico de concreto, e resultados de abatimento do tronco de cone.

**Tabela 6:** Identificação dos traços de concreto, aleatorização, quantidades de materiais por m<sup>3</sup> e abatimento do tronco de cone.

Nome	Traço	Consumo de material kg/ m <sup>3</sup>					Abatim. Médio (cm)	Orde m Exec.
		Cim.	CV	Areia	Brita	Água		
44/0	1 : 1,71 : 2,5 a/agl = 0,44	423	0	724	1058	186	7,0	6
44/15		357	63	719	1051	185	7,0	11
44/30		292	125	714	1043	184	7,5	18
44/45		228	187	709	1036	182	7,5	1
44/CPIV		418	0	714	1044	184	<b>2,0</b>	20
48/0	1 : 1,98 : 2,75 a/agl = 0,48	385	0	762	1058	185	8,0	5
48/15		325	57	757	1051	183	8,0	15
48/30		266	114	752	1044	182	8,5	3
48/45		208	170	747	1038	181	9,0	17
48/CPIV		380	0	753	1045	182	<b>3,0</b>	8
55/0	1 : 2,46 : 3,20 a/agl = 0,55	331	0	814	1059	182	7,5	10
55/15		280	49	810	1053	181	8,0	16
55/30		229	98	805	1047	180	9,0	4
55/45		179	146	801	1042	179	8,5	14
55/CPIV		328	0	806	1048	180	<b>4,5</b>	12
65/0	1 : 3,15 : 3,83 a/agl = 0,65	276	0	870	1057	179	7,0	19
65/15		234	41	866	1053	179	8,5	7
65/30		191	82	862	1048	178	8,0	2
65/45		150	123	858	1043	177	6,5	13
65/CPIV		274	0	862	1048	178	<b>3,0</b>	9

Obs: Cim. – cimento; CV – cinza volante; abatim. – abatimento de tronco de cone; ordem exec. – ordem de execução (aleatorização).

Ao se compor o aglomerante com diversos teores de cinza volante, que tem uma menor massa específica que o clínquer, tem-se misturas com superfícies específicas médias superiores à do clínquer. Essa diferença provavelmente influenciou na reologia de cada uma das misturas, e talvez, nos resultados das propriedades mecânicas. Porém, ao analisar os resultados de abatimento de tronco de cone, observa-se que os valores obtidos estão dentro do estabelecido por ocasião da dosagem, ou muito próximo disso. Já no caso dos concretos moldados com cimento CPIV 32, verifica-se que os valores de abatimento de tronco de cone obtidos foram sempre inferiores aos demais, evidenciando a maior demanda de água do cimento empregado. Uma vez que os concretos eram moldáveis, optou-se por não usar um aditivo redutor de água para compensar a falta de abatimento, uma vez que estes poderiam interferir nos resultados dos ensaios eletroquímicos.

### 3.3.3 Moldagem e cura dos corpos-de-prova

#### 3.3.3.1 Corpos-de-prova para os ensaios de resistência à compressão

Foram moldados corpos-de-prova cilíndricos de dimensões 10 x20 cm para o ensaio de resistência à compressão (2 por idade, 1 de cada betonada) para 4 idades de ruptura (7, 28, 91 e 182).

Utilizou-se adensamento mecânico para a moldagem dos corpos-de-prova (NBR 5736, ABNT 2003).

Os corpos-de-prova foram mantidos em câmara úmida até a idade de ruptura (NBR 9479, ABNT 1994).

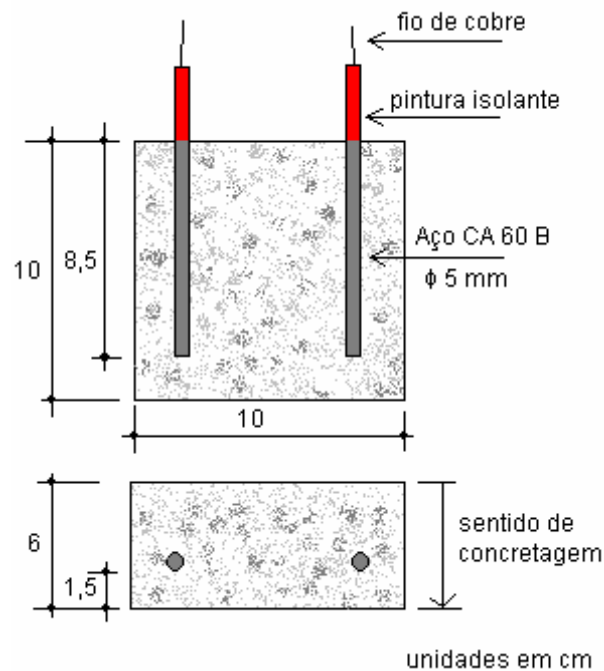
#### 3.3.3.2 Corpos-de-prova para os ensaios de resistência de polarização

Para os corpos-de-prova usados nos ensaios de resistência polarização, foram selecionadas barras de aço de 12 cm de comprimento. Em cada barra se fez um furo em uma das extremidades (broca de 1,5 mm) ao qual se soldou um fio de cobre de área de seção transversal de 1,5 mm<sup>2</sup>, e aproximadamente 3 cm de comprimento. Após, as barras de aço foram limpas em solução de ácido clorídrico e água deionizada 1:1 e 3,5 g de hexametileno tetramina por litro de solução (ASTM G1-94). Para limpeza das barras utilizou-se o procedimento proposto por Lima et al. (1999). As autoras verificaram que 15 minutos de imersão na solução de ácido clorídrico seria tempo suficiente para a remoção de produtos de corrosão existentes na superfície das barras. Na seqüência, as barras foram lavadas em água corrente e escovadas com escova de cerdas plásticas. Após, as barras foram imersas em acetona e secas em estufa. Uma vez limpas, as barras foram identificadas, pesadas e armazenadas em recipiente com sílica gel até a moldagem dos corpos-de-prova.

Foram moldados 2 corpos-de-prova prismáticos, com dimensões 10x10x6 cm, por betonada. A menor dimensão dos corpos-de-prova foi escolhida para que estivesse acordo com a dimensão máxima do agregado graúdo utilizado (19 mm). Para o estudo, fixou-se o

cobrimento da armadura em 1,5 cm, principalmente para se obter a carbonatação do concreto de cobrimento em maior número de corpos-de-prova possível, dentro de um período de tempo razoável para a realização dos ensaios.

Foi imerso no concreto 8,5 cm de aço, o que totalizou 13,35 cm<sup>2</sup> de área de ensaio. A Figura 17 ilustra a forma dos corpos-de-prova e a disposição das barras de aço.



**Figura 17:** Corpos-de-prova usados nos ensaios eletroquímicos.

Após a desmoldagem dos corpos-de-prova, o aço exposto foi limpo com auxílio de algodão embebido com acetona e, em seguida, recebeu duas demãos de pintura isolante.

### 3.3.3.3 Corpos-de-prova para a determinação da profundidade carbonatada

Para determinar a profundidade da camada carbonatada também foram utilizados corpos-de-prova com dimensões 10x10x6 cm. Moldou-se 4 corpos-de-prova por betonada, sendo 2 por câmara de carbonatação. Assim, foram rompidos 2 corpos-de-prova por idade de ensaio, sendo um de cada betonada.

### 3.3.4 Cura

Os corpos-de-prova permaneceram nos moldes por 24 horas, com a superfície



protegida com filme plástico, em ambiente de laboratório. Após, os mesmos foram armazenados em câmara úmida até a idade de 28 dias (NBR 9479, ABNT 1994). Todos os corpos-de-prova prismáticos foram removidos para a câmara de sazonalidade após o término do período de cura

### 3.4 CORROSÃO INDUZIDA POR CARBONATAÇÃO ACELERADA

Neste trabalho, o processo de corrosão consistiu, após a cura realizada em câmara úmida, em três fases distintas, sendo elas: sazonalidade, carbonatação e imersão parcial. Todas as fases ocorreram em ambiente com temperatura de  $25 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $70 \pm 5\%$ , conforme ilustrado anteriormente no croqui da Figura 12.

#### 3.4.1 Sazonalidade

Antes de serem submetidos à carbonatação acelerada, todos os corpos-de-prova foram mantidos em uma câmara de sazonalidade. Esse procedimento teve por finalidade fazer com que os corpos-de-prova, após a cura na câmara úmida, entrassem em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente de carbonatação. A câmara de sazonalidade e a câmara de carbonatação de 5% de CO<sub>2</sub> foram montadas por Kulakowski (2002) para o desenvolvimento de sua tese de doutorado. A Figura 18 apresenta um croqui e vista da câmara de sazonalidade usada.



**Figura 18:** Croqui e vista da câmara de sazramento (Kulakowski, 2002).

Uma vez fechada a câmara de sazramento, o ar dessa câmara é removido com auxílio de uma bomba de vácuo e ejetado para dentro de uma solução de hidróxido de potássio (KOH)<sup>25</sup>, retornando para a câmara de sazramento, em um circuito fechado, conforme indica o croqui da Figura 18. O frasco, contendo papel filtro, é utilizado como um reservatório de segurança, para o caso de uma eventual entrada de solução na tubulação. A cada abertura da câmara de sazramento, o sistema foi mantido em funcionamento durante duas horas. Foi utilizada bomba de vácuo com potência de ¼ CV.

Na câmara de sazramento, os corpos-de-prova foram dispostos de forma a terem entre si um espaçamento de, ao menos, dois centímetros.

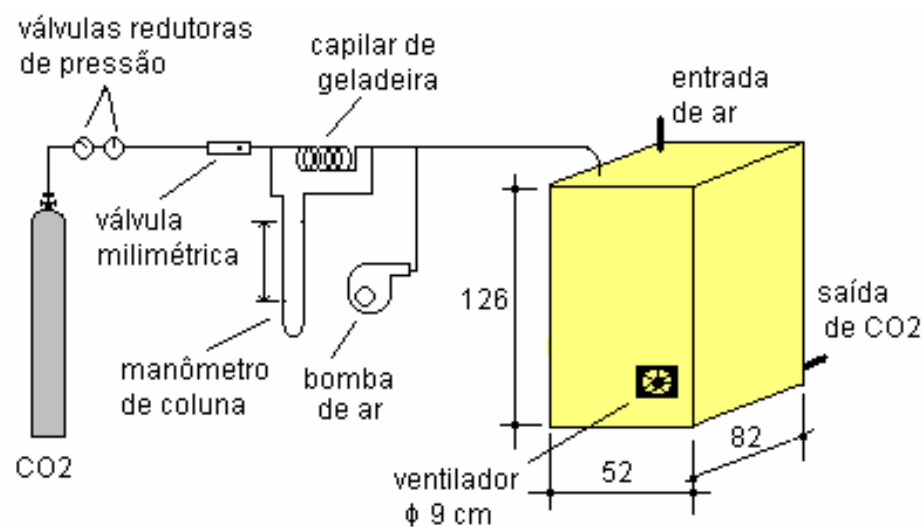
A constância de massa, caracterizada pela obtenção de duas medidas consecutivas no espaço de 24 horas com diferenças inferiores a 0,2%, foi observada após duas semanas. Porém, para melhor ajuste do cronograma de ensaios, os corpos-de-prova permaneceram em sazramento durante três semanas.

### 3.4.2 Câmara 5% de CO<sub>2</sub>

A câmara de carbonatação (dimensões externas de 82x52x126 cm) foi construída

<sup>25</sup> Solução de KOH – 134 g de água deionizada, 66 g de hidróxido de potássio (KOH) e 2 g de fenolftaleína.

em madeira, com estrutura interna e prateleiras em ferro e malhas de aço. A alimentação de  $\text{CO}_2$  é contínua, sendo o seu fluxo regulado por válvulas e por um manômetro de coluna. A remoção do gás do interior da câmara foi feita conectando à tubulação de saída uma bomba de vácuo e abrindo a entrada de ar disposta na parte superior da câmara. Para circulação de ar dentro da câmara foi colocado um ventilador de 9 cm de diâmetro que, acionado por um temporizador, foi mantido em funcionamento por 15 minutos e desligado por intervalos de também 15 minutos. O croqui mostrado na Figura 19 ilustra o funcionamento da câmara. Maiores detalhes sobre a mesma podem ser obtidos em Kulakowski (2002).



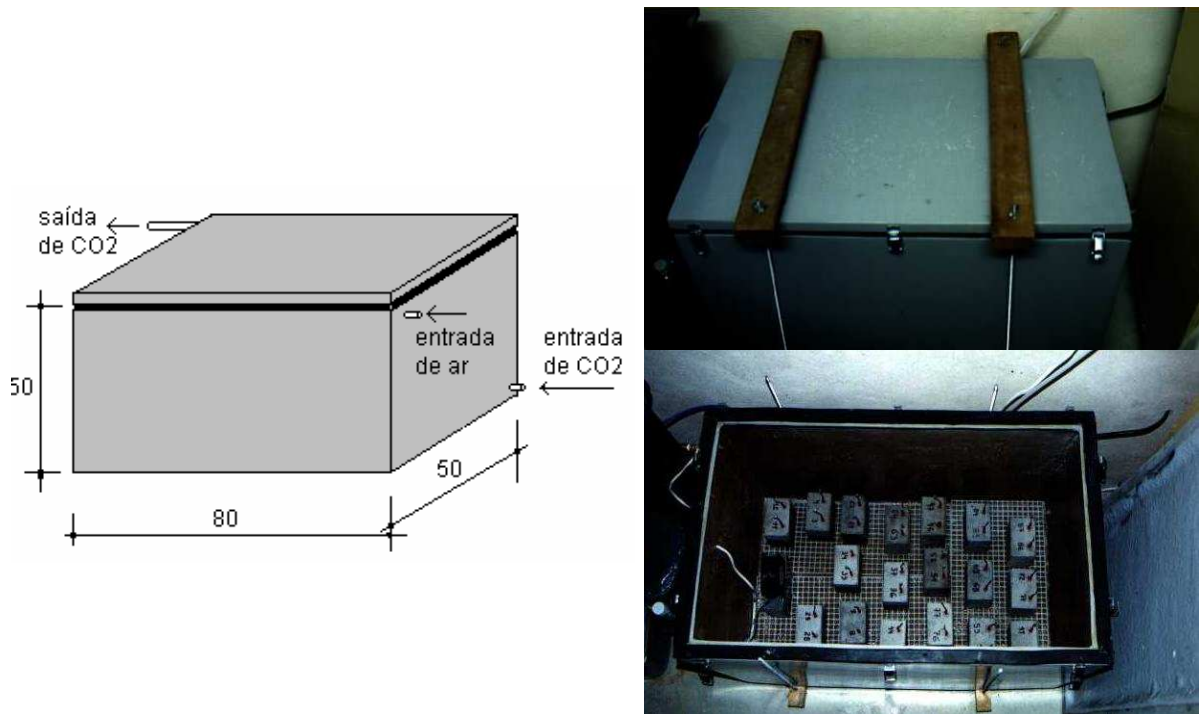
**Figura 19:** Esquema de montagem da câmara de carbonatação a 5% de  $\text{CO}_2$ .

Os corpos-de-prova foram dispostos por bandeja, de acordo com a data de moldagem. Visando uma aleatorização dos corpos-de-prova dentro da câmara de carbonatação, as repetições foram armazenadas em bandejas alternadas.

### 3.4.3 Câmara de carbonatação com concentração de $\text{CO}_2$ maior que 50%

Feita em fibra de vidro, a câmara de carbonatação tem dimensões externas de 80x50x50 cm. Sua alimentação com  $\text{CO}_2$  é feita através de um fluxo de gás de 10 l/min, durante 20 minutos, ou seja, em quantidade equivalente ao volume da caixa. Durante a injeção de gás na câmara, a válvula de saída é mantida aberta, conectada ao exterior da edificação com mangueira plástica. Assim, pode-se estimar que, decorridos 20 minutos, a concentração de  $\text{CO}_2$

seja superior a 50%. Antes de abrir a caixa, o ar é retirado de dentro da câmara com auxílio de uma bomba de vácuo conectada à saída de  $\text{CO}_2$ . Durante este processo, a entrada de ar é mantida aberta. A Figura 20 apresenta um esquema e vistas da câmara de carbonatação.



**Figura 20:** Croqui e vistas da câmara de carbonatação com teor de  $\text{CO}_2$  maior que 50% (Vieira, 2003).

Os corpos-de-prova foram dispostos dentro da câmara aleatoriamente, sendo posicionados de forma a apoiarem-se sobre o lado de dimensões  $10 \times 6$  cm, ficando as barras no sentido horizontal. Quando a câmara era aberta para a realização de ensaios, observou-se a presença de umidade no fundo da caixa. Uma vez que a câmara de carbonatação era mantida fechada, a umidade resultante da condensação da água evaporada dos corpos-de-prova carbonatados sugere que a umidade relativa no interior da mesma era superior a estimada de  $70\% \pm 5$ , que era a umidade da sala de ensaios.

#### 3.4.4 Imersão parcial dos corpos-de-prova

Após o término do período de carbonatação, os corpos-de-prova de concreto, com 273 dias de idade, foram parcialmente imersos em água potável, até a conclusão dos

ensaios. Foi mantida constante uma lamina de água de 2,5 cm, usando-se como referência de nível um traço feito no corpo-de-prova. A Figura 85 (item 4.4) ilustra a condição de ensaio.

### 3.5 ENSAIOS E PROCEDIMENTOS

#### 3.5.1 Resistência à compressão axial

Foram ensaiados à resistência à compressão axial dois corpos-de-prova por idade, sendo um de cada betonada, conforme a norma NBR 5739 (ABNT, 1974) Para a realização dos ensaios utilizou-se uma prensa hidráulica de carga, marca Shimatzu, modelo UH-2000 kNA com capacidade de 2000 kN. Os corpos-de-prova foram rompidos aos 7, 28, 91 e 182 dias de idade.

#### 3.5.2 Determinação da profundidade carbonatada

Foram determinadas as profundidades carbonatadas aos 63 e 195 dias de permanência nas câmaras de carbonatação. Utilizou-se neste ensaio dois corpos-de-prova por idade, sendo um de cada betonada. Para a realização do ensaio, aspergiu-se solução de fenolftaleína<sup>26</sup> sobre a superfície recém fraturada. A profundidade da camada carbonatada foi medida com auxílio de um paquímetro digital marca Mitutoyo, modelo CD-6'' CS, com cursor de 150 mm.

Em cada uma das faces foram feitas três leituras, utilizando-se a média entre elas como resultado. Na análise dos resultados, as faces superiores e inferiores são, a princípio, apresentadas em separado. Nas situações em que o corpo-de-prova se encontrava todo carbonatado, foi considerado, para efeito de comparação, 3 cm de profundidade carbonatada a partir da face superior e inferior do corpo-de-prova. Nos casos em que apenas uma das faces apresentava profundidade de carbonatação superior a 3 cm, o valor lido foi considerado.

---

<sup>26</sup> Solução de fenolftaleína: 1% de fenolftaleína, 50% de álcool etílico, água deionizada suficiente para completar 100%.

### 3.5.3 Monitoramento da massa dos corpos-de-prova usados nos ensaios de resistência de polarização

Registrou-se as massas dos corpos-de-prova destinados aos ensaios eletroquímicos sempre na ocasião da realização dos ensaios de resistência de polarização. As massas também foram monitoradas durante o período de imersão parcial.

O valor de variação de massa, durante o período de carbonatação, foi obtido conforme a Equação 9:

$$\text{Variação de massa (\%)} = ((m_1 - m_{50}) / m_{50}) \times 100\% \quad \text{Equação 9}$$

onde:

$m_1$  – massa determinada em uma idade qualquer e,

$m_{50}$  – massa determinada antes do início da carbonatação, aos 50 dias de idade

O valor da variação de massa devida à imersão parcial (absorção) foi determinado conforme a Equação 10:

$$\text{Variação de massa (\%)} = ((m_1 - m_{273}) / m_{273}) \times 100\% \quad \text{Equação 10}$$

onde:

$m_1$  – massa determinada em uma idade qualquer do período de imersão parcial e;

$m_{273}$  – massa determinada antes do início da imersão parcial, aos 273 dias de idade.

### 3.5.4 Resistência de polarização

A resistência de polarização é uma técnica na qual se obtém a velocidade ou intensidade instantânea de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ). O método se baseia no fato de que as curvas de polarização são praticamente retas em potenciais muito próximos ao potencial de corrosão, e a inclinação está relacionada com a densidade de corrente de corrosão (González, 1989). O ensaio consiste em fazer uma varredura aplicando pequenos valores de potencial em torno do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), registrando a corrente de polarização. Assim, a resistência de polarização ( $R_p$ ) do aço é definida como a inclinação obtida a partir do gráfico potencial verso corrente, que é expressa da seguinte forma (Equação 11):

$$R_p = \left( \frac{\Delta V}{\Delta I} \right) i_{\text{corr}} \quad \text{Equação 11}$$

onde:

$\Delta V$ - potencial aplicado;

$\Delta I$  - corrente medida  $F_{\text{corr}}$

A densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) é calculada através da equação de Stern-Geary (Stern e Geary, citados por Gowers et al., 1994) (Equação 12):

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p \cdot A} \quad \text{Equação 12}$$

onde:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)}$$

$B$  é chamada de constante de Stern-Geary, e  $\beta_a$  e  $\beta_c$  são as constantes de Tafel para reações anódicas e catódicas, respectivamente, e  $A$  é a área do aço em estudo. Valores de  $B$  entre 13 e 52 mV são frequentemente usados. Andrade e Gonzalez<sup>27</sup>, citados por Gu et al. (1999), sugerem valores de 26 e 52 mV para ser usado no cálculo, quando a barra de aço encontra-se em estado ativo ou passivo, respectivamente. Para este trabalho optou-se por calcular as densidades de corrente de corrosão com  $B$  igual a 26 mV.

Sarría (1997) coloca que, mesmo sendo questionada a validade da técnica de resistência de polarização, ela tem sido muito utilizada por sua relativa simplicidade. O pesquisador também comenta que, após a realização de ensaios de resistência de polarização por determinado tempo, a possibilidade de se expressar os resultados de densidade de corrente de corrosão em termos de perda de massa eletroquímica, e compara com sucesso correlacionando-a com a perda de massa gravimétrica, contribui para a confiabilidade da técnica.

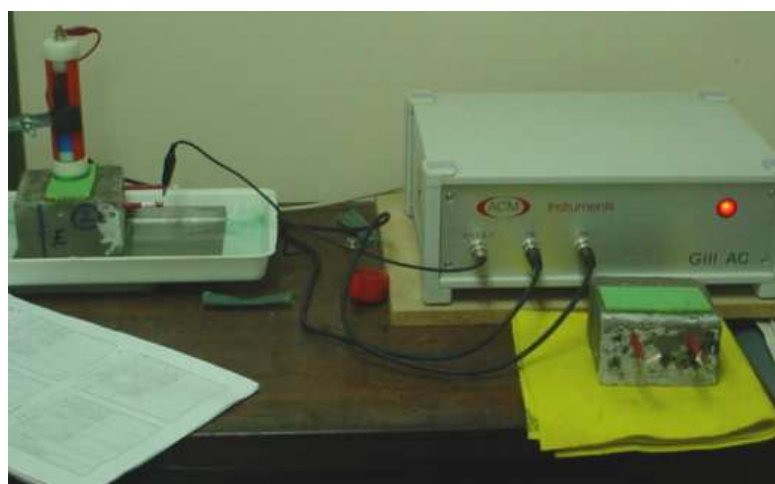
As medidas eletroquímicas foram feitas usando um potenciostato da ACM Instruments, Modelo Gill AC, e eletrodo de referência de Cu/CuSO<sub>4</sub> MC Miller, modelo RE-5. Como contra eletrodo, utilizou-se uma chapa de aço inoxidável sob o corpo-de-prova. O

---

<sup>27</sup> Andrade, C. e Gonzalez, J. A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkstoffe und Korrosion*. V. 29, 1978, p. 515-519

contato eletroquímico entre o eletrodo de referência e o concreto e entre o contra eletrodo e o concreto foi feito usando uma esponja umedecida em solução com detergente diluído em água potável, conforme prescreve a ASTM C 876-91. O corpo-de-prova foi posicionado de forma que o eletrodo de referência ficasse o mais perto possível do eletrodo de trabalho (barra de aço), no caso, 1,5 cm, que é a espessura de revestimento.

O ensaio foi realizado empregando-se o programa disponibilizado pelo fabricante do potenciostato. Para se obter o valor da resistência de polarização, aplicou-se um potencial variável, de -10mV a +10mV em relação ao potencial de corrosão, a uma taxa de 10mV/min. Os valores de potencial de corrosão e da resistência ôhmica do corpo-de-prova foram determinados no início do ensaio. A resistência ôhmica foi determinada a uma frequência de 1000Hz, e este valor foi usado para corrigir a queda ôhmica, automaticamente. A Figura 21 ilustra o momento do ensaio de resistência de polarização.



**Figura 21:** Ensaio de resistência de polarização.

Embora os pesquisadores da área de corrosão normalmente utilizem eletrodo de calomelano saturado, por considerarem inadequada a utilização de eletrodo de cobre/sulfato de cobre ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ), este foi escolhido por ser normalizado pela ASTM C 876-91 (1991) para utilização em estruturas de concreto.

### 3.5.5 Perda de massa gravimétrica

Após a conclusão dos ensaios eletroquímicos, as barras de aço foram limpas



conforme a norma ASTM G1-90 (1994). Para remoção dos óxidos foram necessários 40 min de imersão em solução de ácido clorídrico, escovação, imersão em acetona e secagem. O valor obtido entre as massas inicial e final foi comparado com a perda de massa eletroquímica, calculada a partir da fórmula de Faraday (Equação 13) (Helene, 1993).

$$m = \frac{a}{n.F} \int i dt \quad \text{Equação 13}$$

onde:

m - massa do metal corroído (g);

i - corrente elétrica (A);

t - tempo (s);

a - massa atômica em gramas (55,85 g/cm<sup>3</sup>);

n- valência dos íons do metal (no caso, 2) e

F - constante de Faraday (96500).

### 3.5.6 Análises de microestrutura

#### 3.5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

Para observação em microscópio eletrônico e análise EDS foram selecionadas amostras de concreto com relação água/aglomerante 0,55 moldadas com teor de 0% de cinza volante e cimento CPIV 32, carbonatadas nas duas câmaras de carbonatação.

As amostras foram extraídas dos corpos-de-prova usados nos ensaios eletroquímicos após a conclusão dos mesmos. Numa primeira etapa, realizada no Laboratório de Minas<sup>28</sup>, utilizou-se uma furadeira (marca Schulz, modelo FSB) para obtenção de um cilindro de diâmetro aproximado de 2,5 cm, tendo a barra de aço no sentido paralelo ao eixo do equipamento. Após, o cilindro foi cortado perpendicularmente à barra com uma serra (marca Controls, modelo D 536), resultando em amostras com aproximadamente 1 cm de espessura.

---

<sup>28</sup> Laboratório de Minas, Escola de Engenharia, UFRGS

A execução desta etapa foi difícil porque fatores tais como dimensões da serra (60 cm de diâmetro), dimensão final das amostras e heterogeneidades devidas, principalmente, à presença da barra e dos agregados, levavam à sua ruptura, inutilizando-a.

Antes da realização das análises as amostras foram polidas manualmente. Utilizou lixas de carbureto de silício (400, 600, 1000 e 1500). Em cada lixa, a amostra foi trabalhada por no mínimo 20 minutos. Utilizou-se como lubrificante acetona PA.

As imagens foram obtidas em um microscópio marca Jeol<sup>29</sup>, modelo JSM-5800 Scanning Microscope.

### 3.6.6.2 Difração por raios-X

Após a conclusão dos ensaios, foram retiradas amostras de concretos carbonatados para identificação dos carbonatos formados durante o período de carbonatação. As amostras foram coletadas da região correspondente ao cobrimento da armadura. Para o ensaio, selecionou-se amostras dos corpos-de-prova com relação água/aglomerante 0,55 e teores de cinza volante de 0 e 30%, e com cimento CPIV 32. Foram extraídas amostras de concretos carbonatados nas duas câmaras de carbonatação, além de uma amostra de concreto moldado com cimento CP I S 32 com relação água/aglomerante 0,5, carbonatada em ambiente de laboratório por mais de 3 anos. Em um almofariz, as amostras foram destorroadas e, aos poucos, removeu-se manualmente os grãos de areia maiores. Após, selecionou-se o material passante na peneira 0,15 mm, o qual foi triturado até a obtenção de finura adequada. Para a análise das amostras de concreto utilizou-se um difratômetro marca Philips. O equipamento foi configurado em 40 kV, corrente de 30 mA, e varredura realizada à 0,02°/s.

### 3.6.6.3 Fluorescência de raios-X

Foi empregada a técnica de fluorescência de raios-X<sup>30</sup> para análise da cinza volante

---

<sup>29</sup> Centro de Microscopia Eletrônica (CME), UFRGS

<sup>30</sup> Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências

e da eflorescência. Para análise, utilizou-se um equipamento Rigaku, modelo RIX 2000. Com a amostra de eflorescência realizou-se apenas uma análise qualitativa, devido à pequena quantidade de material coletado.

Para a análise, amostra de eflorescência, coletada principalmente dos corpos-de-prova moldados com cimento CPIV 32, foi moída em almofariz até a obtenção de um material com finura adequada, que foi determinada pelo tato (semelhante à do talco).

#### 3.6.6.4 Espectroscopia Raman

Segundo pesquisadores, a espectroscopia Raman é uma valiosa ferramenta para caracterização de materiais devido a sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies. A técnica permite também análises *in situ*, obtendo-se informações químicas e cristalográficas da amostra (Hugot-le Goff e Pallota, 1986).

O objetivo do uso da técnica de espectroscopia Raman neste trabalho foi, em princípio, analisar os produtos de corrosão formados na interface aço/concreto, bem como identificar possíveis efeitos do tipo de aglomerante utilizado e da concentração de CO<sub>2</sub> na microestrutura dos compostos formados durante a carbonatação. Entretanto, devido a problemas no equipamento, os espectros foram obtidos com muito ruído. Assim, embora tenham sido identificados tanto óxidos como carbonatos nas análises, como resultado somente será apresentado o espectro de uma amostra, na qual foi identificada a presença de carbonato de cálcio.

Uma vez que a técnica permite análises *in situ*, foram utilizadas para análise as mesmas amostras preparadas para a microscopia eletrônica de varredura. Visando minimizar o efeito do aquecimento da amostra, o que alteraria os resultados, as amostras foram umedecidas.

O espectro Raman foi obtido em espectroscópio marca Olympus, com *laser* vermelho ( $\lambda=632,817$  nm – Hélio/Neon).

O limite do espectro investigado foi determinado com base em pesquisa bibliográfica, tendo sido selecionado uma faixa de valores compreendida entre 200 a 1500 cm<sup>-1</sup>, dentro da qual identificou-se a presença de óxidos e dos carbonatos.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

Para definir o grau de importância do efeito dos fatores nas variáveis pesquisadas, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA). A Análise de Variância (ANOVA) testa a significância da diferença entre as médias dos grupos, baseando-se na relação de variabilidade das médias entre os grupos e da variabilidade das observações dentro dos grupos. A hipótese de nulidade é a de que as médias são todas iguais. Neste trabalho, todas as hipóteses são testadas com um nível de confiança de 95%, ou seja, existe uma probabilidade de erro de 5% (Spiegel, 1978; Ribeiro, 1995; ASTM G16, 1995).

Para proceder a Análise de Variância (ANOVA) foram estabelecidos os seguintes critérios:

- **Teor de cinza volante – tipo de cimento (teor de cv - t cim.):** 0, 15, 30, 45% e cimento CPIV 32, num total de 5 níveis
- **Relação água/aglomerante (a/agl):** 0,44, 0,48, 0,55 e 0,65, num total de 4 níveis
- **Idade (id):** 4 níveis (7, 28, 91 e 182 dias), utilizados apenas na análise dos resultados de resistência à compressão. Na análise dos resultados de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão não foi testado o efeito do fator idade, sendo considerado na análise os valores de todas as leituras, conforme o período de ensaio (se de carbonatação ou de imersão parcial).
- **Concentração de CO<sub>2</sub> (% CO<sub>2</sub>):** 2 níveis, sendo 5% e mais de 50% de CO<sub>2</sub> e;
- **Face do corpo-de-prova (face):** 2 níveis (face superior – fs, face inferior –fi).

### 4.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

Para análise dos resultados de resistência à compressão axial, os valores observados nos ensaios (ANEXO A) foram modelados segundo uma regressão linear. Foram adotados dois modelos, sendo um para representar o comportamento das resistências à compressão dos concretos com os diversos teores de substituição de clínquer por cinza volante (0, 15,30 e 45%) (Equação 4.1) e outro (Equação 4.2) dos concretos moldados com cimento CPIV 32. Este

critério foi adotado tendo em vista que, em princípio, não existe relação entre as características físico-químicas do clínquer e as do cimento CPIV-32 utilizados nos experimentos.

O modelo apresentado na Equação 14 explica 94,0% da variabilidade dos resultados de resistência à compressão axial dos concretos com adição de cinza volante, a um nível de significância de 99%.

$$f_c = -91,5 + 80,2 \times id^{0,1} - 28,2 \times cv^{0,8} + \frac{9,1}{a/agl^{1,5}} + 9,3 \times \left( \frac{cv}{id} \right)^{0,1} - 3,1 \times a/agl \times (id^{0,5})$$

Equação 14

onde:

a/agl – relação água/aglomerante;

cv – teor de cinzas e

id – idade (dias)

A Equação 15 representa o modelo de comportamento dos concretos com cimento CPIV 32, explicando 92.2% da variabilidade dos resultados de resistência à compressão axial a um nível de significância de 95%.

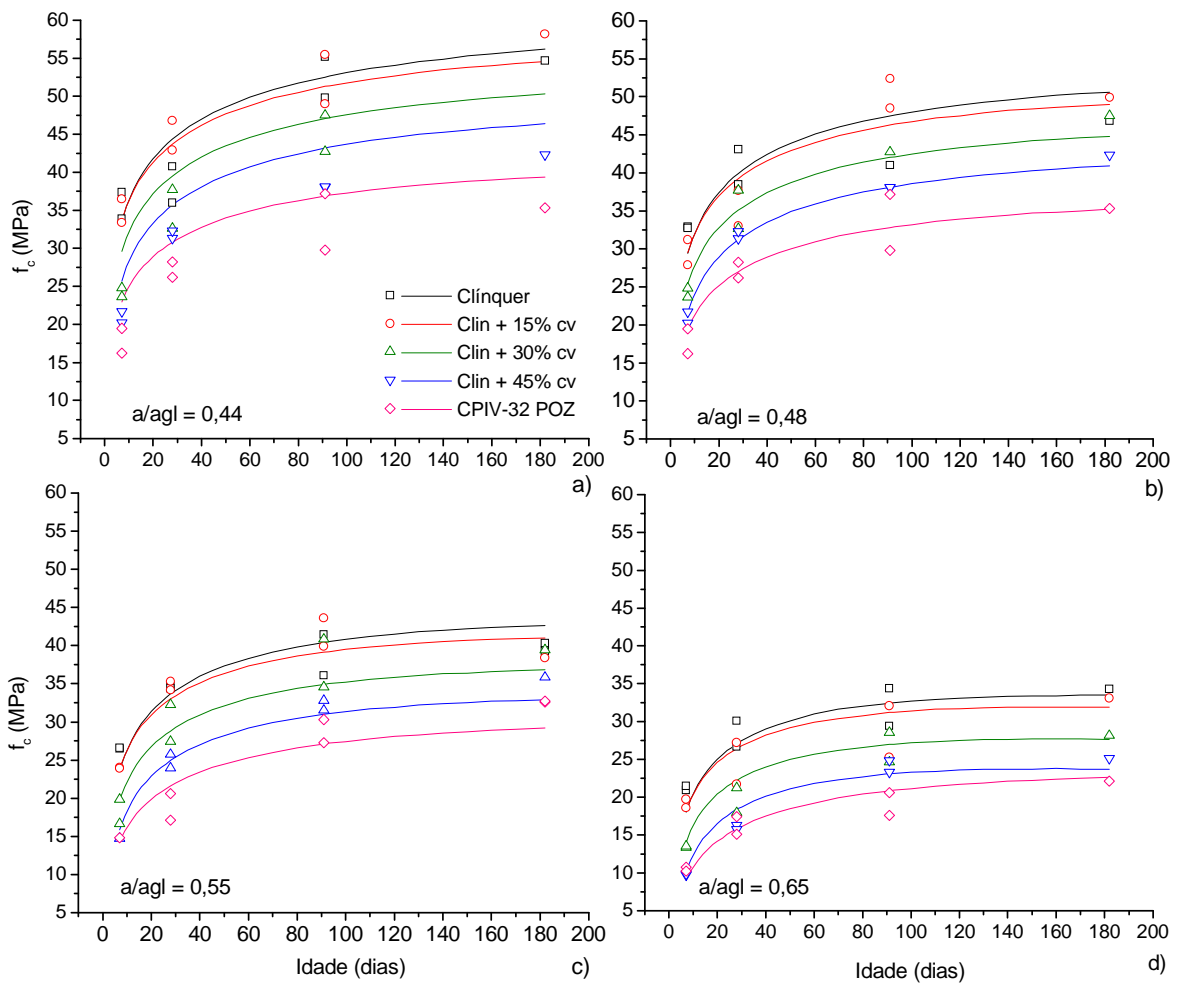
$$f_c = -43,5 \times \frac{12,8}{a/c^{1,1}} - 1,9 \times id^{0,5} + \frac{22,8 \times id}{a/c^{0,2}}$$

Equação 15

a/c – relação água/cimento e

id – idade (dias).

Nos gráficos da Figura 22, os resultados modelados de resistência à compressão axial são representados na forma de curvas de comportamento (linhas), enquanto os valores individuais lidos, utilizados para a obtenção dos modelos, estão representados como pontos dispersos.



**Figura 22:** Comparação entre resultados experimentais de resistência à compressão axial dos concretos (símbolos) com os modelados (linhas).

Para determinar a significância do efeito dos fatores para a resistência à compressão, realizou-se uma análise de variância Tabela 7.

