UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INTERUNIDADES (EESC – IFSC – IQSC)
CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

ESTUDO DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO FRENTE À AÇÃO DE CLORETOS

FERNANDA GIANNOTTI DA SILVA

Tese apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson B. L. Liborio

São Carlos
2006

Universidade de São Paulo

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - 13560-970 - São Carlos, SP • Fone (16) 273-9589 • Fax (16) 273-9777

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO
DE **FERNANDA GIANNOTTI DA SILVA**, APRESENTADA A ÁREA
INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25/05/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Libório (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri (UFSCar)

Prof. Dr. Libânio Miranda Pinheiro (EESC / USP)

Prof. Dr. Paulo Roberto do Lago Helene (EP / USP)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (UFSCar)

Aos meus pais, Vera e Jesus, e aos meus
irmãos, Fabiana e Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador Jefferson Liborio, pela valiosa oportunidade que me foi concedida no início desta pesquisa, pela dedicação, apoio, incentivo, confiança e, claro, pela amizade estabelecida durante esses anos.

Aos professores Ênio Pazini Figueiredo (UFG), Sebastião Elias Kuri (UFSCar) e Silvia Selmo, (EPUSP) pela extrema competência e auxílio na escolha e análise dos métodos experimentais na área de corrosão de armaduras.

Ao professor Mário Morio Isa, que foi quem me iniciou na pesquisa, com quem muito aprendi e por quem tenho eterna gratidão, e a dois outros amigos e professores da UNESP (Bauru): Rita David e Luttgardes de Oliveira, pelo grande incentivo.

Aos amigos que fizeram e fazem parte do Grupo LMABC: Fernanda Costenaro, Alessandra, José Américo, Valdirene, Vanessa, Samir, Marcelo, Rafaelle, Sandra, Gerusa, Tiago e Giuliano, pelos conselhos técnicos, auxílios experimentais e, principalmente, pela força que me deram durante esses anos. Foram muitos os momentos de descontração e alegria que compartilhamos e que, sem dúvida, deixarão saudades.

Aos amigos do Departamento de Estruturas – EESC, especialmente à Regiane, Isabella, ao Júlio, Alexandre, André e Serginho pelos bons momentos vividos. À amiga Lizandra, além da grande amizade, pela dedicação e auxílio no início do desenvolvimento experimental desta pesquisa.

Aos amigos do Laboratório de Construção Civil – EESC e da UFSCar, em especial à amiga Cida, cuja ajuda foi fundamental no entendimento e na aplicação dos conceitos de impedância eletroquímica, que só vieram a enriquecer tecnicamente o trabalho. Ao grande amigo, Adriano, pelo incentivo e apoio dado nos bons anos de convívio juntos.

À professora Regina Santos e ao Paulo, do IQSC, que me auxiliaram na determinação do teor de cloretos. Ao professor Hernandez e ao Ezequiel, do IFSC, pela ajuda na análise dos resultados de impedância eletroquímica.

Às secretárias da Interunidades: Wladeréz e Cristiane, aos funcionários do Departamento de Estruturas: Luiz, Amauri, Mario, Fabiano, Rosi, Nadir, Toninho, Junior, Massaki, Sr. Wilson e ao nosso técnico Jorge, pelo grande auxílio prestado no desenvolvimento dessa pesquisa.

Aos meus pais, Vera e Jesus, e meus irmãos, Fabiana e Rodrigo, um imenso obrigado, por absolutamente tudo, sem restrições. Com certeza não teria conseguido chegar até aqui sem o apoio e carinho de vocês.

Ao meu amor Luciano, pelo apoio, incentivo, compreensão, confiança, carinho e companheirismo em todos os momentos.

À Fapesp, pela concessão do apoio financeiro no desenvolvimento desta tese e a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram e torceram para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Importância e justificativa do estudo	04
1.2. Objetivos	07
1.3. Organização da tese	08
2. CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO	10
2.1. Desenvolvimento e definição do CAD	10
2.2. Vantagens e aplicações	11
2.3. Obras em CAR e CAD	12
2.4. A microestrutura dos CAD	15
2.5. Materiais e componentes	17
2.5.1. Cimento	17
2.5.2. Agregados	24
2.5.3. Aditivo superplastificante	25
2.5.4. Sílica ativa	28
2.5.5. Sílica extraída da casca do arroz	35
3. CORROSÃO DA ARMADURA EM CONCRETO	37
3.1. Definição e classificação	37
3.2. Fenômeno da passivação da armadura	39
3.3. Agentes iniciadores e propagadores da corrosão	41
3.3.1. Carbonatação	42
3.3.2. Ação dos íons cloreto	43
3.4. Avaliação da corrosão através de técnicas eletroquímicas	58
3.4.1. Resistividade elétrica	59
3.4.2. Potencial de corrosão	61
3.4.3. Resistência de polarização	62
3.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica	64
4. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	69
4.1. Propriedades estudadas	69
4.2. Caracterização dos materiais	70
4.2.1. Cimento Portland	70
4.2.2. Agregado miúdo	72
4.2.3. Agregado graúdo	74
4.2.4. Composição entre agregados graúdo e miúdo	75
4.2.5. Aditivo	76
4.2.6. Sílica ativa	78
4.2.7. Armadura	81
4.3. Definição dos traços	82
4.4. Moldagem e cura dos corpos-de-prova	83
4.4.1. Ensaio eletroquímico	84
4.4.2. Análises microscópicas	85
4.5. Metodologia	86
4.5.1. Propriedades mecânicas	86
4.5.2. Ensaio de absorção de água por imersão e por capilaridade	86
4.5.3. Resistividade elétrica superficial	87
4.5.4. Migração de cloretos	87
4.5.5. Determinação da frente de penetração de cloretos	89

4.5.6. Determinação do teor de cloretos nas amostras de concreto	92
4.5.7. Medidas eletroquímicas	93
4.5.8. Análises microscópicas	94
5. RESULTADOS E ANÁLISES	100
5.1. Propriedades do concreto fresco	100
5.1.1. Massa específica	100
5.1.2. Consistência na mesa de abatimento	101
5.2. Propriedades do concreto no estado endurecido	101
5.2.1. Resistência à compressão simples	101
5.2.2. Resistência à tração por compressão diametral	107
5.2.3. Módulo de elasticidade	108
5.2.4. Absorção de água por imersão e índice de vazios	109
5.2.5. Absorção de água por capilaridade	113
5.2.6. Migração de cloretos	117
5.2.7. Determinação da profundidade de penetração de íons cloreto	120
5.2.8. Determinação do teor de cloretos nas amostras de concreto	125
5.2.9. Medidas eletroquímicas	129
5.2.10. Análises microscópicas	150
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	176
6.1. Sugestões para futuras pesquisas	181
6.2. Transferência ao meio técnico	182
Anexo A	183
Anexo B	198
Anexo C	199
Anexo D	201
Anexo E	203
Anexo F	205
7. BIBLIOGRAFIA	209