**Tabela 7:** Análise de variância dos resultados de resistência à compressão axial.

Fatores	GDL	MQ	$F_{cal}$	valor $-p$	significância
teor de adição – tipo de cimento	4	808,1	96,6	0,000	S
água/ aglomerante	3	2226,6	266,1	0,000	S
Idade	3	2105,7	251,7	0,000	S
Teor cv – t cim. x a/agl	12	8,7	1,04	0,427	NS
Teor cv – t cim. x idade	12	12,8	1,48	0,150	NS
a/agl x idade	9	21,5	2,57	0,012	S
teor cv – t cim. x a/agl x idade	36	11,7	1,40	0,115	NS
Erro	71	8,4			

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada;  $F_{cal}$  fator F, calculado; valor  $p$  – probabilidade, distribuição t de Student; S - efeito significativo e NS - efeito não significativo.

Verifica-se nos gráficos da Figura 22 que as resistências variam com a relação água/aglomerante e com o teor de cinza volante, observando-se maiores valores de resistência para as menores relações água/aglomerante e para os menores teores de cinza volante. O aumento da resistência à compressão dos 28 aos 182 dias de idade é significativo e varia, em média, de 20,6 a 27,8% (valores modelados) para os concretos com até 30% de cinza volante. Neste mesmo período, os concretos 45% de cinza volante e com CPIV 32 tiveram aumento de resistência à compressão aproximadamente de 43,0%.

O efeito do teor de cinza volante na resistência à compressão axial é significativo, conforme demonstra a análise de variância. A resistência à compressão dos concretos com cinza volante, em geral, tem relação inversa ao teor de cinza utilizado. Quando são comparadas as resistências à compressão dos concretos com 15% de cinza volante com as dos executados somente com clínquer, verifica-se que a diferença varia de -1,5 a -2,43%, enquanto que os com 30% variam de -10,9 a -17,9, os com 45% variam de -19,6 a -32,2%, e os com CPIV-32 de -30,8 a -41,6.

Supondo que todos os compostos venham a reagir, é possível determinar o teor máximo de cinza para compor o material aglomerante. Jiang et al. (2000) e Papadakis (2000), apresentam em seus trabalhos uma equação que permite calcular o máximo de cinza que uma mistura pode conter, sendo considerado que cada molécula de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  combina com uma molécula de  $\text{CaO}$ . Realizando o cálculo para os aglomerantes empregados nesta pesquisa obteve-se um máximo de 37,5%. Porém, mesmo decorrido um período de tempo bastante longo, é possível que nem todo o clínquer venha a se hidratar e nem toda a cinza reagir. Além disso, a reação da cinza volante com os compostos hidratados ocorre a taxas muito lentas. Assim, parece coerente que Alvarez et al. (1988) tenham observado em seus experimentos que teores em torno de 30% de cinza volante seriam ideais para obter-se concretos com resistência à compressão superior a dos concretos de referência, porém somente em idades superiores aos 28 dias.

Os concretos com cinza volante apresentam melhor desempenho quando se trabalha com baixas relações água/aglomerante. Lam et al (1998) demonstrou que concretos com relações água/aglomerante 0,5, com 45% de cinza volante, a redução da resistência a compressão do concreto é aproximadamente de 30% aos 28 dias, mas que, para os concretos com relação água/aglomerante 0,3, com o mesmo teor de cinza volante, a redução foi de 17%, o que está coerente com o observado neste trabalho. Poon et al., 2000 observaram que, para relações água/aglomerante 0,24, misturas com 25% de cinza volante apresentaram, aos 28 dias,

resistências à compressão 8,7% superiores e, aos 90 dias, aproximadamente 13%. As relações água/aglomerante selecionadas para esta pesquisa não se caracterizam como baixas. Assim, os resultados de resistência à compressão desta pesquisa estão coerentes com os obtidos por Lam et al. (1998) quando investigou concretos com relação água/aglomerante 0,5.

## 4.2 CARBONATAÇÃO

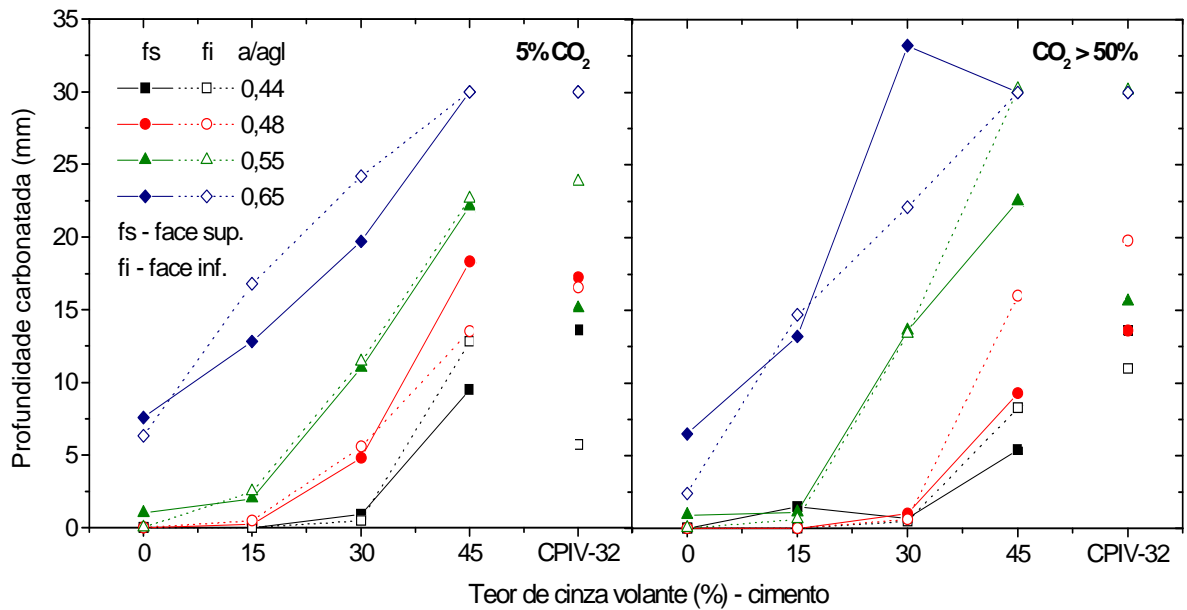
Neste trabalho, a carbonatação dos corpos-de-prova teve por objetivo a despassivação da armadura. Assim, a apresentação e discussão destes resultados têm por finalidade a compreensão do comportamento das diferentes misturas de concreto sob o ponto de vista qualitativo. Neste item são apresentados e discutidos os resultados de profundidade de carbonatação e variações de massa devidas à carbonatação dos corpos-de-prova usados nos ensaios eletroquímicos.

### 4.2.1 Profundidade carbonatada

Embora tenham sido determinadas profundidades de carbonatação em duas idades de ensaio (62 e 195 dias), optou-se por trabalhar com os resultados obtidos aos 62 dias de carbonatação, uma vez que estes apresentaram menor número de corpos-de-prova totalmente carbonatados, possibilitando, assim, uma melhor análise dos fatores pesquisados.

Os gráficos da Figura 23 ilustram os resultados de profundidade carbonatada de concretos carbonatados em câmaras com 5 e mais de 50% de  $\text{CO}_2$ . As medidas de profundidade carbonatada, realizadas a partir das faces superiores (fs) e inferiores (fi), são apresentadas em separado.





**Figura 23:** Profundidade carbonatada após 62 dias de carbonatação em câmaras com teor de CO<sub>2</sub> de 5% e superior a 50%.

Observa-se, nos gráficos da Figura 23, o comportamento coerente de incremento da profundidade carbonatada com o aumento da relação água/aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento. Por ocasião das leituras, todos os corpos-de-prova com relação água/aglomerante 0,65 encontravam-se ao menos parcialmente carbonatados, sendo que os traços contendo 45% de cinza volante ou CPIV 32 estavam totalmente carbonatados.

Em muitos traços, verificou-se que as profundidades carbonatadas, medidas em relação às faces inferiores dos corpos-de-prova, eram maiores que as medidas em relação às faces superiores. Resultados deste tipo foram observados, principalmente, nos concretos contendo cinza volante e nos com cimento CPIV-32, ocorrendo em maior número nos corpos-de-prova carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>. A cinza volante incorporada ao concreto minimiza o efeito de exudação na face superior do corpo-de-prova, reduzindo assim a maior porosidade característica desta face do corpo-de-prova. A maior profundidade de carbonatação esperada nas faces superiores dos corpos-de-prova foi registrada por Roy et al. (1999) os quais, usando o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, observaram também que estas faces apresentavam maior diâmetro de poros.

Com o objetivo de melhor visualizar o efeito dos fatores relação água/aglomerante, concentração de CO<sub>2</sub>, teor de cinza volante – cimento e face do corpo-de-prova na profundidade carbonatada dos concretos, procedeu-se uma análise de variância (ANOVA). A

Tabela 8 apresenta o nível de significância dos fatores analisados e interações de segunda e terceira ordem, quando significativas.

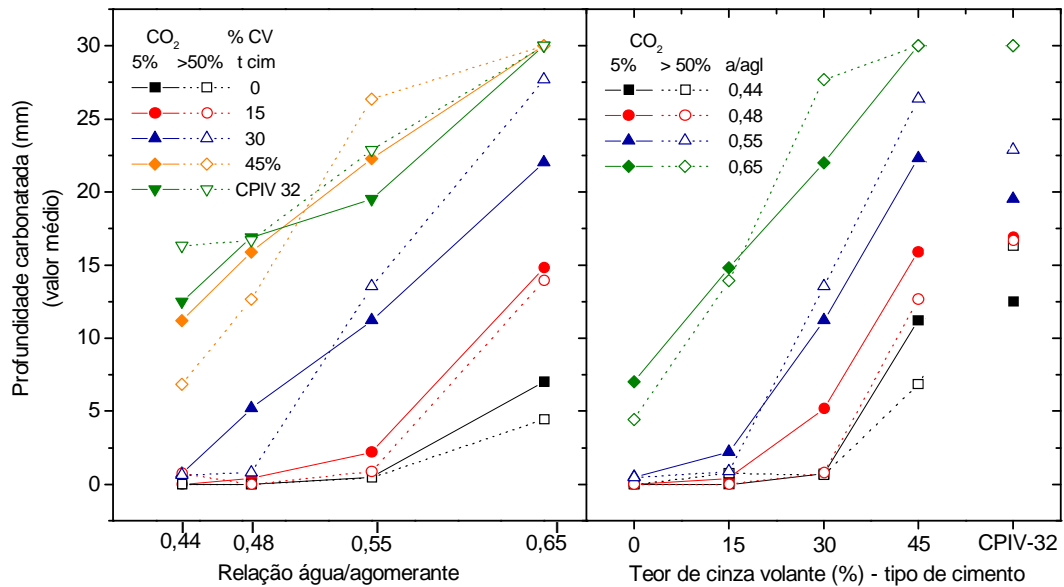
**Tabela 8:** Análise de variância dos resultados de carbonatação acelerada, obtidos aos 62 dias de ensaio.

Fatores	GDL	MQ	F <sub>cal</sub>	Valor -p	Signif.
água/aglomerante	3	6054,1	350,9	0,000	S
concentração de CO <sub>2</sub>	1	1,8	0,1	0,748	NS
teor de cinza volante – tipo de cimento	4	6953,3	403,0	0,000	S
Face	1	99,7	99,7	0,017	S
a/agl x conc. CO <sub>2</sub>	3	56,4	3,3	0,021	S
a/agl x teor CV – cim.	12	326,7	18,94	0,000	S
a/agl x face	3	67,7	3,9	0,009	S
teor CV – cim. x face	4	91,7	5,3	0,000	S
a/agl x conc. CO <sub>2</sub> x teor CV – cim.	12	43,8	2,5	0,003	S
Erro	406	17,3			

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada; F<sub>cal</sub> fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student; S - efeito significativo e NS - efeito não significativo.

Conforme a Análise de Variância (Tabela 8), são significativos os efeitos dos fatores relação água/ aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e várias interações entre os fatores analisados. Embora o efeito do fator concentração de CO<sub>2</sub>, isolado, não seja significativo, são significativas as interações deste com o fator relação água/aglomerante (interação de segunda ordem) e com os fatores relação água/aglomerante e teor de cinza volante-cimento (terceira ordem).

Os gráficos da Figura 24: ilustram profundidades carbonatadas médias em função dos fatores água/aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento que, de acordo com a análise de variância, são significativos. Para facilitar a visualização do efeito do teor de CO<sub>2</sub>, são usados nestes gráficos valores de profundidade carbonatada médios  $((f_s+f_i)/2)$ .



**Figura 24:** Profundidades carbonatadas médias em função da relação água/aglomerante e teor de cinza volante ou cimento.

Nos gráficos da Figura 24:, observa-se que a maior profundidade média não ocorreu, de forma generalizada, nos corpos-de-prova submetidos à carbonatação em câmara com maior concentração de CO<sub>2</sub>. Dos corpos-de-prova carbonatados em concentração superior a 50% de CO<sub>2</sub>, todos os traços com relações água/aglomerante 0,55 e 0,65, contendo 30 ou 45% de cinza volante ou cimento CPIV 32, apresentaram maiores profundidades carbonatadas. Constata-se, assim, que estas maiores profundidades carbonatadas foram observadas nos corpos-de-prova expostos à concentração de CO<sub>2</sub> superior a 50%, tendo ocorrido nos casos de teores de cinza volante mais elevados e maiores relações água/aglomerante.

O significativo efeito do teor de cinza volante – tipo de cimento está de acordo com o esperado. Jiang et al. (2000) comentam que, para uma determinada relação água/aglomerante, a profundidade carbonatada é maior para concretos contendo cinza volante quando comparados aos concretos sem cinza volante. Segundo Khan e Lynsdale (2002), a profundidade carbonatada aumenta linearmente com o teor de cinza volante. Para cada incremento de 10% de cinza volante, os autores observaram um aumento de aproximadamente 0,3 mm na profundidade carbonatada, tendo sido observada uma profundidade máxima carbonatada aproximada de 2 mm em concretos com relação água/aglomerante 0,27, contendo 0, 20, 30 e 40% de cinza volante, mantidos durante 2 anos em carbonatação natural, em temperatura de  $20 \pm 3$  °C e umidade relativa de  $65 \pm 5\%$ . Os

pesquisadores usaram solução de fenolftaleína para delimitar a área carbonatada. Nesta pesquisa, as medidas de profundidade carbonatada foram realizadas com auxílio de microscópio, com aumento de 40x.

As interações detectadas pela análise de variância (Tabela 8) são caracterizadas pelo comportamento não-linear dos resultados de profundidade carbonatada em relação à concentração de  $\text{CO}_2$ , tanto quando se observa os dados em função dos fatores relação água/aglomerante quando em função do teor de cinza volante - tipo de cimento. Em relação ao teor de adição, a interação é observada principalmente nos traços com 30 e 45% de cinza volante e nos com CPIV 32, ocorrendo entre as relações água/aglomerante 0,48 e 0,55. Os resultados obtidos na análise de variância estão coerentes com os observados por Malami et al. (1994). Estes pesquisadores, ao empregarem teores de 4 e 15% de adições minerais como a pozolana natural, escória de alto forno e cinza volante em concretos com relação água/aglomerante 0,45 e 0,55, verificaram que a profundidade carbonatada não foi influenciada pelos tipos de adição, mas sim quando os teores eram de 30%.

O efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  na área carbonatada também pode ser verificado, embora mais sutilmente, através da forma como ocorreu a carbonatação nos corpos-de-prova. O avanço da frente de carbonatação nos concretos expostos à 5% de  $\text{CO}_2$  apresentou-se relativamente mais homogêneo e intenso, diferindo dos expostos à concentração de  $\text{CO}_2$  superior a 50%, cujas superfícies apresentavam coloração mais difusa e aleatorizada. Este aspecto da carbonatação em concretos já foi descrito por Alonso (1986), que afirma que a frente de carbonatação neste caso é muito irregular, com reentrâncias profundas, muitas vezes tendendo a contornar o agregado. A zona de transição entre a matriz de cimento e o agregado é, geralmente, uma região de maior porosidade e com poros interconectados, o que facilita o acesso do  $\text{CO}_2$  a regiões mais internas do corpo-de-prova (Alonso, 1986; Houst e Wittmann, 2002, entre outros). Neste trabalho, este aspecto do fenômeno de carbonatação teve efeito relevante na obtenção dos valores de profundidade carbonatada, o que pode ter comprometido a caracterização, de forma mais precisa, do efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  nos resultados de profundidade carbonatada (Figura 24).

Era esperado que diferenças na concentração de  $\text{CO}_2$  levassem a diferentes resultados de profundidades carbonatadas. Assim, supôs-se que corpos-de-prova de concreto de mesmo traço apresentassem, quando submetidos a distintas concentrações de  $\text{CO}_2$ , diferentes profundidades de carbonatadas, com maiores valores para os submetidos às maiores concentrações. Porém, em princípio, os resultados obtidos neste experimento parecem ser

inconsistentes, uma vez que até mesmo se observou que, em alguns traços, houve uma inversão na profundidade carbonatada determinada com fenolftaleína, quando os corpos-de-prova submetidos à 5% de  $\text{CO}_2$  apresentaram maiores profundidades carbonatadas. Já foi verificado que o efeito isolado da concentração de  $\text{CO}_2$  não é significativo (Tabela 8), ou seja, não foram detectadas diferenças importantes nas profundidades carbonatadas devidas as concentrações de  $\text{CO}_2$  empregadas para acelerar a carbonatação. Entretanto, conforme a análise estatística, é significativo o efeito da concentração de  $\text{CO}_2$ , quando associado aos fatores teor de cinza volante e relação água/aglomerante.

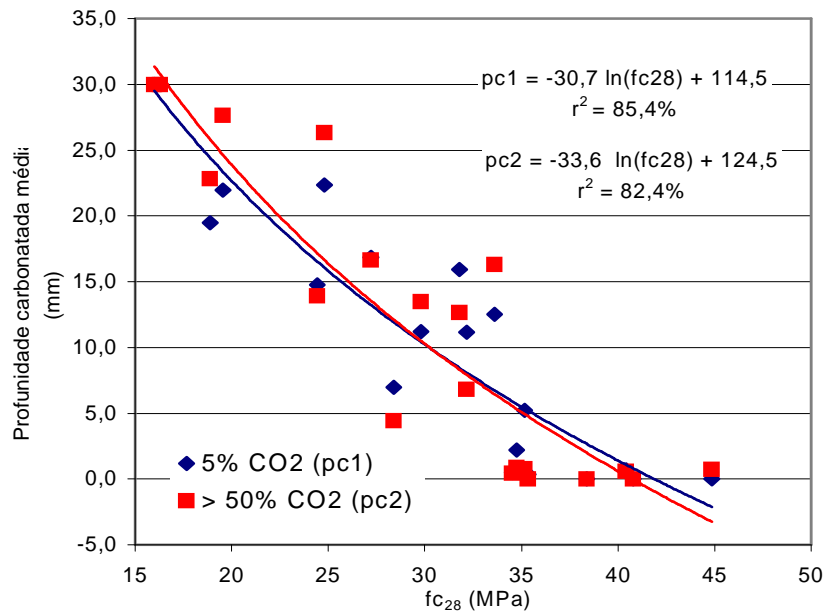
Com o encerramento dos ensaios, após o período de carbonatação e imersão parcial, verificou-se nos corpos-de-prova o mesmo delineamento da frente de carbonatação observado após 62 dias de carbonatação. Também foi possível constatar, visualmente e através de leituras de profundidades carbonatadas, que muitos dos corpos-de-prova carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  possuíam maior área carbonatada que os carbonatados com teor de  $\text{CO}_2$  superior a 50%. As Figura 25:a e 25b mostram imagens dos concretos com relação água/aglomerante 0,44 e 0,65, carbonatados nas câmaras com 5% de  $\text{CO}_2$  (1) e com mais de 50% de  $\text{CO}_2$  (2), ilustrando o que foi comentado anteriormente.



**Figura 25:** Corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos, carbonatados por 223 dias em 5% de  $\text{CO}_2$ (1) e em mais de 50%  $\text{CO}_2$  (2): a) a/agl 0,44 com 30% de cinza volante e b) a/agl 0,65, sem cinza volante.

Pesquisadores como Haque e Al-Khaiat (1997) já representaram uma correlação entre os resultados de resistência à compressão e profundidade carbonatada por uma reta, ou a profundidade carbonatada em função do inverso da raiz quadrada da resistência (Smolczyk, 1969; Schubert, 1987 e Papadakis, 1991). Neste trabalho, optou-se por relacionar os dados

utilizando-se uma função logarítmica, já que esta apresentou melhor ajuste. A relação entre os resultados de resistência à compressão axial aos 28 dias de idade e profundidade carbonatada média aos 62 dias de ensaio, conforme o teor de  $\text{CO}_2$  empregado para a carbonatação, são apresentados na Figura 26.

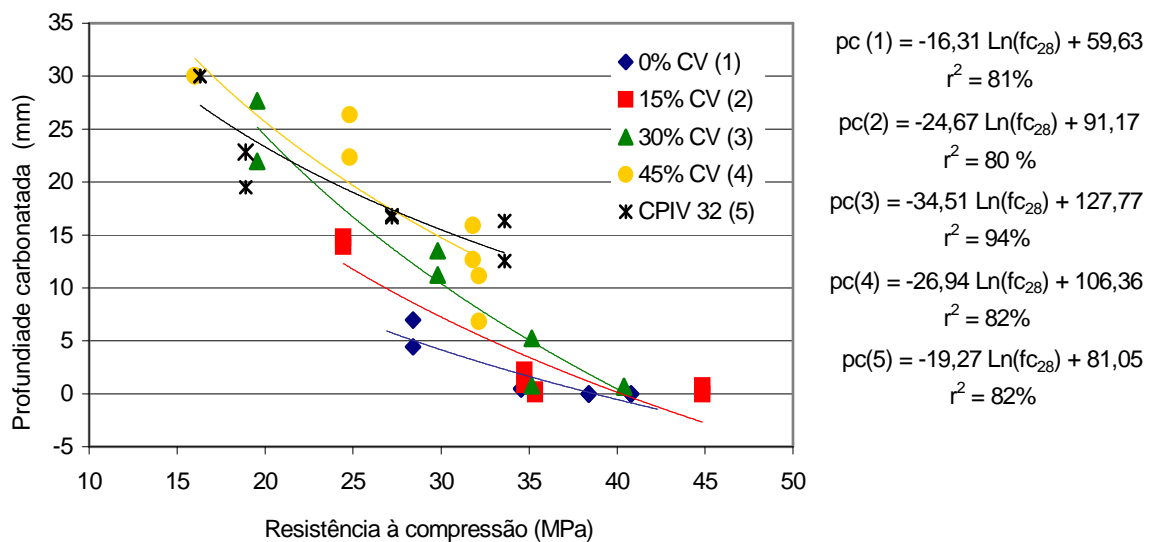


**Figura 26:** Correlação entre resultados de resistência à compressão axial aos 28 dias de idade e profundidade carbonatada média, aos 62 dias de exposição ao  $\text{CO}_2$ .

Conforme o gráfico da Figura 26, as regressões entre os resultados de profundidade carbonatada e resistência à compressão resultaram em coeficientes de determinação de 85,4% para os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  e de 82,4% para os concretos carbonatados em atmosfera com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ . A pouca diferença entre as curvas ilustra o efeito não significativo da concentração de  $\text{CO}_2$ . Levando-se em conta as imprecisões das leituras de profundidade carbonatada associadas às variabilidades dos concretos, que interferem tanto na própria carbonatação quanto na resistência à compressão axial, os coeficientes obtidos para as regressões estão coerentes com os reportados na literatura. Segundo pesquisadores como Schubert, (1987), Hobbs (1988) e Cahyadi e Uomoto (1993), para uma determinada classe de resistência, a profundidade carbonatada é similar para concretos com e sem adições, existindo, porém, maior diferença na medida em que se aumenta o teor de cinza volante. Também Thomas e Matthews (1992) constataram em seus experimentos que, de forma geral, os

concretos contendo 15-30% de cinza volante carbonataram pouco mais que concretos com cimento Portland comum, para a mesma resistência e que, concretos contendo 50% de cinza volante, para igual resistência a compressão, carbonataram a taxas significativamente maiores que os com cimento Portland comum.

Elaborou-se também um gráfico (Figura 27) para verificar a relação entre a profundidade carbonatada e a resistência à compressão, de acordo com o teor de cinza volante - tipo de cimento.



**Figura 27:** Correlação entre resistência à compressão aos 28 dias e profundidade carbonatada, conforme teor de cinza volante - tipo de cimento, aos 62 dias de carbonatação.

Nos ajustes apresentados no gráfico da Figura 27, constata-se que concretos com teor de 45% de cinza volante e com cimento CPIV 32 tendem a apresentar maiores profundidades carbonatadas. As curvas obtidas, principalmente a do cimento CPIV 32, sugerem que as profundidades carbonatadas nestes concretos seriam maiores mesmo para maiores resistências à compressão.

Kulakowski (2002), pesquisando concretos com e sem adição de sílica ativa, obteve, ao correlacionar medidas de profundidade carbonatada com resistência à compressão através de uma curva exponencial, coeficiente de determinação de 90,81%, valor similar ao obtido por Khan e Lynsdale (2002) que, utilizando o mesmo tipo de ajuste, obtiveram coeficiente de determinação de 89%.

Conforme pode ser verificado no gráfico da Figura 27, os maiores valores de resistência (em torno de 40 MPa) foram obtidos pelos concretos com até 30% de cinza volante,

para os quais o efeito da adição na profundidade carbonatada é menor. Desta forma, constata-se que os resultados obtidos neste trabalho estão coerentes com o observado pelos vários pesquisadores já citados. Também Haque e Al-Khaiat (1997), após analisarem um levantamento de profundidades carbonatadas em edificações localizadas na região costeira do Golfo Árabe, sugerem o uso de concreto com resistência à compressão de 40 MPa, considerando-o de boa qualidade, adequado à climas quentes, secos e contaminado com sais.

As aleatoriedades dos perfis da frente carbonatada, associadas às altas concentrações de  $\text{CO}_2$  e heterogeneidades das camadas mais externas dos corpos-de-prova combinados a outros fatores de erro, tais como operador e moldagem, certamente contribuíram negativamente para o valor do coeficiente de ajuste das curvas representados nos gráficos das Figura 26 e 27. Por outro lado, mesmo ajustando-se as curvas com menor número de pontos, os coeficientes obtidos, exceto pelos dos concretos com 30% de cinza volante, são similares aos obtidos com o ajuste conforme o teor de  $\text{CO}_2$  usado para carbonatação (Figura 26)

Embora neste trabalho tenha sido empregado para a carbonatação concentrações de  $\text{CO}_2$  significativamente distintas (diferença superior a 10x), deve-se ter em conta que ambas as situações caracterizam ensaios acelerados. Fatores específicos da pesquisa como relação água/aglomerante, teor de cinza, entre outros, e as condições ambientais estabelecidas para a realização certamente contribuíram para o resultado obtido. Ainda que, devido à forma do avanço da frente carbonatada, tenha havido dificuldades na obtenção de valores de profundidade carbonatada mais precisos, o que levaria à suposição de que a análise destes induziriam à conclusões equivocadas, as considerações decorrentes da análise de variância das profundidades carbonatadas estão coerentes com as demais informações coletadas durante a realização dos ensaios, conforme será demonstrado nos itens subseqüentes.

#### **4.2.2 Variação de massa dos concretos carbonatados**

O registro sistemático das massas dos corpos-de-prova destinados aos ensaios eletroquímicos, realizado como forma auxiliar de monitoramento da evolução da carbonatação, também foi feito durante o período de imersão parcial. A variação de massa, em porcentagem, calculada conforme descrito no item 3.2.3, foi locada nos gráficos em função da idade dos



corpos-de-prova. O período compreendido entre 28 e 50 dias corresponde ao de sazonalidade e, entre 50 de 273 dias de idade, ao de carbonatação, sendo o mesmo para as duas câmaras. A imersão parcial dos corpos-de-prova foi realizada entre 273 e 308 dias de idade. Os valores registrados nesta fase correspondem à massa de água absorvida pelos corpos-de-prova. Assim, os resultados de variação de massa correspondente a este período serão discutidos em separado, no item 4.2.3.

Os gráficos apresentados na seqüência ilustram os resultados de variação de massa obtidos para os concretos carbonatados em câmara com 5% de  $\text{CO}_2$ . As variações de massa são representadas em função do teor de cinza volante-tipo de cimento (Figura 28: ) e da relação água/aglomerante (Figura 29).

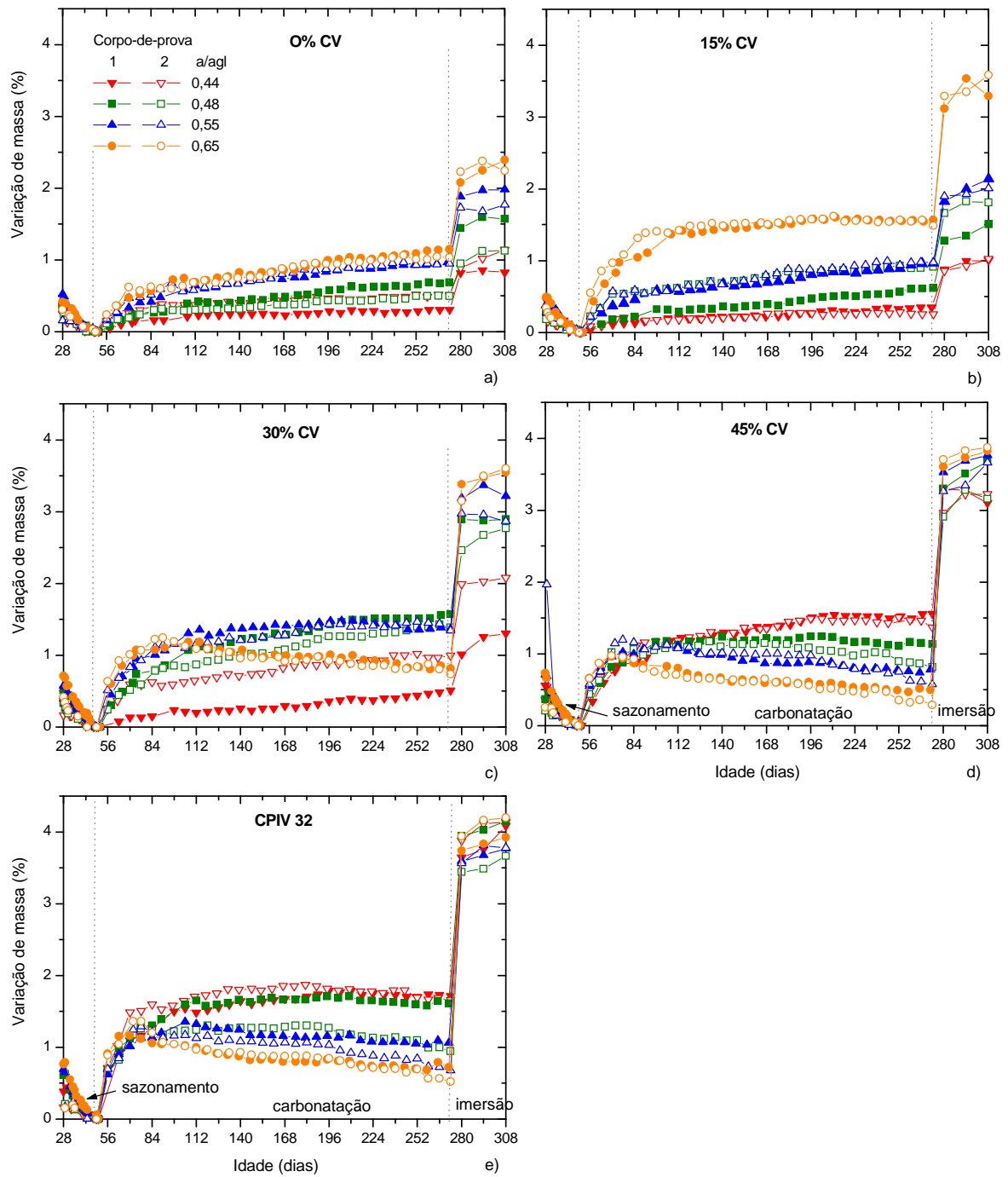
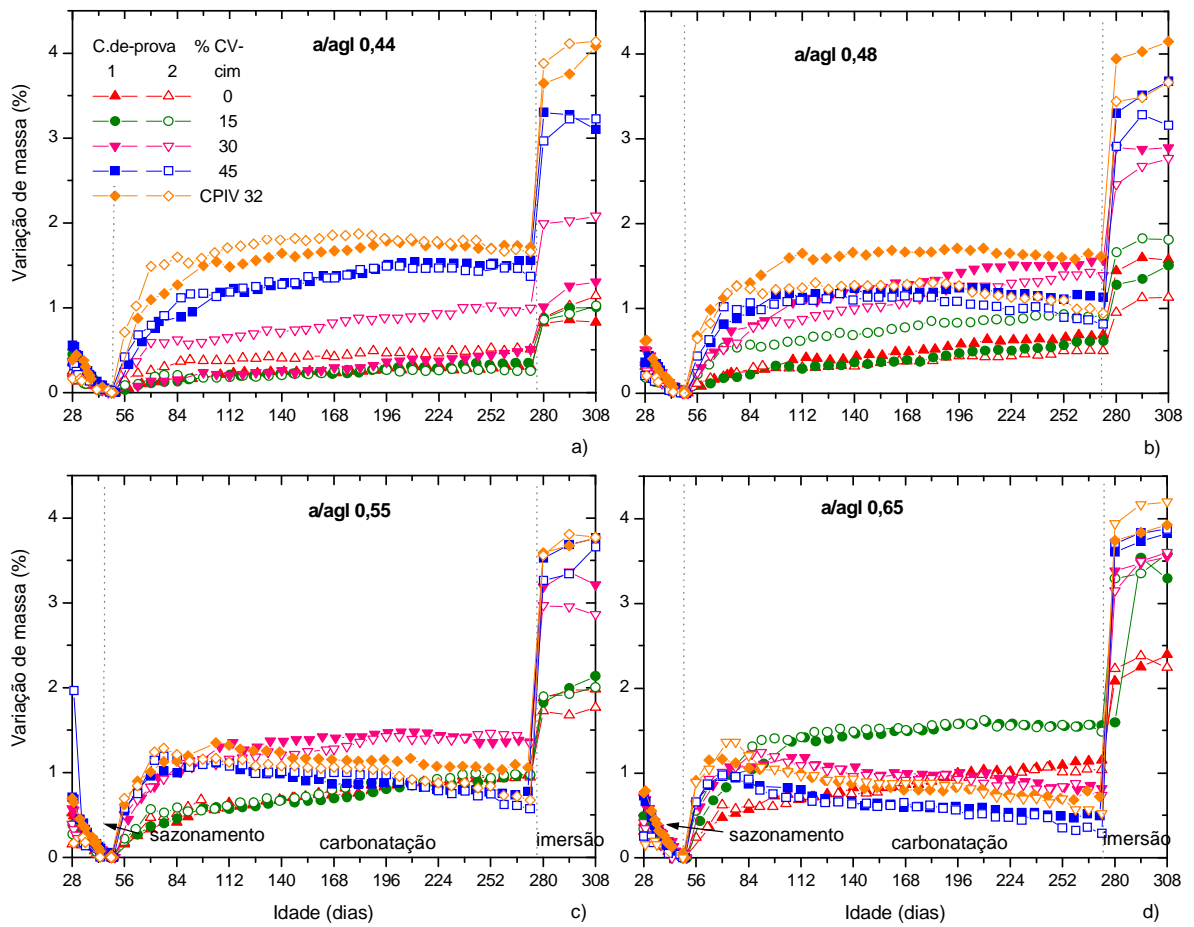


Figura 28: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com 5% de  $\text{CO}_2$ , agrupados por teor de adição - cimento.



**Figura 29:** Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com 5% de  $\text{CO}_2$ , agrupados por relação água/aglomerante.

Os gráficos das Figura 30 e 31 ilustram resultados de variações de massas dos concretos carbonatados na câmara de carbonatação com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ . As variações de massa são apresentadas conforme o teor de cinza volante - tipo de cimento (Figura 30) e relação água/aglomerante (Figura 31).

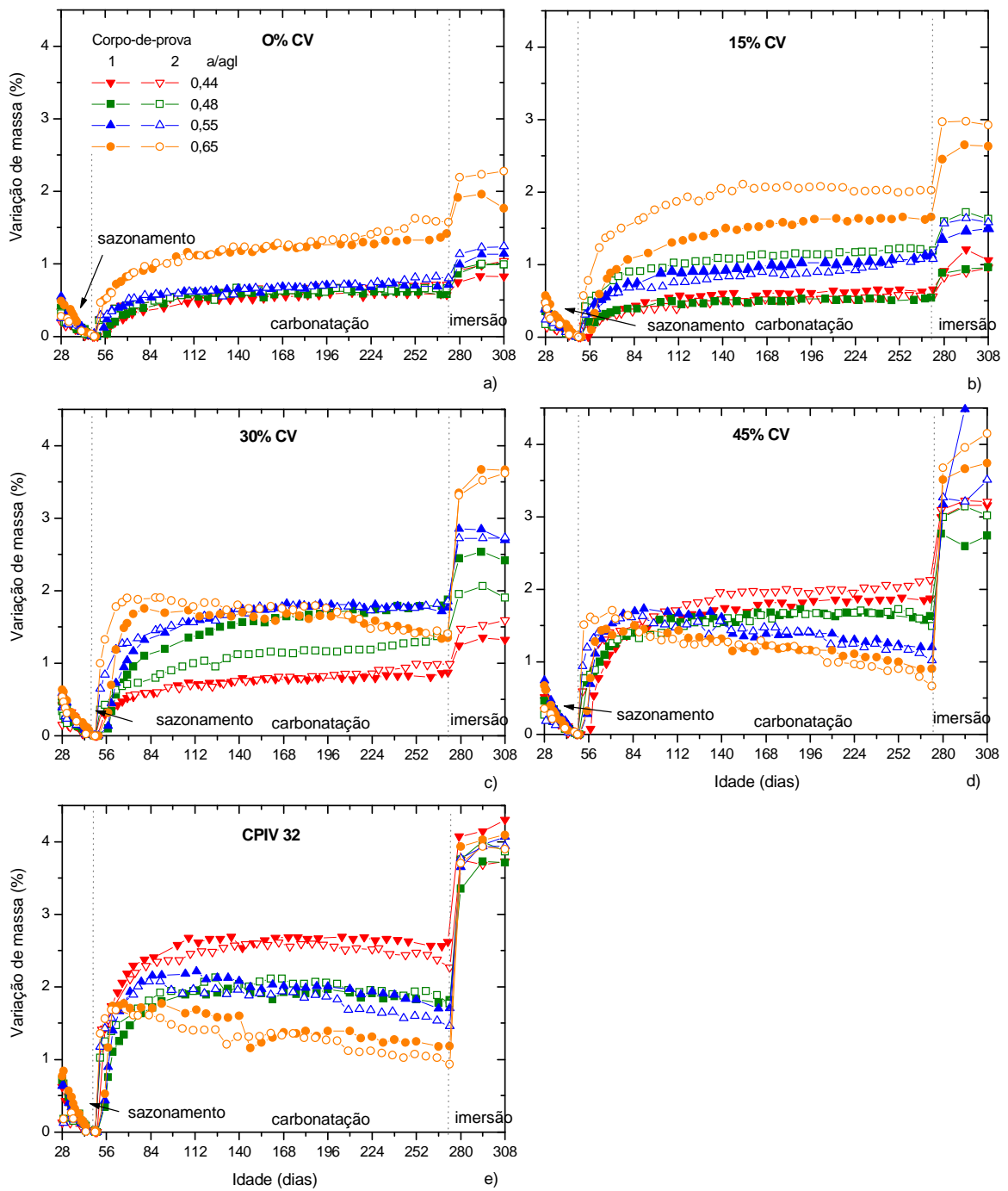
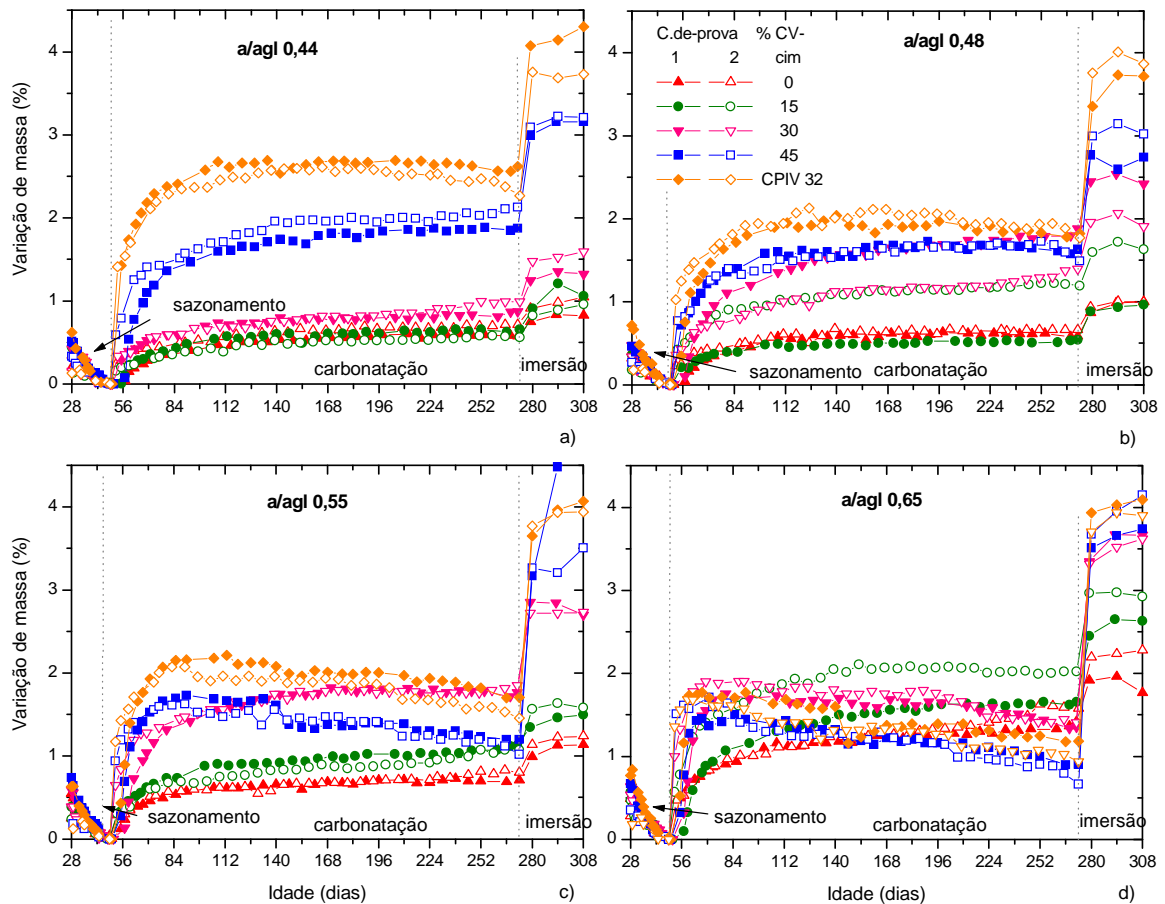


Figura 30: Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , agrupados por teor de cinza volante – cimento.



**Figura 31:** Evolução da variação de massa dos concretos carbonatados em câmara com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , agrupados por relação água/aglomerante.

Observa-se nos gráficos das Figuras 28 a 31 que o percentual de massa perdida pelos corpos-de-prova durante o período de sazonalamento foi inferior a 1%. Nesta etapa, a umidade dos corpos-de-prova reduziu-se até que se estabelecesse o equilíbrio com a umidade ambiente de carbonatação ( $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$  e  $70\% \pm 5$  de umidade relativa).

Conforme esperado, durante a etapa de carbonatação, houve incremento de massa e os maiores valores registrados foram, em muitos casos, superiores aos lidos por ocasião da remoção dos corpos-de-prova da câmara úmida, aos 28 dias de idade.

Dos resultados apresentados nos gráficos, pode-se constatar a coerência entre os valores observados, que variam conforme o teor de cinza volante - tipo de cimento e a relação água/aglomerante. Nos gráficos das Figuras 28 e 30 observa-se que, de forma geral, os valores máximos de variação de massa de cada traço são atingidos, em menor tempo, pelos concretos com relação água/aglomerante 0,65, seguindo os com 0,55, 0,48 e 0,44, independentemente da câmara utilizada para carbonatação. Tomando-se como referência uma mesma relação

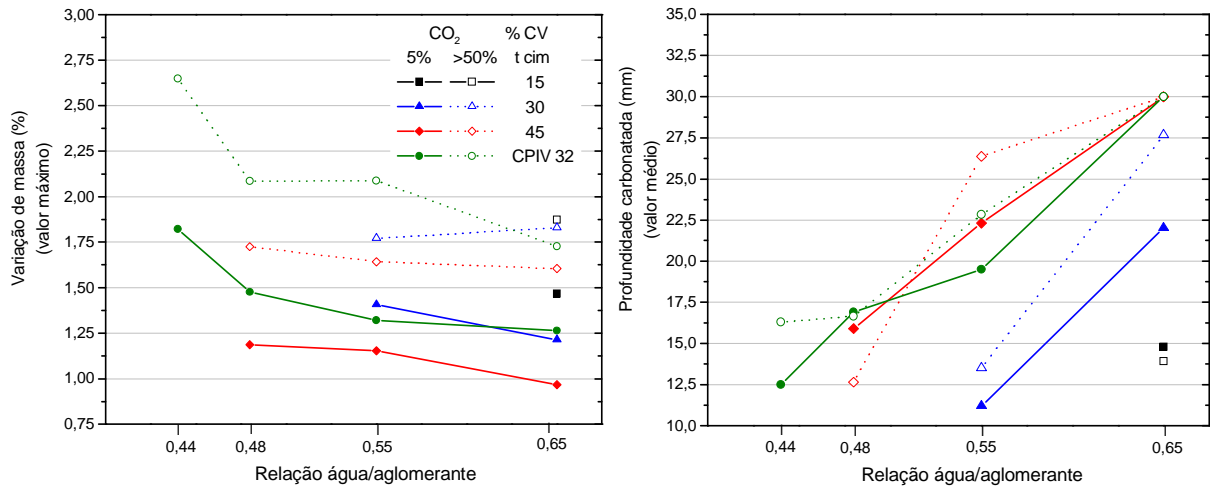
água/aglomerante observa-se, nas Figuras 29 e 31, que o ganho de massa ocorre primeiro, e de forma mais rápida, nos concretos com cimento CPIV-32. Nos concretos com cinza volante, a variação é mais rápida com o incremento dos percentuais de cinza empregados nos traço.

Após o ganho de massa inicial, os concretos com maiores relações água/aglomerante e, inicialmente, os com 45% e CPIV-32 (ex. Figura 29) passaram a perder massa, enquanto os corpos-de-prova com menores teores de cinzas volantes continuaram ganhando massa. Isto ocorreu, de forma geral, e mais rapidamente, para os concretos com maiores teores de cinzas volantes e com maiores relações água/aglomerante. Estudando os gráficos, verifica-se que a sistemática de ganho e perda de massa foi sempre a mesma, e que está relacionada ao teor de cinza volante - tipo de cimento, à relação água/aglomerante e ao tempo necessário para atingir a máxima variação de massa e posterior redução da mesma.

Quando a variação de massa passa a indicar que os corpos-de-prova estão perdendo massa deduz-se que, ou o concreto está totalmente carbonatado, ou as intensidades das reações de carbonatação, responsáveis pelo incremento de massa, são menores que a velocidade com que os corpos-de-prova perdem a água gerada durante o processo. A velocidade com que a variação de massa é reduzida, por sua vez, reflete a porosidade do concreto que já se encontra alterada.

Além de possuírem estrutura mais porosa, os concretos com maior relação água/aglomerante dispõem de menor quantidade de material carbonatável, ou seja, menor teor de CaO, hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (Papadakis, 2000, Kobayashi et al., 1994), silicatos não hidratados (Papadakis, 2000) e aluminatos, (Hobbs, 1988), e assim, a carbonatação completa desses ocorre em menor tempo.

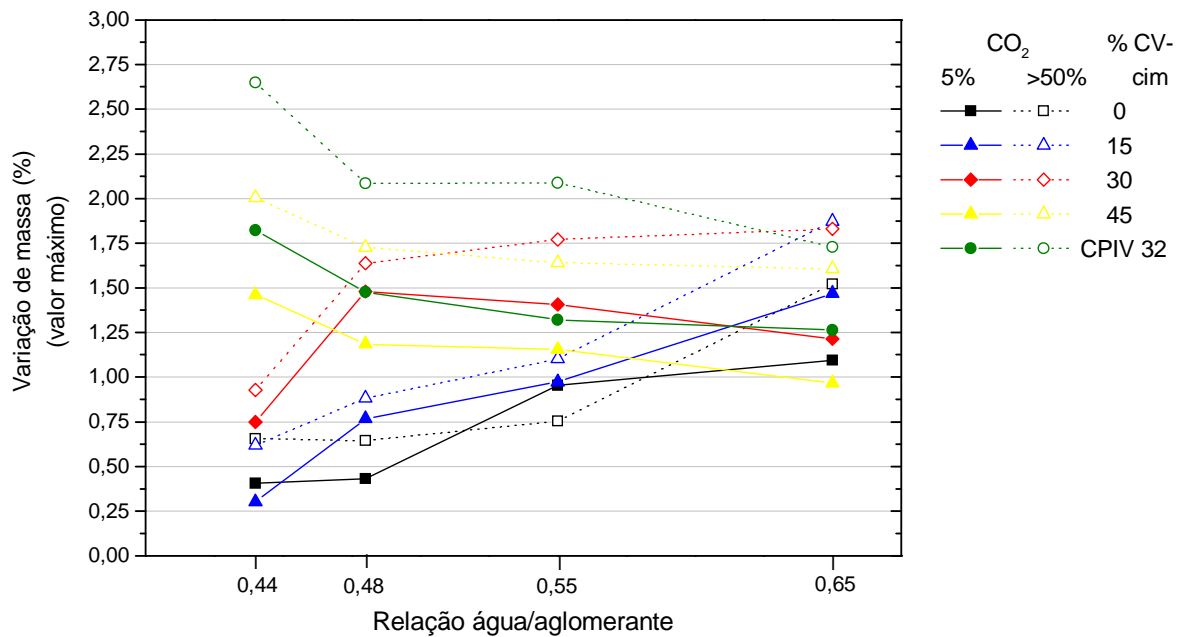
Comparando os resultados de variação de massa obtidos nas duas câmaras de carbonatação verifica-se que, em princípio, a maior variação de massa ocorreu nos concretos submetidos à carbonatação em concentração de CO<sub>2</sub> superior a 50%. Com o objetivo de melhor investigar este comportamento, resumiu-se os valores máximos de variação de massa, que são apresentados no gráfico da Figura 32 Para facilitar a análise, também estão desenhados os correspondentes valores médios de profundidade carbonatada. Salienta-se que, para o desenho do gráfico, foram selecionados apenas os valores máximos de variação de massa dos corpos-de-prova que apresentaram também a fase de perda de massa, por se considerar que estes estavam ou completamente carbonatados, ou quase.



**Figura 32:** Efeito da concentração de CO<sub>2</sub> e do teor de cinza volante – tipo de cimento na variação de massa máxima, e profundidade carbonatada, em função da relação água aglomerante.

Observa-se no gráfico da Figura 32 que, para os traços em análise, a maior concentração de CO<sub>2</sub> corresponde à maior variação de massa. Observa-se também que, a variação de massa tem relação inversa com a relação água/aglomerante, ao contrário do que se verifica ao se analisar a profundidade carbonatada. Uma vez que os concretos com menores relações água/aglomerante possuem maior quantidade de material cimentante por metro cúbico, dispõem também de maior quantidade de compostos carbonatáveis. Assim, os resultados observados estão de acordo com o esperado.

Embora devido aos critérios estabelecidos para a análise dos dados de variação de massa em relação à profundidade carbonatada, não se tenha utilizado todos os valores máximos de variação de massa, estes foram desenhados. O gráfico da Figura 33 resume a máxima variação de massa registrada durante o período de carbonatação para todos os concretos pesquisados.



**Figura 33:** Efeito da concentração de CO<sub>2</sub> e do teor de cinza volante na variação de massa.

De acordo com o gráfico da Figura 33, verifica-se que a variação de massa registrada para os concretos carbonatados em atmosfera com mais de 50% de CO<sub>2</sub> é maior que a dos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>. Verifica-se também que os concretos com 45% de cinza volante e com cimento C-PIV 32 tem o valor de variação de massa relacionado com o inverso da relação água/aglomerante, enquanto a variação de massa dos concretos com 0 e 15% de cinza volante aumenta com o incremento da relação água/aglomerante. Já os concretos com 30% de cinza volante sofrem variação de massa conforme a faixa de relação água/aglomerante. Assim, para as relações água/aglomerante mais elevadas, os concretos comportam-se como os com 45% de cinza volante, e quando a relação água/aglomerante é menor (0,44), os concretos se comportam como os com 0 e 15% de cinza volante.

A interação entre os fatores teor de cinza volante – tipo de cimento e relação água/aglomerante, significativa pela análise de variância da profundidade carbonatada (Tabela 8), também é evidenciada pelo resultado de variação de massa.

O incremento de massa devido à conversão do Ca(OH)<sub>2</sub> em CaCO<sub>3</sub> corresponde a 35% dos compostos que entraram em reação, enquanto o incremento no volume dos sólidos é em torno de 11%<sup>31</sup> (De Ceukelaire e Van Nieuwenburg, 1993). A maior variação de massa

<sup>31</sup> Ca(OH)<sub>2</sub>: massa = 74,1g, volume = 33,15 cm<sup>3</sup>; CaCO<sub>3</sub>: massa = 100g, volume 36,76 cm<sup>3</sup>



observada nos concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  sugerindo que estes tivessem maior área carbonatada, não foi confirmada através das medidas de profundidade carbonatada. Assim, as maiores variações de massa podem não corresponder, necessariamente, a maiores profundidades carbonatadas e sim, estarem relacionadas as quantidades de compostos carbonatáveis convertidos em carbonatos (Figura 33).

A redução da porosidade decorrente da carbonatação normalmente não é observada em concretos com cinza volante e escória de alto forno, devido a uma menor quantidade de produtos carbonatáveis que estes concretos apresentam. Além disso, a carbonatação do C-S-H, que se decompõe em carbonato de cálcio e sílica gel amorfa, produz uma estrutura porosa (Dias, (2000), citando Osborne<sup>32</sup>; Basheer (2001), citando a Rilem<sup>33</sup>).

Entretanto, a carbonatação por si só não provoca um processo de corrosão. É necessário que, além de o concreto estar carbonatado, existam umidade e oxigênio em quantidades suficientes na superfície da armadura para que a corrosão se desenvolva. Assim, para verificar as reais condições dos concretos quanto à sua capacidade de proteção da armadura, os corpos-de-prova foram submetidos à imersão parcial.

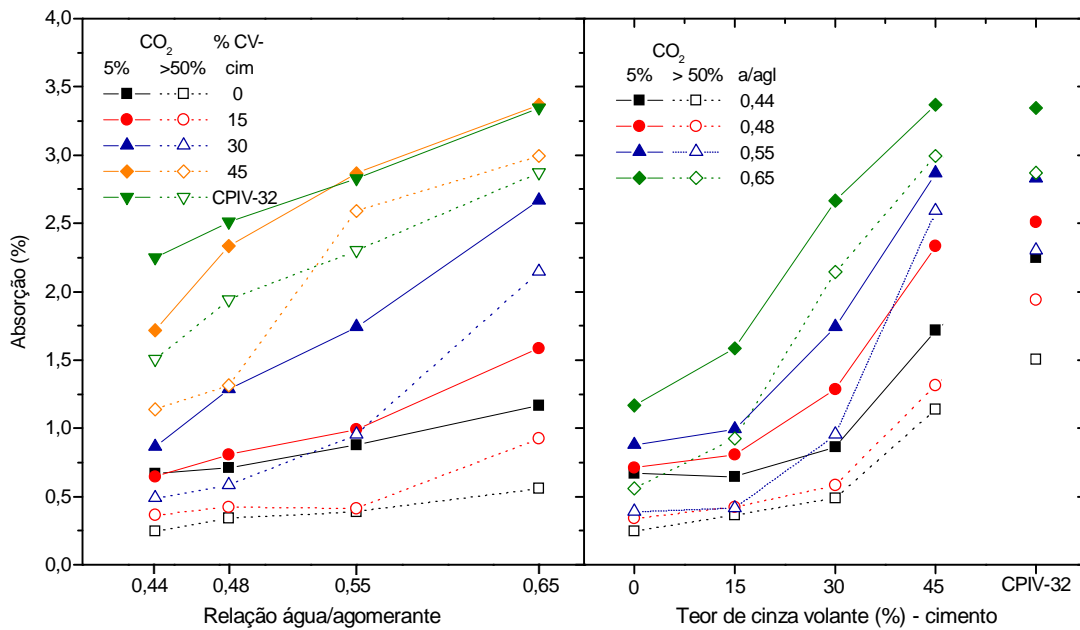
#### 4.2.3 Variação de massa devida à absorção por imersão parcial

Dos resultados individuais obtidos durante imersão parcial dos corpos-de-prova, conforme descrito em 3.2.3, foi subtraído o valor de massa aos 273 dias de idade, que foi a última leitura antes da imersão parcial. Conforme ilustram os gráficos da Figura 34, as massas lidas foram resumidas a valores médios de absorção.

---

<sup>32</sup> Osborne, G. J. The effectiveness of a carbonated outer layer to concrete in the prevention of sulphate attack. *Proc. Int. Conf. On Protection of Concrete*, Dundee, Spon, London, 1990, p 75-91

<sup>33</sup> RILEM. *International Symposium on carbonation of concrete*. Cement and Concrete Association. Wexham springs, Slough, UK, 1976.



**Figura 34:** Absorção média dos concretos carbonatados por 253 dias em câmaras com 5 e com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , após 35 dias de imersão parcial.

Na Figura 34, observa-se que a absorção dos concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  é maior que a dos concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ . O percentual de água absorvida aumenta com a relação água/aglomerante e com o teor de cinza volante - tipo de cimento.

Para se avaliar o efeito dos diversos fatores que influenciaram os resultados de absorção, realizou-se uma análise de variância, cujos resultados são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Análise de variância (ANOVA) para os resultados de absorção dos concretos carbonatados

Fatores	GDL	MQ	$F_{\text{cal}}$	Valor-p	SIGN.
concentração de $\text{CO}_2$	1	17,27	354,6	0,000	S
agua/ aglomerante	3	15,71	322,6	0,000	S
teor cinza volante – tipo de cimento	4	33,36	701,4	0,000	S
conc. $\text{CO}_2$ x a/ agl	3	0,042	0,87	0,458	NS
conc. $\text{CO}_2$ x teor CV- t cim.	4	0,041	0,84	0,503	NS
a/ ag x teor CV- t cim.	12	1,017	20,88	0,000	S
conc. $\text{CO}_2$ x a/ agl x teor CV- t cim.	12	0,138	5,95	0,0013	S
Erro	200	0,0288			

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada;  $F_{\text{cal}}$  fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student; S - efeito significativo e NS - efeito não significativo.

Conforme os resultados relacionados na Tabela 9, são significativos os efeitos dos

fatores concentração de  $\text{CO}_2$ , relação água/ aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento e as interações água/aglomerante x teor de cinza volante – tipo de cimento e concentração de  $\text{CO}_2$  x água/aglomerante x teor de cinza volante – tipo de cimento.

Os resultados de absorção, expressos em função da relação água/aglomerante ilustram, como pode ser observado pelo desenvolvimento das curvas nos gráficos (Figura 34), as interações identificadas como significativas na análise de variância (Tabela 9). Neste gráfico, constata-se que os resultados de absorção dos concretos carbonatados na câmara com 5% são sempre superiores quando comparados aos carbonatados em câmara com mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , porém, não se observa uma proporcionalidade entre as duas curvas, que variam conforme a relação água/aglomerante e o teor de cinza volante - tipo de cimento. Este mesmo comportamento também pode ser verificado no gráfico obtido em função do teor de cinza volante – cimento.

As importantes diferenças identificadas no percentual de água absorvida por concretos de mesmo traço são devidas a distintas concentrações de  $\text{CO}_2$  utilizadas no processo de carbonatação. Admitindo que a maior variação de massa dos concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  significa que estes tenham se carbonatado mais, a menor absorção observada nestes mesmos concretos está de acordo com o esperado. De acordo com Cahyadi e Uomoto, (1993), as mudanças na porosidade devida à carbonatação dependem do tipo e teor de cimento, da cura inicial e da concentração de  $\text{CO}_2$ .

A absorção observada nos concretos em imersão parcial é resultado tanto de suas características, quanto do processo de carbonatação, ou seja, da concentração de  $\text{CO}_2$ . Assim, considerando os resultados de absorção de água como efeito direto da porosidade do concreto, verifica-se que é significativo o efeito da incorporação da cinza volante para esta propriedade (Tabela 9), à semelhança do que já foi observado sobre a variação de massa devida à carbonatação, no item anterior.

As diferenças de profundidade carbonatada entre os concretos expostos às diferentes câmaras de carbonatação são relativamente pequenas, e conforme a análise de variância, não são significativas. Pelos motivos já citados, os resultados de variação de massa não foram analisados estatisticamente. Entretanto, a análise dos resultados de absorção dos concretos carbonatados demonstrou o significativo efeito da concentração de  $\text{CO}_2$ . Assim, supõe-se que as diferenças observadas na variação de massa, ilustradas no gráfico da Figura 32, também sejam significativas.

Os resultados obtidos estão de acordo com os observados por Parrot (1992), que

verificou em suas pesquisas um aumento da taxa de absorção de água e porosidade capilar de pastas feitas com cimento Portland com cinza volante ou cimento Portland e escória de alto forno devido à carbonatação. Porém, em corpos-de-prova feitos com cimento Portland comum, o pesquisador observou uma redução na taxa de absorção de água na zona superficial, atribuída à reduções de volume dos poros capilares e de suas continuidades. Parrot (1992) também observou que a taxa de redução da absorção de água não foi linear com a redução da porosidade capilar. Os corpos-de-prova (a/agl 0,59) foram carbonatados em ambiente de laboratório e colocados no exterior e em ambiente de escritório. A avaliação ocorreu após quatro anos de exposição.

### 4.3 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO

Com a realização do ensaio de resistência de polarização, além dos resultados de densidade de corrente de corrosão, obtém-se também valores de resistência ôhmica e potencial de corrosão. Os resultados e análise destes registros são apresentados nos itens 4.3.1 e 4.3.2. O item 4.3.3 apresenta resultados e análise de densidade de corrente de corrosão.

Optou-se pelo uso Análise de Variância (ANOVA) para detectar o efeito das variáveis independentes, concentração de CO<sub>2</sub>, teor de cinza volante - tipo de cimento e relação água/aglomerante nas variáveis dependentes  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ . Conforme já considerado no início do item 4, para estas variáveis não foi incluído na análise o fator idade. Todos os resultados lidos foram introduzidos na análise individualmente, e assim, são utilizadas as médias de todos os valores obtidos durante o experimento. Entretanto, a análise foi realizada conforme o período de ensaio, se durante a carbonatação ou imersão parcial.

#### 4.3.1 Resistência ôhmica

Os gráficos das Figuras 35 a 39 apresentam os resultados de resistência ôhmica agrupados por teor de cinza volante - tipo de cimento.

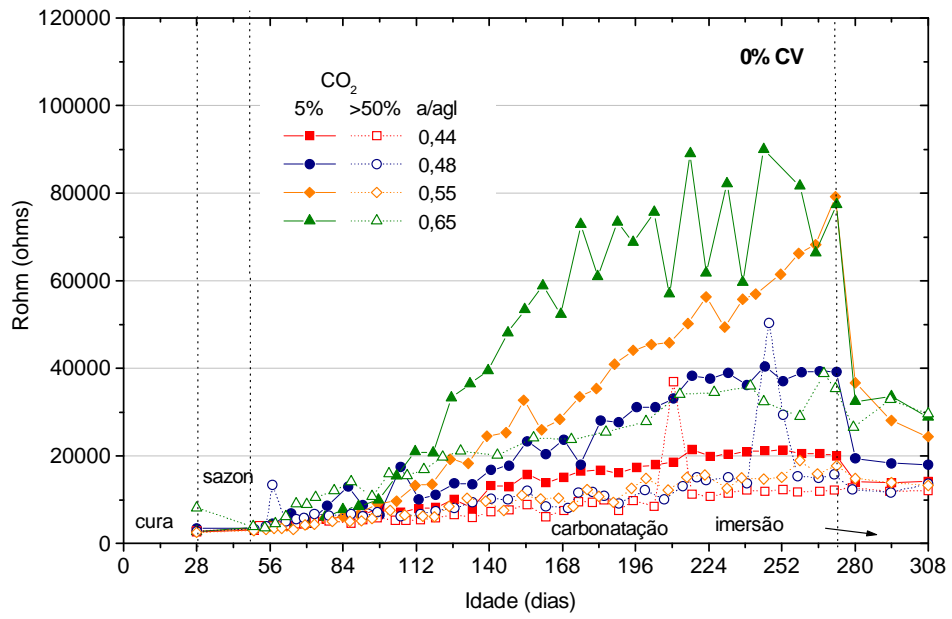


Figura 35: Evolução da resistência ôhmica de concretos sem cinza volante.

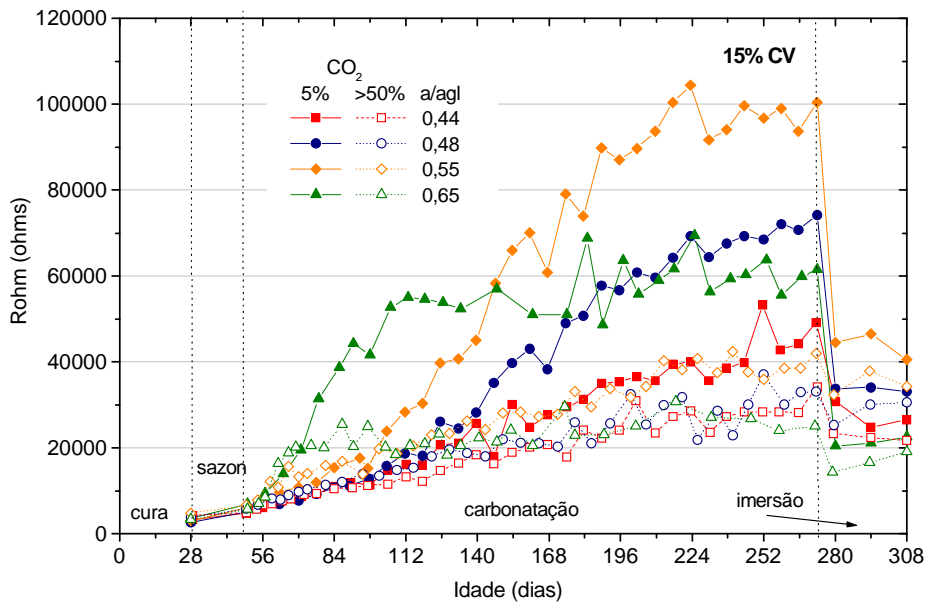


Figura 36: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 15% de cinza volante.

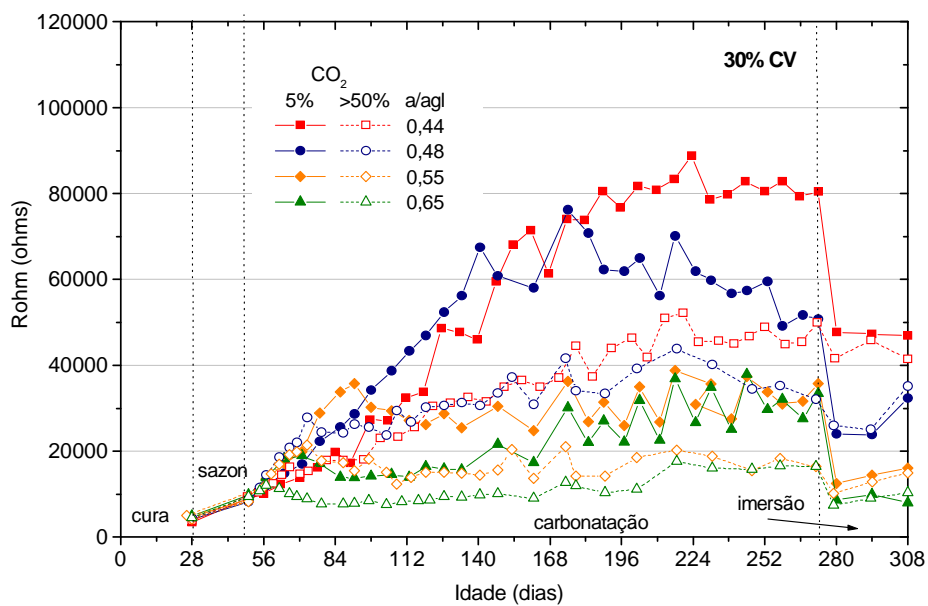


Figura 37: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 30% de cinza volante

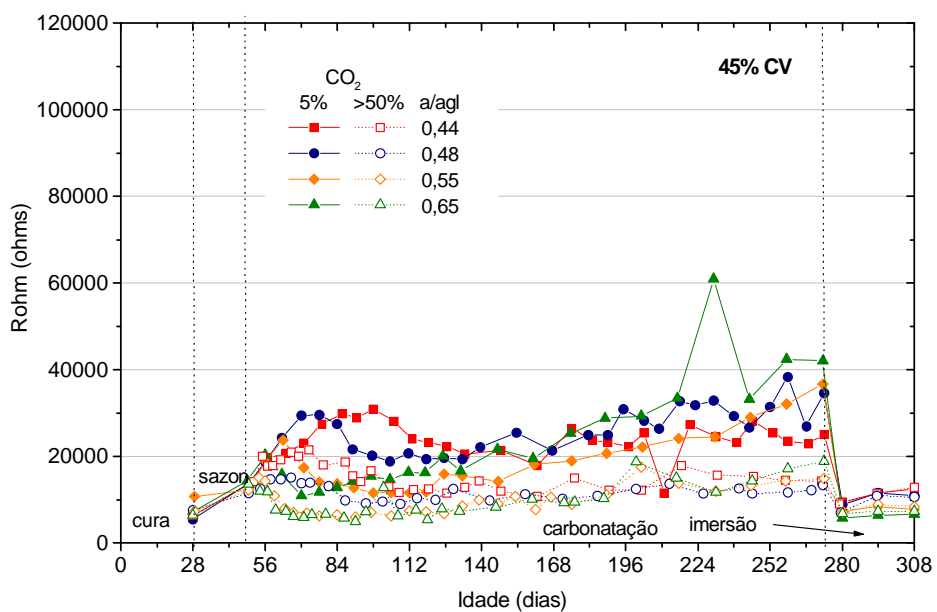
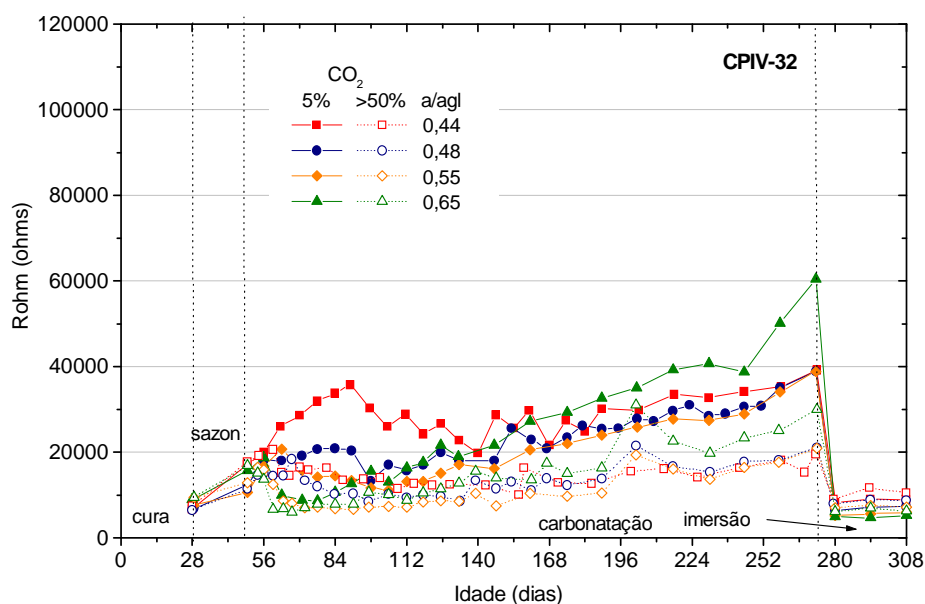


Figura 38: Evolução da resistência ôhmica de concretos com 45% de cinza volante



**Figura 39:** Evolução da resistência ôhmica de concretos com cimento CPIV 32.

Observa-se no gráfico da Figura 35 que, durante o período de carbonatação, os valores de resistência ôhmica aumentam com o tempo. Os valores, inicialmente pouco expressivos, aumentaram consideravelmente a partir, aproximadamente, dos 91 dias de idade. Durante o período de imersão parcial, conforme esperado, os valores de resistência ôhmica registrados são menores, porém superiores aos observados antes do início do período de carbonatação. Observa-se também, neste caso, que os valores de resistência ôhmica são maiores, conforme o incremento da relação água/aglomerante.

O comportamento dos valores de resistência ôhmica dos concretos com 15% de cinza volante (Figura 36) é similar ao dos concretos sem cinza volante, embora neste caso os valores registrados sejam, em geral, maiores que os observados nos concretos sem cinza volante. Após algum tempo de carbonatação, os concretos com relação água/aglomerante 0,65 e 0,55 - apenas os traços carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, pararam de ter incrementos importantes de resistência ôhmica, permanecendo os valores aproximadamente constantes com o tempo, enquanto os valores de resistência ôhmica dos concretos com menores relações água/aglomerante continuaram aumentando. Durante o período de imersão parcial não se verifica coerência dos resultados quanto à relação água/aglomerante.

No gráfico da Figura 37 observa-se que, durante o período de carbonatação, houve uma tendência de redução da taxa de incremento do valor da resistência ôhmica após determinado tempo, de forma mais nítida, nos concretos com 30% de cinza volante. Neste,

caso, também durante o período de imersão parcial verifica-se que a resistência ôhmica tem relação inversa com a relação água/aglomerante.

Os concretos com 45% de cinza volante (Figura 38) e os com cimento CPIV 32 (Figura 39) apresentam valores de resistência ôhmica similares, sendo estes menores que os observados nos demais concretos. Enquanto nos concretos com até 30% de cinza volante os valores de resistência ôhmica lidos foram de até 100000 ohms, no caso dos com 45%, os máximos valores registrados foram em torno de 40000 ohms. Quando parcialmente imersos, os valores de resistência ôhmica destes concretos reduziram-se a valores em torno de 10000 ohms, e as diferenças devidas à relação água/aglomerante, embora coerentes, são quase imperceptíveis.

Os gráficos das Figuras 40 a 43 ilustram os resultados de resistência ôhmica, agrupados por relação água/aglomerante.