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Produção de cimento durante o século 20.	06
FIGURA 1.2	Produção nacional de cimento.	06
FIGURA 2.1	1) Empire State Building, 2) Sears Tower, 3) Water Tower Place e 4) Scotia Plaza.	13
FIGURA 2.2	5) Two Union Square, 6) Petronas Towers, 7) Jin Mao Tower e 8) Taipei 101.	13
FIGURA 2.3	Ponte Joigny e Ponte da Normandia.	13
FIGURA 2.4	Confederations Bridge, Bridge over Tagus river e Viaduct de Millau.	14
FIGURA 2.5	Centro Empresarial Nações Unidas, E - Tower e Evolution Towers.	14
FIGURA 2.6	Zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento.	15
FIGURA 2.7	Microscopia da seção polida de um nódulo de clínquer.	19
FIGURA 2.8	Hidratação representada por Scrivener.	22
FIGURA 2.9	Efeito da defloculação dos grãos de cimento.	26
FIGURA 2.10	Mecanismo de repulsão dos aditivos superplastificantes.	27
FIGURA 2.11	Produção de silício metálico, resultando na sílica ativa como resíduo industrial.	29
FIGURA 2.12	Micrografia de partículas de sílica ativa.	31
FIGURA 2.13	Formação do C-S-H em pastas com sílica: (a) tipos I e II e (b) tipo III.	32
FIGURA 2.14	Atuação da sílica ativa na interface agregado - pasta.	33
FIGURA 3.1	Ciclo dos metais.	37
FIGURA 3.2	Célula de corrosão eletroquímica.	38
FIGURA 3.3	Diagrama de Pourbaix para o Fe a 25°C.	41
FIGURA 3.4	Modelo simplificado de vida útil.	42
FIGURA 3.5	Representação esquemática do processo de carbonatação.	43
FIGURA 3.6	Representação esquemática da corrosão na presença de cloretos: mecanismo de formação e propagação.	44
FIGURA 3.7	Dimensão dos poros relacionados com os principais mecanismos de transporte.	47
FIGURA 3.8	Esquema dos fatores que influenciam a penetração de cloretos.	49
FIGURA 3.9	Efeito do C ₃ A do cimento no tempo de iniciação da corrosão de armaduras (a) e na concentração de cloretos (b).	52
FIGURA 3.10	Fator de risco da corrosão em função do teor de umidade.	54
FIGURA 3.11	Gráfico da resistividade pelo grau de saturação dos poros.	54
FIGURA 3.12	Comportamento do coeficiente de difusão de cloretos em concretos variando-se a relação a/agl e a temperatura.	55
FIGURA 3.13	Medida da resistividade através do método dos quatro eletrodos.	59
FIGURA 3.14	Medida do potencial de eletrodo.	61
FIGURA 3.15	Diagrama de Nyquist com o efeito da impedância difusional e o circuito equivalente correspondente.	66
FIGURA 3.16	Deslocamento do semicírculo (α) abaixo do eixo de impedância real.	67
FIGURA 3.17	Representação esquemática da interface aço-concreto.	68
FIGURA 4.1	Curva granulométrica do agregado miúdo.	73
FIGURA 4.2	Teor de vazios.	73
FIGURA 4.3	Curva granulométrica do agregado graúdo - $D_{\text{máx}} \leq 9,5\text{mm}$.	74
FIGURA 4.4	Massa unitária das composições de agregados.	75
FIGURA 4.5	Ensaio de mini abatimento: espalhamento da pasta.	76
FIGURA 4.6	Consistência das pastas CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b).	77
FIGURA 4.7	Tempos de pega para pastas com CP V ARI Plus (a) e RS (b).	78
FIGURA 4.8	Produção da SCA: Lavagem ácida, moinho de bolas e forno.	80
FIGURA 4.9	Etapas do processo de fabricação da sílica.	80
FIGURA 4.10	Difratograma da SCA.	81
FIGURA 4.11	Procedimento de limpeza das barras de aço.	82
FIGURA 4.12	Corpo-de-prova prismático utilizado nos ensaios eletroquímicos.	85
FIGURA 4.13	Forma de ruptura de corpos-de-prova, preparados por capeamento com enxofre e de topos retificados.	86

FIGURA 4.14	Parâmetros de referência nas leituras de resistividade do concreto.	87
FIGURA 4.15	Leitura da resistividade pelo método Wenner.	87
FIGURA 4.16	Preparação das amostras para o ensaio de resistência à penetração de cloretos.	88
FIGURA 4.17	Ilustração do processo para acelerar a corrosão nos corpos-de-prova através de ciclos de secagem e molhagem.	90
FIGURA 4.18	Corpo-de-prova fraturado após aspersão da solução de nitrato de prata.	91
FIGURA 4.19	Arranjo experimental para medidas eletroquímicas.	93
FIGURA 4.20	Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.	94
FIGURA 4.21	Medida do potencial de corrosão com auxílio de um multímetro.	94
FIGURA 4.22	Preparação de amostras para análises microscópicas.	96
FIGURA 5.1	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=2,5 (Plus).	103
FIGURA 5.2	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,0 (Plus).	103
FIGURA 5.3	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,5 (Plus).	103
FIGURA 5.4	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=2,5 (RS).	104
FIGURA 5.5	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,0 (RS).	105
FIGURA 5.6	Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,5 (RS).	105
FIGURA 5.7	Difratogramas de pastas com sílica da casca de arroz.	105
FIGURA 5.8	Difratogramas de pastas com sílica de Fe-Si.	106
FIGURA 5.9	Resistência à tração de concretos com CP V ARI Plus.	107
FIGURA 5.10	Resistência à tração de concretos com CP V ARI RS.	107
FIGURA 5.11	Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI Plus.	110
FIGURA 5.12	Índice de vazios de concretos com CP V ARI Plus.	111
FIGURA 5.13	Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI RS.	112
FIGURA 5.14	Índice de vazios de concretos com CP V ARI RS.	112
FIGURA 5.15	Resultados da absorção capilar dos concretos com CP V ARI Plus na idade de 7 dias (a) e 28 dias (b).	114
FIGURA 5.16	Resultados da absorção capilar dos concretos com CP V ARI RS na idade de 7 dias (a) e 28 dias (b).	114
FIGURA 5.17	Absorção de água por capilaridade dos concretos na idade de 28 dias, após imersão em água por 72 horas.	115
FIGURA 5.18	Altura da ascensão capilar da água correspondente à absorção de água por capilaridade dos concretos na idade de 28 dias, após imersão em água por 72 horas.	116
FIGURA 5.19	Corpos-de-prova após a ruptura do ensaio de absorção de água por capilaridade: A) referência, B) com SCA e C) com SFS.	116
FIGURA 5.20	Carga passante dos concretos com CP V ARI Plus.	117
FIGURA 5.21	Carga passante dos concretos com CP V ARI RS.	117
FIGURA 5.22	Relação entre a carga passante e a resistência à compressão dos concretos.	119
FIGURA 5.23	Profundidade de penetração de íons cloretos dos concretos com CP V ARI Plus após exposição em solução de 3,5% de NaCl.	120
FIGURA 5.24	Profundidade de penetração de íons cloretos dos concretos com CP V ARI RS após exposição em solução de 3,5% de NaCl.	121
FIGURA 5.25	Frente de penetração de concretos com CP V ARI Plus sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após alguns minutos de aspersão da solução de nitrato de prata.	122
FIGURA 5.26	Frente de penetração de concretos com CP V ARI RS sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após alguns minutos de aspersão da solução de nitrato de prata.	122
FIGURA 5.27	Frente de penetração de concretos com CP V ARI Plus sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após algumas horas de aspersão da solução de nitrato de prata.	123
FIGURA 5.28	Frente de penetração de concretos com CP V ARI RS sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após algumas horas de aspersão da solução de nitrato de prata.	123
FIGURA 5.29	Profundidade carbonatada pela idade dos concretos expostos à carbonatação acelerada - CP V ARI Plus, com e sem adição de SFS.	124