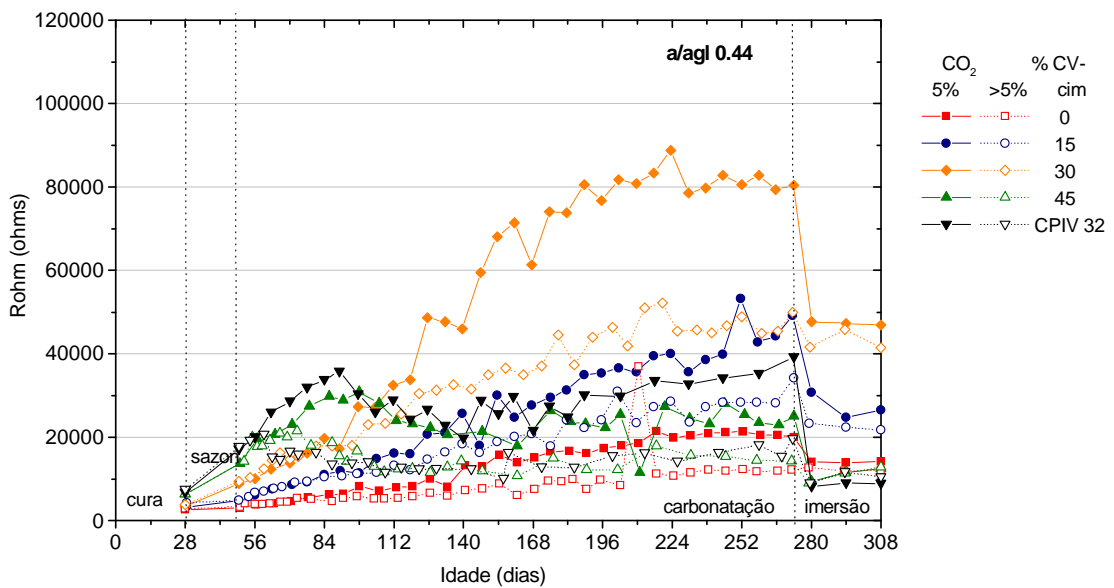


Figura 40: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,44.



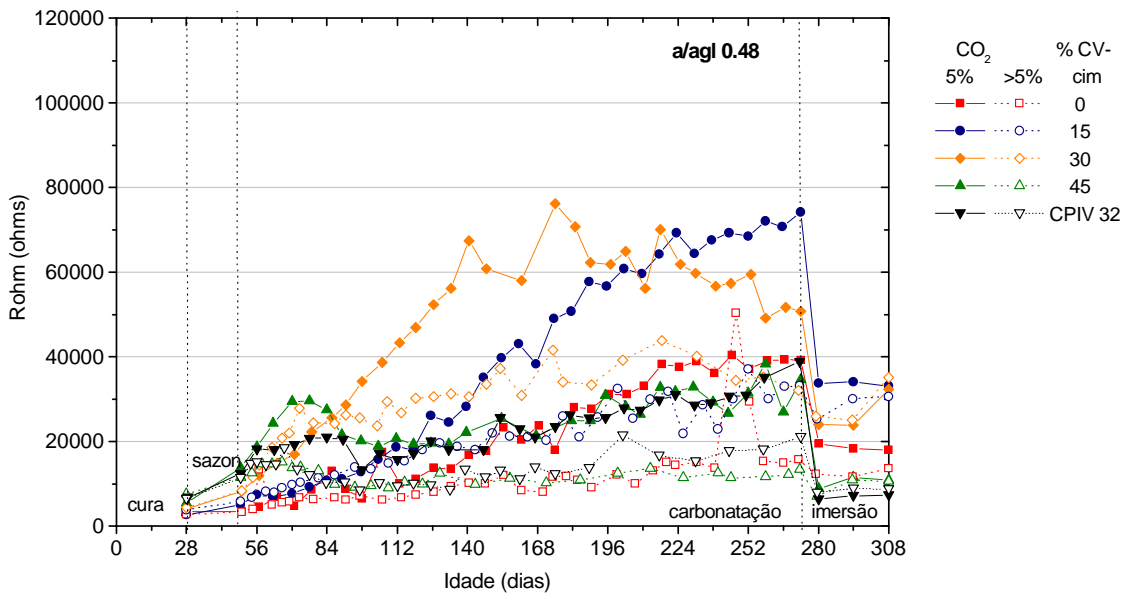


Figura 41: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,48.

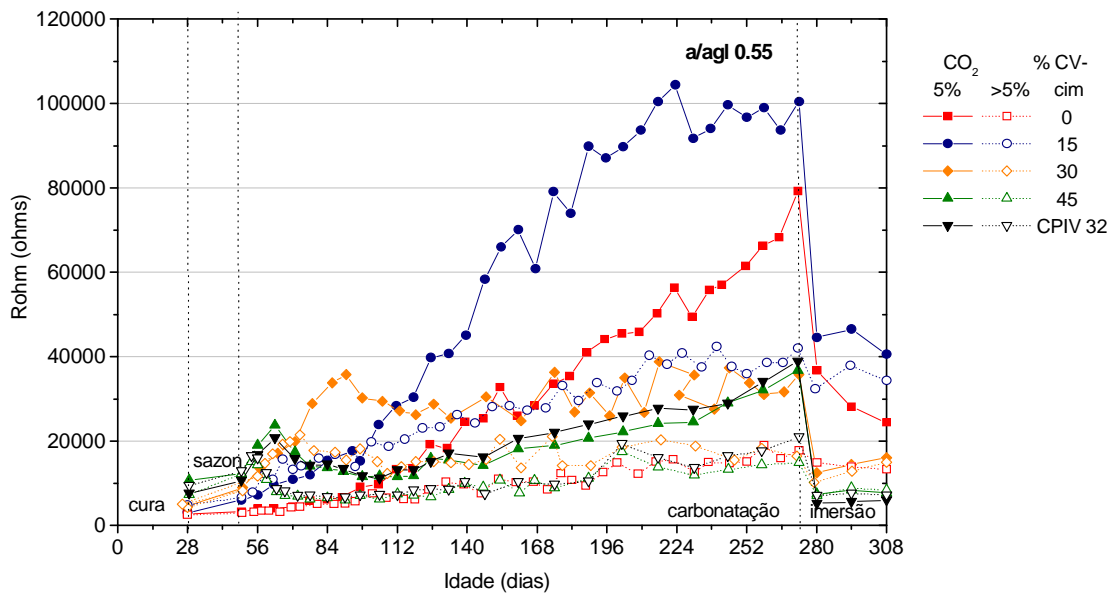
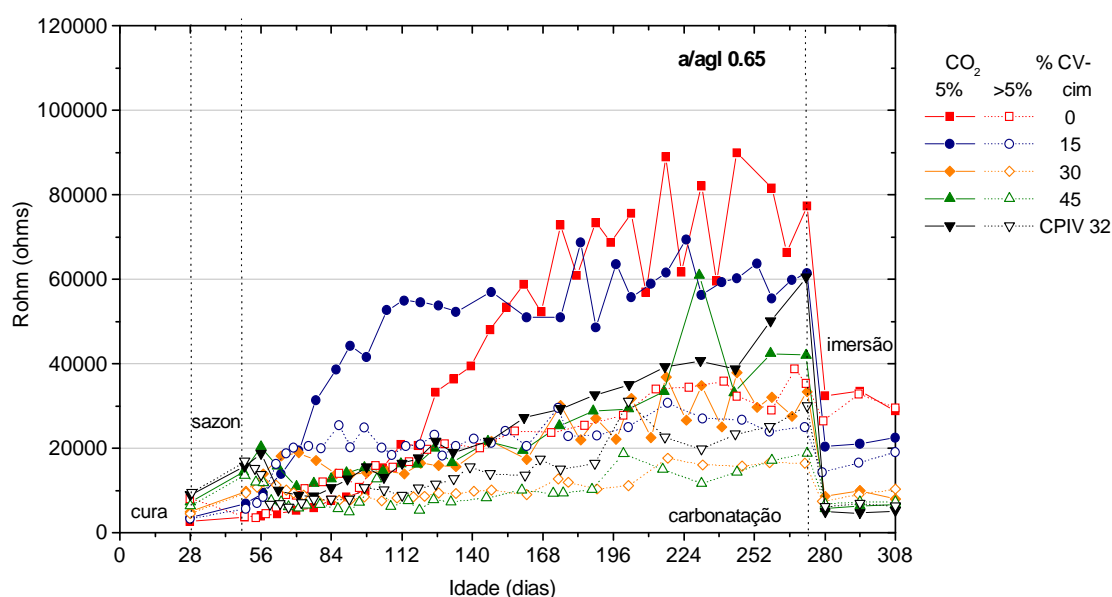


Figura 42: Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,55.



**Figura 43:** Evolução da resistência ôhmica de concretos com relação água/aglomerante 0,65.

Nas Figuras 40 a 43 observa-se que, durante o período de carbonatação, as variações dos valores de resistência ôhmica com o tempo também estão relacionados com o teor de cinza volante - cimento. Quando em imersão parcial, os resultados de resistência ôhmica não evidenciaram um comportamento sistemático, de incremento ou redução conforme a relação água/aglomerante ou teor de cinza - cimento. Entretanto, verifica-se que, para todas as relações água/aglomerante, os concretos com 45% de cinza volante e com cimento CPIV 32 apresentam os menores valores. Os resultados de resistência ôhmica dos concretos com 0, 15 e 30% de cinza volante, comparados aos dos concretos com 45% de cinza volante e com cimento CPIV 32, sugerem uma interação entre os fatores teor de cinza volante - tipo de cimento e relação água/aglomerante. Nos concretos com menor teor de cinza volante, o período de incremento da resistência ôhmica é maior que nos demais concretos.

De uma forma geral observa-se que, durante o período de carbonatação, os valores de resistência ôhmica dos concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> são maiores de que os carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>. Nos gráficos, observa-se ainda que o incremento da resistência ôhmica varia também em intensidade, conforme a relação água/aglomerante e o teor de cinza volante - cimento, porém, sem evidenciar um padrão de comportamento. Embora fosse esperado que durante o período de imersão parcial os valores de resistência ôhmica dos concretos com as maiores relações água/aglomerante fossem menores, isto somente se verificou nos concretos com 30 e 45% de cinza volante e nos concretos com cimento CPIV 32.

Devido aos diversos fatores do concreto (relação água/ aglomerante, teor de cinza volante – cimento), do meio (concentração de  $\text{CO}_2$ , condições de umidade) e do tempo (idade), que intervêm na propriedade em análise, é difícil estabelecer, na forma de “regra”, a relação entre a resistência ôhmica e estes fatores. Assim, foram elaborados gráficos de médias dos valores de resistência ôhmica, com o intuito de melhor visualizar o comportamento da resistência ôhmica em relação aos fatores teor de cinza volante - tipo de cimento, relação água/aglomerante e concentração de  $\text{CO}_2$ . Os gráficos das Figuras 44 e 45 ilustram os resultados de resistência ôhmica média em função do teor de cinza volante – tipo de cimento e da relação água/aglomerante, respectivamente, observados durante o período de 253 dias de carbonatação.

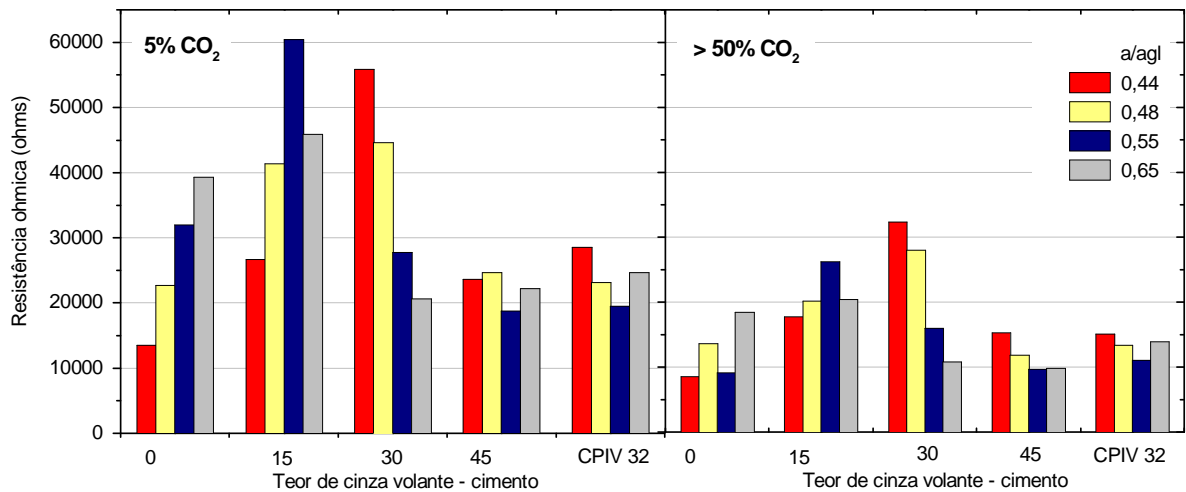
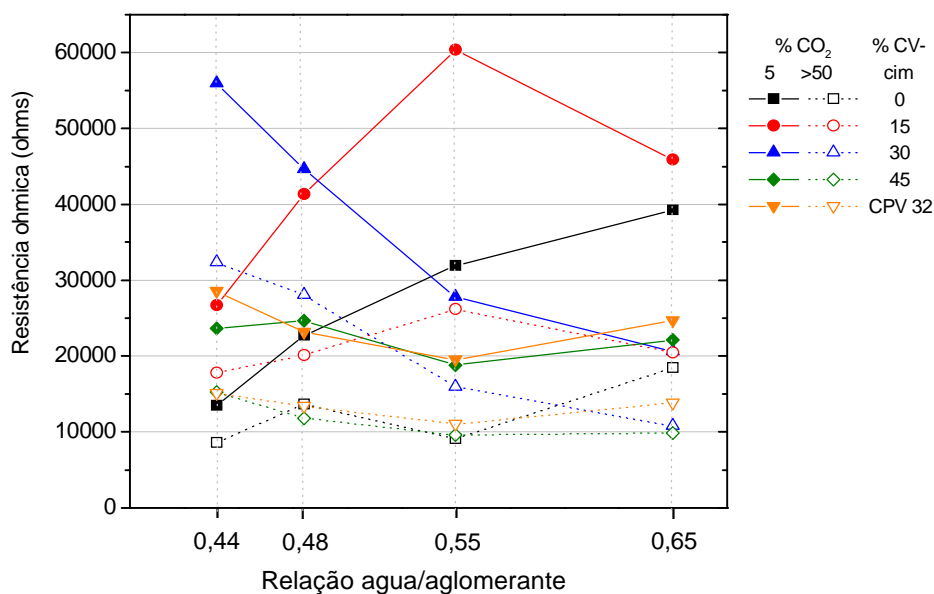


Figura 44: Resultados médios de resistência ôhmica obtidos durante o período de 253 dias de carbonatação.



**Figura 45:** Resultados médios de resistência ôhmica em função da relação água/aglomerante, obtidos durante o período de 253 dias de carbonatação.

Observa-se também nos gráficos das Figuras 44 e 45, conforme já identificado nos gráficos individuais, que os corpos-de-prova carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> apresentaram, em média, os maiores resultados de resistência ôhmica. Os concretos com 15 e 30% de cinza volante são os que atingiram, em média, os maiores valores resistência ôhmica, dependendo da relação água/aglomerante, enquanto os concretos com 45% de cinza volante e os com cimento CPIV-32 apresentam os menores valores, porém similares.

Embora as curvas do gráfico da Figura 44 demonstrem que o comportamento da resistência ôhmica não mantém uma uniformidade para as várias relações água/aglomerante, mudando conforme o teor de cinza volante - tipo de cimento, constata-se que a tendência de desenvolvimento das curvas é a mesma quando se compara os resultados obtidos nas diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>.

Os gráficos de médias elaborados com os dados obtidos durante o período de imersão parcial são apresentados nas Figuras 46 e 47.

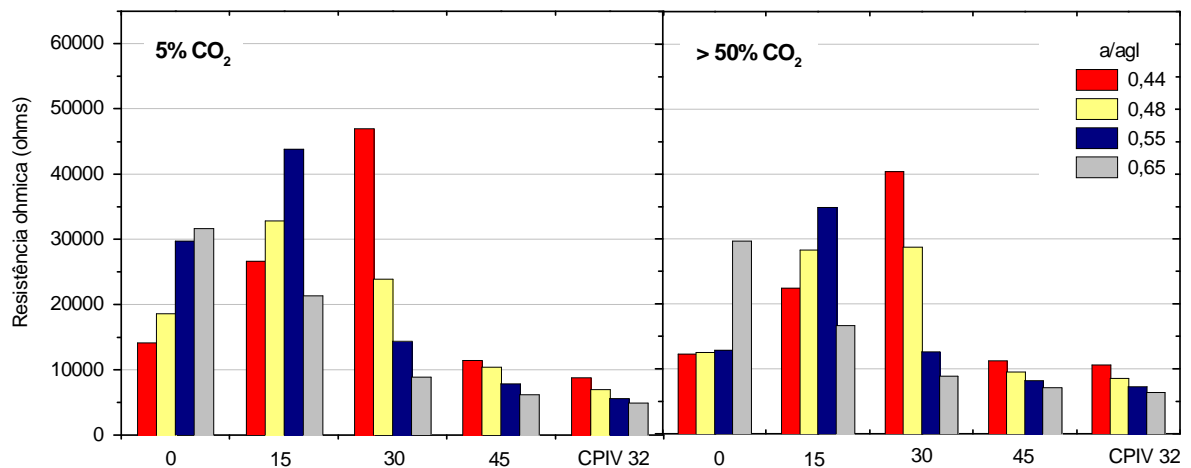


Figura 46: Resultados médios de resistência ôhmica obtidos durante o período de imersão parcial.

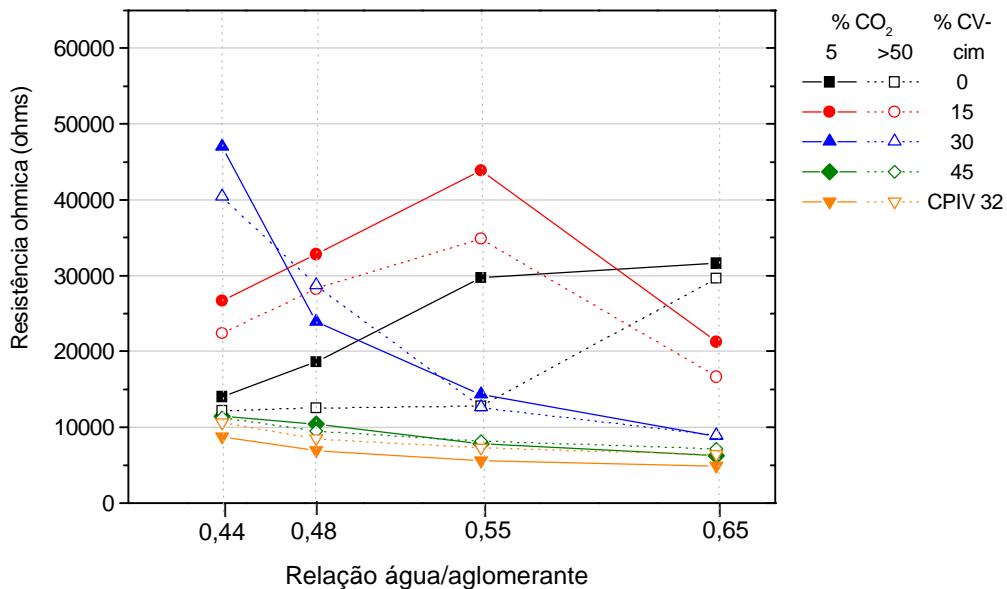


Figura 47: Resultados médios de resistência ôhmica em função da relação água/aglomerante, obtidos durante o período de imersão parcial

Verifica-se, nos gráficos das Figuras 46 e 47, que os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> apresentam os maiores valores de resistência ôhmica médios.

Quando os corpos-de-prova encontram-se parcialmente imersos, os valores de resistência ôhmica são menores que os observados quando no período de carbonatação, porém, ao se comparar os gráficos da Figura 46 com os da Figura 44 e o da Figura 47 com o da Figura 45, verifica-se que comportamento se mantém o mesmo.

Já se observou que, em concretos mantidos em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas, a resistividade elétrica aumenta com o incremento da relação

água/aglomerante e com o teor de adição. Porém, se os concretos se encontrarem saturados, a resistividade decresce com o incremento da relação água/aglomerante (Abreu, 1998). Além disso, durante o período de carbonatação, o incremento da resistência ôhmica se deve à redução dos íons  $\text{OH}^-$ , que são os principais transportadores de carga na pasta de cimento hidratada (Claisse, 1999), e também a fatores como a evolução das reações de hidratação e pozolânicas, reações de carbonatação, perda de umidade, entre outros.

Os resultados do monitoramento das massas realizados no período de carbonatação evidenciam que os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  ganharam menos massa que os carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  (Figura 32). Ao analisar-se os resultados médios de absorção (item 4.2.3), obtidos durante o período de imersão parcial, concluiu-se, ao final da etapa de carbonatação, que os corpos-de-prova carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  eram mais porosos que os carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  (Figura 33). Assim, era esperado que os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  fossem, durante o período de carbonatação, mais resistentes que os carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  e, durante o período de imersão parcial, fossem mais condutivos que estes. Porém, o comportamento esperado para as resistências ôhmicas, durante o período de imersão parcial, não se verificou.

Os valores de resistência ôhmica dos concretos com cimento CPIV 32 são os que melhor evidenciam o comportamento esperado. Embora a diferença entre os valores seja mínima, observa-se que os resultados são maiores para os concretos carbonatados em concentração superior a 50%, e que eles reduzem-se conforme o incremento da relação água/aglomerante.

Outro aspecto importante a ser considerado é o fato de que, com o decorrer do tempo, sob o efeito das diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ , podem ter ocorrido nos concretos fenômenos físico-químicos não percebidos pelos monitoramentos eletroquímicos e de massa, mas que certamente contribuíram para os resultados observados.

Verifica-se que em concretos com teores até aproximadamente 30% de cinza volante, carbonatados, ocorre o incremento de resistência ôhmica, que decresce quando os teores de cinza volante são maiores. Uma vez que a resistência ôhmica varia conforme o teor de cinza volante e com a relação água/aglomerante, constata-se a interação destes fatores.

Em concretos parcialmente carbonatados, com é o caso neste trabalho, principalmente nos concretos com menores relações água/aglomerante e menores teores de cinza volante, quando parcialmente imersos, podem ocorrer interferências nos resultados devido à possibilidade de realcalinização causada pela migração de íons (Montemor, 1995). Este

fato já foi observado por Torii et al. (1994), que após 5 anos de carbonatação de corpos-de-prova moldados com 30% de cinza volante, e utilizando fenolftaleína para determinar a profundidade carbonatada, observaram uma frente de carbonatação não muito clara, e atribuíram este fato à migração dos íons alcalinos, do interior do corpo-de-prova para o exterior, devido ao processo de repetição de molhagem e secagem quando em exposição ao meio externo.

#### 4.3.2 Potencial de corrosão

Os gráficos das Figuras 48 a 52 apresentam os resultados de potencial de corrosão dos concretos, agrupados por teor de adição – cimento. Potenciais de -200 mV e -350 mV, destacados nos gráficos delimitam, segundo a ASTM C 876, a probabilidade de corrosão. Assim, valores mais positivos que -200 mV indicam uma probabilidade de 5% de corrosão, enquanto valores mais negativos que -350 mV indicam 95% de probabilidade de corrosão. No caso de valores de potencial entre -200 mV e 350 mV, a probabilidade de corrosão é incerta.

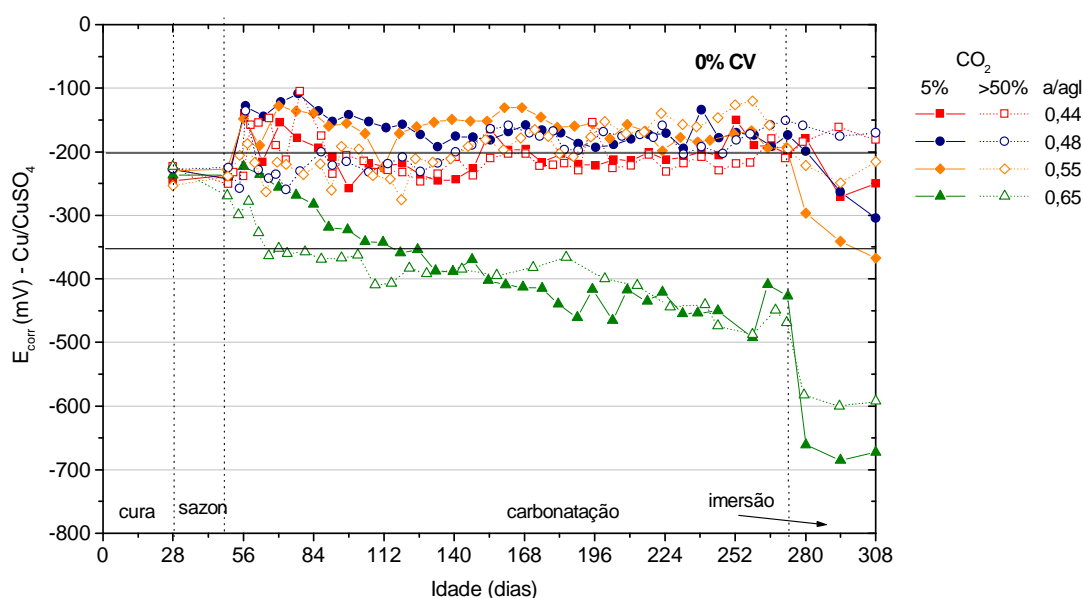


Figura 48: Evolução do potencial de corrosão de concretos sem cinza volante.

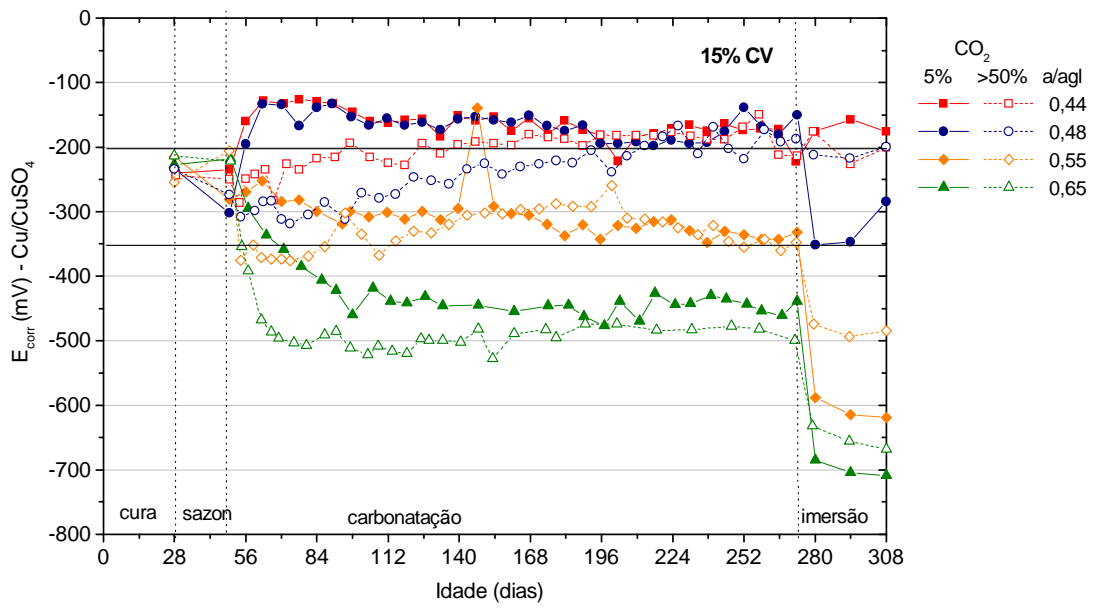


Figura 49: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 15% de cinza volante.

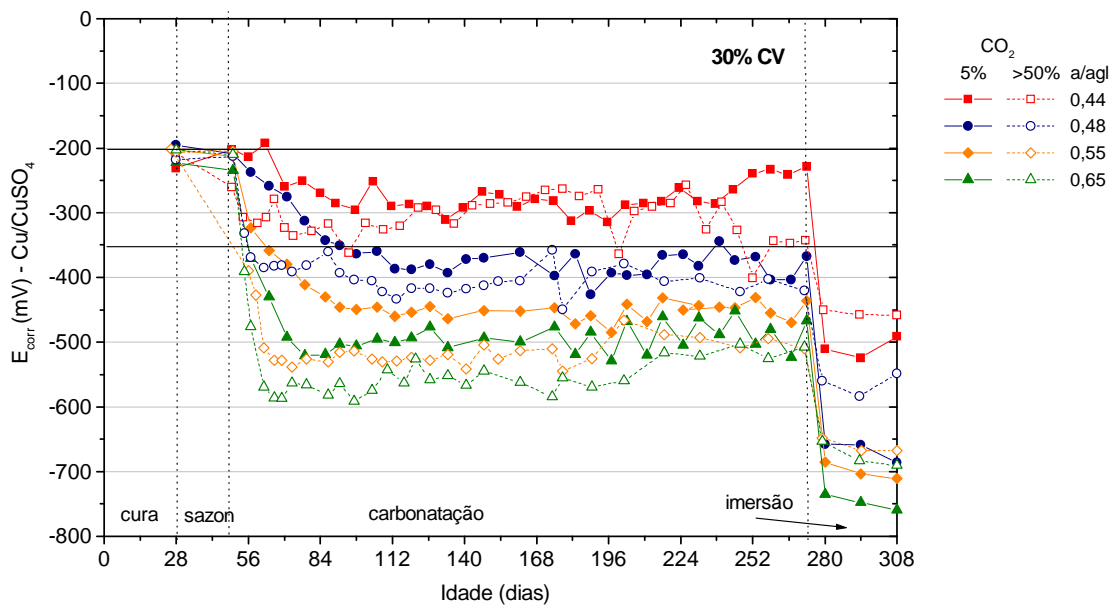


Figura 50: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 30% de cinza volante.



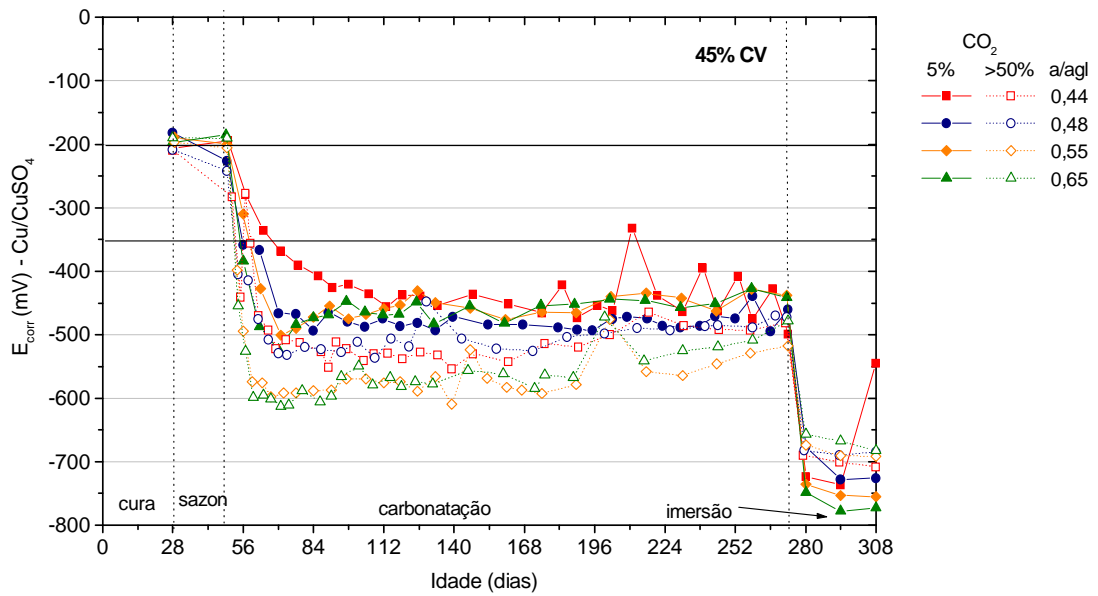


Figura 51: Evolução do potencial de corrosão de concretos com 45% de cinza volante.

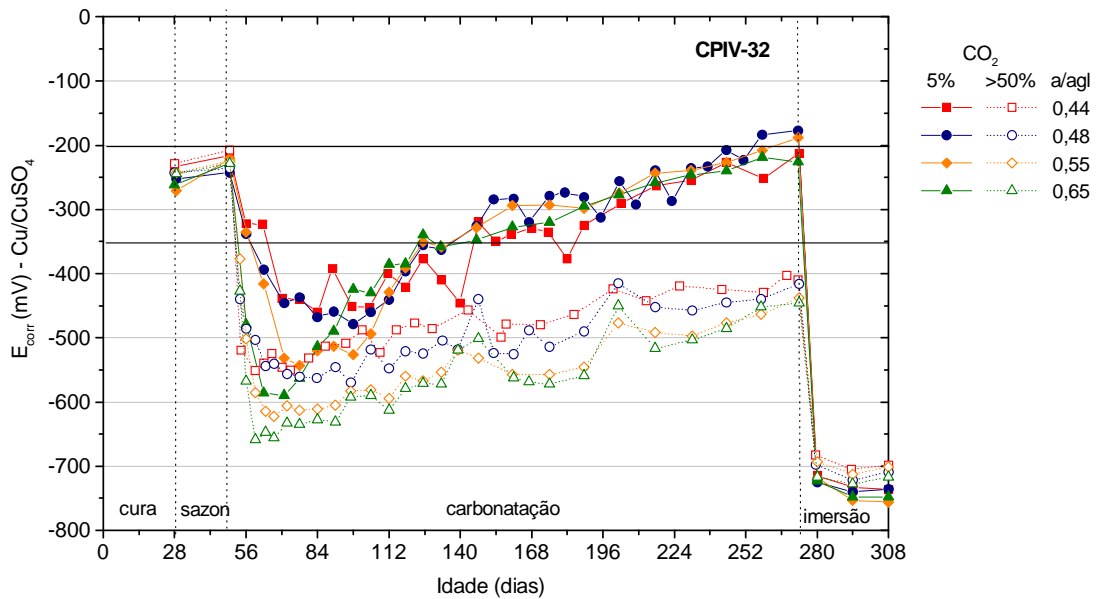


Figura 52: Evolução do potencial de corrosão de concretos com cimento CPIV 32.

Os gráficos das Figuras 53 a 56 apresentam os resultados de potencial de corrosão dos concretos, agrupados por teor de cinza volante – cimento.

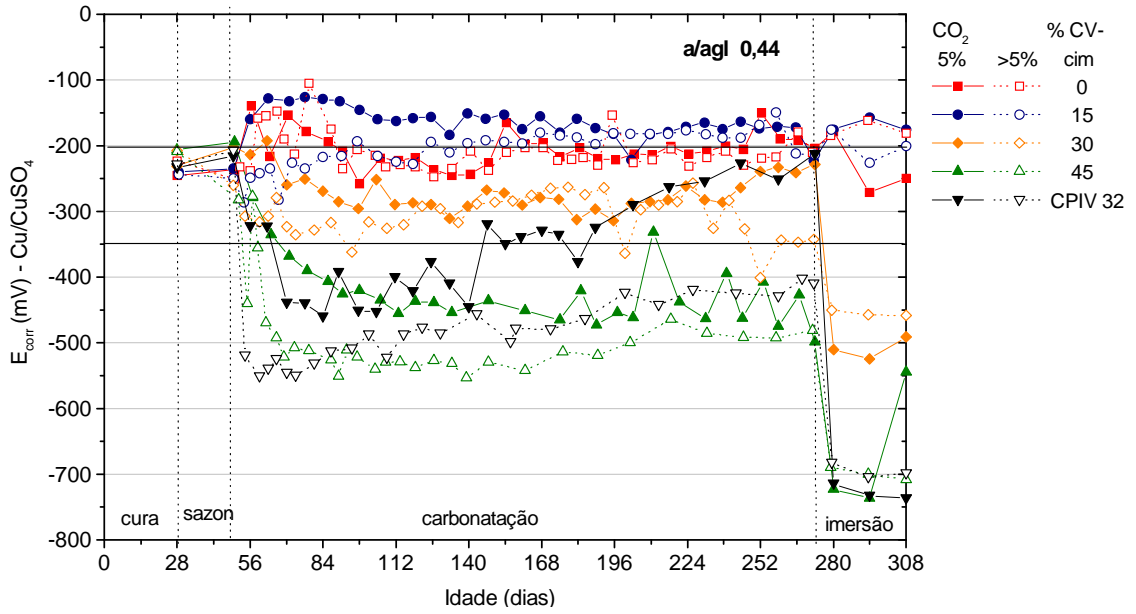


Figura 53: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,44.

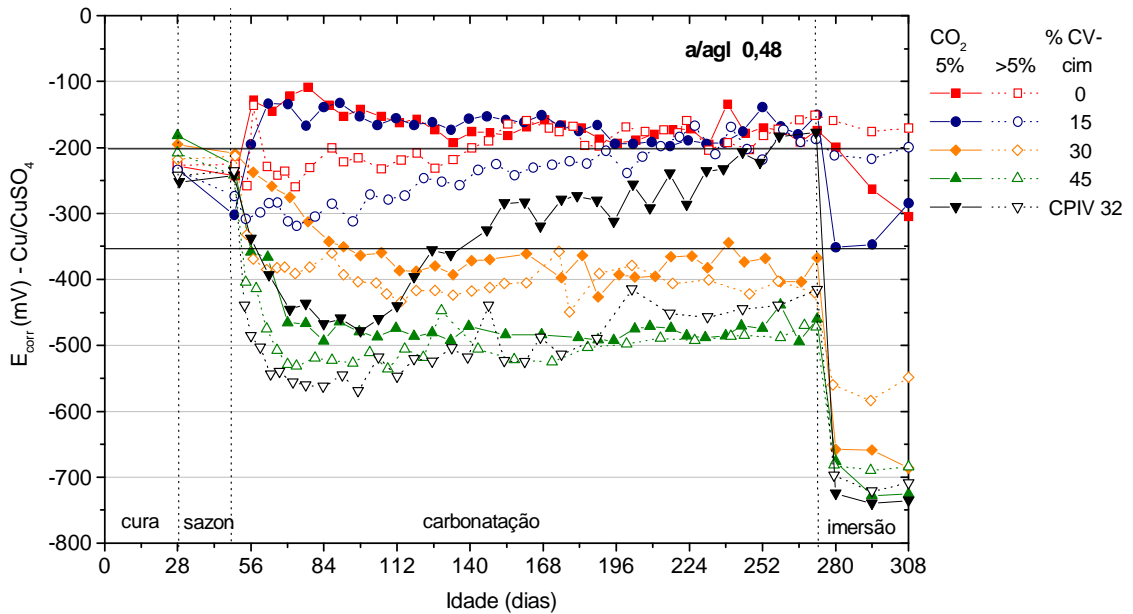


Figura 54: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,48.