FIGURA 5.30	Profundidade carbonatada pela idade para concretos expostos à carbonatação acelerada - CP V ARI RS, com e sem adição de SFS.	124
FIGURA 5.31	Identificação da coloração correspondente ao ponto de viragem: (a) solução antes do ensaio e (b) coloração no ponto de viragem.	125
FIGURA 5.32	Teores de cloretos obtidos após 15 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.	126
FIGURA 5.33	Teores de cloretos obtidos após 27 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.	126
FIGURA 5.34	Teor de cloretos pela profundidade dos concretos sem sílica (a) e com sílica (b) no teor de 10% em substituição ao cimento.	128
FIGURA 5.35	Teores de cloretos obtidos na profundidade máxima determinada no ensaio colorimétrico após 27 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.	128
FIGURA 5.36	Potenciais obtidos para concretos com CP V ARI Plus ao longo de 28 meses de exposição.	131
FIGURA 5.37	Potenciais obtidos para concretos com CP V ARI RS ao longo de 28 meses de exposição.	132
FIGURA 5.38	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e sem adição de sílica ativa: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	135
FIGURA 5.39	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 10% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	136
FIGURA 5.40	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 10% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	137
FIGURA 5.41	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e sem sílica: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	138
FIGURA 5.42	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 10% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	139
FIGURA 5.43	Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 10% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.	140
FIGURA 5.44	Espectros de impedância de concretos com barra de aço passivada e despassivada.	141
FIGURA 5.45	Evolução da resistividade dos concretos com CP V ARI RS (a) e CP V ARI Plus (b) pelo tempo de exposição.	143
FIGURA 5.46	Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) obtidos para concreto armado sem inibidor.	149
FIGURA 5.47	Circuito elétrico equivalente para a interface aço-concreto de concretos sem adição.	150
FIGURA 5.48	Relação entre o diâmetro dos poros e o volume acumulado obtido por PIM para as pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.	151
FIGURA 5.49	Relação entre o diâmetro dos poros e o incremento de volume para as pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.	152
FIGURA 5.50	Resultado de PIM de amostras com CP V ARI Plus e sem adição (a) e com sílica ativa (b).	154
FIGURA 5.51	Resultados de porosidade obtidos por PIM para amostras de pastas de cimento com adições minerais, aos 1, 7 e 28 dias de idade.	154
FIGURA 5.52	Relação entre o diâmetro dos poros e o volume acumulado obtido por PIM para os concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.	155

FIGURA 5.53	Relação entre o diâmetro dos poros e o incremento de volume para os concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.	155
FIGURA 5.54	Difratograma de pasta com CP V ARI Plus e sem sílica aos 28 dias de idade.	157
FIGURA 5.55	Difratogramas de pastas com CP V ARI Plus e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 28 dias de idade.	157
FIGURA 5.56	Difratograma de pasta com CP V ARI RS e sem sílica aos 28 dias de idade.	158
FIGURA 5.57	Difratogramas de pastas com CP V ARI RS e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 28 dias de idade.	158
FIGURA 5.58	Difratograma de concreto com CP V ARI Plus e sem sílica aos 467 dias de idade.	158
FIGURA 5.59	Difratogramas de concretos com CP V ARI Plus e 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 467 dias de idade.	159
FIGURA 5.60	Difratograma de concreto com CP V ARI RS e sem sílica aos 467 dias de idade.	159
FIGURA 5.61	Difratogramas de concretos com CP V ARI RS e 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 467 dias de idade.	159
FIGURA 5.62	Intensidade do pico principal de portlandita (CH) das pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.	160
FIGURA 5.63	Intensidade do pico principal de portlandita (CH) dos concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.	160
FIGURA 5.64	Curvas de TG e DTG para amostra de pasta com CP V ARI Plus e sem sílica na idade de 28 dias.	162
FIGURA 5.65	Curvas de TG e DTG de pastas com CP V ARI Plus e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) na idade de 28 dias.	162
FIGURA 5.66	Curvas de TG e DTG de pasta com CP V ARI RS e sem sílica na idade de 28 dias.	162
FIGURA 5.67	Curvas de TG e DTG de pastas com CP V ARI RS e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) na idade de 28 dias.	163
FIGURA 5.68	Micrografias do concreto sem sílica na interface agregado-pasta com aumento de 5000 e 10000 vezes.	167
FIGURA 5.69	Micrografias do concreto sem sílica na interface agregado-pasta com aumento de 5000 e 8000 vezes.	167
FIGURA 5.70	Micrografias do concreto sem sílica na região onde foi retirada uma partícula do agregado com aumento de 2000 e 5000 vezes.	167
FIGURA 5.71	Micrografias do concreto sem sílica na interface agregado-pasta com aumento de 2000 e 5000 vezes.	168
FIGURA 5.72	Micrografia do concreto sem sílica na interface agregado-pasta com aumento de 8000 vezes.	169
FIGURA 5.73	Micrografias do concreto sem sílica na interface aço-pasta com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.	169
FIGURA 5.74	Micrografias do concreto sem sílica na interface aço-pasta com aumento de 10000 vezes e 15000 vezes.	170
FIGURA 5.75	Micrografias do concreto sem sílica na interface aço-pasta com aumento de 5000 e 10000 vezes.	170
FIGURA 5.76	Micrografias do aço na interface aço-pasta (concreto sem sílica) com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.	170
FIGURA 5.77	Micrografias da superfície do aço com igual tratamento das barras de aço utilizadas na confecção dos corpos-de-prova para ensaio eletroquímico, com 2000 e 5000 vezes.	171
FIGURA 5.78	Micrografias da superfície do concreto sem adição em contato com a solução de NaCl com aumento de 2000 vezes e 8000 vezes.	171
FIGURA 5.79	Micrografias da superfície do concreto sem adição em contato com a solução de NaCl, aumento de 8000 vezes e 20000 vezes.	172
FIGURA 5.80	Micrografia do concreto com SFS na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.	172
FIGURA 5.81	Micrografia do concreto com SFS na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.	173

FIGURA 5.82	Micrografias do concreto com SFS na interface aço-pasta (com SFS) com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.	173
FIGURA 5.83	Micrografias da superfície do aço na interface aço-pasta com aumento de 2000 vezes e 5000 vezes.	174
FIGURA 5.84	Micrografias do concreto com SCA na interface agregado-pasta com aumento de 15000 vezes.	174
FIGURA 5.85	Micrografia do concreto com SCA na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.	174
FIGURA 5.86	Micrografia do concreto com SCA na superfície de um agregado com aumento de 2000 vezes.	175
FIGURA 5.87	Micrografias do concreto com SCA na interface aço-pasta com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.	175