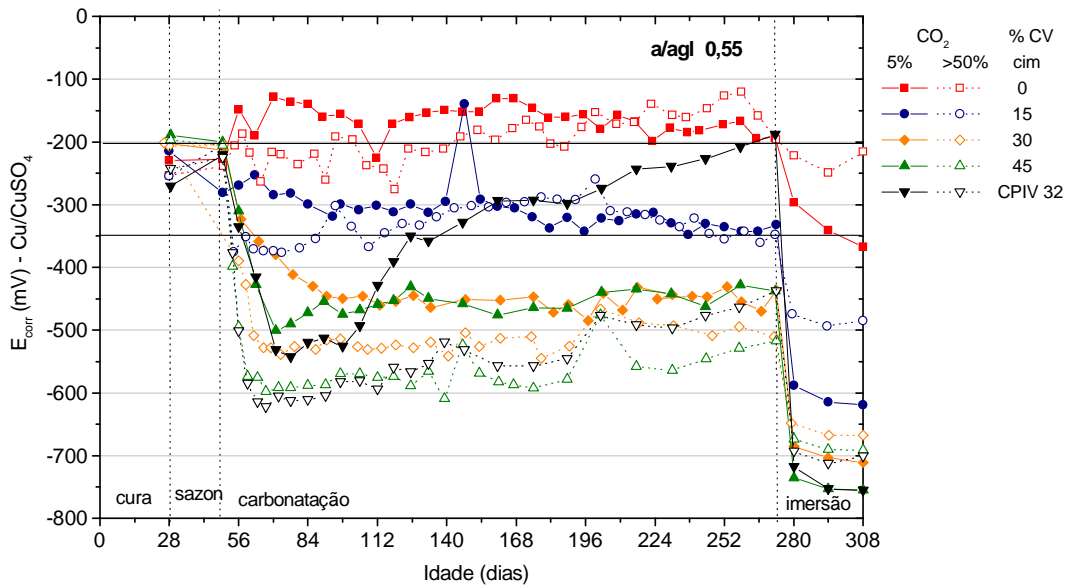


Figura 55: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,55.

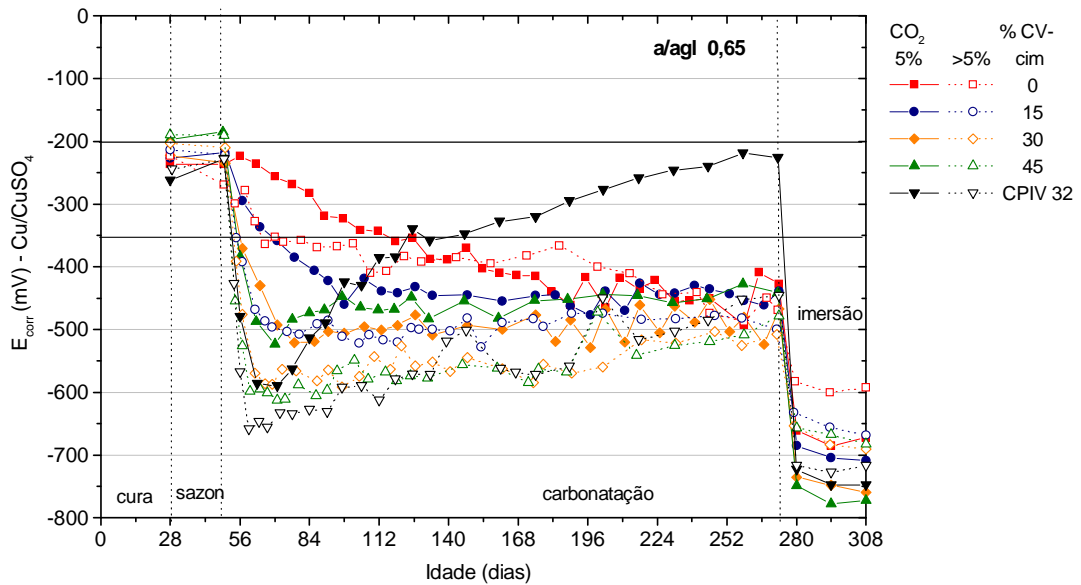


Figura 56: Evolução do potencial de corrosão de concretos com relação água/aglomerante 0,65.

Observa-se no gráfico da Figura 48 que os concretos com 0% de cinzas volantes, exceto pelos com relação  $a/agl$  0,65, mantém-se durante o período de carbonatação com potencial em torno de  $-200$  mV. Com o decorrer do tempo, os potenciais de corrosão dos concretos com relação  $a/agl$  0,65 tendem a ser mais negativos e, ao término do período de carbonatação, atingem valores de aproximadamente  $-500$  mV. Com a imersão parcial, os

potenciais de corrosão dos concretos com relação água/aglomerante 0,65 vão a valores entre -600 e -700 mV. Embora durante o período de carbonatação, neste caso, não tenha sido evidente o efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  nos valores de potencial de corrosão, com a imersão parcial verifica-se que os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  apresentam valores de potencial de corrosão mais negativos que os carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ . Observa-se também, neste período, que os potenciais de corrosão dos demais concretos (0,44, 0,48 e 0,55) tendem a valores mais negativos, evidenciando um comportamento coerente com o inverso da relação água/aglomerante, como é esperado que ocorra.

No gráfico da Figura 49 verifica-se que, durante período de carbonatação, os potenciais de corrosão dos concretos com 15% de cinza volante atingem valores mais negativos mais rapidamente que os sem cinza volante (Figura 48). Neste caso também é possível observar, já nas primeiras idades de carbonatação que, com incremento da relação água/aglomerante, os potenciais de corrosão tendem a valores mais negativos. Entretanto, constata-se que os valores de potencial de corrosão dos concretos carbonatados em teores de  $\text{CO}_2$  superiores a 50% atingem valores mais negativos que os carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ . Porém, com a imersão parcial, os valores mais negativos são os referentes aos concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ .

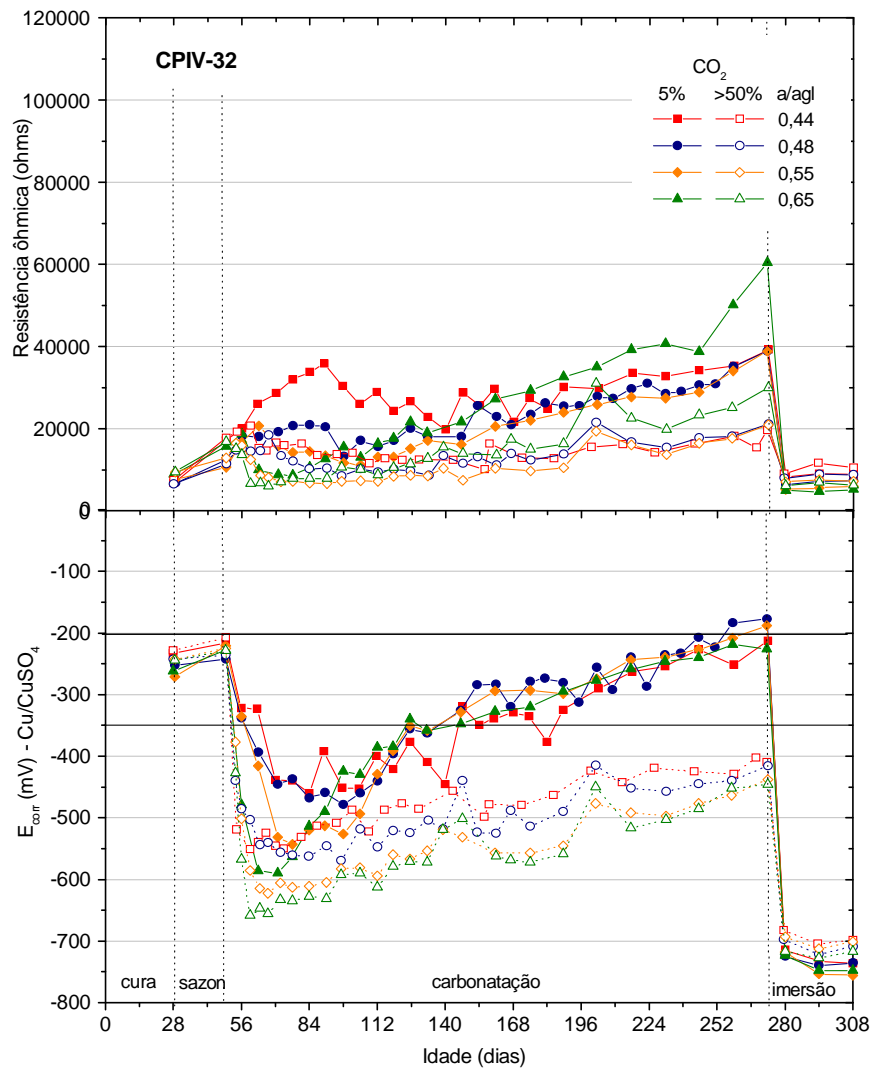
Com o incremento do teor de cinza volante, verifica-se que os potenciais de corrosão evoluem para valores mais negativos mais rapidamente. Nos gráficos das Figura 55 e 56 verifica-se, durante o período de carbonatação, o efeito da relação água/aglomerante nos valores de potencial de corrosão, sendo os concretos com relação água/aglomerante 0,65 os que registraram os valores mais negativos (-600 mV). Após a imersão parcial, os valores de potencial de corrosão são ainda mais negativos, chegando a valores inferiores a -750 mV nos concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ . Em vários traços de concreto, como por exemplo, nos com relação água/aglomerante 0,65 e teor de 30% de cinza volante, nos com relação água/aglomerante 0,55 e 0,65 com teor 45% de cinza volante, observa-se, com o decorrer do tempo de carbonatação, uma tendência de os potenciais atingirem valores mais nobres.

Os valores de potencial de corrosão dos concretos com cimento C-PIV 32 (Figura 56) são um pouco mais negativos que os com adição de 45% de cinza volante, porém, depois de algum tempo, tendem a evoluir para valores mais positivos. Neste caso, os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  são os que mais variam, uma vez que após atingirem valores de potencial de corrosão de aproximadamente -600 mV, ao final do período de carbonatação registram valores de aproximadamente -200 mV, ou seja, 400 mV de diferença. Os potenciais

de corrosão dos concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  variam de -650 a -450 mV. Assim, a diferença entre os valores dos potenciais de corrosão dos concretos carbonatados nas diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$  é mais acentuada ao final do período de carbonatação.

Nos gráficos das Figuras 53 a 56 observa-se que os potenciais de corrosão mais negativos referem-se aos concretos com cimento CPIV 32 e aos com maiores teores de cinza volante, sendo este comportamento mantido no período de imersão parcial. Em geral, a tendência de os valores de potencial de corrosão, uma vez atingido um valor máximo negativo, evoluírem para valores mais nobres, acentua-se com o incremento da relação água/aglomerante. Porém, nos concretos com cimento CPIV 32 este comportamento é mais intenso para todas as relações água/aglomerante e, principalmente para os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ .

Para melhor visualizar o comportamento dos potenciais de corrosão em relação à resistência ôhmica, tomou-se como exemplo os resultados referentes aos concretos com cimento CPIV 32, conforme ilustra a Figura 57.



**Figura 57:** Evolução da resistência ôhmica e potencial de corrosão de concretos com cimento CPIV 32.

Observa-se nos gráficos Figura 57 que os resultados de resistência ôhmica, no início do período de carbonatação, aumentam com o decorrer do tempo, porém, logo em seguida os valores reduzem-se, conforme a relação água/aglomerante, e após voltam a crescer. Ao se analisar os resultados de potencial de corrosão, verifica-se que logo após a carbonatação inicial, os valores mais negativos coincidem com os menores valores de resistência ôhmica. Com a evolução da resistência ôhmica para maiores valores, os potenciais de corrosão passam a apresentar valores mais positivos. A evolução dos valores de potencial pode ser explicada, pelo menos em parte, à porosidade dos concretos, neste caso observado de forma indireta, através dos resultados de ganho de massa. Já foi constatado no item 4.2.3 que os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, ao final dos ensaios, estavam mais porosos. Da mesma forma, a maior relação água/aglomerante dos concretos também resulta para o concreto maior

porosidade.

Os resultados obtidos nesta pesquisa estão de acordo com o já observado por outros pesquisadores como Alonso (1986), Montemor (1995), Bauer (1995), Monteiro (1996) e Vieira (2003) que verificaram que os potenciais de corrosão atingem valores mais negativos com o incremento da relação água/aglomerante. Estes pesquisadores também observaram a evolução dos potenciais de corrosão para valores mais nobres, após terem sido registrados valores muito negativos.

Entre as possíveis justificativas para o comportamento observado, citam-se:

- quando empregados elevados teores de cinza volante, o excesso de  $\text{CO}_2$  no concreto, que é responsável pela geração do ácido carbônico, pode conduzir a valores de pH que podem ir até 6, ao contrário do que ocorre em concretos sem cinza, onde a acidificação é menos intensa (Alonso, 1986 e Montemor, 1995). Assim, a diferença de pH seria, ao menos parcialmente, responsável pelas diferenças verificadas entre os potenciais de corrosão dos concretos carbonatados nas diferentes câmaras de carbonatação;
- a perda da água gerada durante a carbonatação também contribui para o aumento da resistividade do concreto. Com a porosidade aberta do concreto possibilitando maior acesso de oxigênio à armadura, os potenciais de corrosão podem ir a valores mais positivos (Montemor, 1995). Uma vez que os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  são mais porosos, apresentariam, também por este motivo, valores de potenciais menos negativos. Da mesma forma, a maior porosidade também justifica, não apenas a evolução dos potenciais de corrosão para valores mais nobres, mas a grande diferença entre os concretos carbonatados nas duas câmaras de carbonatação, que se observa principalmente nos concretos com 45% de cinza volante e nos com cimento C-PIV 32, e nos concretos com maiores relações água/aglomerante.
- conforme colocado por Montemor (1995), o efeito da frente de carbonatação em concretos pode induzir a obtenção de potenciais não representativos do real estado do aço. Devido à carbonatação, formam-se camadas de diferentes resistividades, que são responsáveis pelo surgimento de gradientes de potencial, levando assim a leituras de potenciais de corrosão mais positivos que os observados no nível da armadura. Segundo a autora, as diferenças podem ser desprezíveis, mas também podem atingir valores superiores a 200 ou 300 mV.

Neste trabalho, esta situação se aplica aos concretos nos quais a carbonatação ocorre de forma mais lenta, ou seja, os que contêm menores teores de cinza volante e relações água/aglomerante mais baixas.

Para identificar o efeito dos fatores concentração de  $\text{CO}_2$ , relação água/aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento nos resultados de potencial de corrosão, realizou-se uma análise de variância. Para isso, os resultados foram divididos conforme o período, se de carbonatação ou de imersão parcial. A Tabela 10 apresenta a análise de variância, mostrando os fatores significativos e não significativos para o potencial de corrosão no período de carbonatação.

**Tabela 10:** Análise de variância dos valores de potencial de corrosão medidos durante o período de carbonatação.

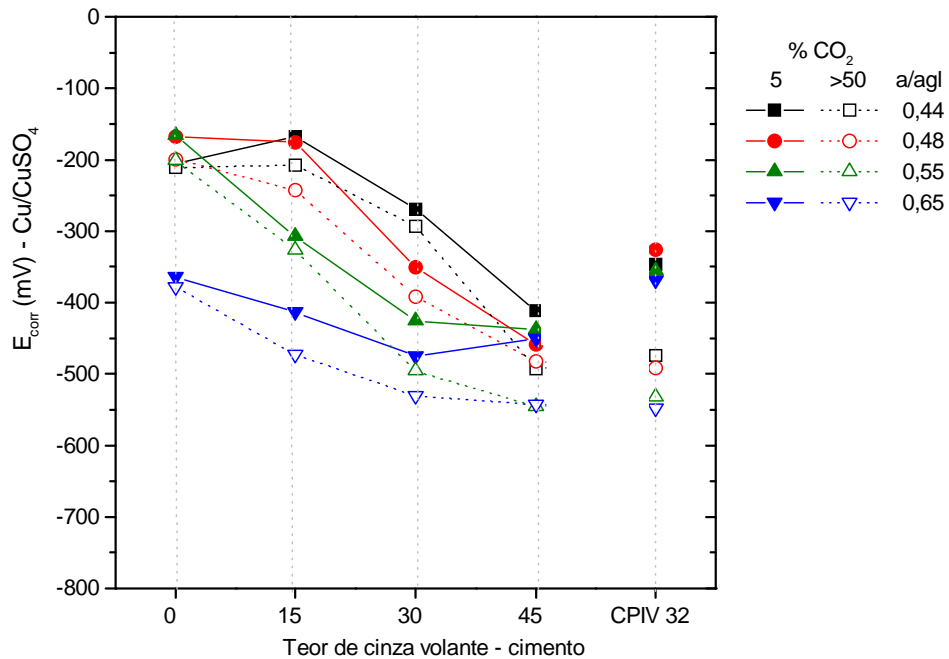
Fatores	GDL	MQ	$F_{\text{cal}}$	valor p	Significância
concentração de $\text{CO}_2$	1	$5,16 \times 10^6$	1047,92	0,000	S
agua/ aglomerante	3	$4,23 \times 10^6$	859,61	0,000	S
teor de cinza volante – tipo cimento	4	$4,83 \times 10^6$	1733,19	0,000	S
conc. $\text{CO}_2$ x a/agl	3	38393	7,80	0,000	S
conc. $\text{CO}_2$ x teor CV – t cim	4	594598	120,81	0,000	S
a/agl x teor CV – t cim	12	588309	119,54	0,000	S
conc. $\text{CO}_2$ x a/agl x teor CV – t cim	12	31597	6,42	0,000	S
Erro	4144				

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada;  $F_{\text{cal}}$  fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student e S - efeito significativo.

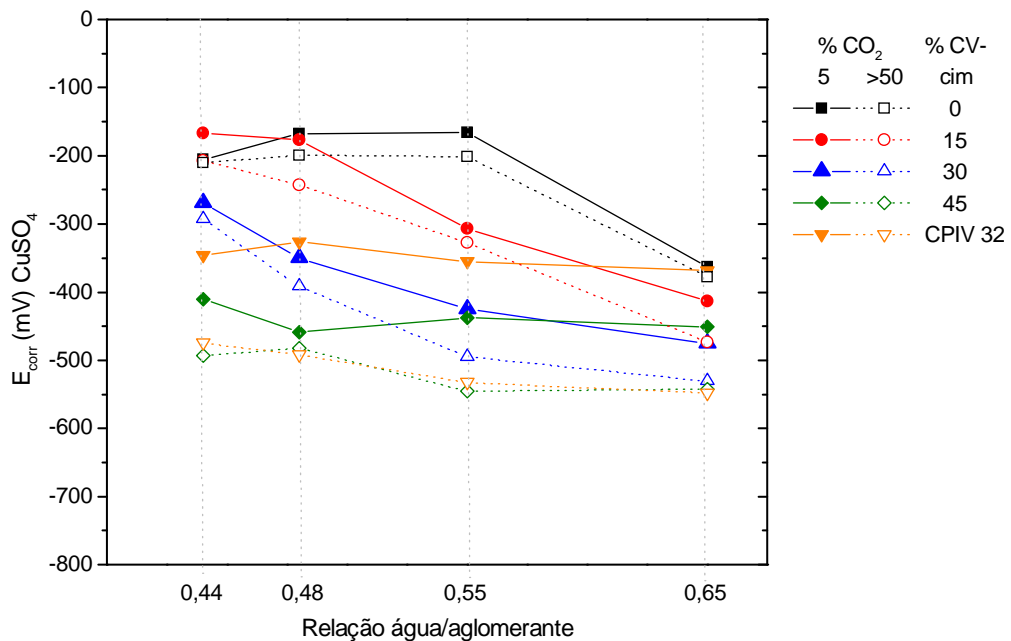
Conforme a análise de variância, são significativos para o potencial de corrosão durante o período de carbonatação, todos os fatores analisados que são: concentração de  $\text{CO}_2$ , relação água/aglomerante, teor de cinza volante – cimento, bem como as suas interações de segunda e terceira ordem.

Os gráficos das Figuras 58 e 59 ilustram valores médios dos resultados de potencial de corrosão obtidos durante o período de carbonatação.





**Figura 58:** Valores médios de potencial de corrosão em função do teor de cinza volante – cimento, obtidos durante o período de carbonatação.



**Figura 59:** Valores médios de potencial de corrosão em função da relação água/aglomerante observados durante o período de 253 dias de carbonatação.

Os gráficos das Figuras 58 e 59, confirmam a tendência já observada de os concretos carbonatados em 50% CO<sub>2</sub> apresentarem potenciais de corrosão médios mais negativos. Observa-se também nos gráficos que nos concretos com até 30% de cinza volante, os potenciais de corrosão médios são mais negativos com o aumento do teor de cinza volante

e com o incremento da relação água/aglomerante. Os potenciais médios dos concretos com 45% de cinza volante, carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, são mais negativos que os observados nos concretos com cimento CPIV 32, enquanto os potenciais de corrosão destes mesmos concretos, carbonatados em concentração de CO<sub>2</sub> superior a 50%, são praticamente iguais e ainda mais negativos.

A Tabela II apresenta a análise de variância dos resultados de potencial de corrosão obtidos durante o período de imersão parcial, onde constam a significância dos fatores em análise.

**Tabela II:** Análise de variância dos resultados de potencial de corrosão medidos durante o período de imersão parcial.

Fatores	GDL	MQ	F <sub>cal</sub>	valor p	significância
concentração de CO <sub>2</sub>	1	404270	224,26	0,000	S
água/ aglomerante	3	1,24×10 <sup>6</sup>	687,97	0,000	S
teor de cinza volante – tipo de cimento	4	2,76×10 <sup>6</sup>	1534,35	0,000	S
conc. CO <sub>2</sub> x a/agl	3	13267,1	7,36	0,001	S
conc. CO <sub>2</sub> x teor CV – t cim	4	8404,97	4,66	0,011	S
a/agl x teor CV – t cim	12	289501	160,59	0,000	S
conc. CO <sub>2</sub> x a/agl x teor CV – t cim	12	9163,77	5,08	0,000	S
Erro	422				

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada; F<sub>cal</sub> fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student e S - efeito significativo.

Conforme a análise de variância (Tabela II), são significativos os efeitos dos fatores concentração de CO<sub>2</sub>, relação água/aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento, bem como as interações de segunda e terceira ordem destes fatores.

Os gráficos das Figuras 60 e 61 mostram os resultados médios de potenciais de corrosão observados durante o período de imersão parcial.

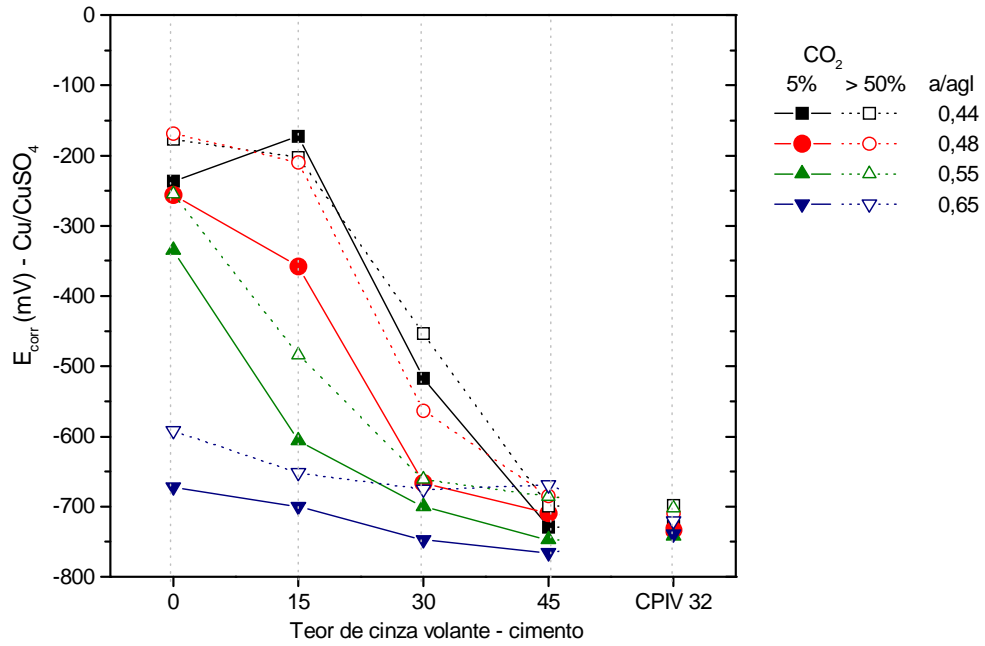


Figura 60: Valores médios de potencial de corrosão em função do teor de cinza volante – cimento observados durante o período de imersão parcial.

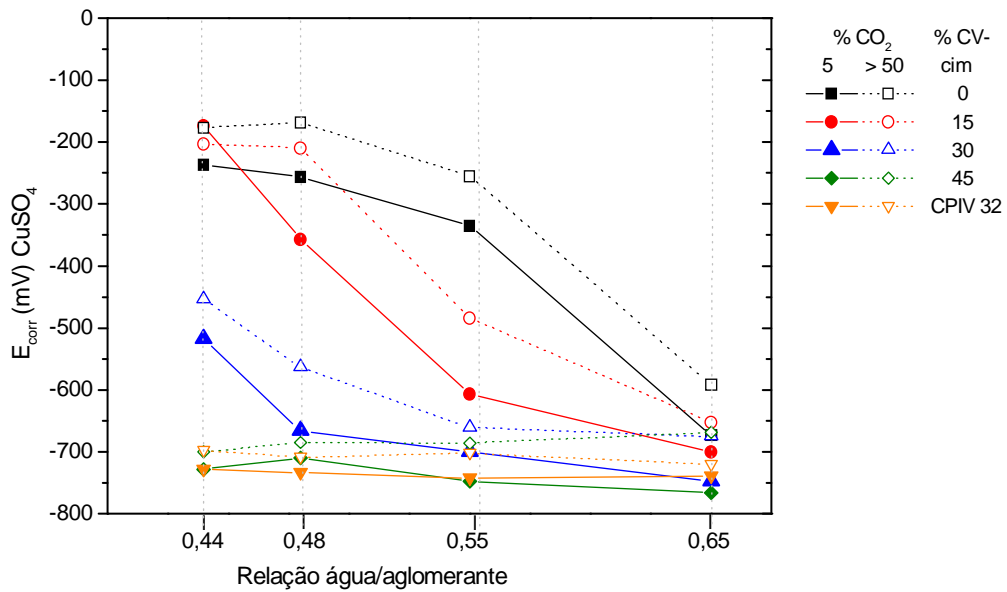


Figura 61: Valores médios de potencial de corrosão em função da relação água/aglomerante observados durante o período de imersão parcial

Os gráficos das Figuras 60 e 61 ilustram o comportamento médio dos potenciais de corrosão, evidenciando o efeito significativo dos fatores concentração de  $CO_2$ , teor de cinza volante e relação água/aglomerante analisados (Tabela 11), bem como das interações destes.

Verifica-se nos gráficos das Figuras 60 e 61 que os potenciais de corrosão médios

são mais negativos que os observados durante o período de carbonatação, porém, ao contrário do observado durante esse período, são mais negativos os potenciais de corrosão dos concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>. Conforme mostram os gráficos, os potenciais de corrosão são mais negativos com o incremento do teor de cinza volante - tipo de cimento e com o incremento da relação água/aglomerante.

#### 4.3.3 Densidade de corrente de corrosão

Para análise de valores de densidade de corrente de corrosão da armadura com vistas à durabilidade de uma estrutura de concreto são utilizados os critérios que relacionam densidade de corrente de corrosão e grau de corrosão. As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam dois destes critérios.

**Tabela 12:** Critérios de avaliação da velocidade de corrosão (Alonso e Andrade (1990)<sup>34</sup>, citados por Cascudo, (1997))

Densidade de corrente de corrosão		Grau de corrosão
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\mu\text{m}/\text{Ano}$	
0,1 a 0,2	1,1 a 2,2	Desprezível
> 0,2	> 2,2	início da corrosão ativa
~1	~11,0	ataque importante mas não severo
> 10	> 110	ataque muito importante

**Tabela 13:** Critérios relacionando taxa de corrosão e probabilidade de corrosão e/ou expectativa de vida útil, conforme Brommfield<sup>35</sup>, citado por Gu et al. (1999)

Densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Grau de corrosão
$i_{\text{corr}} < 0,1$	Passivo
$0,1 < i_{\text{corr}} < 0,5$	baixo a moderado
$0,5 < i_{\text{corr}} < 1,0$	moderado a alto
$i_{\text{corr}} > 1$	alto

Conforme as Tabelas 12 e 13, existe uma relativa discordância com relação à definição do grau de corrosão em relação a alguns limites intermediários. Entretanto, é

<sup>34</sup> Alonso, C. e Andrade, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride free carbonated mortars. ACI Materials Journal, v. 87, n.2, p. 130-137, Mar./Apr., 1990.

<sup>35</sup> Brommfield, J. P. Assessing corrosion damage on reinforced concrete structures. Corrosion and corrosion Protection on steel in Concrete, V. 1, Proceedings of International Conference, University of Sheffield, UK, R.N. Swamy, ed., 1994, p.1-25.

consenso que para valores inferiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , o risco é desprezível. Assim, para efeito de discussão dos resultados, adota-se neste trabalho que valores de densidade de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  correspondem ao estado de passivação da armadura e densidades de corrosão acima de  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  como o de corrosão ativa. Entretanto, do ponto de vista da corrosão, valores inferiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  não caracterizam, necessariamente, o estado passivo, uma vez que este é conferido pela presença do filme de passivação (Montemor, 1995), pois poderiam corresponder a correntes localizadas em pequenas áreas.

Os gráficos das Figuras 62 a 66 apresentam resultados de densidade de corrente de corrosão em função do tempo, agrupados por teor de cinza volante – tipo de cimento.

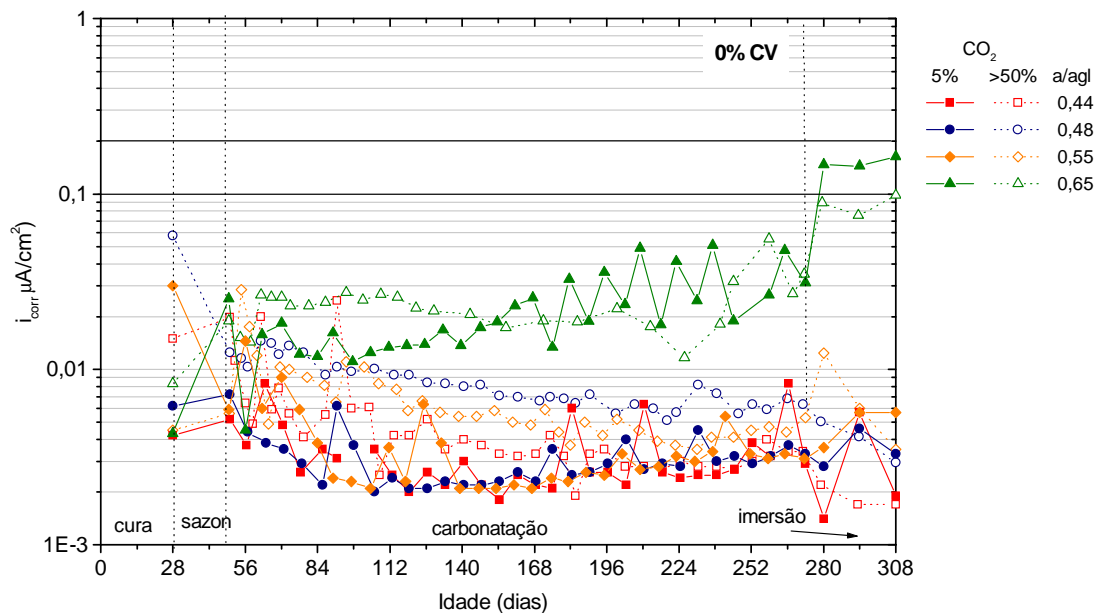


Figura 62: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos sem cinza volante.

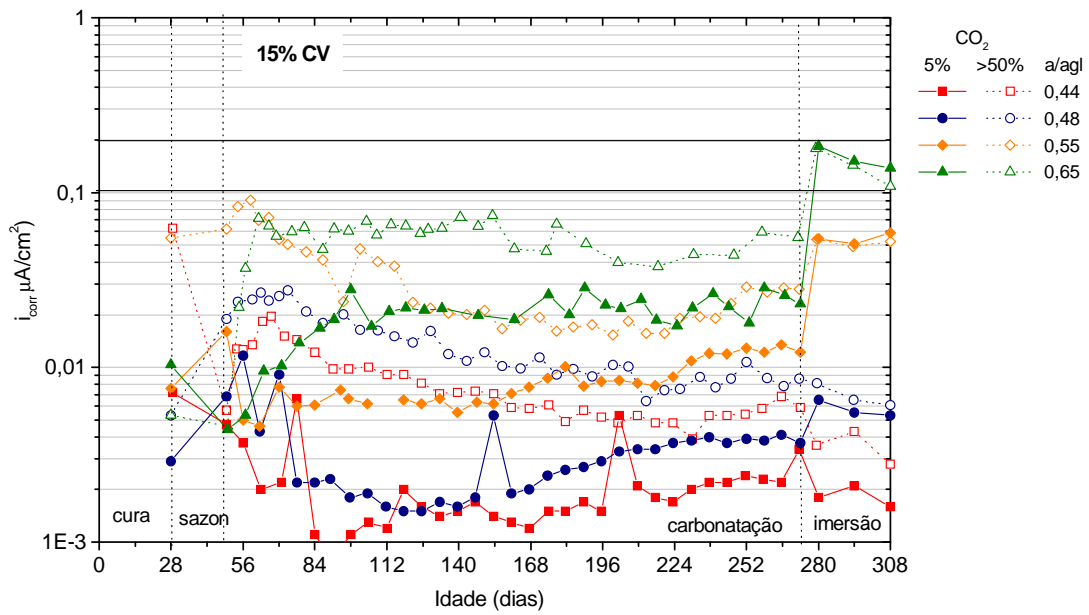


Figura 63: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 15% de cinza volante.

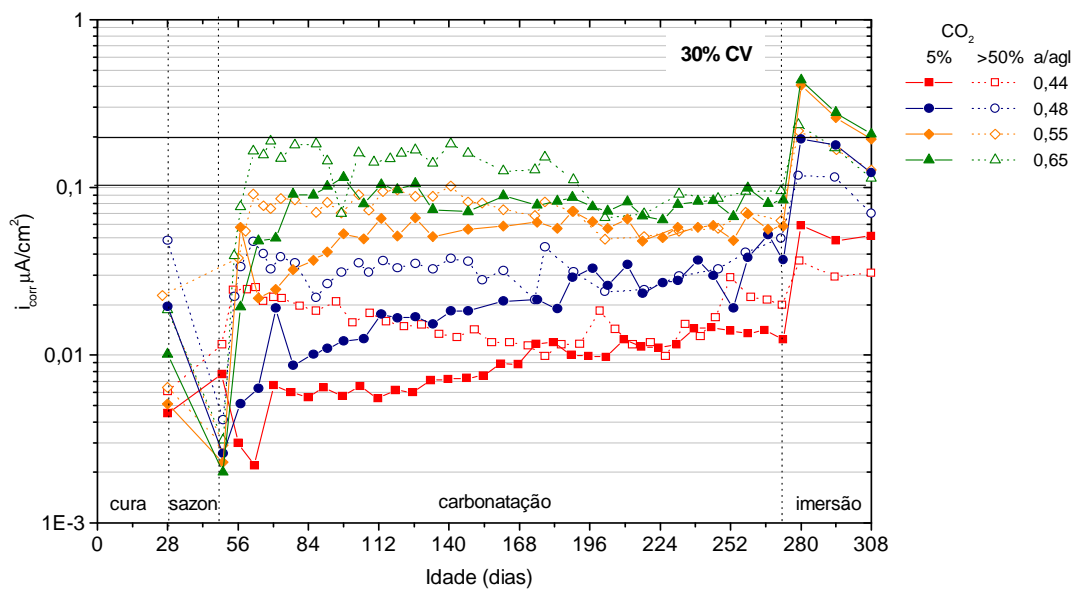


Figura 64: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 30% de cinza volante.

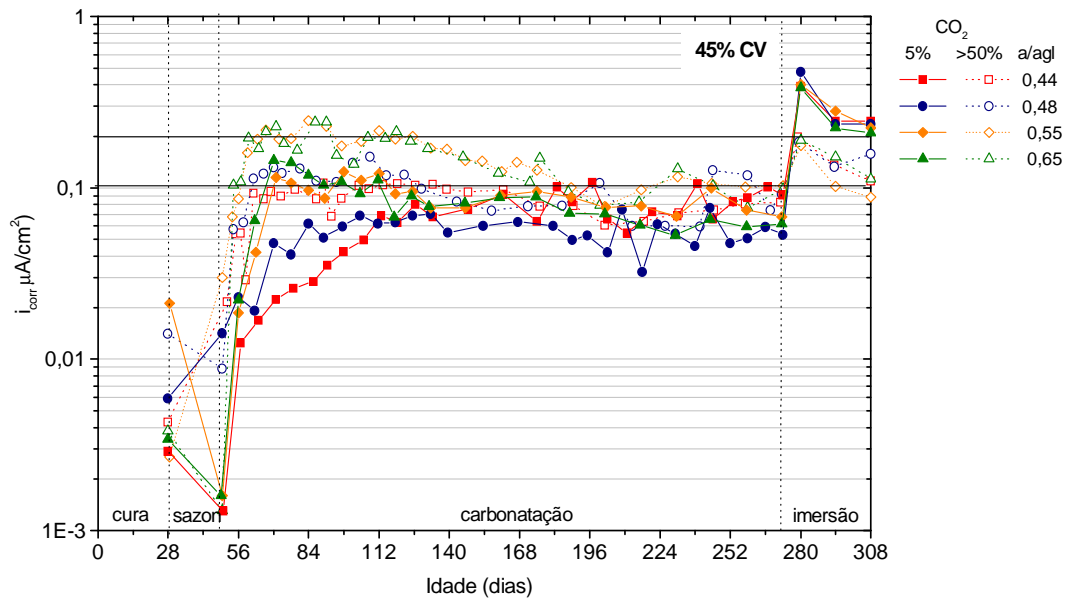


Figura 65: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com 45% de cinza volante.