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1	Manifestações patológicas em construções.	02
TABELA 2.1	Proporção de óxidos nos cimentos Portland.	17
TABELA 2.2	Constituintes principais do cimento Portland.	18
TABELA 2.3	Composição química da escória.	23
TABELA 2.4	Relação a/c pela porcentagem de SA e pelo grau de hidratação.	34
TABELA 2.5	Análise química das SCA e SFS.	36
TABELA 2.6	Pozolanicidade das sílicas.	36
TABELA 3.1	Limites de concentração de cloretos e hidroxilas em concretos estruturais com armadura em aço.	48
TABELA 3.2	Teor crítico de cloretos em relação à massa de cimento.	48
TABELA 3.3	Classificação da agressividade do ambiente sobre a armadura constituída em aço.	56
TABELA 3.4	Correspondência entre a classe de agressividade ambiental e cobrimento.	57
TABELA 3.5	Correspondência entre a classe de agressividade e qualidade do concreto.	57
TABELA 3.6	Avaliação do risco de corrosão através da resistividade.	61
TABELA 3.7	Avaliação da corrosão através do potencial de corrosão.	62
TABELA 3.8	Avaliação da corrosão através da densidade de corrente.	63
TABELA 3.9	Impedância dos elementos de um circuito.	67
TABELA 4.1	Resumo dos ensaios realizados e métodos empregados.	70
TABELA 4.2	Composições químicas dos cimentos.	71
TABELA 4.3	Propriedades químicas do clínquer e adições.	71
TABELA 4.4	Composição potencial obtida pela fórmula de Bogue.	71
TABELA 4.5	Propriedades físicas dos cimentos.	71
TABELA 4.6	Distribuição granulométrica dos agregados miúdos.	72
TABELA 4.7	Distribuição granulométrica dos agregados graúdos com $D_{\max} \leq 9,5\text{mm}$.	74
TABELA 4.8	Determinação da composição ideal entre agregados - menor índice de vazios.	75
TABELA 4.9	Propriedades do aditivo superplastificante utilizado.	76
TABELA 4.10	Composição química da SFS.	79
TABELA 4.11	Características físicas da SFS.	79
TABELA 4.12	Composição química da SCA.	80
TABELA 4.13	Composição dos traços de concreto com CP V ARI Plus.	83
TABELA 4.14	Composição dos traços de concreto com CP V ARI RS.	83
TABELA 4.15	Dimensões dos corpos-de-prova ensaiados.	84
TABELA 4.16	Composição das pastas para ensaios microscópicos.	85
TABELA 4.17	Análise do risco de penetração dos íons cloreto.	89
TABELA 4.18	Relação, entre óxidos, utilizada na identificação dos produtos hidratados de cimento Portland.	99
TABELA 5.1	Massa específica dos concretos estudados.	100
TABELA 5.2	Consumo real de cimento dos concretos analisados.	100
TABELA 5.3	Consistência dos concretos estudados.	101
TABELA 5.4	Resultados médios de resistência à compressão de concretos com CP V ARI Plus.	102
TABELA 5.5	Resultados médios de resistência à compressão de concretos com CP V ARI RS.	102
TABELA 5.6	Resultados de módulos de elasticidade para concretos com CP V ARI Plus.	109
TABELA 5.7	Resultados de módulos de elasticidade para concretos com CP V ARI RS.	109
TABELA 5.8	Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica de concretos com CP V ARI Plus.	110
TABELA 5.9	Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica de concretos com CP V ARI RS.	111
TABELA 5.10	Absorção de água por capilaridade para concretos com CP V ARI Plus.	113

TABELA 5.11	Absorção de água por capilaridade para concretos com CP V ARI RS.	114
TABELA 5.12	Risco de penetração dos íons cloreto dos concretos analisados.	118
TABELA 5.13	Frente de penetração dos íons cloreto dos concretos expostos a uma solução de 3,5% de NaCl.	120
TABELA 5.14	Frente de penetração dos íons cloreto dos concretos expostos a uma solução de 10% de NaCl.	123
TABELA 5.15	Resistividade dos concretos nas idades de 28 dias e 63 dias.	129
TABELA 5.16	Valores de impedância total dos concretos.	143
TABELA 5.17	Parâmetros relacionados ao terceiro semicírculo do diagrama de Nyquist para concretos com CP V ARI Plus e sem adição.	146
TABELA 5.18	Resultados de PIM de concretos com e sem adição de 10% de SFS e SCA na idade de 28 dias.	151
TABELA 5.19	Resultados de PIM de concretos com e sem adição de 10% de SFS e SCA na idade de 15 meses.	155
TABELA 5.20	Fases identificadas nos difratogramas de concretos.	157
TABELA 5.21	Fenômenos observados no aquecimento de pastas de cimento.	163
TABELA 5.22	Resultados de termogravimetria corrigidos das pastas.	164
TABELA 5.23	Grau de hidratação das pastas.	165

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

a/c	Relação água/cimento
a/agl	Relação água/aglomerante
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Corrente alternada
ACI	American Concrete Institute
Afm	Monosulfoaluminato de cálcio
Aft	Trissulfoaluminato de cálcio
ASTM	American Society for Testing and Materials
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
CaCO₃	Carbonato de cálcio
Ca(OH)₂ , CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
CAD	Concreto de alto desempenho
CAR	Concreto de alta resistência
CCDM	Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais
C₂S	Silicato Dicálcico (Belita)
C₃S	Aluminato Tricálcico (Alita)
C₃A	Silicato Tricálcico
C₄AF	Ferroaluminato Tetracálcico
C_{dc}	Capacitância da dupla camada elétrica
CDHU	Companhia de Desenvolvimento Habitacional e Urbano
CP V ARI Plus	Cimento Portland de alta resistência inicial
CP V ARI RS	Cimento Portland de alta resistência inicial e resistente a sulfatos
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
D_{máx}	Dimensão máxima do agregado
DRX	Difratometria de raios X
E_{corr}	Potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia por impedância eletroquímica
ESC	Eletrodo de cobre - sulfato de cobre
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
i_{corr}	Densidade de corrosão
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP
k	Índice de consistência
LMABC	Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento
m	Quantidade total de agregados
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira Registrada
PIM	Porosimetria por intrusão de mercúrio

RC	Resistor-Capacitor
R_p	Resistência de polarização
S	SiO ₂ – Dióxido de silício
SA	Sílica ativa
SFS	Sílica ativa oriunda da fabricação de ligas Fe-Si ou silício metálico
SCA	Sílica ativa extraída da casca de arroz
SP	Superplastificante
TG	Termogravimetria
Tx	Taxa de corrosão
UR (%)	Umidade relativa em porcentagem
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
α	Deslocamento do semicírculo

SILVA, F. G. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos.** Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais, USP, São Carlos - SP, 2006.

RESUMO

Atualmente, um dos principais problemas ligados às estruturas de concreto armado é a corrosão da armadura, especialmente devido à ação dos íons cloreto. Sua incidência no contexto das principais manifestações patológicas encontradas nas construções é bastante significativa, chegando a atingir índices de 50% em algumas regiões brasileiras. Além disso, o custo do reparo ou da reabilitação das estruturas deterioradas, em alguns casos, pode ser superior ao de uma estrutura nova. Com o objetivo de aumentar a vida útil das estruturas de concreto e diminuir o índice de ocorrência da corrosão de armaduras, esta pesquisa verifica o comportamento de concretos com adições minerais quanto à eficiência na proteção do aço contra a corrosão induzida por íons cloreto, em relação ao concreto sem adição. Para a produção dos concretos de alto desempenho (CAD), foram utilizados dois tipos de adições: a sílica de Fe-Si ou silício metálico (SFS), já comercialmente disponível, e a sílica extraída da casca de arroz (SCA), produzida em laboratório. Assim, além de proporcionar uma barreira física à entrada de agentes agressivos na camada de cobrimento, a utilização desses concretos contribui para a diminuição da poluição ambiental, uma vez que as adições estudadas são resíduos. Para tanto, foram realizados ensaios mecânicos e relacionados à durabilidade, tais como: absorção de água, resistência à penetração de cloretos, frente de penetração, teor total de cloretos e resistividade elétrica dos concretos. Na análise do processo de corrosão, duas técnicas foram empregadas: potencial de corrosão e espectroscopia por impedância eletroquímica. Em relação à microestrutura, foram realizados ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, difratometria de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos no controle da corrosão pelo ataque de íons cloreto foram favoráveis ao uso das adições em substituição ao cimento Portland, uma vez que os concretos com adições superaram os resultados obtidos nos concretos sem sílica (ainda que a SFS tenha proporcionado melhor desempenho em algumas propriedades), indicando alta capacidade dos CAD em proteger o aço frente à ação de íons cloreto. Dentre os tipos de cimento utilizados, o CP V ARI RS mostrou-se mais eficiente que o CP V ARI Plus, bem como apresentou melhor sinergia com a SCA. A técnica de espectroscopia eletroquímica pode ser utilizada em CAD, porém deve-se minimizar os efeitos da alta resistividade do material, especialmente quando se utiliza a SFS.

Palavras-chave: Concreto de alto desempenho, sílica ativa, sílica extraída da casca de arroz, corrosão e impedância eletroquímica.

SILVA, F. G. **Study of high performance concrete subjected to chloride attack**. Ph.D. Thesis. Ciência e Engenharia dos Materiais. USP, São Carlos - SP, 2006.

ABSTRACT

Nowadays, one of the main problems in reinforced concrete structures is steel corrosion, especially due to the action of chloride ions. Its incidence among the main pathologies is quite significant, reaching indexes of 50% in some Brazilian areas. Besides, the cost of repair or rehabilitation of deteriorated structures, in some cases, can be higher than a new structure. To increase the service life of concrete structures and reduce the occurrence of steel corrosion, this work verifies the behavior of concretes with mineral additions in protecting the steel against the corrosion induced by chloride ions, in comparison to concretes without addition. For the production of high performance concretes (HPC), two addition types were used: silica fume (SF), already commercially available, and silica extracted from rice husk (SRH), produced in laboratory. Thus, besides providing a physical barrier to the aggressive agents in the concrete cover, the use of such concretes contribute to decrease the environmental pollution, since the additions studied are residues. Mechanical and durability tests were accomplished, such as water absorption, chloride penetration resistance, chloride penetration depth and concentration and electric resistivity of concretes. In the analysis of corrosion process, two techniques were used: open circuit potential and electrochemical impedance spectroscopy. Regarding the microstructure, tests of mercury intrusion porosimetry, X-ray diffraction, termogravimetry and scanning electron microscopy were conducted. The results obtained in the control of steel corrosion by chloride ions were favorable to the use of the additions in substitution to the portland cement. Both concretes with additions showed better performances than the concretes without silica, indicating high capacity of HPC to protect against the steel corrosion in reinforced concrete structures. Concerning the types of cement used, CP V ARI RS showed to be more efficient than CP V ARI Plus and presented better synergy with SRH. The electrochemical impedance spectroscopy technique can be used in HPC, however the effects of the high resistivity of the material should be minimized, especially when silica fume is used.

Key-words: High performance concrete, silica fume, silica from rice husk, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

O concreto, até pouco tempo atrás, era considerado durável apenas por apresentar boas resistências. O desenvolvimento da sua tecnologia se concentrava na obtenção de resistências mecânicas cada vez maiores.

Atualmente, sabe-se que para muitas condições de exposição das estruturas de concreto, tanto a resistência quanto a durabilidade devem ser consideradas. Ambientes como garagem de edifícios, regiões marinhas, cidades com alto índice de poluição acabam sendo propícios para iniciarem e acelerarem diversos processos de deterioração de estruturas de concreto armado, como contaminação por íons cloreto, carbonatação, ataque por sulfatos, fissuração, entre outros, que acabam convergindo para um único problema: a corrosão das armaduras.

Muitos pesquisadores consideram a corrosão de armaduras como o pior e mais freqüente problema em estruturas de concreto armado, que além de se constituir em um problema técnico-econômico, ainda representa um grande desperdício de recursos naturais e um problema de caráter local e mundial.

A incidência dos casos de corrosão das armaduras, no contexto dos problemas estruturais, é bastante significativa. A Tabela 1.1 mostra o índice de alguns das principais manifestações patológicas encontradas nas construções em todo o país. Embora os índices de ocorrência de várias regiões brasileiras estejam relacionados em uma única tabela, ressalta-se que alguns pesquisadores realizaram esse estudo em campo, como é o caso dos pesquisadores Aranha e Dal Molin (1994) e outros chegaram a esses índices através da análise de relatórios, como é o caso do Carmona e Marega (1988).

TABELA 1.1. Manifestações patológicas em construções.

Pesquisador	Região	Manifestações patológicas	Incidências (%)
Magalhães <i>et al.</i> (1989)*	Cidade de São Paulo	Corrosão de armadura (inspeção em 145 viadutos e pontes)	58
Oliveira e Souza (2005)	Cidade do Rio de Janeiro	Corrosão de armaduras	49
		Deformação excessiva	19
		Desagregação do concreto	6
		Eflorescência do concreto	30
		Fissuras no concreto	33
		Desplacamento do concreto	16
Dal Molin e Cientec (1988)*	Estado do Rio Grande do Sul	Corrosão de armadura	40
		Sobrecarga	30
		Recalque de fundação	11
		Detalhe construtivo	13
		Retração por secagem	5
Nince e Climaco (1996)*	Centro - Oeste	Gradiente térmico	1
Aranha e Dal Molin (1994)*	Amazônica	Corrosão de armadura	30
		Corrosão de armadura	46
		Movimento térmico	10
		Segregação do concreto	8
		Sobrecarga	12
		Infiltração	5
		Retração	4
		Recalque diferencial	2
Helene (1986)	Nacional	Outros	9
		Manchas superficiais	22
		Fissuras ativas e passivas	21
		Corrosão de armadura	20
		Ninhos	20
		Flechas excessivas	10
Carmona e Marega (1988)*	Nacional	Degradação química	7
		Fissuras	44
		Corrosão de armadura	27
		Má execução	49
		Deslocamento	15
		Umidade	9
		Mudança de uso	7

*Pesquisadores citados por Brito (1997).

Isaia (1995) afirma que em vista dos problemas patológicos técnico-operacionais ligados à corrosão das armaduras, a consequência advinda da sua ação é um dos maiores problemas com que a engenharia civil se defronta, não só pelos aspectos da eficiência dos reparos para prolongar a vida útil das estruturas, mas, principalmente, pelo custo econômico que tais manifestações patológicas geram para a sociedade. Deve-se levar em conta que a grande maioria das obras atacadas é constituída de pontes, viadutos, pavimentos de rodovias, reservatórios, enfim, obras de grande porte e públicas.

O reparo e a reabilitação das estruturas deterioradas, em alguns casos, pode ter custo superior ao da estrutura nova, dado o elevado valor de uma intervenção para aumentar a durabilidade de uma estrutura no período de manutenção corretiva. O custo gerado por tal patologia é colocado por Sitter (1986) através da “regra dos cinco”, realçando a importância da boa execução e manutenção das estruturas de concreto para evitar a ocorrência de corrosão. De acordo com a “regra”, para cada dólar gasto na execução visando-se a prevenção da corrosão, economiza-se 5 dólares na manutenção, 25 na reparação e 125 na renovação da estrutura.

A determinação do custo econômico direto de um reparo ou reabilitação é fácil, quando comparado à estimativa dos custos ambientais e sócio-econômicos. De acordo com Marciano e Aïtcin (2005), é simples avaliar o custo relacionado à eliminação ou substituição de elementos de concreto na construção de pontes ou viadutos, porém definir o custo econômico indireto é mais complicado, o qual está relacionado a engarrafamentos, desvios, perda de tempo, ocasionados por tais obras de recuperação.

Assim, ressalta-se que os custos das intervenções tornam-se extremamente elevados, chegando a inviabilizar sua revitalização, evidenciando a importância da boa prática construtiva como economia para prevenir as patologias das construções, incluindo planejamento adequado, controle da execução, profissionais qualificados e a manutenção preventiva.

Segundo Andrade e González (1988) avaliações feitas por organizações e comitês formados por especialistas em corrosão e proteção contra corrosão estimaram que as perdas causadas pela corrosão estariam entre 1,25% e 3,5% do Produto Interno Bruto de países em vias de desenvolvimento ou desenvolvidos.

As estimativas do custo anual da corrosão nos Estados Unidos são da ordem de bilhões de dólares e a corrosão em pontes é o maior problema. O colapso do tabuleiro da Silver Bridge in Ohio River custou 40 vidas e 500 milhões de dólares (FONTANA, 1986). De acordo com Long (1993), na Inglaterra, estudos realizados em 1990 apontam para um gasto anual de aproximadamente 36 bilhões de dólares em reparos e manutenção de estruturas de concreto.

No Brasil os danos causados pela corrosão nas armaduras são alarmantes. Segundo Brito (1997) em 1994 gastou-se em torno de 10 bilhões de dólares.