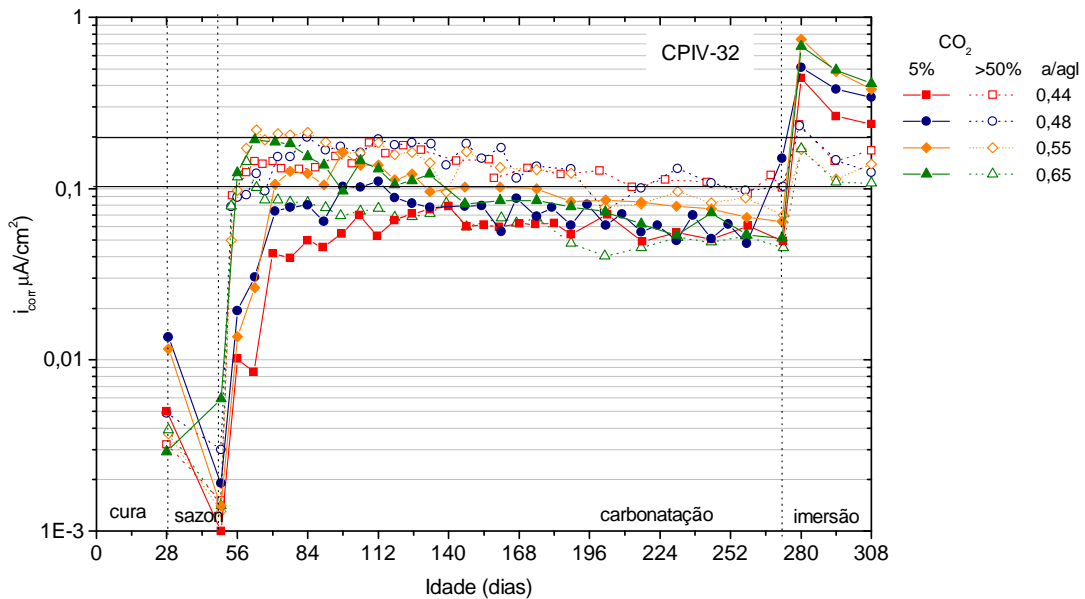


Figura 66: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com cimento CPIV 32.

Observa-se no gráfico da Figura 62 que, nos concretos sem cinza volante, apenas os com relação água/aglomerante 0,65, após determinado tempo de exposição ao CO<sub>2</sub>, apresentam maiores valores de densidade de corrente de corrosão, enquanto os concretos com menores relações água/aglomerante registram valores aproximadas de 0,01  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Com a imersão parcial, as densidades de corrente de corrosão destes concretos evoluem para

valores próximos ou superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , enquanto os demais continuam com, aproximadamente, os mesmos valores do período de carbonatação. Verifica-se também no gráfico que as densidades de corrente de corrosão tendem a evoluir conforme a relação água/aglomerante, sendo maiores com o incremento da relação água/aglomerante.

Nos concretos sem cinza volante (Figura 62) constata-se ainda que, nos expostos a 5% de  $\text{CO}_2$ , durante o período de carbonatação, as densidades de corrente de corrosão são menores que as observadas nos concretos carbonatados em concentração de  $\text{CO}_2$  superior a 50%. Porém, quando em imersão parcial, os corpos-de-prova carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  apresentam, em geral, os maiores valores de densidade de corrente de corrosão.

Conforme o gráfico da Figura 63, os concretos com 15% de cinza volante apresentam densidades de corrente de corrosão, embora superiores às observadas nos concretos sem cinza volante, pouco expressivas. Nestes concretos, os desenvolvimentos das curvas de evolução das densidades de corrente de corrosão são similares aos observados nos concretos sem cinza volante.

Durante o período de carbonatação, os concretos com 30% de cinza volante (Figura 64) apresentam maiores valores de densidade de corrente de corrosão que os com 15% de cinza volante, embora os valores dos traços com menores relações água/aglomerante tenham sido menores que  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Neste caso, o já mencionado efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  nos resultados de densidade de corrente de corrosão é coerente para todas as relações água/aglomerante, tanto no período de carbonatação, quanto no período de imersão parcial.

No gráfico da Figura 65 observa-se que, durante o período de carbonatação dos concretos com 45% de cinza volante, apenas os com relação água/aglomerante 0,48, carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  não apresentaram densidades de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Com a imersão parcial dos corpos-de-prova, todos os concretos com 45% de cinza evidenciaram estar despassivados. Comportamento similar apresentaram os concretos moldados com cimento CPIV 32 (Figura 66), tanto durante o período de carbonatação quanto no de imersão parcial, porém neste caso, o limite de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  foi superado por todos os traços.

Nos gráficos das Figuras 62 a 66 verifica-se que o desenvolvimento das curvas de densidade de corrente de corrosão são, em geral, coerentes, indo dos valores de menor para o de maior relação água/aglomerante. Verifica-se ainda que, durante o período de carbonatação, em geral, os concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$  atingiram valores de densidades



de corrente de corrosão superiores aos dos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>. Entretanto, após a imersão parcial, as maiores densidades de corrente de corrosão foram observadas nos concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>.

Os gráficos das Figuras 67 a 70 apresentam os mesmos resultados, porém agrupados por relação água/aglomerante.

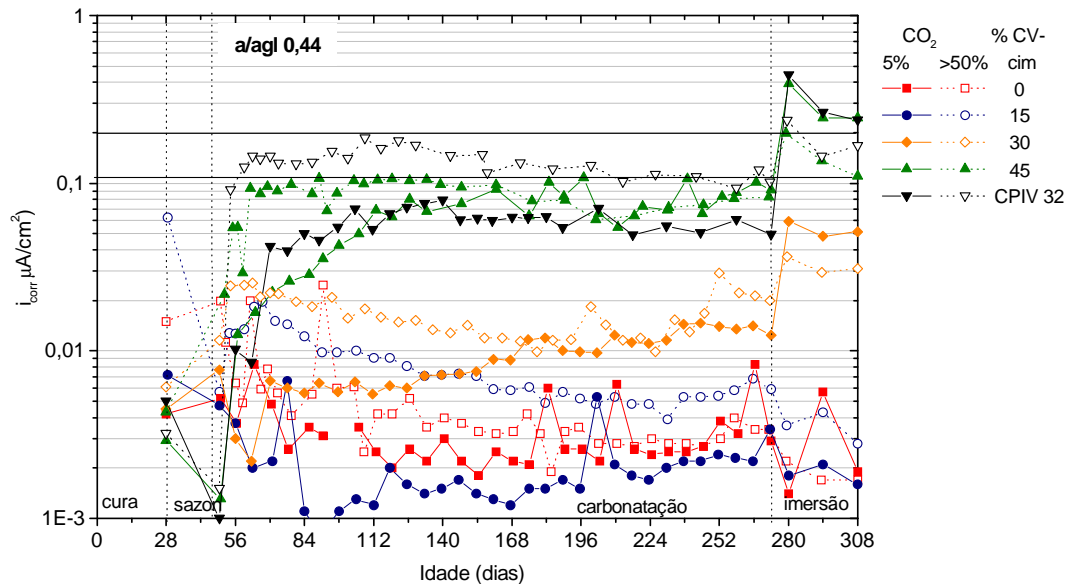


Figura 67: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.44.

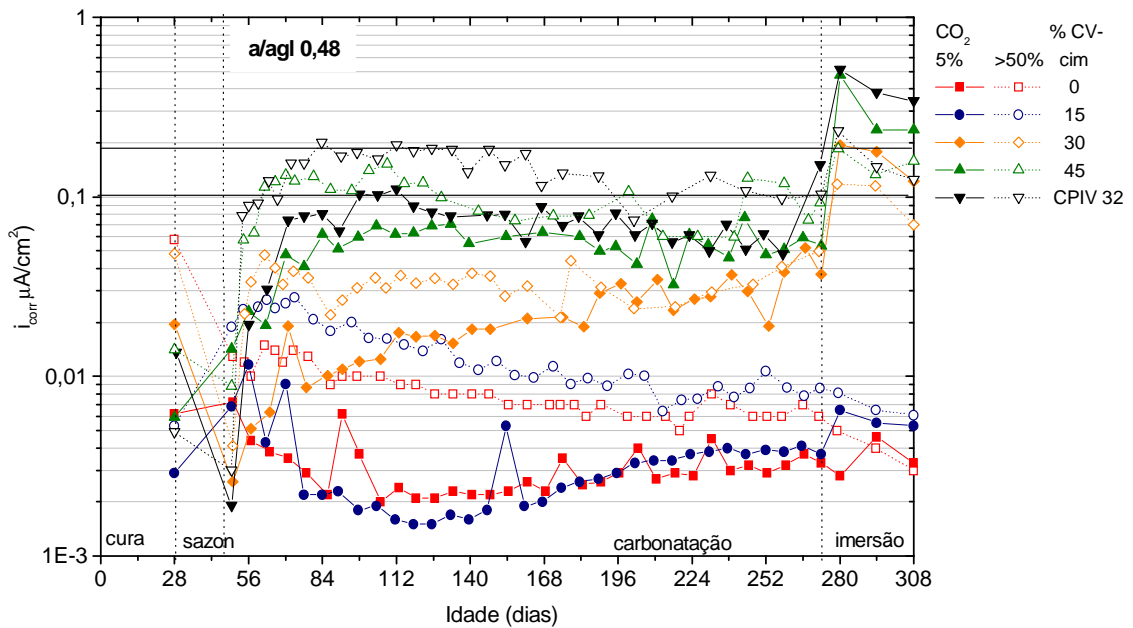


Figura 68 Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.48.

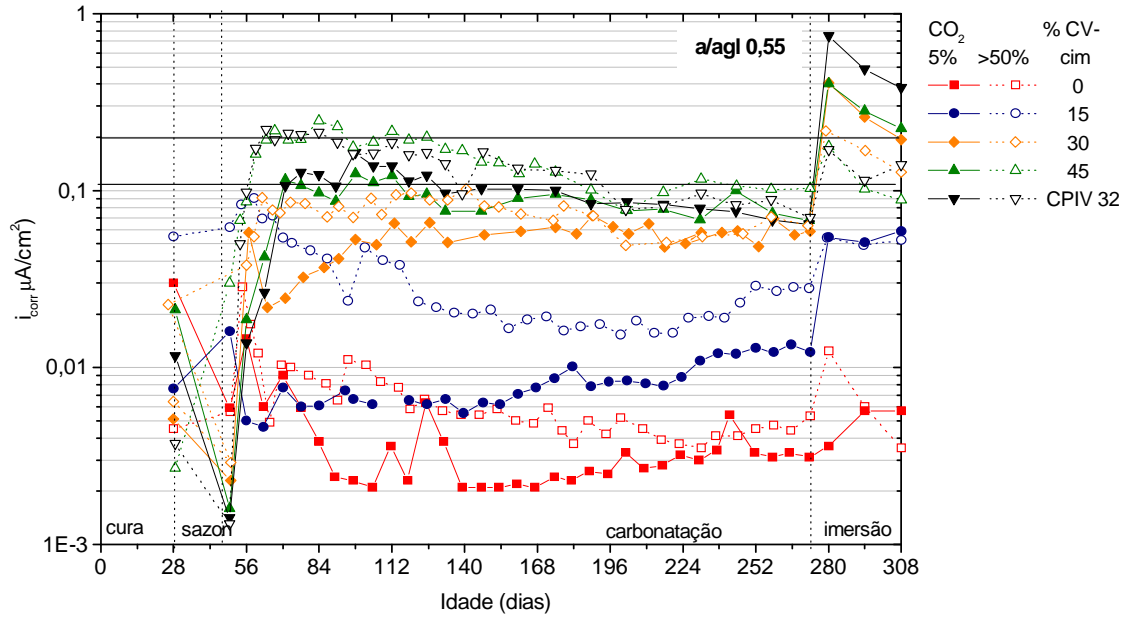


Figura 69: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.55.

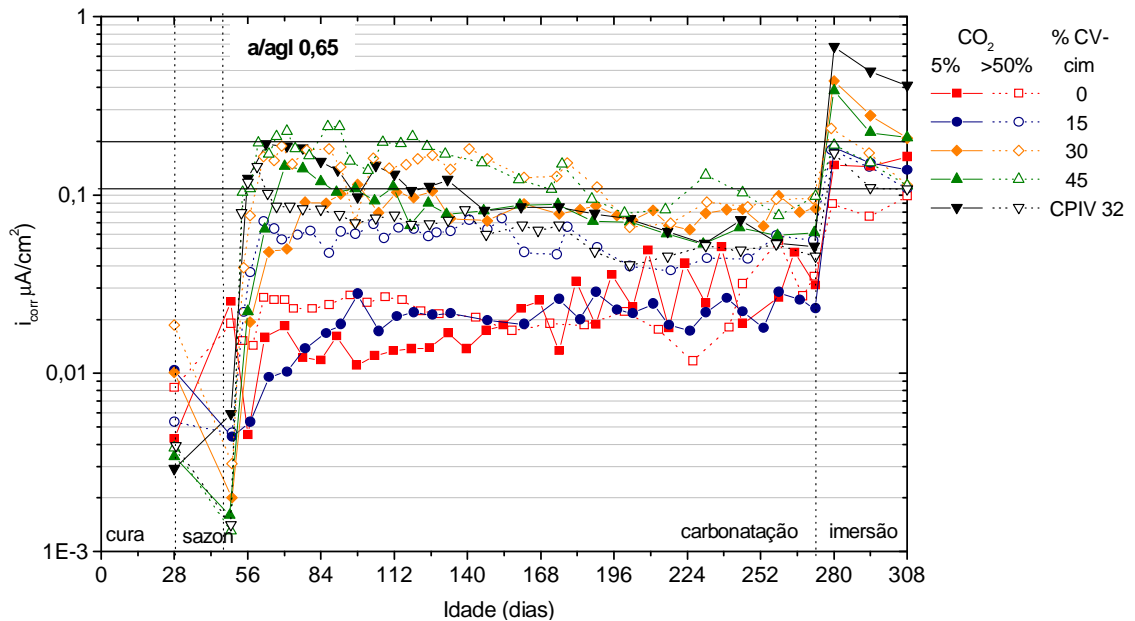


Figura 70: Evolução da densidade de corrente de corrosão em concretos com relação água/aglomerante 0.65.

Ao analisar os gráficos das Figuras 67 a 70 verifica-se que a evolução das densidades de corrente de corrosão caracterizam grupos de traços de concretos, que variam de acordo com o teor de cinza volante – cimento. Conforme já constatado anteriormente, observa-se nos gráficos que, durante o período de carbonatação, em geral, nos concretos carbonatados em

mais de 50% de  $\text{CO}_2$  os valores de densidade de corrosão são maiores que nos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ . Quando submetidos à imersão parcial, os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  apresentaram os maiores valores de densidade de corrente de corrosão. Observa-se também que os valores de densidade de corrente de corrosão aumentam com o incremento do teor de cinza volante, tanto no período de carbonatação, quanto de imersão parcial.

Em todos os gráficos de evolução das densidades de corrente de corrosão observa-se que, durante o período de imersão, os maiores valores de densidade de corrente de corrosão, em geral, correspondem à primeira leitura de  $R_p$ , realizada após 7 dias de imersão parcial. Os valores de densidade de corrente, neste caso, decrescem com o decorrer do tempo. Ao se observar os gráficos de variação de massa (Figuras 28 a 31), verifica-se que os corpos-de-prova, com a permanência em imersão parcial, continuaram a ganhar massa, ou seja, houve incremento no teor de umidade. Assim, é possível que o aumento do teor de umidade tenha limitado o acesso do  $\text{O}_2$  à armadura, reduzindo, desta forma, as densidades de corrente de corrosão (Enevoldsen et al, 1994).

Comparando-se com os gráficos de potencial de corrosão observa-se que, de uma forma geral, o comportamento das curvas de densidade de corrente de corrosão estão coerentes com as de potencial de corrosão. Quando os valores de potencial de corrosão tendem a valores mais positivos, os valores de densidade de corrente de corrosão diminuem lentamente.

À semelhança do que se fez com os resultados de potencial de corrosão, os resultados de densidade de corrente de corrosão foram analisados estatisticamente, conforme a fase do ensaio, ou seja, se em processo de carbonatação ou em imersão parcial. As considerações sobre os resultados da análise são realizadas nos itens 4.3.3.1 e 4.3.3.2, apresentados na seqüência.

#### 4.3.3.1 Análise dos resultados de densidade de corrente de corrosão obtidos durante o período de carbonatação

A Tabela 14 apresenta a análise de variância dos resultados de densidade de corrosão, obtidos durante o período de carbonatação.

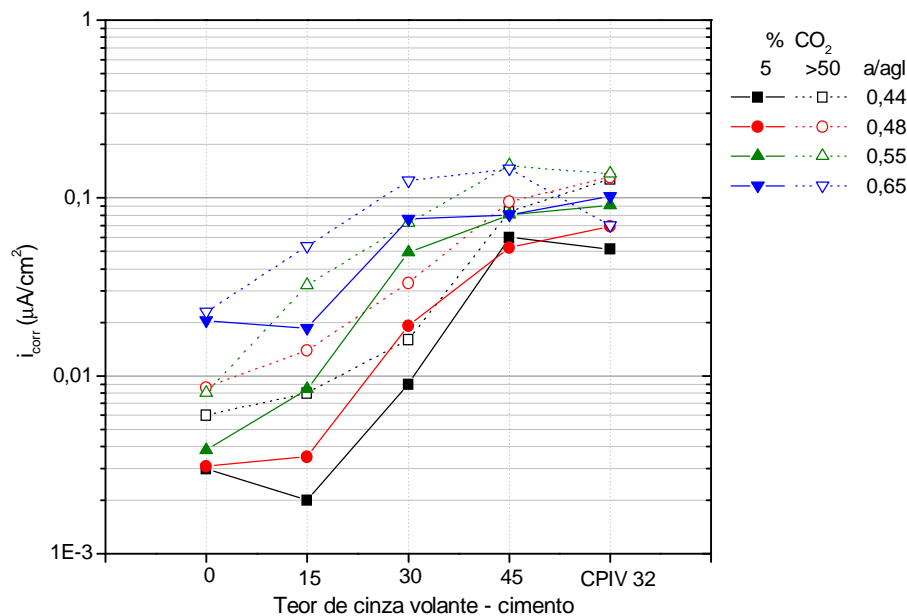
**Tabela 14:** Análise de variância (ANOVA) dos resultados de densidade de corrente de corrosão medidos durante o período de carbonatação.

Fatores	GDL	MQ	F <sub>cal</sub>	valor p	significância
Concentração de CO <sub>2</sub>	1	0,7465	757,27	0,000	S
água/ aglomerante	3	0,2733	277,29	0,000	S
teor de cinza volante – cimento	4	1,3982	1418,42	0,000	S
conc. CO <sub>2</sub> x a/agl	3	0,0050	5,05	0,002	S
conc. CO <sub>2</sub> x teor CV – cim	4	0,0686	69,63	0,000	S
a/agl x teor CV – cim	12	0,0614	62,26	0,000	S
conc. CO <sub>2</sub> x a/agl x teor CV – cim	12	0,0354	35,93	0,000	S
Erro	4144				

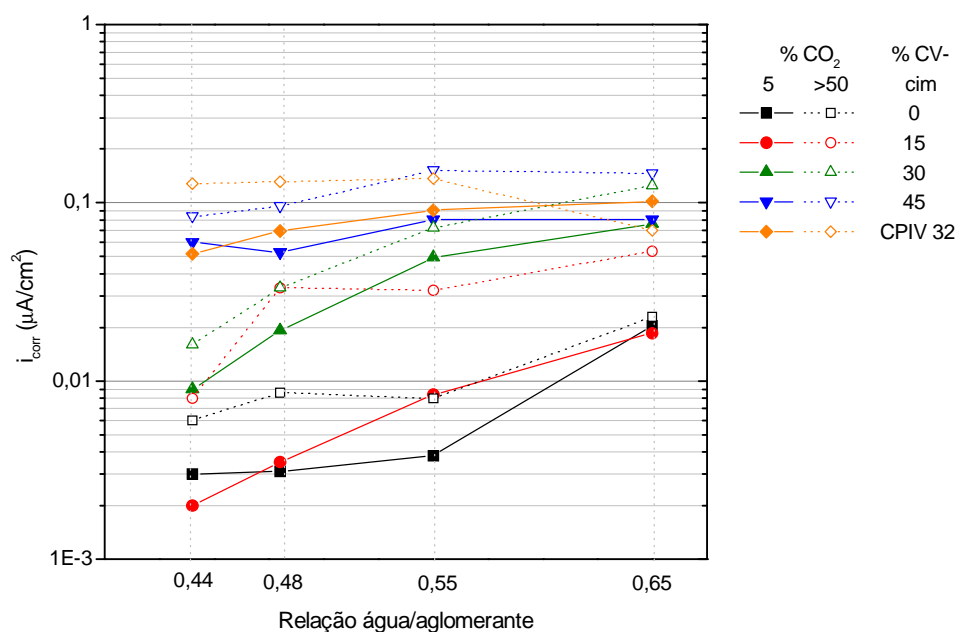
GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada; F<sub>cal</sub> fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student e S - efeito significativo.

Os resultados da análise de variância (Tabela 14) demonstram que são significativos os efeitos das variáveis concentração de CO<sub>2</sub>, teor de cinza volante-cimento, relação água/aglomerante, e suas interações de segunda e terceira ordem.

Os gráficos das Figuras 71 e 72 representam os resultados médios de densidade de corrente de corrosão.



**Figura 71:** Densidade de corrente de corrosão médios em função do teor de cinza volante – cimento, medidos no período de carbonatação.

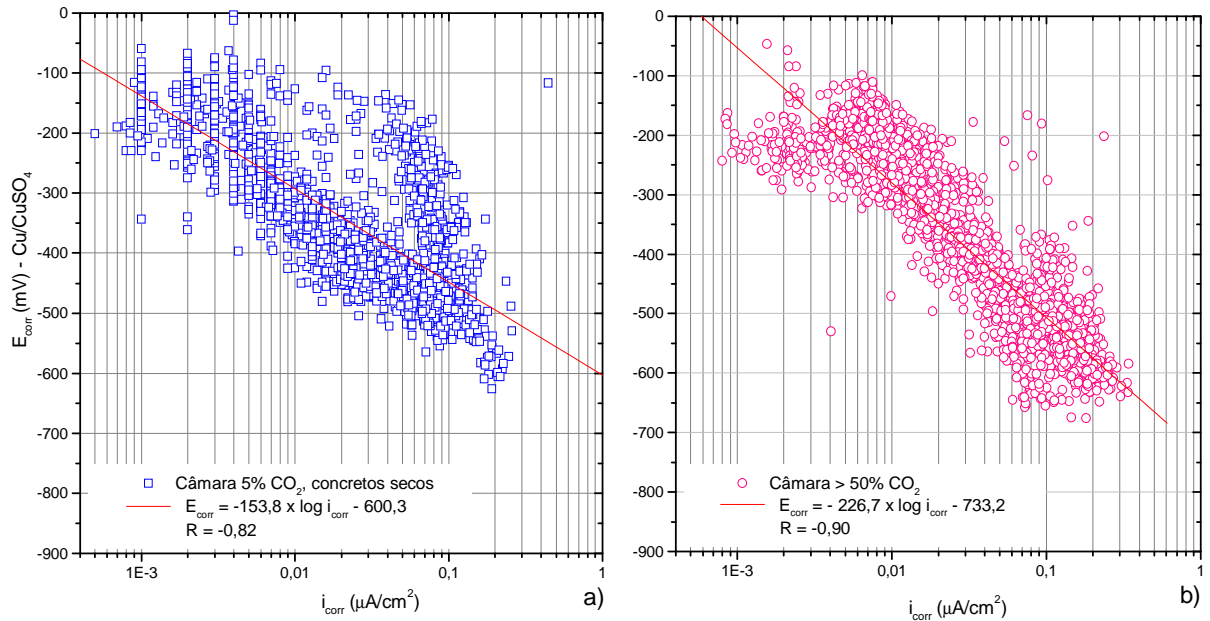


**Figura 72:** Densidade de corrente de corrosão médios em função da relação água/aglomerante, medidos no período de carbonatação.

Nos gráficos das Figuras 71 e 72 as densidades de corrente de corrosão dos concretos carbonatados em concentração de  $CO_2$  maior que 50% são superiores às dos concretos carbonatados na câmara com 5% de  $CO_2$ . Conforme a análise de variância apresentada Tabela 14, a diferença de concentração de  $CO_2$ , nas condições de estudo, conduz a resultados de densidades de corrente de corrosão significativamente diferentes. Os valores de densidade de corrente de corrosão médios, conforme já observado, aumentam com o incremento do teor de cinza volante – tipo de cimento e com a relação água/aglomerante. Porém verifica-se que, principalmente nos concretos com relação água/aglomerante 0,65, o efeito do teor de  $CO_2$  é menos acentuado que para as demais relações água/aglomerante, o que caracteriza a interação destes dois fatores.

Os concretos com cimento CPIV 32 são, juntamente com os com 45% de cinzas volantes, os primeiros a sofrerem o efeito dos fatores, ao registrar os valores mais negativos de potencial de corrosão e os maiores valores de densidade de corrosão, em menor espaço de tempo. Os concretos com CPIV 32 também são os primeiros a terem os valores de potencial de corrosão evoluindo para valores mais positivos após terem atingido um valor mínimo negativo.

Os gráficos da Figura 73 ilustram a relação entre valores de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão obtidos durante o período de carbonatação. Os resultados são apresentados conforme a concentração de  $CO_2$ .



**Figura 73:** Valores de potencial de corrosão em função de valores de densidade de corrosão: a) carbonatação em 5% de  $\text{CO}_2$ ; b) carbonatação em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ .

Embora os coeficientes de correlação - 0,82 e -0,90, conforme ilustram os gráficos da Figura 73 sugiram uma boa linearidade entre os resultados de densidade de corrosão e os valores de potencial de corrosão, deve ser levado em conta, que as curvas foram obtidas com um grande número de pontos. Observa-se ao longo de ambas as retas uma importante dispersão dos resultados dos concretos carbonatados nas duas câmaras.

Comparando os gráficos das Figura 73a e 73b, verifica-se que o número de leituras de densidade de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  é significativamente maior para os concretos carbonatados em concentração de  $\text{CO}_2$  superior a 50%. Verifica-se também, em coerência com os resultados de maior densidade de corrente de corrosão, a maior ocorrência de valores de potenciais mais negativos, registrando-se nestes concretos potenciais de corrosão em torno de 50 mV mais negativos que nos demais.

Conforme Sarría (1997), os parâmetros que controlam o estado (e quantidade) da água nos poros do concreto são a umidade relativa, a temperatura e o raio dos poros ou a distribuição porosimétrica. A quantidade de água perdida para a atmosfera é limitada pelo diâmetro crítico dos poros que, definido segundo a equação de Kelvin, relaciona o diâmetro do poro à temperatura e à umidade relativa (Sarría, 1997; González et al, 1993, Lopez e González, 1993 e López et al, 1991). Assim sendo, tem-se que, para concretos expostos em um dado ambiente, somente estarão saturados os poros cujos diâmetros forem inferiores ao diâmetro crítico, contendo os demais poros somente água adsorvida às paredes e vapor d' água.

Foi constatado que os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> resultaram mais porosos que os carbonatados em concentração de CO<sub>2</sub> superior à 50%. A maior porosidade observada nestes concretos também pode justificar as menores densidades de corrente de corrosão observadas no período de carbonatação. Uma vez que são os mais porosos, é provável que contenham maiores quantidades de poros de maior diâmetro que os demais. Assim, estes concretos são os que, provavelmente, mais perderam água para a atmosfera, e portanto, dispõe, proporcionalmente, de menor quantidade de eletrólito. Como conseqüência, são os concretos que resultaram mais resistentes, tendo registrado potenciais de corrosão menos negativos que os carbonatados em concentração de CO<sub>2</sub> superiores a 50%. Os concretos carbonatados em concentração de CO<sub>2</sub> superior a 50%, por sua vez, possuindo poros de menor diâmetro, possuem, proporcionalmente, maior quantidade de poros com água. Assim, apresentam potenciais de corrosão mais negativos e sendo mais condutivos, favorecem a cinética de corrosão. Entretanto, embora os potenciais de corrosão expressem a possibilidade de uma reação processar-se, ele não dá informações sobre a velocidade da reação (Gentil, 1996).

#### 4.3.3.2 Análise dos resultados obtidos durante o período de imersão parcial

A Tabela 15 apresenta a análise de variância dos resultados de densidade de corrente de corrosão obtidos durante o período de imersão parcial.

**Tabela 15:** Análise de variância dos resultados de potencial de corrosão medidos durante o período de imersão parcial.

Fatores	GDL	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>0,05</sub>	SIGN.
concentração de CO <sub>2</sub> (A)	1	1,3996	296,67	0,000	S
água/ aglomerante (B)	3	0,2417	51,23	0,000	S
teor de cinza volante – tipo cimento (C)	4	1,1817	250,49	0,000	S
conc. De CO <sub>2</sub> x a/agl	3	0,0465	9,85	0,000	S
conc. De CO <sub>2</sub> x teor CV – cim	4	0,3260	69,11	0,000	S
a/agl x teor CV – cim	12	0,0455	9,66	0,000	S
conc. De C O <sub>2</sub> x a/agl x teor CV – cim	12	0,0186	3,94	0,000	S
Erro	425	0,00472			

GDL - grau de liberdade; MQ - média quadrada; F<sub>cal</sub> fator F, calculado; valor p – probabilidade, distribuição t de Student e S - efeito significativo.

Conforme análise de variância apresentada na Tabela 15 os fatores concentração

de  $\text{CO}_2$ , relação água/aglomerante e teor de cinza volante – tipo de cimento, e suas interações de segunda e terceira ordem, são significativos para os resultados de densidade de corrosão verificados no período de imersão parcial.

As Figuras 74 e 75 ilustram os resultados médios de densidade de corrente de corrosão observados durante o período de imersão parcial.

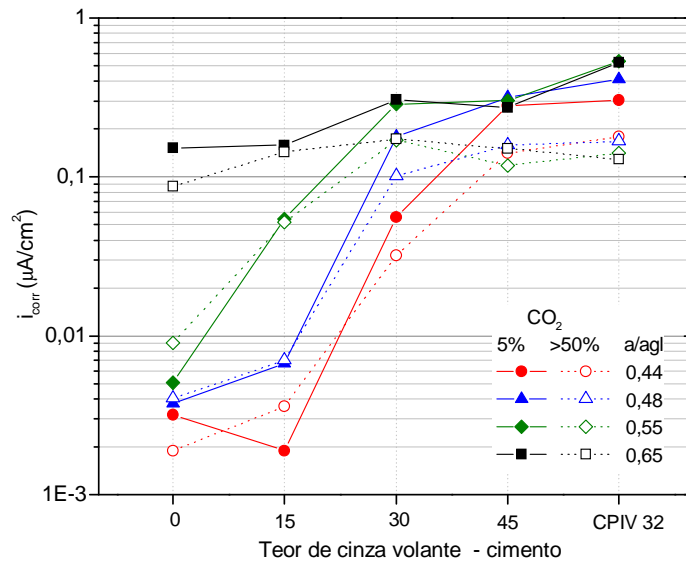


Figura 74: Densidade de corrente média em função do teor de cinza volante – tipo de cimento para concretos parcialmente imersos.

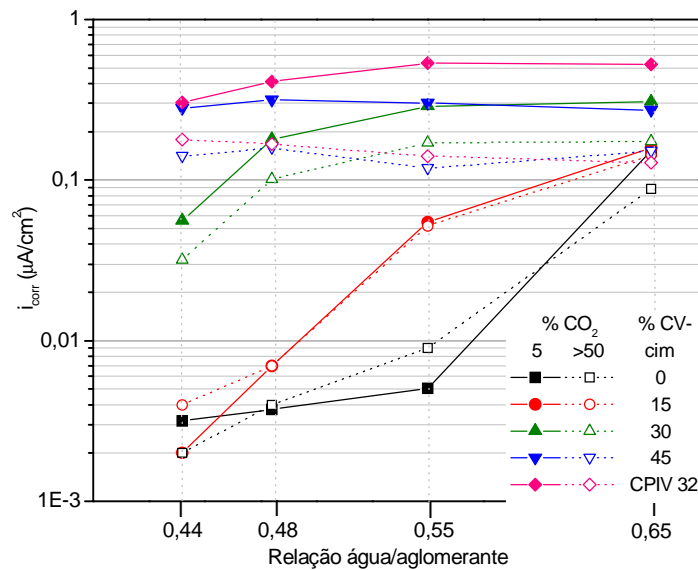


Figura 75: Densidade de corrente média em função da relação água/aglomerante, para concretos parcialmente imersos.



Os resultados médios de densidade de corrosão dos corpos-de-prova parcialmente saturados, conforme ilustra o gráfico da Figura 74, evidenciam onde as importantes diferenças devidas à concentração de  $\text{CO}_2$  são observadas. Assim, ao se comparar os resultados obtidos nas duas concentrações de  $\text{CO}_2$ , verifica-se que os valores de densidade de corrosão são maiores para todos os concretos com 30 e 45% de cinza volante e para o com cimento CPIV 32, carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ , o mesmo ocorrendo em alguns pontos dos traços sem adição de cinza volante.

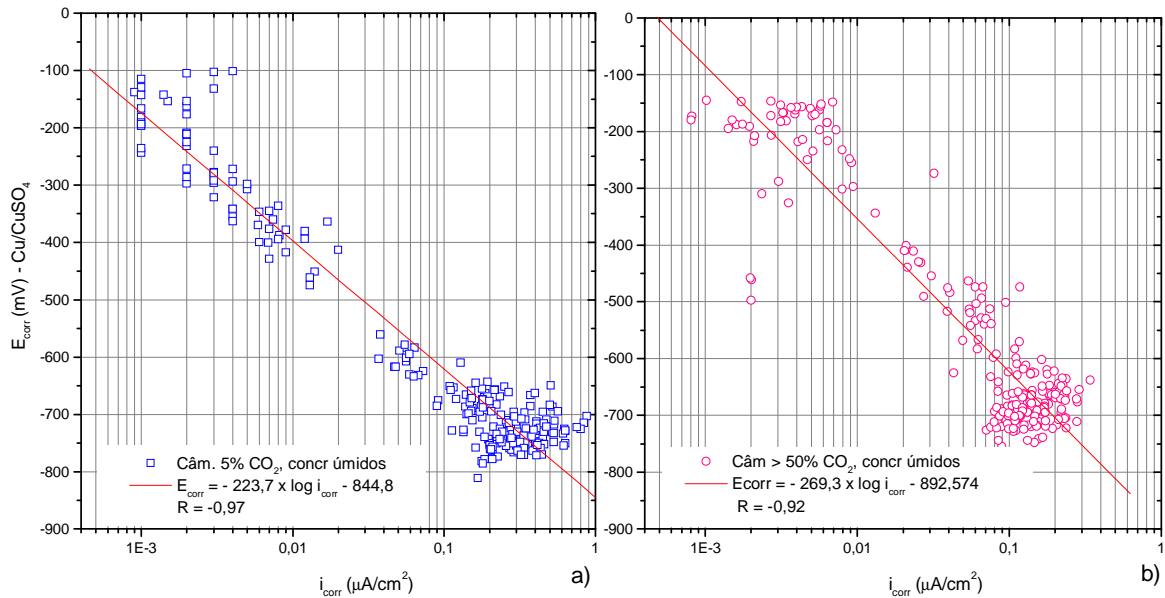
Observa-se também nos gráficos das Figuras 74 e 75 o significativo incremento de densidade de corrente de corrosão com o aumento do teor de cinza volante - tipo de cimento e da relação água/aglomerante.

Além do aspecto negativo da cinza volante em relação à carbonatação, Montemor (1995) afirma que o próprio processo de corrosão é afetado pela presença da cinza, após observar, através de ensaios de impedância eletroquímica, resistências de transferência de carga<sup>36</sup> decrescentes com o aumento do teor de cinzas. A pesquisadora observou que amostras sem cinza volante apresentam resistências cerca de 100 vezes superiores às amostras com cinza volante, e atribui este comportamento a variações de pH ocorridas na interface aço-concreto.

Os gráficos da Figura 76 ilustram a correlação entre os resultados de densidade de corrente e potencial de corrosão, obtidos durante o período de imersão parcial, conforme a concentração de  $\text{CO}_2$  utilizada para a carbonatação.

---

<sup>36</sup> Resistência de transferência de carga: refere-se à atividade na superfície do aço, estando relacionada à velocidade de corrosão. Quanto maior o valor da transferência de carga, mais passivo se encontra o aço. Se o sistema for controlado por ativação, essa grandeza equivale à própria  $R_p$ . (Montemor, 1995)



**Figura 76:** Correlação entre resultados de  $i_{\text{corr}}$  e  $E_{\text{corr}}$  dos concretos obtidos durante o período de imersão parcial: a) carbonatação em 5% de  $\text{CO}_2$ ; carbonatação em > 50% de  $\text{CO}_2$ .

Conforme ilustram os gráficos das Figuras 76a e 76b, os coeficientes de correlação -0,97 e -0,92 expressam a linearidade entre os resultados de potencial de corrosão e o logaritmo da densidade de corrente de corrosão dos concretos parcialmente saturados, carbonatados nas câmaras com teores de 5 e mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , respectivamente, a um nível de significância de 99%.