Segundo Metha e Monteiro (1994) a deterioração das estruturas representada pela sua principal causa, a corrosão das armaduras, instala-se devido à porosidade do concreto, seja por deficiência de dosagem ou da espessura da

camada de cobrimento, seja pela presença de microfissuras causadas pela ação de efeitos internos e externos.

É por isso que a seleção de novos e melhores materiais utilizados na construção civil está sendo destacada, considerando-se não mais o quesito de resistência mecânica, os conhecidos concretos de alta resistência (CAR), mas sim os concretos de elevado desempenho (CAD).

De acordo com de Larrard e Malier¹ *apud* Isaia (1995), a maioria dos mecanismos físico-químicos que governam a deterioração do concreto é amenizada quando se emprega CAD: menor permeabilidade à água e ao ar, menor mobilidade de íons cloreto, maior capacidade dos compostos hidratados reterem íons cloreto, alta resistividade elétrica, menor profundidade de carbonatação, boa resistência ao congelamento, menor fissuração por retração, entre outras propriedades.

1.1. Importância e justificativa do estudo

Visto que o estudo da corrosão de armaduras é um tema atual de grande importância para o desenvolvimento da engenharia e objetivando-se contribuir para a diminuição dos altos índices de manifestações patológicas ligados à corrosão de armaduras, esta pesquisa enfatiza o estudo do CAD em estruturas de concreto armado.

No Brasil são poucas as avaliações existentes com relação a este novo material. Os resultados existentes na literatura internacional referem-se aos materiais encontráveis nos respectivos países em que se desenvolveram tais experimentos. Sabe-se muito pouco sobre o real comportamento, no que se refere ao CAD-Brasil, com os materiais aqui encontráveis.

Além de um maior conhecimento do CAD, visa-se também a busca e utilização de materiais de excelente qualidade que, adicionados ao concreto, proporcionem melhorias do ponto de vista mecânico e de durabilidade. Foi o caso do grupo do LMABC – Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento Portland que, associado ao projeto temático “Concreto de alto desempenho com sílica ativa da casca de arroz” e sob coordenação do professor Jefferson Liborio, vêm estudando o efeito da sílica da casca de arroz em argamassas e concretos.

O estudo da sílica em CAD iniciou-se na busca por soluções para a poluição que os rejeitos industriais causavam ao meio ambiente. Devido à sua excelente qualidade pozzolânica e baixo custo, ao ser introduzida no concreto

¹ de LARRARD, F., MALIER, Y. Engineering properties of very high performance concretes. (ed. MALIER, Y). **High Performance Concrete. From material to structure**. London. E & FN SPON. p. 85-114, 1992.

ocasiona uma diminuição do consumo de cimento e ainda reduz o custo. No caso da sílica da casca do arroz, além de contribuir para a diminuição da poluição ambiental, gera uma fonte de renda adicional aos produtores de arroz.

Durante o processo de beneficiamento, o arroz é descascado e sua casca torna-se um resíduo. A estocagem, remoção e o uso final desse resíduo são normalmente considerados sérios problemas. Sabe-se que uma tonelada do produto *in natura* gera cerca de 200 kg de casca de baixa densidade, necessitando de transporte e de grandes áreas para depósito.

O problema é parcialmente resolvido através da sua queima em campo aberto ou como combustível em geradores a vapor. Por apresentar aproximadamente 40% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, a casca não é usada na alimentação dos animais em função do baixo valor nutritivo e nem economicamente viável para fabricação de produtos de celulose, uma vez que contém muita lignina. Após a queima, também não possui finalidade agrícola ou industrial, pois a cinza constitui-se basicamente de sílica. Sendo essa sílica reativa, o material tornou-se atrativo para uso como adição pozolânica ao cimento (METHA² *apud* RÊGO, 2001).

Para se ter uma idéia, a produção mundial de arroz é de aproximadamente 590 milhões de toneladas por ano, segundo dados da Food Outlook (2004). A Ásia é o primeiro produtor mundial, gerando cerca de 538 milhões de toneladas por ano, destacando-se a China, com aproximadamente 167 milhões de toneladas e a Índia, com aproximadamente 132 milhões de toneladas. Em segundo lugar encontra-se a África, com aproximadamente 18 milhões de toneladas, seguida pela América do Sul, com quase 20 milhões de toneladas.

No Brasil, em 2003, a produção de arroz foi de aproximadamente 10,3 milhões de toneladas, segundo IBGE, representando cerca de 51% da produção da América do Sul. As regiões Sul e Centro-Oeste são as maiores produtoras nacionais de arroz, com produção de 5,9 toneladas e 1,7 toneladas, respectivamente.

É evidente que o consumo do concreto vem aumentando consideravelmente nos últimos anos, e, portanto, o consumo de cimento. Segundo Metha e Monteiro (1994) o concreto de cimento Portland é presentemente o mais utilizado material manufaturado, uma vez que, para a maioria das aplicações, ele oferece propriedades adequadas, possuindo um futuro ainda mais promissor. Com isso, o consumo de cimento tende a crescer, como mostra a curva de crescimento do consumo desde 1900 até 2000 (Figura 1.1).

Pela Figura 1.1 observa-se que em 1900 a produção mundial de cimento era insignificante e hoje a produção chega a $1.500 \cdot 10^6$ toneladas.

FIGURA 1.1. Produção de cimento durante o século 20 de acordo com CEMBUREAU (Fonte: <http://www.cembureau.be>).

No Brasil, a produção total de cimento Portland no ano de 2000 chegou a 40 milhões de toneladas (Figura 1.2), contribuindo com 41% de participação no conjunto dos países produtores de cimento da América Latina, conforme citação de Crivelaro (2002).

FIGURA 1.2. Produção nacional de cimento.
Fonte: <<http://www.cimento.com.br/estatisticas.htm>>

Se para cada tonelada de clínquer produzido é liberada aproximadamente uma tonelada de gás carbônico, segundo Malhotra *et al.* (1997), pelo menos 5% das emissões de gás carbônico do mundo são atribuídas à indústria de cimento Portland, contribuindo para a problemática do efeito estufa e para o aquecimento global.

² METHA, P. K. Properties of blended cements made from rice husk ash. **ACI Journal**, Detroit. p. 440-442, 1977.

Kraushaar e Ristinen (1988) afirmam que se a concentração de CO₂ na atmosfera for duplicada, ocorrerá um aumento de 2° a 3°C na temperatura média do planeta, o que seria suficiente para modificar o padrão das intempéries climáticas e promover o degelo de parte da capota polar, ocasionando um aumento do nível dos mares e o alagamento de inúmeras regiões costeiras de todo o mundo. Eles estimam que se não houver uma redução sensível das emissões, a duplicação da concentração de CO₂ ocorrerá em 2050.

Assim, há a necessidade de minimizar o impacto ambiental, direcionando as pesquisas em tecnologia dos concretos para a utilização de materiais alternativos, obtidos pela reciclagem de sub-produtos industriais, com o objetivo de preservar o ambiente, como propõe Cincotto (1984), uma vez que a indústria da construção é usuária de alto consumo de recursos naturais sendo, portanto, a mais indicada para consumir os resíduos das demais indústrias.

Serra (2001) afirma que o desenvolvimento sustentável se embasa no princípio da equidade social, ou seja, os recursos naturais são de todos e para todos, devendo, portanto ser administrados visando o menor impacto sobre o meio ambiente (ecologia) pelo menor custo possível (economia), proporcionando o equilíbrio da ecologia com economia, com o propósito de se produzir com menos energia, menos matéria-prima, menos desperdício, menos poluição, mais reutilização e reciclagem.

Nesse contexto, o estudo da sílica advinda da fabricação das ligas de Fe-Si ou de silício metálico e a sílica extraída da casca de arroz em concretos propõe soluções mais adequadas para o destino final de resíduos de outros setores, contribui para a redução da emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, uma vez que esses resíduos são adicionados em substituição ao cimento, e ainda promove melhorias na qualidade do concreto, aumentando a durabilidade e, conseqüentemente, a vida útil das estruturas de concreto armado.

Metha (2001) conclui que “aumentar a vida útil das estruturas de concreto é uma solução fácil e efetiva para preservação dos recursos naturais. Se desenvolvermos nossa capacidade de projetar e construir estruturas de concreto que durem 500 anos, em vez de 50 anos, iremos multiplicar por 10 a produtividade de nossas reservas de matérias primas, o que significa dizer preservar 90% das mesmas”.

1.2. Objetivos

A partir de vários questionamentos levantados sobre o CAD, adotou-se nesta pesquisa uma abordagem relacionada à sua durabilidade.

O objetivo principal é verificar o comportamento dos concretos de alto desempenho com adição de sílica de Fe-Si ou silício metálico e sílica da casca de arroz, quanto à eficiência na proteção do aço contra a corrosão induzida por cloretos, em relação aos concretos sem adição.

Para tanto, os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Caracterizar os materiais, especialmente a sílica da casca de arroz, a qual é produzida no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento e compará-la com a sílica de Fe-Si ou silício metálico, já comercializada;
- Verificar a interação dos materiais, principalmente cimento, sílica e aditivo, bem como obter a melhor composição dos agregados utilizados;
- Determinar o teor ideal de sílica a ser substituída em volume pelo cimento na execução dos concretos, a partir de dois teores: 5% e 10%, analisando-se propriedades mecânicas e, principalmente, propriedades relacionadas à durabilidade: penetração de água e íons cloreto, sendo este último analisado qualitativa e quantitativamente;
- Verificar o tempo de despassivação da armadura, com possível início da corrosão e a sua velocidade de propagação através de duas técnicas eletroquímicas: potencial de corrosão e impedância eletroquímica, contribuindo, assim, no entendimento e utilização dessas técnicas e
- Analisar o desenvolvimento da microestrutura dos concretos e relacioná-lo com as propriedades mecânicas e de durabilidade, utilizando-se as técnicas de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os concretos com agregados de $D_{\text{máx}} \leq 9,5\text{mm}$ foram elaborados com dois tipos de cimento, CPV ARI Plus e CPV ARI RS, visando-se avaliar a influência do tipo de cimento, e as dosagens aqui pesquisadas baseiam-se nos traços que fizeram parte do Projeto Temático, conforme processo FAPESP 98/08112-0.

1.3. Organização da tese

A estrutura da tese está dividida em sete capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma introdução, a importância da pesquisa, bem como seus objetivos.

O segundo capítulo trata do concreto de alto desempenho de uma forma geral, com conceitos, desenvolvimento histórico, materiais empregados e suas contribuições individuais na confecção do mesmo.

No terceiro capítulo faz-se uma revisão da literatura a respeito de corrosão de armaduras e cita-se algumas técnicas eletroquímicas para sua avaliação.

No quarto capítulo são apresentadas a caracterização dos materiais utilizados e a metodologia empregada nessa pesquisa.

O capítulo cinco mostra os resultados obtidos nos ensaios, apresentando uma análise geral dos concretos estudados.

O capítulo seis contém as conclusões desta pesquisa e, finalmente, o capítulo sete faz referência à bibliografia consultada.

2. CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO

2.1. Desenvolvimento e definição do CAD

Até bem pouco tempo, a única propriedade empregada como parâmetro de controle da qualidade do concreto era a sua resistência mecânica. Porém, a necessidade de se construir estruturas resistentes a ambientes de elevada agressividade fez com que fossem desenvolvidos concretos com excelentes propriedades relacionadas à trabalhabilidade, resistência mecânica e, principalmente, à durabilidade.

Essas evoluções obtidas nas características mecânicas dos concretos juntamente com o desempenho no meio ao qual está inserido, fizeram com que houvesse a diferenciação entre os termos, concreto de alta resistência (CAR) e concreto de alto desempenho (CAD).

Na década de 50 os concretos com resistência à compressão de 34 MPa foram considerados CAR. Uma década depois o intervalo de resistência passou a ser de 40 MPa a 55 MPa, sendo construído em 1965 em Chicago o edifício Lake Point Tower, com resistência à compressão de 53 MPa. Em meados da década de 70, já se utilizavam concretos com quase 80 MPa em pilares de edifícios e, recentemente, concretos com resistência à compressão de 125 MPa vêm sendo empregados na construção civil.

A viabilidade de produção do CAD foi facilitada primeiramente com o uso dos aditivos superplastificantes no final dos anos 60, apesar da sua fabricação datar de 1938 (AÏTICIN, 2000 b). A utilização de aditivos químicos possibilita a completa dispersão dos grãos de cimento, permitindo a obtenção de misturas mais trabalháveis com baixa relação a/c e, portanto, aumentos significativos na resistência e durabilidade.

Um segundo grupo de materiais que veio a contribuir para a produção do CAD é o das adições minerais, cuja utilização iniciou na década de 70: sílica ativa, sílica da casca de arroz, cinza volante, escória de alto-forno, cinza da casca de arroz, a metacaulinita e o pó de calcário. Essas adições têm uma área específica

elevada e granulometria normalmente mais fina que o cimento que, por efeitos físicos e químicos, densificam a zona de transição, produzindo uma microestrutura mais densa e com menor índice de vazios.

Assim, Metha e Monteiro (1994) colocam que a impermeabilidade e a durabilidade são as características principais que definem o CAD. Além de apresentar resistência à compressão maior que 40 MPa, para dosagens feitas com agregados convencionais, deve conter baixa relação a/c, alto teor de cimento e uma pozolana de boa qualidade. São necessários controles de qualidade severos e maior cuidado na seleção e na dosagem dos materiais: aditivos, adições minerais, tipo e tamanho de agregados.

Meeks e Carino (1999) fizeram uma retrospectiva de definições de CAD, de acordo com as definições do *Strategic Highway Program* (SHRP), *NIST/ACI*, Universidade de Tóquio e *Civil Engineering Research Foundation* (CERF). Concluíram que, basicamente, os CAD devem ter: resistência à compressão axial simples maior ou igual a 70 MPa, relação a/agl menor que 0,35 kg/kg, fácil lançamento e compactação sem segregação, alta resistência mecânica nas primeiras idades, alta dureza superficial, estabilidade volumétrica, baixa retração e deformação térmica, baixa permeabilidade e maior durabilidade que os concretos convencionais, quando sujeitos a ataques químicos, gelo e degelo ou altas temperaturas.

Resumidamente Liborio (2002) define o CAD como um material, cientificamente produzido, que atende as expectativas do cliente do ponto de vista estrutural, da estética, de durabilidade frente ao meio ambiente atual e futuro, para fins pré-determinados. Deve ser econômico (custo/benefício) e propiciar vantagens frente a outras alternativas tecnológicas.

2.2. Vantagens e aplicações

Além das estruturas de concreto de alto desempenho serem mais adequadas a meios ambientes altamente agressivos, o emprego do CAD ainda proporciona um ganho de área útil, redução do número e dimensões de pilares de edifícios, diminuição do consumo de material, redução da carga permanente da estrutura e, conseqüentemente nas fundações, tempo de execução menor e, portanto, melhor relação qualidade/custo.