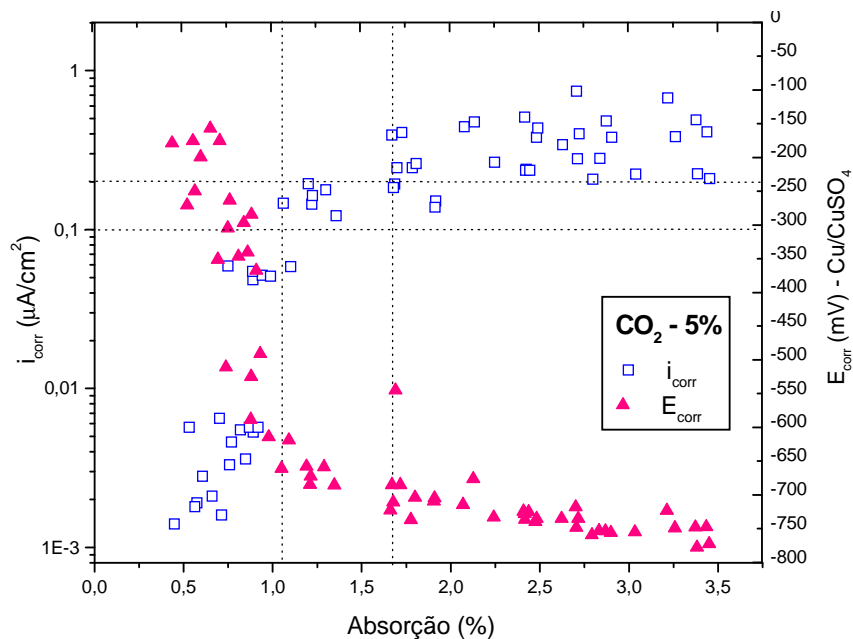
Nos gráficos da Figura 76, verifica-se que os maiores valores de densidade de corrente de corrosão ocorreram em corpos-de-prova carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ , tendo sido observado valores de aproximadamente  $0,9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , enquanto nos corpos-de-prova carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , as densidades de corrente de corrosão máximas foram em torno de  $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , ou seja, três vezes menor. Nos concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ , os valores de densidade corrente de corrosão acima de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  correspondem a valores de potencial de corrosão na faixa entre, aproximadamente, -650 a -800 mV. Para os concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , correspondem aos valores de densidade de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valores de potencial de corrosão entre -600 mV e -800 mV. Por outro lado, nesta faixa de valores de potencial de corrosão, vários resultados de densidade de corrente de corrosão são menores que  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Os valores de densidade de corrente de corrosão obtidos durante período de imersão parcial estão coerentes com os resultados observados no monitoramento das massas e conclusões daí decorrentes. A maior porosidade observada nos concretos carbonatados em

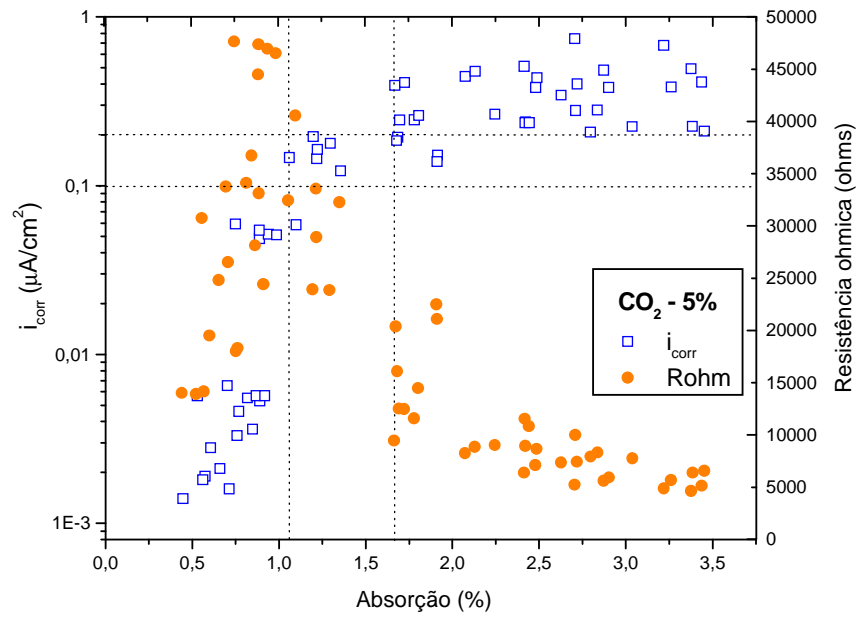
5% de  $\text{CO}_2$ , que durante o período de carbonatação traduziu-se por maior resistência ôhmica, durante o período de imersão, foi ao menos parcialmente responsável pela maior condutividade observada nestes concretos. Já nos concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , a menor porosidade dos corpos-de-prova, durante o período de carbonatação, deve ter contribuído, ao menos em parte, para a maior resistividade, neste caso, expressa pela resistência ôhmica. Os valores médios de resistência ôhmica mostram que mesmo com a imersão os concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ , continuam sendo mais resistivos que os demais.

Assim, para os resultados observados nesta pesquisa, verifica-se uma correlação muito boa entre os valores de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão. Neste caso, valores de densidade de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ocorrem dentro de uma faixa relativamente estreita de potenciais de corrosão muito baixos, porém variável, conforme a concentração de  $\text{CO}_2$  empregada para carbonatação e teor de umidade.

Gráficos comparativos entre a absorção medida durante o período de imersão parcial e resultados de densidade de corrente de corrosão, potencial de corrosão e resistência ôhmica relativos aos concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$  são apresentados nas Figuras 77 e 78.



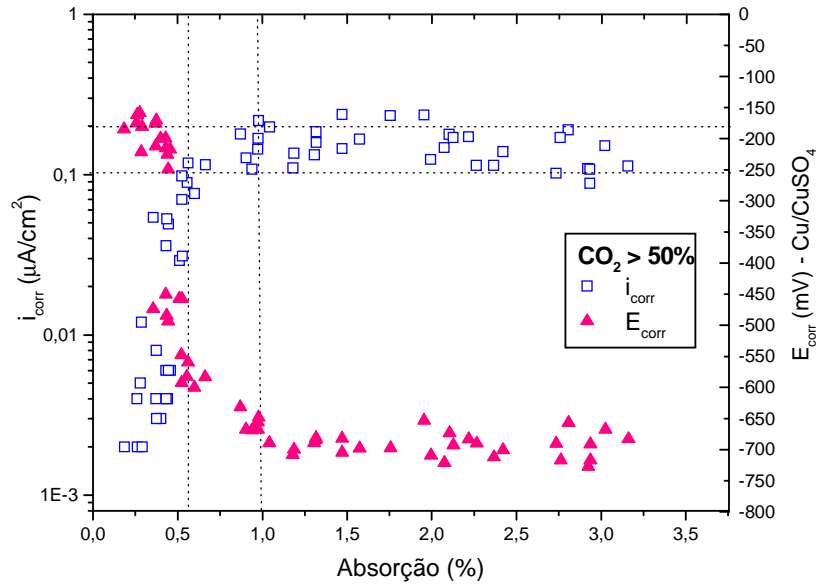
**Figura 77:** Densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão em função da absorção de concretos carbonatados em 5% de  $\text{CO}_2$ .



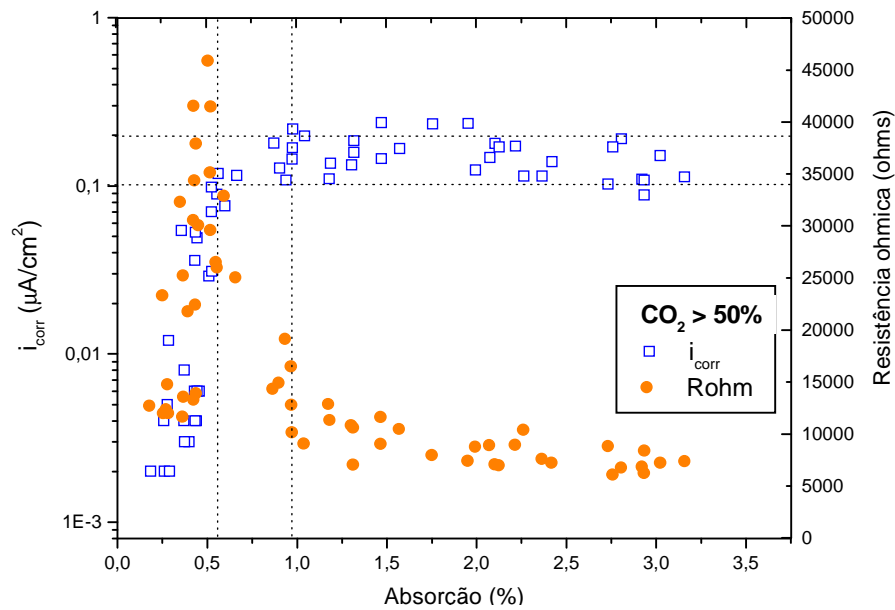
**Figura 78:** Densidade de corrente de corrosão e resistência ôhmica em função da absorção de concretos carbonatados em 5% de  $CO_2$ .

Nos gráficos das Figuras 77 e 78 observam-se densidades de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu A/cm^2$ , quando os potenciais de corrosão são mais negativos que  $-600$  mV, e os valores de resistência ôhmica são inferiores a 35000 ohms. Nestas condições, a absorção dos corpos-de-prova corresponde a aproximadamente 1%. Valores de densidades de corrente de corrosão correspondendo à situação de corrosão ativa ( $> 0,2 \mu A/cm^2$ ) se verificam somente para potenciais mais negativos que  $-650$  mV, que em geral acompanham valores de resistência ôhmica inferiores a 25000 ohms, correspondendo a valores de absorção superiores a 1,5%.

Os gráficos das Figuras 79 e 80 representam os valores de densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão em função de resultados de absorção e valores de densidade de corrente de corrosão e resistência ôhmica, respectivamente, referentes aos concretos carbonatados em concentração de  $CO_2$  superiores a 50%.



**Figura 79:** Densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão em função da absorção de concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 80:** Densidade de corrente de corrosão e resistência ôhmica em função da absorção de concretos carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ .

Verifica-se nos gráficos das Figuras 79 e 80 que densidades de corrente de corrosão superiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  somente ocorrem quando os potenciais de corrosão são mais negativos que  $-550 \text{ mV}$  enquanto os valores de resistência ôhmica são inferiores a  $30000 \text{ ohms}$ . Nestas condições, a absorção dos corpos-de-prova corresponde a aproximadamente  $0,5\%$ . Densidades de corrente de corrosão correspondendo à situação de corrosão ativa ( $> 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) somente são observadas para potenciais de corrosão mais negativos que  $-750 \text{ mV}$ , e

nestas circunstâncias, para valores de resistência ôhmica inferiores a 20000 ohms e absorção de aproximadamente 1,0%.

Assim sendo, independentemente da concentração de CO<sub>2</sub> usada no processo de carbonatação, observa-se nos gráficos das Figuras 77 a 80 que a densidade de corrente de corrosão é crescente, até um determinado valor, com o percentual de absorção. Porém, constata-se que densidades de corrente de corrosão superiores a 0,2 μA/cm<sup>2</sup> são observadas apenas quando a absorção é maior que ~1,5% nos concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, enquanto que nos carbonatados em mais que 50% de CO<sub>2</sub>, os mesmos valores de densidade de corrente de corrosão são observados para absorção superiores ~1,0%.

Conforme ilustram gráficos das Figuras 79 e 80, as densidades de corrente de corrosão após determinado percentual de absorção, inferior ao observado para os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, passam a apresentar menores valores. Este comportamento está coerente com a menor porosidade identificada nestes concretos, sugerindo que os corpos-de-prova estão saturados ou muito próximos da saturação. Ao se estudar a absorção dos concretos em imersão parcial após a carbonatação, verificou-se que os carbonatados em teores de CO<sub>2</sub> superiores a 50% absorvem menor volume de água que os demais, porém, isso não significa um “atraso” para a passagem do estágio de sem corrosão importante para um nível de corrosão ativa. Pode-se verificar nos gráficos que um menor teor de umidade foi requerido para que as condições para o desenvolvimento de valores de densidades de corrente de corrosão correspondendo à corrosão ativa fossem satisfeitas.

A Tabela 16 resume os valores potenciais correspondentes a densidades de corrosão superior a 0,1 μA/cm<sup>2</sup> e a 0,2 μA/cm<sup>2</sup>.

**Tabela 16:** Valores de potencial de corrosão e resistência correspondentes a densidades de corrosão superiores a 0,1 μA/cm<sup>2</sup> e 0,2 μA/cm<sup>2</sup>.

Teor de CO <sub>2</sub>	Teor de umidade	Potencial de corrosão (mV)	
		( <i>i</i> <sub>corr</sub> > 0,1 μA/cm <sup>2</sup> )	( <i>i</i> <sub>corr</sub> > 0,2 μA/cm <sup>2</sup> )
5%	UR 70%*	-300 a -600	-550 a -650
	Imersão parcial	-600 a -850	-650 a -800
> 50%	UR 70%*	-350 a -700	-500 a -700
	Imersão parcial	-550 a -750	-600 a -750

\* umidade do corpo-de-prova em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente.

Embora a ASTM C 876 -91 considere que, para potenciais inferiores a -350 mV

(ESC)<sup>37</sup>, a probabilidade da existência de corrosão ativa é superior a 90%, densidades de corrente de corrosão superiores a  $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  somente são observadas para potenciais de corrosão mais negativos que  $-500 \text{ mV}$ , quando os corpos-de-prova estão em umidade relativa de  $70 \pm 5\%$ , e para potenciais mais negativos que  $-600 \text{ mV}$ , quando os corpos-de-prova estão parcialmente imersos. Estes resultados estão coerentes com Montemor et al. (2000) que colocam em seu trabalho que valores mais positivos que  $-550 \text{ mV}$  (ECS)<sup>38</sup> não possibilitam uma interpretação correta sobre o real estado da corrosão. Segundo os autores, em concretos saturados, a baixa taxa de corrosão é atribuída ao deficiente suprimento de  $\text{O}_2$ , uma vez que nestas condições a difusividade do  $\text{O}_2$  é reduzida. Os autores ressaltam que é difícil estabelecer a diferença entre o estado real de atividade e o estado de polarização por concentração de oxigênio baseando-se apenas em leitura de potencial. Essa posição é coerente com a de Glass et al. (1991) que comentam que alguns autores sugerem que a corrosão do aço em concretos carbonatados está sob controle resistivo, e argumenta que o controle por resistência apresenta problemas na interpretação dos dados de potencial por poderem induzir a equívocos como o de associar altas densidades de corrente de corrosão a potenciais mais negativos.

#### 4.3.4 Perda de massa

Com a conclusão dos ensaios de corrosão acelerada, as barras de aço foram removidas dos corpos-de-prova e limpas. Foram obtidas as massas finais para determinação da perda de massa gravimétrica. Para comparação, calculou-se a perda de massa eletroquímica utilizando-se a equação apresentada no item 3.5.5.

Verificou-se que os resultados obtidos encontravam-se totalmente fora da faixa de validade da técnica, uma vez que os valores de perda de massa gravimétrica eram muito maiores que os de perda de massa eletroquímica, acentuando-se mais ainda para as menores massas.

Nos trabalhos realizados por Monteiro (1996), Cabral (2000) e Vieira (2003), verifica-se que a maioria dos valores de massa eletroquímica é superior a  $100 \text{ mg}$  e que vários pontos encontram-se fora do limite de validade da técnica, principalmente os referentes às

---

<sup>37</sup> ESC – Eletrodo de sulfato de cobre  $+318 \text{ mV}$  em relação ao eletrodo de hidrogênio.

<sup>38</sup> ECS - Eletrodo de calomelano saturado  $+241 \text{ mV}$  em relação ao eletrodo de hidrogênio.

menores massas. Os valores de perda de massa eletroquímica, obtidos pelos pesquisadores, são bastante superiores aos obtidos neste trabalho. Entretanto, em seus experimentos, Bauer (1995) verificou uma boa correlação entre os valores de perda de massa, mesmo tendo trabalhado com apenas com valores inferiores a 10 mg.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os dos demais pesquisadores, cita-se vários fatores que podem ter contribuíram para este resultado:

- a balança utilizada no experimento é inadequada para medida de massas muito pequenas, uma vez que sua precisão é de 0,01 g;
- embora o tempo de imersão da barra em ácido clorídrico para remoção dos óxidos tenha sido estudado – coincidindo com verificado por Vieira (2003) e Cascudo (2000) -, certamente foi excessivo neste caso, uma vez que as barra apresentavam diferentes graus de corrosão e
- perdas eletroquímicas muito baixas, uma vez que em muitos traços foram registrados valores de densidades corrente de corrosão muito pequenos (inferiores a  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), durante a maior parte do tempo.

Apesar dos problemas, observa-se grande parte dos resultados de perda de massa mantêm uma tendência de paralelismo com o eixo de igualdade, sugerindo proporcionalidade entre os valores medidos e a perda de massa gravimétrica.

#### 4.3.5 Análises complementares aos ensaios de corrosão

Inicialmente, realizou-se uma análise visual das barras que foram removidas dos corpos-de-prova submetidos ao ataque. Com o objetivo de identificar os produtos formados durante o processo de corrosão acelerada induzida por carbonatação foram realizadas análises em microscopia eletrônica de varredura e EDS.

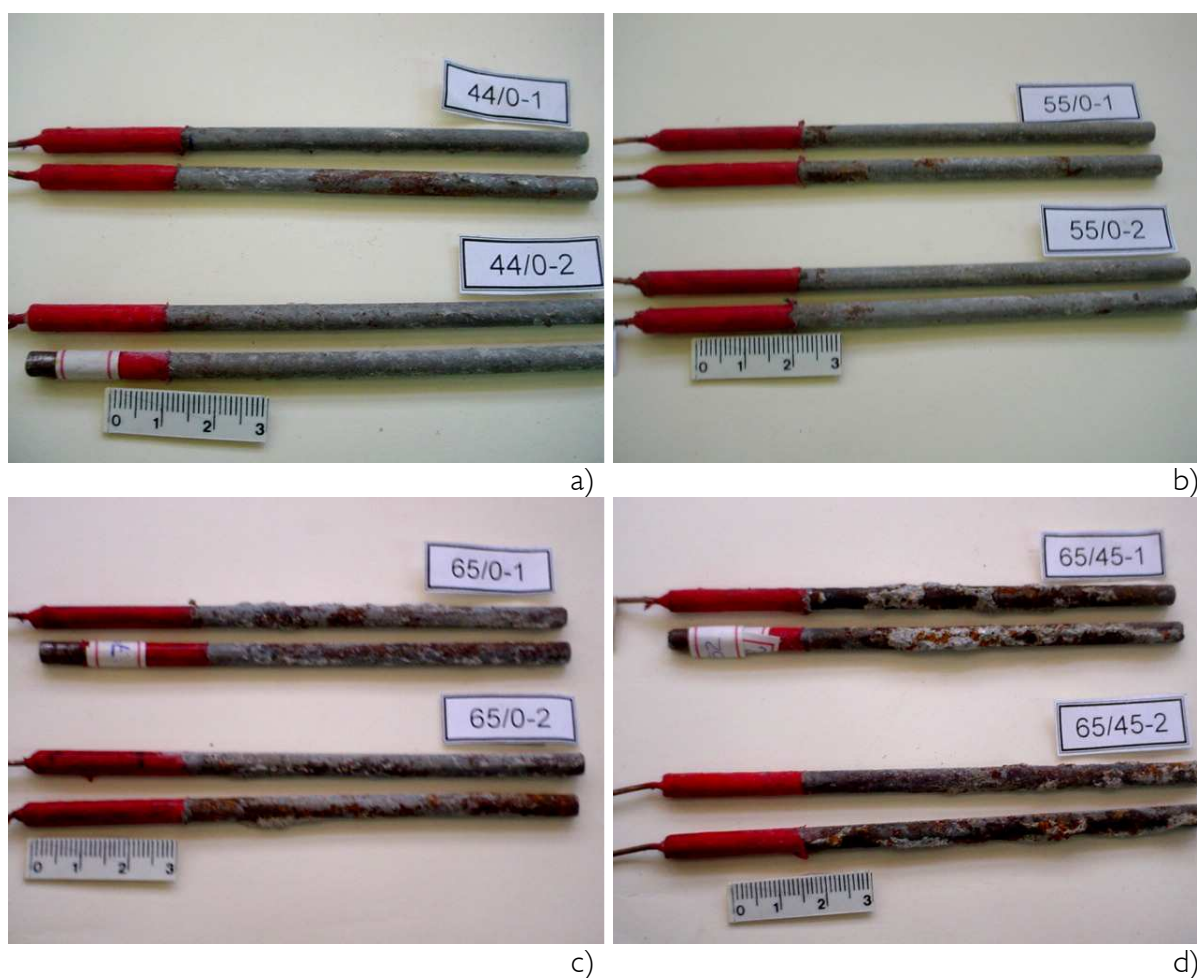
##### 4.3.5.1 Análise visual

Após a remoção das barras dos corpos-de-prova, verificou-se que as mesmas



apresentavam diferentes quantidades de produtos de corrosão, sendo que as que estavam mais corroídas pertenciam aos concretos com maiores relações água/aglomerante ou maiores teores de adição.

As fotografias apresentadas nas Figuras 81a a 81d ilustram o aspecto do aço após sua remoção dos corpos-de-prova.



**Figura 81:** Armaduras dos concretos carbonatados em concentração de 5% (1) e em mais de 50% (2) de  $\text{CO}_2$ : a) a/agl 0,44, sem cinza volante; b) a/agl 0,55, sem cinza volante, c) a/agl 0,65, sem cinza volante e; d) a/agl 0,65 com 45% de cinza volante.

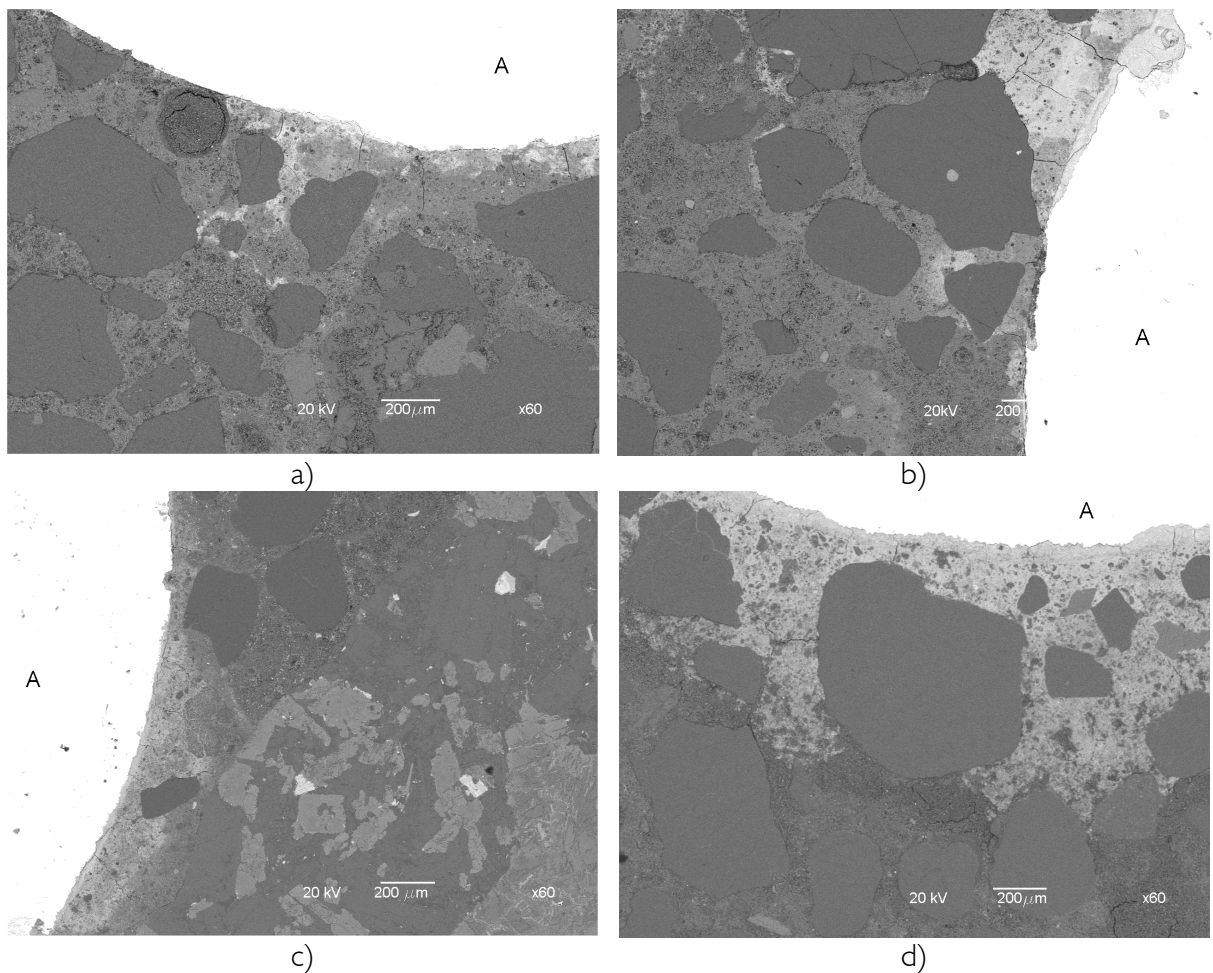
Comparando-se as fotos das barras dos concretos com relação água/aglomerante 0,44 e 0,55, carbonatados em concentração de  $\text{CO}_2$  de 5% (1) e maior que 50% (2), (Figura 81a e Figura 81b), observa-se que, embora a primeira apresente uma região oxidada relativamente grande, a imagem da Figura 81b mostra que as barras apresentam maior número de pontos atacados.

Por outro lado, ao observar as fotos das Figuras 81c e 81d, onde estão ilustradas as

barras referentes a concretos com relação água/ aglomerante 0,65, verifica-se que o ataque é mais intenso quando comparado ao das barras das Figuras 4.60a e 4.60b. Porém, é possível observar que o ataque se dá de forma mais intensa nas barras que estiveram imersas no concreto com 45% de cinza volante. Embora as imagens mostrem as barras bastante corroídas, não foi possível coletar amostras em quantidade suficiente para análise dos produtos de corrosão por difração de raios-X.

#### 4.3.5.2 Análise em microscopia eletrônica de varredura e EDS

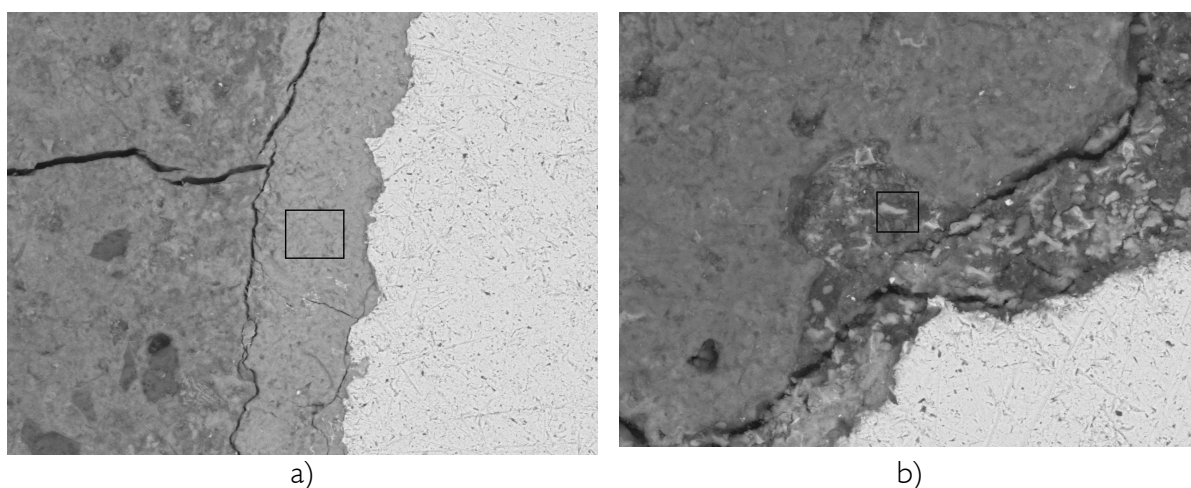
Os corpos-de-prova coletados e preparados conforme descrito no item 3.6.6.1 foram submetidos à análise em microscópio eletrônico de varredura por elétrons retroespalhados. A Figura 82 ilustra os resultados obtidos.



**Figura 82:** Micrografia de interface aço/concreto carbonatado, relação água/aglomerante 0,55 – magnificação 60 x: a) CPIV 32 - 5% CO<sub>2</sub>; b) CPIV 32 - >50% CO<sub>2</sub>; c) 0% CV - 5% CO<sub>2</sub> e d) 0% CV - >50% CO<sub>2</sub>.

Nas imagens das Figuras 82a a 82d, a região do aço distingue-se nitidamente do concreto por apresentar coloração muito próxima do branco. Observa-se nas imagens que várias regiões de interface aço/concreto apresentam uma faixa de produtos de características aproximadamente homogêneas e espessura variada, com coloração cinza claro, enquanto em outras regiões não se distinguem, neste aumento, regiões de interface bem definidas, apresentando, neste caso, coloração cinza escuro. Além da interface, identifica-se no concreto os agregados e a matriz de cimento, que exibem uma grande variedade de tons de cinza. Embora se observe nas imagens a presença de produtos de corrosão nas interfaces aço/concreto e matrizes dos concretos em diferentes intensidades, não se observam diferenças nas características destes em função do tipo de cimento empregado.

As Figuras 83a e 83b apresentam imagens da interface assinalando as duas situações observadas.



**Figura 83:** Mirografia de interface aço/concreto com 0% CV, carbonatado em  $>50\% \text{CO}_2$ ; relação água/aglomerante 0,55 – magnificação: a) 750x e b) 1000x

As imagens das Figuras 83 são características do observado nas regiões de interface aço/concreto das amostras analisadas. A investigação por EDS realizada na região assinalada da Figura 83a indica a presença de óxidos de Fe, elemento que foi detectado em quantidade superior a 90%. Na Figura 83b, a análise da região assinalada identificou a presença de Si (25%), Ca (12%) e Fe (47 %).

Os resultados obtidos estão coerentes com o observado por Constantinou e Scrivener (1997) em amostras impregnadas e polidas. Também usando análise por EDS os pesquisadores verificaram a formação de duas camadas de produtos de corrosão, sendo a primeira delas mais densa, com alta concentração de óxidos de ferro, formada na pasta

adjacente à superfície do aço e a segunda camada, menos densa, formada ao lado da primeira camada de corrosão, consistindo-se de óxidos de ferro mesclado com compostos do cimento hidratado. Segundo Constantinou e Scrivener (1997), as análises por EDS mostraram duas camadas individuais de produtos corrosão similares para as duas relações água/cimento estudadas pelos autores (0,56 e 0,65).

#### 4.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O TEOR DE CO<sub>2</sub> E SEU EFEITO NA CARBONATAÇÃO ACELERADA DO CONCRETO E NA DENSIDADE DE CORRENTE DE CORROSÃO

Entre os diversos aspectos do estudo da carbonatação em condições aceleradas deve ser considerado que os resultados como produtos formados (carbonatos) e pH da solução dos poros do concreto não serem representativos do fenômeno em condições reais.

A carbonatação do hidróxido de cálcio pode dar origem à calcita, aragonita ou vaterita, carbonatos que, dependendo das condições de formação, apresentam características morfológicas e de comportamento distintas, dependendo da quantidade de CH, do estado de hidratação do cimento e da quantidade de água nos poros do concreto e da velocidade de carbonatação (Alonso, 1986). Segundo Wolf (2003)<sup>39</sup>, pesquisadores do Institut für konstruktiven Ingenieurbau da Universidade de Kassel, Alemanha, verificaram que, em concretos submetidos à concentrações de até 1% de CO<sub>2</sub>, forma-se calcita, em concentrações superiores a 1% até aproximadamente 10% se forma vaterita e acima, aragonita. Smolczyk (1969) identificou, através da técnica de difração por raios -X, a presença de vaterita e calcita em argamassas de cimento Portland e cimento com escória de alto forno (a/c 0,76) e carbonatadas em atmosferas com 3% de CO<sub>2</sub>

As diferenças estruturais e de densidade da calcita, aragonita e vaterita<sup>40</sup> sugerem que o efeito da precipitação destas substâncias nos poros do concreto resulte em alterações microestruturais distintas. Desta forma, ao se comparar concretos de mesmo traço, mas submetidos a concentrações diferentes de CO<sub>2</sub>, espera-se que eles apresentem comportamentos diferenciados.

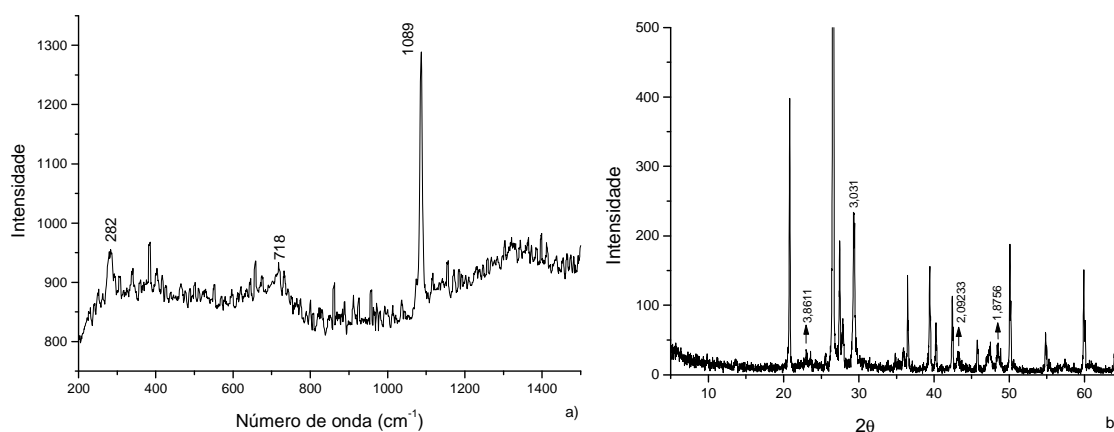
---

<sup>39</sup> Wolf, J. (2003) - Informações transmitidas verbalmente.

<sup>40</sup> Densidades: calcita - 2,72; vaterita – não localizada ; aragonita - 2,94

De acordo com Farmer<sup>41</sup> e Herman et al.<sup>42</sup>, citados por Simpson (1998), os espectros Raman e FTIR de vaterita e aragonita são similares aos da calcita, o que dificulta a distinção entre as mesmas, porém picos duplos em 1420 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  em espectros FTIR sugerem a presença de vaterita. Espectros Raman de filmes de carbonatos de cálcio relativamente grossos, com picos em 280, 712, 1088 e 1436  $\text{cm}^{-1}$  também foram obtidos pelos pesquisadores citados por Simpson (1998).

Realizou-se análise de espectroscopia Raman e difração de raios-X. As Figuras 84a e 84b apresenta resultados de análise realizada através das duas técnicas em uma amostra de concreto sem cinza volante, carbonatada em 5% de  $\text{CO}_2$ . Estes resultados são típicos do que se observou para as quatro amostras analisadas (concretos com relação água/aglomerante 0,55, com 0% de cinza volante e com cimento CPIV 32, carbonatados em 5 e mais de 50% de  $\text{CO}_2$ ).



**Figura 84:** Amostra de concreto sem cinza volante, relação água/aglomerante 0,55, carbonatado em 5% de  $\text{CO}_2$ : a) Espectroscopia Raman; b) difratograma de raios-X

Os resultados obtidos nas análises por espectroscopia Raman possibilitaram identificar, por comparação, a presença de carbonato, possivelmente, calcita. Também nos difratogramas de raios-X se verificou apenas a presença de calcita. As análises realizadas nas amostras, principalmente a espectroscopia Raman, certamente foi comprometida pela heterogeneidade característica do concreto e pela provável pequena quantidade dos compostos em investigação, da mesma forma que no caso das análises por difração de raios-X, embora no preparo da amostra se tenha tentado minimizar este efeito removendo os grãos de areia maiores.

<sup>41</sup> Farmer, V. C. (ed), The infrared spectra of minerals. Min. Soc. London, 1974, pp 227-284.

<sup>42</sup> Herman, R. G., Bogdan C. E., Sommer, A. J. e Simpson, D. R. Appl Spectr, 41, 437 (1987).

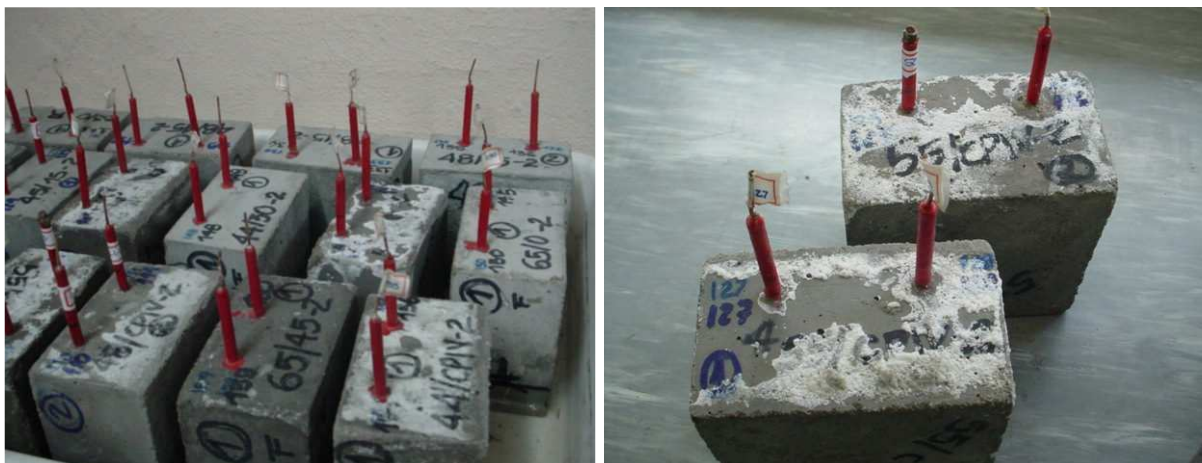
De acordo com Deer et al (1966), a alteração da calcita ocorre principalmente por solubilização e substituição, devido à sua fácil solubilização em águas ligeiramente ácidas; a aragonita pode, freqüentemente, alterar-se para calcita, enquanto a vaterita é um carbonato metaestável, que se cristaliza à temperatura e pressão normais. Realizando análises por difração raios-X, esperava-se identificar a presença de calcita e vaterita. Entretanto, conforme colocado, é possível que este último composto não estivesse presente na amostra em quantidade suficiente para ser detectado na análise.

Neste trabalho, observou-se que a diferença na concentração de  $\text{CO}_2$  levou à significativa diferença de porosidade dos concretos carbonatados. Em termos de estudos de durabilidade envolvendo a carbonatação acelerada, parece importante conhecer como e quanto seriam as diferenças, e em como, os resultados de porosidade, tamanho de poros e distribuição e difusão de oxigênio, seriam afetados pela carbonatação aceleradas em teores acima de 1%.

Conforme os resultados de absorção apresentados nos gráficos da Figura 33 e a análise de variância, Tabela 9, o efeito do teor de  $\text{CO}_2$  empregado para a carbonatação é importante, principalmente quando neste caso, são significativas as interações entre fatores como relação água/aglomerante e teor de cinza volante - tipo de cimento.

Durante a análise, verificou-se que os concretos submetidos à 5% de  $\text{CO}_2$  absorveram mais água. Tendo em vista que neste trabalho o objeto principal de estudo é a corrosão devida à carbonatação do concreto, os resultados obtidos induzem à preocupação em como essas diferenças poderiam distorcer os resultados de corrosão, principalmente minimizando o efeito da carbonatação em concentração como 50%, por exemplo, o que ocorreu principalmente quando da imersão parcial.

Para obter menores valores de resistência de polarização, os corpos-de-prova foram parcialmente imersos durante 5 semanas. Com o decorrer do tempo, verificou-se em todos os concretos moldados com cimento CPIV 32 o aparecimento de eflorescências na superfície dos corpos de prova. Nos corpos-de-prova com relação água/aglomerante 0,65 com 45% também se observou eflorescências, porém em quantidade reduzida. A Figura 85 ilustra eflorescência na superfície dos concretos decorrente da imersão parcial dos corpos-de-prova.



**Figura 85:** Eflorescência observada nos corpos-de-prova utilizados nos ensaios eletroquímicos, mantidos em imersão parcial por 5 semanas.

De acordo com análise qualitativa, realizada por fluorescência de raios-X, a eflorescência contém principalmente enxofre (S), cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e traços de potássio (K), silício (Si), cloro (Cl) e ferro (Fe).

Em seu trabalho sobre durabilidade do concreto, Kukko (2001) comenta que os testes de carbonatação são feitos normalmente em regime não corrosivos, em um meio com baixas taxas de corrosão da armadura. Segundo o autor, estes tipos de testes possuem boa precisão (especialmente reprodutibilidade), mas que a habilidade destes em predizer o efeito no final do processo de corrosão da armadura não é claro e pode ser deficiente. De fato, verificou-se nos resultados o significativo efeito da concentração de  $\text{CO}_2$  tanto na microestrutura dos concretos quanto nos parâmetros eletroquímicos.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a importância de cada vez mais se buscar a realização de ensaios em condições o que reproduzam o máximo possível condições de exposição das estruturas ao ambiente.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

Os experimentos realizados, visando estudar o efeito do teor de cinza volante na corrosão da armadura induzida por carbonatação, possibilitaram identificar o efeito significativo da variação do teor de cinza volante para a corrosão da armadura, que foi estudada utilizando-se a técnica de resistência de polarização. Os resultados assim obtidos também permitiram constatar o efeito significativo do teor de  $\text{CO}_2$  empregado para carbonatação dos corpos-de-prova nos resultados de resistência ôhmica, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão.

As conclusões apresentadas a seguir, apesar de estarem em consonância com a maior parte da bibliografia existente, não devem ser tomadas de forma absoluta, pois se referem somente aos dados obtidos de concretos que utilizaram tipos, quantidades e qualidades específicas de materiais e técnicas de execução. Sua representatividade deve ser firmada através da execução de novas pesquisas que apresentem resultados que possam complementar e confirmar os obtidos neste estudo.

#### 5.1.1 Resistência à compressão

- Foi significativo o efeito dos fatores relação água/aglomerante e teor de cinza volante - tipo de cimento e idade para resistência à compressão axial dos corpos-de-prova ensaiados;
- Foi significativo o efeito da interação dos fatores relação água/aglomerante x idade;
- Os valores de resistência à compressão axial diminuíram com o incremento do teor de cinza volante e da relação água/aglomerante;



- Para uma mesma relação água/aglomerante, os concretos moldados com cimento CPIV 32 apresentaram resultados de resistência à compressão inferiores aos dos concretos com 45% de cinza volante, sendo menores as diferenças com o incremento da relação água/aglomerante.

### 5.1.2 Carbonatação, variação de massa e absorção de água

- É significativo o efeito dos fatores relação água/aglomerante e teor de cinza volante - tipo de cimento para a profundidade carbonatada;
- O efeito do fator concentração de  $\text{CO}_2$  não foi significativo, quando analisado isoladamente. Porém, resultaram significativas, para a profundidade carbonatada, as interações de segunda ordem deste com os fatores relação água/aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e face do corpo-de-prova (se superior ou inferior) e a interação de terceira ordem concentração de  $\text{CO}_2$  x relação água/aglomerante teor de cinza volante – tipo de cimento;
- As profundidades carbonatadas resultaram crescentes com o incremento do teor de cinza volante incorporado ao concreto;
- Os concretos moldados com cimento CPIV 32 apresentaram profundidades carbonatadas similares às dos concretos com 45% de cinza volante;
- O monitoramento da variação de massa dos concretos carbonatados evidenciou o efeito do teor de  $\text{CO}_2$ , sendo que os corpos-de-prova submetidos a mais de 50% de  $\text{CO}_2$  apresentaram, em geral, maior variação de massa;
- A interação entre os fatores teor de cinza volante –tipo de cimento e relação água/aglomerante, que, de acordo com a análise de variância foi significativa para a profundidade carbonatada, também ficou evidente nos resultados de variação de massa;
- A análise de variância dos resultados de absorção de água devida à imersão parcial mostrou que são significativos para esta propriedade os efeitos dos fatores concentração de  $\text{CO}_2$ , relação água/aglomerante, teor de cinza volante, as interações relação água/aglomerante x teor de cinza volante - tipo de cimento e a interação concentração de  $\text{CO}_2$  x relação água/aglomerante – tipo de cimento;
- Os resultados de absorção obtidos com o monitoramento das massas durante o período de imersão parcial evidenciaram a maior porosidade dos concretos

carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>;

- A absorção média dos concretos aumenta com o incremento da relação água/aglomerante e com o teor de cinza volante. A absorção verificada nos concretos moldados com cimento CPIV 32 é próxima à dos concretos com 45% de cinza volante.

### 5.1.3 Resistência de polarização

#### 5.1.3.1 Resistência ôhmica

- Os valores médios de resistência ôhmica observados durante o processo de carbonatação evidenciaram o efeito do teor de CO<sub>2</sub> empregado na carbonatação, sendo as resistências ôhmicas sempre maiores para os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>;
- Os valores médios de resistência ôhmica, durante o período de carbonatação, evidenciaram uma interação entre os fatores relação água/aglomerante x teor de cinza volante – tipo de cimento;
- Os maiores valores médios de resistência ôhmica, durante o período de carbonatação, foram, em geral, observados nos concretos com teores entre 15 e 30% de cinza volante, independentemente da concentração de CO<sub>2</sub> empregada para carbonatação;
- Quando os corpos-de-prova são parcialmente imersos em água, as diferenças entre as resistências ôhmicas devidas à concentração de CO<sub>2</sub> praticamente inexistem para os concretos com 30 e 45% de cinza volante e para os com cimento CPIV 32.

#### 5.1.3.2 Potencial de corrosão

- De acordo com a análise de variância dos valores de potencial de corrosão medidos durante o período de carbonatação, são significativos os efeitos dos fatores concentração de CO<sub>2</sub>, relação água/aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e as interações de segunda e terceira ordem destes fatores;
- Os valores médios de potencial de corrosão, observados durante o período de

carbonatação, são mais negativos com o incremento do teor de cinza volante e com o aumento da relação água/aglomerante;

- Os valores médios de potencial de corrosão são mais negativos para os concretos carbonatados em concentração de CO<sub>2</sub> superior à 50%;
- Os concretos moldados com cimento CPIV 32, carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, apresentaram valores de potencial de corrosão mais positivos que os com 45% de cinza volante, porém similares aos dos concretos com 45% de cinza volante quando carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>;
- Conforme a análise de variância dos valores de potencial de corrosão medidos durante o período de imersão parcial, são significativos para a propriedade analisada os efeitos dos fatores concentração de CO<sub>2</sub>, relação água/aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e as interações de segunda e terceira ordem destes fatores;
- Os valores médios de potencial de corrosão, observados durante o período de imersão, são mais negativos com o incremento do teor de cinza volante e com o aumento da relação água/aglomerante;
- Os valores médios de potencial de corrosão, registrados durante o período de imersão parcial, são mais negativos para os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>;
- Os concretos moldados com cimento CPIV 32 apresentam valores de potencial de corrosão muito próximos dos com 45% de cinza volante. Os concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub> apresentam potenciais ligeiramente mais positivos.

#### 5.1.3.3 Densidade de corrente de corrosão e correlações

- Conforme os resultados da análise de variância dos valores de densidade de corrente de corrosão, medidos durante o período de carbonatação, são significativos os efeitos dos fatores concentração de CO<sub>2</sub>, relação água/aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e as interações de segunda e terceira ordem destes fatores;
- Os valores médios de densidade de corrente de corrosão observados durante o período de carbonatação aumentam com o incremento do teor de cinza volante e relação água/aglomerante;
- Os valores médios de densidade de corrente de corrosão são maiores para os

- concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>;
- Os valores médios de densidade de corrente de corrosão dos concretos moldados com cimento CPIV 32 apresentam valores próximos aos dos com 30 e 45% de cinza volante;
  - A correlação entre resultados de potencial de corrosão e o logaritmo da corrente, obtidos durante o período de carbonatação, resultou em coeficientes de determinação de 0,82 para os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> e em 0,90 para os concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>;
  - Durante o período de carbonatação, nos concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, valores de densidade de corrosão acima de 0,1 μA/cm<sup>2</sup> correspondem potenciais de corrosão entre -250 a -650 mV, e para os concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub> os valores de potencial de corrosão variam entre -350 e -700 mV;
  - De acordo com os resultados da análise de variância dos valores de densidade de corrente de corrosão, medidos durante o período de imersão parcial, são significativos os efeitos dos fatores concentração de CO<sub>2</sub>, relação água/aglomerante, teor de cinza volante – tipo de cimento e as interações de segunda e terceira ordem destes fatores;
  - Os maiores valores médios de densidade de corrente de corrosão dos concretos parcialmente imersos referem-se aos moldados com cimento CPIV 32, carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>;
  - A correlação entre resultados de potencial de corrosão e logaritmo da corrente, obtidos durante o período de imersão parcial, resultou em coeficientes de determinação de 0,97 para os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> e em 0,92 para os concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>;
  - Durante o período de imersão parcial, os maiores valores de densidade de corrente de corrosão foram observados em concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, tendo sido observado valores de aproximadamente 0,9 μA/cm<sup>2</sup>, enquanto as densidades de corrente de corrosão máximas nos concretos carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub> foram em torno de 0,3 μA/cm<sup>2</sup>;
  - Para concretos parcialmente imersos, carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub>, valores de densidade de corrosão acima de 0,1 μA/cm<sup>2</sup> correspondem a potenciais de corrosão mais negativos que -600 mV, valores de resistência ôhmica inferiores a 35000 ohms e absorção acima de 1%. Valores correspondendo à corrosão ativa (> 0,2 μA/cm<sup>2</sup>)

somente se verificaram para potenciais de corrosão mais negativos que  $-650$  mV e valores de resistência ôhmica inferiores a 25000 ohms e absorção de 1,5%;

- Para concretos parcialmente imersos, carbonatados em mais de 50% de  $\text{CO}_2$ , valores de densidade de corrosão acima de  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  correspondem potenciais de corrosão mais negativos que  $-550$ , correspondendo a valores de resistência ôhmica inferiores a 30000 ohms e absorção dos corpos-de-prova correspondendo a aproximadamente 0,5%. Valores correspondendo à corrosão ativa foram observados para potenciais de corrosão mais negativos que  $-750$  mV, valores de resistência ôhmica inferiores a 20000 ohms e absorção de 1,0%.

#### 5.1.4 Análises complementares

- As análises por difração de raios-X e espectroscopia Raman revelaram-se adequadas para identificação de compostos, porém as amostras utilizadas (argamassas removidas de amostras de concreto), talvez por não serem as indicadas para este tipo de análise, não permitiram identificar outros carbonatos além da calcita.
- As análises feitas em microscopia eletrônica de varredura resultaram similares às realizadas por outros pesquisadores.

#### 5.1.5 Conclusões finais

Com base nos resultados obtidos, dentro das limitações deste trabalho, conclui-se:

- Teor de cinza volante: para uma mesma relação água/aglomerante, quanto maior o teor de cinza volante, maiores foram as densidades de corrente de corrosão observadas. Observou-se também o aumento da profundidade carbonatada e da porosidade do concreto carbonatado com o incremento do teor de cinza volante.
- Relação água/aglomerante: para um mesmo teor de cinza volante, quanto maior a relação água/aglomerante, maiores densidades de corrente de corrosão foram registradas. Houve também incremento nos valores de profundidade carbonatada e de porosidade dos concretos carbonatados com o aumento da relação água/aglomerante.

- Concentração de CO<sub>2</sub>: não se observou um efeito significativo da concentração de CO<sub>2</sub> na profundidade carbonatada. Porém, o efeito foi significativo para a microestrutura dos concretos, avaliada em ensaios de absorção. Os concretos carbonatados em 5% de CO<sub>2</sub> resultaram mais porosos que os carbonatados em mais de 50% de CO<sub>2</sub>. O efeito da concentração de CO<sub>2</sub> foi significativo para os resultados de densidade de corrente de corrosão. Isto é, durante o período de carbonatação, maiores densidades de corrente de corrosão foram observadas nos concretos carbonatados em mais de 50%, porém, durante o período de imersão parcial, maiores densidades de corrente de corrosão foram observadas nos concretos carbonatados na concentração de 5%.
- Embora existam críticas em relação à técnica de resistência de polarização, os resultados obtidos evidenciaram uma coerência entre os parâmetros eletroquímicos e as propriedades físicas dos concretos carbonatados e puderam ser justificados com base em bibliografias existente e ensaios complementares.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados dos ensaios de resistência de polarização tenham sido justificados, utilizando-se resultados de profundidade carbonatada, variação de massa e porosidade, e tenham sido realizados alguns estudos relativos à microestrutura, durante o desenvolvimento do trabalho foram levantadas várias questões para as quais as respostas ou se encontravam totalmente fora do escopo do trabalho, ou iriam requerer investigações exaustivas que se enquadrariam melhor em outros estudos. Assim, sugere-se:

- Estudar a corrosão da armadura induzida por carbonatação utilizando-se concentrações de CO<sub>2</sub> inferiores a 5% e em ambiente natural;
- Estudar o efeito da ação conjunta de íons cloreto e carbonatação em concretos com elevados teores de cinza volante;
- Estudar a corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com relações água/aglomerante com elevados teores de cinza volante, utilizando outras técnicas eletroquímicas;
- Estudar o efeito de diversas concentrações de CO<sub>2</sub> na microestrutura de pastas e argamassas utilizando-se de técnicas como intrusão de mercúrio e adsorção de nitrogênio e;

- Investigar o efeito da variação da umidade na corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com elevados teores de cinza volante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.G. **Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais**. 1998. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 129p.

ACI 201.2 R (1991), ACI 201.2R. Proposed revision of: Guide to durable concrete - reported by ACI Committee 201. **ACI Materials Journal**, p. 544-582, September - October 1991.

ALONSO, C. **Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado**. 1986. Tesis (Doctoral). Facultad de Ciencias, Universidad Complutense de Madrid. Madrid-España. 360 p.

ALONSO, C. ANDRADE, C. e GONZÁLEZ. Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. **Cement and Concrete Research**, v. 8, p. 687-698, 1988.

ALVAREZ, M.; SALAS, J. e VERAS, J. Properties of concrete made with fly ash. **The International Journal of Cement of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 10, n. 2, p. 109-120, May 1988.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data. ASTM G16-95 - **Annual Book of ASTM Standard**. Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for preparing, cleaning and evaluating test specimens. ASTM G1-90 - **Annual Book of ASTM Standard**. Philadelphia, 1990. (Reapproved 1994).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. C876-91. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, v.04.02, sec4, p.429-33,1991.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. e GARCIA. Oxygen availability in the corrosion of reinforcements. **Advances in Cement Research**, v. 3, n. 11, p. 127-132, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 9937: **Agregados - determinação da absorção e da massa específica do agregado graúdo**. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Areia normal para ensaio de cimento: NBR 7214**. Rio de Janeiro, 1979.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto: NBR 5739**. Rio de Janeiro, 1980.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: **Confecção e cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos**; Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6474: **Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7217: **Agregado - determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 1987.



- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7224: **Cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da área específica**. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7809: **Agregado graúdo - determinação do índice de forma pelo método do paquímetro**. Rio de Janeiro, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: **Materiais pozolânicos - Especificação**. Rio de Janeiro, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: **Cimento Portland pozolânico**. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: **Cimento Portland - determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7223: **Concreto - determinação da consistência pelo abatimento de tronco de cone**. Rio de Janeiro, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9479: **Câmaras úmidas para cura de corpos-de-prova de cimento e concreto**. Rio de Janeiro, 1986.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9776: **Agregados - determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do Frasco de Chapman**. Rio de Janeiro, 1987.
- BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas**. 1995., Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 236 p.
- BIJEN, J. Benefits of silica and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 10, n.3, p. 309-314, 1996.
- BOUZOUBAË, ET AL 1999. BOUZOUBAË, N.; ZHANG, M.; MALHOTRA, V. M. e GOLDEN, D. M. Blended fly ash cements – a review. **ACI Materials Journal**, v. 96, n. 6, p. 641-650, November – December, 1999.
- CABRAL, A.E.B. **Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação da corrosão da armadura por cloretos**. 2000. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 175p.
- CABRERA, J. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, 1996, p. 47-50
- CAHYADI, J. H. e UOMOTO, T. Influence of environmental relative humidity on carbonation of concrete (Mathematical modeling). **Durability of Building Materials and Components** 6, p.?, 1993.
- CALLEJA, J. Adiciones y cementos con adiciones. **Materiales de Construcción**, n. 190-191, p. 25-52, 1983.
- CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto - Inspeção e técnicas eletroquímicas**. Co-edição, São Paulo: Ed. PINI, Goiânia: Ed. UFG, 1997.
- CLAISSE, P.; EL-SAYAD, H. e SHAABAN, I. Permeability and pore volume of carbonated concrete. **ACI Materials Journal**, v. 96, n.3, p. 378-381, May-June 1999.
- CONSTANTINOÛ, A. G. e SCRIVENER, K. L. Microstructural examination of the development of corrosion in reinforced concrete. In: Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based systems, Proceedings for the Materials Research Society's Symposium on Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-based Systems, Boston, 23-30 november 1995. Ed. Scrivener, K. L. e Young, J. F. Chapman e Hall, London, 1997.
- CONSTANTINOÛ, G.; SCRIVENER, L. Corrosion of steel in carbonated concrete. In: Justnes, H., ed. International Congress on the Chemistry of Cement, 10. **Proceedings**. Götterburg, Sweden, 1997, 4iv084, p. 587-594.

- DAL MOLIN, D. C. C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microsilica**. 1995. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- De CEUKELAIRE, L. e VAN NIEUWENBURG, D. Accelerated carbonation of a blast furnace cement concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 23, 1993, p. 442-452.
- DIAS, W. P.S. Reduction of concrete sorptivity with age through carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1255-1261, 2000.
- DOTTO, J.M.R. Porto Alegre, 200?. Tese (Doutorado) – a ser defendida, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre
- DUNSTAN, M. R. H. Fly ash as the 'fourth ingredient' in concrete mixture In: Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Proceedings Second International Conference. Madrid, Spain, 1986. Detroit: American Concrete Institute, 1986, 2v, (SP 91), v.1, p.171-197.
- ENEVOLDSEN, J. N.; HANSSON, C. M. e HOPE, B. B. The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 24, p. 1373-1382, 1994.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. PrEN 13295 – Carbonation Resistance. CEN/TC 104/SC 8 N 591, fevereiro, 2000.
- FATTUHI, N. I. Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period. **Materiaux et Constructions**, v.19, n. 110, p.131-136. ....
- FERREIRA, A. A. **Concreto de alto desempenho com adição de cinza de casca de arroz: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade**. 1999. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre, Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- FRAAY, A. L. A; BIJEN, J. M. e HAAN, Y. M. The Reaction in concrete. A critical examination. **Cement and Concrete Research**, 19, p. 235-246, 1989.
- GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345p.
- GIERGICZNY, Z e WERYNSKA, A. Influence of fineness of fly ashes on their hydraulic activity. In: FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Proceedings Third International conference Trondheim, Norway, 1989. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 2v, (SP 114), v.1, p.97-115.
- GJORV, O. , VENNESLAND, O. e EL-BASAYDY, A. H. S. Diffusion of dissolved oxygen through concrete. **Materials Performance**, v. 25, p. 39-44, 1986.
- GLASS, G. K, PAGE, C. L e SHORT, N. R. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. **Corrosion Science**, V 32, n.12, p.1283-1294, 1991
- GLASSER, F. P.; SAGOE-CRENTSIL, K. K. Steel in concrete: Part II – Electron microscopy analysis. **Magazine of Concrete Research**, v. 41, n. 149, p. 213-220, 1989.
- GONZALEZ, J. A. **Control de la corrosión**: estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid: CSCI, 1989. 523 p.
- GONZALEZ, J. A, LOPEZ, W. e RODRIGUEZ, P. Effects of moisture availability on corrosion kinetics of steel embedded in concrete. **Corrosion**, v. 49, n. 12, p.1004-1009, 1993.
- GOPALAN, M. K. Sorptivity of fly ash concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 8, p. 1189-1197, 1996.

- GOWERS, K. R.; MILLARD, S. G.; GILL, J. S. e GILL, R. P. Programmable linear polarization meter for determination of corrosion rate of reinforcement in concrete structures. **British Corrosion Journal**, v. 29, n. 1, p 25-32, 1994.
- GU, P; BEADOUIN, J. J.; ZHANG, M. e MALHOTRA, V. M. Performance of steel reinforcement in Portland cement and high volume fly ash concretes exposed to chloride solution. **ACI Materials Journal**, v. 96, n.5, p. 551-558, September - October 1999.
- GUTIERREZ, N., BIN-SHAFIQUE, M. D. S., WALTON, J. C., TARQUIN, A. SMITH, R., SHEELLY, P., RODRIGUEZ, M. e ANDRADE, R. Effect of carbonation on the long-term leaching performance of cementitious wastefoms. Proceedings of the HSC/WERC Joint Conference on the Environment May 1996, Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center. (disponível em: <http://www.enggksu.edu/HSRC/96Proceed/gutierrez.html>)
- HALL, C. Water sorptivity of mortars and concretes: a review. **Magazine of Concrete Research**, v. 41, n. 147, p. 51-61, Jun. 1989.
- HANSSON, C. M. Oxigen diffusion through portland cement mortar, **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1551-1556, 1993.
- HAQUE, M. N. e AL KHAIAT, H. Carbonation of concrete structure in hot coastal regions. **Cement and Concrete Composites** v. 19, p. 123-129, 1997.
- HELENE, P. e TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: PINI, 1992. 349 p.
- HELENE, P. R. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo, 1993. Tese ( Livre Docência ). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- HELMUTH, R. Fly as in cement and concrete. Illinois. Portland Cement Association, 1987.
- HO, D. W. S. e LEWIS, R. K. The specification of concrete for reinforcement protection – performance criteria and compliance by strength. **Cement and Concrete Research**. v. 18, p. 584-594, 1988.
- HOOBS, D. W. Carbonation of concrete containing pfa. **Magazine of Concrete Research**, v. 46. n. 166, p. 35-38, Mar, .....
- HOUST, Y. F., FOLKER, H. E WITTMANN, F. H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> through hydrated paste. **Cement and Concrete Research**. v. 24, p. 1165-1176, 1994.
- HOUST, Y. F., SADOUKI, H. e WITTMANN, F. H. Depth profiles of carbonates formed during carbonation. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 1923-1930, 2002.
- HUGOT-LE GOFF, A. e PALLOTA, C. In situ Raman Specreoscopy for study of iron passivity. Electrochemical Methods in Corrosion Research Ed. By bM. Duprat. **Materials Science Forum**, V8, 1986 p. 451-462.
- IHEKWABA, N. M., HOPE. B. B. e HANSSON, C. M. Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 7, p. 1095-1107, 1996.
- 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**. 1995. Tese (Doutorado) – EPUSP, São Paulo, 280p..
- ISAIA, G.C. **Metodologia de avaliação técnico-econômica de concreto de alta resistência com elevados teores de cinzas volantes**, 1991. Dissertação (Mestrado) UFRGS, Porto Alegre, 302p.

- ISHIDA, T. e MAEKAWA, K. Modeling of pH profile 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/duttheory.html>> acesso em 18/08/2003)
- JJANG, L, LIN, B. e CAI, Y. A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 669-702, 2000.
- JOHANNESON, B. e UTGENANNT, P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 925-931, 2001.
- 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.** 1995. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo. São Paulo. 168p.
- KELHAM, S. A Water absorption test for concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 40, n. 143, p. 106-110, 1988.
- KERŠNER, Z., TEPLÝ, B. e NOVÁK, D. Uncertainty in service life prediction based on carbonation of concrete. **Durability of Building Materials and Components** 7, v.1, p. 13-20, 1996.
- KHAN, M. I. e LYNSDALE, C. J. Strength, permeability and carbonation of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 123-131, 2002.
- KIHARA, Y. O estudo mineralógico das cinzas volantes brasileiras: origem, características e qualidade. 1983. Tese (Doutorado) Instituto de Geociências, USP. São Paulo,
- KIRCHHEIM, A. P. **Concreto de cimento Portland branco estrutural: avaliação da carbonatação e absorção capilar.** 2003. Dissertação (Mestrado). PPGECC, UFRGS. Porto Alegre.
- KOBAYASHI, K. e UNO, Y. Influence of alkali on carbonation of concrete, part2 – Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20 n. 4, p. 619-622, 1990.
- KOBAYASHI, K. SHUTTON, K. Oxygen diffusivity of various materials. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 2-3, p. 273-284, 1991.
- KOBAYASHI, K.; SUZUKI, K. e UNO, Y. Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 55-61, 1994.
- KUKKO, H. Design of concrete for durability. Ermco Concrete moves Congress 2001. [Internet](#)
- KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa.** Porto Alegre, 2002. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 200p.
- LAM, L, WONG, Y. L. e POON, C. S. Effect of fly ash and silica fume on compressive and behaviors of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 271-283, 1998
- LI, D.; CHEN, Y; SHEN, J; SU, J E WU, X. The influence of alkalinity on activation an microstructure of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 881-886, 2000,
- LOO, Y. H.; CHIN, M. S.; TAM, C. T. e OOOONG, K. C. G. A carbonation prediction model for accelerated testing concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 46, n. 168, p. 191-200, 1994.
- LOPEZ, W. e GONZÁLEZ, J. A. Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement. **Cement and Concrete Research**, v 23, p. 368-376, 1993.

- LOPEZ, W., FELIU, S., GONZALEZ, J. A., ANDRADE, C. La importància del curado em el comportamiento posterior frente a la corrosión de las estructuras de hormigón armado. **Materiales de Construcción**. V41, n. 223, julio/agosto/septiembre, 1991, p. 5-17.
- MALAMI, Ch., BATIS, G., KOULOMBI, N., KALOIDAS, V. Influence of pozzolanic and hydraulic cement additions on carbonation and corrosion of cement mortar specimens. Corrosion and Corrosion Protection of Steel concrete. In: Proceedins fo International Conference Hel a university of Sheffield. 24-28 July, 1994 – Edited por Narayan Swamy
- MALHOTRA, V. M. e MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious materials. In: Advances in concrete Technology, Ottawa: Gordon and Breach Publishers. 1996. 191p. v. 1.
- MALHOTRA, V. M. Fly ash, slag, silica fume and rice-husk ash in concrete: a review. **Concrete International**, p. 23-28, Abril 1993.
- MASSAZZA, F. Pozzolanic cements. **Magazine of Concrete Research**, v. 15, p 185-214, 1993
- MATSUSATO, H.; OGAWA, K; FUNATO, M. e SATO, T. Studies on the carbonation of hydrated cement and its effect on microstructure and strength. In: 9<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement. New Delhi, India, 1992. Communication Papers Vol. V. Performance and Durability of Concrete and Cement Systems. Nova Delhi. p. 363-369. (National Council form Cement and Building Materials.
- MAYER, A. investigation on the carbonation of concrete. In: International Symposium on the Chemistry of Cement, 5. Tokyo, 1968. **Proceedings...** Tokyo, 1969, Part III, v. II/4, p.394-401. (Supplementary Papers)
- MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.
- MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by products in concrete – another look. In: FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Proceedings Third Interantional coinference Trondheim, Norway, 1989. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 2v, (SP 114), v.1, p.1-43.
- MEHTA, P. K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 573p.
- METZ, C. R. Físico-química. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979, 626 p. (Coleção Scahum)
- MILLARD, S.G. e GOWERS, K. R. The influence of surface layers upon the measurement of concrete resistivity. In: DURABILITY OF CONCRETE. SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE. Montreal, Canadá, 1991. v. 2?, p. 1197-1219 (SP 126)
- MILLER, E. W. Blended cements – applications and implications. **Cement and Concrete Composites**, v.15, p. 237-245, 1993.
- MILLARD, S. G. e GOWERS, K. R. The influence of surface layers upon the measurements of concrete resistivity. In: DURABILITY OF CONCRETE. SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE. Montreal, Canadá, 1991, v.2, p. 1197-1219 (SP126)
- MONTEIRO, E. C. B. **Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão da armadura sob ação conjunta de CO<sub>2</sub> e íons cloretos**. 1996. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, 138p..
- MONTEMOR, M. **Estudo da deterioração de betão por comosão estruturas de betão armado** Lisboa, 1995. Tese (Doutorado) - Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa. 223 p.

- 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, p.45-53, 2002.
- MORI, C. Moagem com moinhos de esfera - Informações Técnicas. **Revista Cerâmica**, p. 28A-35A, 1991.
- MOURA, W. A. **Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo**. 2000. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 207p..
- NARDI, J. V. e HOTZA, D. - Termoelétricas da Região Sul do Brasil enfocada como agentes de poluição ambiental: Solução do problema da cinza em função da engenharia rodoviária. In: *III<sup>o</sup> Encontro Ibero-Americano de Unidades Ambientais do Setor Transportes - 1998*. (<Disponível em: Internet: >. Acesso em )
- PAGE, C. e LAMBERT, P. Kinetics of diffusion in hardened cement pastes. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 942-946, 1987.
- PAPADAKIS, V. Effect of fly ash on Potland cement systems Part I Low calcium. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1737-1736, 1999.
- PAPADAKIS, V. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 291-299, 2000.
- PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. e FARDIS, M. N. Fundamental modelling and investigation of concrete carbonation. **ACI Materials Journal**, v. 88, n. 4, p. 363-373, July-August 1991.
- PAPADAKIS, V.G.; FARDIS, M.N.; VAYENAS, C.G. Hydration and carbonation of pozzolanic cements. **ACI Materials Journal**, v. 89, n. 2, p. 119-130, Mar-Apr.1992
- PAPAYIANNI, J. Use of high-calcium fly ash in blended type cement production. **Cement e Concrete Composites**, v.15, p. 231-235, 1993.
- PARROT, L.J. A study of carbonation-induced corrosion. **Magazine of Concrete Research**, v. 46, n.166, p. 23-28, Mar. 1994.
- PARROT, L.J. Variations of water absorption rate and porosity with depth front and exposed concrete surface: effects of exposure conditions and cement type. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p.1077-1088, 1992.
- PARROT, L. Carbonation, corrosion and standardization. In: Proc. Conference on Protection of Concrete, **Proceedings...** Dundee, p. 100-1023, September, 1990.
- PATEL, R., PARROT, L, KILLOH, D. e MARTIN, J. Gradients of microstructure and diffusion properties in hardened cement paste caused by drying. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 343-356, 1985 .
- POON, C. S., LAM, L e WOONG, 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.
- REARDON, E. J. e FAGAN, R. The calcite/potlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH. **Applied Geochemistry**. v. 15, p. 327-335, 2000.
- RIBEIRO, J. L. D. **Projeto de experimentos na otimização de produtos e processos**. Porto Alegre: CPGEC/UFRGS, 1995 [Notas de aula da disciplina Projeto e avaliação de experimentos]
- ROY, D. Fly ash and silica fume chemistry hydration. In: FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. **Proceedings...** Third Interantional coinference Trondheim, Norway, 1989. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 2v, (SP 114), v.1, p.117-138.

- ROY, S. K., POH, K. B. E. NORTHWOOD, D. O. Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**, v. 34, p. 597-606, 1999.
- ROY, S. K., POH, K. B. e NORTHWOOD, D. O. Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies. **Building and Environment**. 34 (1999) 597-606
- SAGOE-CRENTSIL, K. K. e GLASSER, F. P. Steel in concrete: Part I A review of the electrochemical and thermodynamic aspects. **Magazine of Concrete Research**, v. 41, n. 149, p. 205-212, Dec. 1989.
- SARRÍA, J. J. **Efecto de los parámetros ambientales en la velocidad de corrosión Del acero embebido en el hormigón. Incidencia de la fisuración del recubrimiento.** 1997. Tesis (Doctoral) – Universidad Politécnica de Madrid. Madrid-España. 243 p.
- SCHIEBL, P e WIENS, U. Long-term influence of fly ash on chloride-induced corrosion. In: DURABILITY OF CONCRETE. Proceedings Fourth CANMET/ACI International Conference. Sydney, 1997. Edited by V. M. Malhotra. ... (SP170) ? v, v. 1, p. 1-21.
- SCHIEBL, P. Influence of the composition of concrete on the corrosion protection of the reinforcement. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCRETE DURABILITY, 1987, Atlanta, USA. **Proceedings..** Detroit: American Concrete Institute, 1987, 2v., (SP100), p. 1633-1650.
- SCHUBERT, P. Carbonation of mortars and concretes made with fly ash. In: International Conference on concrete durability. Atlanta, USA, 27 May, 1987. Detroit: ACI, 1987 (ACI SP 100) 2v, v?
- SIMPSON, L. J. electrochemically generated CaCO<sub>3</sub> deposits on iron studied with FTIR and Raman spectroscopy. Short communication. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 16-17, p. 2543-2547, 1998.
- SMOLCZYK, H.G. Discussion of principal paper on carbonation of concrete by Hamada. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., Tokyo, 1968. **Proceedings..** Tokyo: 1969. 4v., v.4. p.369-384.
- SWAMY, R. N. Fly ash and slag: standard and specifications-help or hindrance? **Materials and Structures** v. 26, p. 600-613, 1993.
- SWAMY, R. N. Fly ash concrete – potential without misuse. **Materials and Structures**, v. 23, p. 397-411, 1990.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** London: Thomas Telford Services Ltd., 1997. 459p
- THOMAS, M. D. A., MATTHEWS, J. D. Carbonation of fly ash concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 44, n. 160, p. 217-228, September, 1992.
- THOMAS, M. D. A., MATTHEWS, J. D. e HAYNES, C. A. The effect of curing on the strength and permeability of PFA concrete. In: FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE. Proceedings Third International conference Trondheim, Norway, 1989. Detroit: American Concrete Institute, 1989, 2v., (SP 114), v.1, p. 191-217.
- TORII, K.; SASATANI, T.; KAWAMURA, M. Carbonation and steel corrosion in concretes containing mineral admixtures under different environments. In: Swamy, R. N., ed. Corrosion and corrosion protection of steel in concrete – International Conference held at the University of Sheffield, UK, 24-28 July, 1994. **Proceedings..** Sheffield: University of Sheffield, 1994. 2v, v.1, p.658-667, 1994.
- TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete.** 1982. Tese (Doutorado). Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 469p.
- UOMOTO, T e TAKADA, Y. Factors affecting concrete carbonation rate. **Durability fo Building Materials and Components** 6.

VAGHETTI, M. A. O. Porto Alegre, 200?. Tese (Doutorado) – a ser defendida, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

VAGHETTI, M. A. O. **Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto com cimento Portland.** 1999. Dissertação (Mestrado) Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil -Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 113p

VIEIRA, F.M.P. **Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa** 2003. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 246p.

WESCHE, K. **Fly ash in concretes: Properties and performance.** Rilem Report 7. London, E&FN Spon/Capman & Hall, 1991, 255p.



Apêndice A – Resultados dos ensaios de resistência à compressão axial:  
valores médios

Tabela 17: Resultados médios dos ensaios de resistência à compressão axial

a/agl	Idade	Teor de cinza volante (%)				Cimento CPIV 32
		0	15	30	45	
0,44	7	35,65	34,95	29,45	23,25	22,70
	28	36,00	44,85	40,40	32,15	33,55
	91	52,50	52,25	48,85	44,35	34,85
	182	54,70	55,6	49,95	45,60	38,30
0,48	7	32,80	29,55	24,20	20,95	17,85
	28	40,80	35,35	35,15	31,80	27,20
	91	42,05	50,45	37,65	38,05	33,50
	182	43,90	49,20	45,10	40,20	38,00
0,55	7	26,55	23,95	18,20	14,70	14,80
	28	34,55	34,75	29,80	24,80	18,85
	91	38,75	41,75	37,65	32,15	28,80
	182	39,80	39,15	36,95	34,30	32,65
0,65	7	21,20	19,15	13,40	9,75	10,45
	28	28,40	24,45	19,55	16,00	16,25
	91	31,90	28,70	26,55	24,05	19,10
	182	31,65	29,20	26,35	24,60	20,70

ABREU, Aguida Gomes de

**Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante/** ABREU, Aguida Gomes de – Porto Alegre: PPGEC/UFRGS, 2004

168p.

Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Doutor em Engenharia.  
Orientadoras: Denise Carpena Coitinho Dal Molin e Iduvirges Lourdes Müller

1. Concreto 2. Cinza volante 3. Carbonatação 4. Corrosão  
5. Durabilidade

1 Título

CCAA2