Esse tipo de concreto, segundo Helene (1993), é o mais indicado para obras industriais sob ação de agentes agressivos como plataformas marítimas, tanques, reservatórios, obras enterradas e pisos sob ação de rejeitos nucleares, pois diminui a necessidade de jaquetas metálicas, tornando-se assim uma solução

segura e elegante e eliminando o duplo confinamento. É muito utilizado também em pavimentos de rodovias, reparos e recuperação de estruturas, vertedouros e dissipadores de barragem, entre outros tipos de construções.

Há um grande interesse também na indústria hortifrutigranjeira na proteção das estruturas das câmaras de refrigeração que periodicamente devem ser limpas sob refrigeração, e se utilizam sais de degelo à base de cloreto de sódio. Há a necessidade, portanto, de se produzirem estruturas duráveis à ação de cloretos.

De acordo com Repette (1997), condições de elevada agressividade química são freqüentemente encontradas também em indústrias de fertilizantes, onde o transporte, a produção e o armazenamento de ácidos e sais agressivos são partes da rotina diária. Sais como o nitrato de amônio, cloreto de potássio e sulfato de potássio são matérias-primas principais e grandes deteriorações do concreto das zonas de estocagem têm sido reportadas. Além disso, as indústrias de fertilizantes produzem ácidos para serem empregados como matéria-prima, dentre eles, o ácido nítrico e sulfúrico, que causam grande deterioração do concreto em áreas de produção.

Neville (1997) cita um outro campo de aplicação do CAD: instalações agropecuárias, como pisos de fazendas produtoras de leite, de criação de suínos e nos defumadores de aves. A baixa permeabilidade do concreto oferece maior resistência aos agentes agressivos provenientes da alimentação, da urina e das fezes dos animais e impede a proliferação de bactérias, reduzindo sensivelmente a transmissão de doenças.

2.3. Obras em CAR e CAD

Com os avanços tecnológicos no desenvolvimento de CAR e CAD, verdadeiros “arranha-céus” estão sendo construídos. Algumas torres já construídas chegam a ter mais de 500 m de altura. No Japão está em fase de projeto talvez o maior edifício do mundo, o Millennium Tower, com uma altura de 800 m.

Citam-se algumas obras importantes, consideradas como um recorde na época em que foram construídas (Figuras 2.1 e 2.2):

- Empire State Building, com 381 m, construído em 1931 em Nova Iorque, EUA;
- Sears Tower, com 442 m, construído em 1974 em Chicago, EUA;
- Water Tower Place, com 262 m, construído em 1976 em Chicago, EUA;
- Scotia Plaza, com 275 m, construído em 1988 em Toronto, Canadá;
- Two Union Square, com 226 m, construído em 1989 em Seattle, EUA.
- Petronas Tower, com 452 m, construído em 1997 em Kuala Lumpur, Malásia;

- Jin Mao Tower, com 421 m, construído em 1998 em Shangai, China e
- Taipei 101, com 509 m, construído em 2004 em Taipei, Taiwan.

FIGURA 2.1. 1) Empire State Building, 2) Sears Tower, 3) Water Tower Place e 4) Scotia Plaza. Fonte: <http://www.emporis.com/pt/bu/sk/st/tp/wo/>.

FIGURA 2.2. 5) Two Union Square, 6) Petronas Towers, 7) Jin Mao Tower e 8) Taipei 101. Fonte: <http://www.emporis.com/pt/bu/sk/st/tp/wo/>.

Além dos altos edifícios, obras como viadutos, plataformas marítimas, pontes vêm sendo construídas em CAD, como é o caso da ponte Joigny, construída em 1988 e a ponte da Normandia, inaugurada em 1995, ambas construídas na França (Figura 2.3). As pontes e viaduto apresentados na Figura 2.4 se destacam pelo projeto de vida útil de 100 anos, construídos recentemente no Canadá (I), Portugal (II) e França (III) (MARCIANO e AÏTICIN, 2005).

FIGURA 2.3. Ponte Joigny e Ponte da Normandia. Fonte: <http://www.corrosion-doctors.org/Landmarks/Normandy.htm>.

FIGURA 2.4. Confederations Bridge, Bridge over Tagus river e Viaduct de Millau.

No Brasil destaca-se a construção de alguns edifícios em CAD: o Centro Empresarial Nações Unidas e o edifício E-Tower, ambos construídos em São Paulo em 1997 e 2005, respectivamente, e o Evolution Towers, construído em Curitiba (Figura 2.5).

FIGURA 2.5. a) Centro Empresarial Nações Unidas, b) E - Tower e c) Evolution Towers. Fonte: <http://www.engemix.com.br/news.html> e Batlouni Neto (2003).

O Centro Empresarial Nações Unidas é composto de três edifícios, onde o maior possui 158 m de altura. Foram utilizados concretos com resistência à compressão de 35 MPa aos 28 dias nas lajes e vigas e de 50 MPa nos pilares, sendo considerado um recorde de bombeamento em altura.

Outro edifício que utiliza o CAD é o E-Tower, terceiro maior edifício de São Paulo, com 167 m de altura. Alguns pilares foram construídos com concreto de resistência à compressão de 125 MPa à idade de 28 dias, o que propiciou um ganho de 16 vagas de estacionamento, com uma significativa economia de custos. No total são 42 pavimentos com 4 subsolos.

O mais recente conjunto de edifícios em CAD é o Evolution Towers, que compreende 3 torres: Carlton Curitiba Hotel, Evolution Corporate e Smart Residence. Foram utilizados concretos de 60 MPa de resistência à compressão, o que permitiu a realização de um menor número de pilares, com dimensões mais esbeltas, e, assim, um aumento da área útil interna dos pavimentos. Além disso, houve uma diminuição da taxa de armadura, com redução de 7,2% no consumo do aço na construção.

2.4. A microestrutura dos CAD

A grande diferença do CAD em relação ao concreto convencional é a sua microestrutura densa, homogênea e pouco cristalina, decorrente da melhoria da terceira fase do material concreto: a zona de transição da pasta de cimento - agregado (Figura 2.6).

O concreto tem uma estrutura altamente complexa, fazendo com que as relações estrutura-propriedades, que são geralmente tão úteis para o entendimento e controle das propriedades dos materiais, sejam relativamente difíceis de serem aplicadas. O concreto convencional contém uma distribuição heterogênea de muitos componentes sólidos, assim como vazios de várias formas e tamanhos que, conectados, proporcionam maior ou menor permeabilidade. Daí, as propriedades mecânicas do concreto dependerem não só das propriedades da pasta hidratada e dos agregados, mas principalmente, das propriedades da zona de transição pasta-agregado, considerada o “elo fraco” da mistura (DAL MOLIN, 1995).

É geralmente nessa região que, sob tensão, as fissuras tenderão a se formar e propagar preferencialmente ao longo da interface pasta-agregado.

FIGURA 2.6. Zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento (METHA e MONTEIRO, 1994).

A zona de transição apresenta características diferentes do restante da pasta, que variam conforme seus componentes. Segundo Metha e Monteiro (1994), é uma camada delgada, de aproximadamente 10 μm a 50 μm de espessura e envolve todo o agregado. Por ser menos resistente do que as outras fases do concreto, exerce uma influência muito maior sobre o comportamento mecânico e a durabilidade do concreto.

Destaca-se que essa zona não aparece só nas superfícies de agregados, mas também está presente em outras interfaces em compósitos à base de materiais cimentícios, tais como a região da interface aço-concreto.

A microestrutura da zona de transição apresenta alta porosidade. Dois efeitos são os grandes responsáveis pela zona de transição apresentar relação a/c superior à da matriz de cimento: o efeito de superfície causado pelos agregados (efeito parede) e a exsudação interna. Há uma tendência de acúmulo de água ao redor do agregado, deixando esta região mais porosa e, portanto, mais susceptível ao crescimento de cristais de hidróxido de cálcio (CH) e etringita. Esses cristais, que crescem de forma aleatória na pasta de cimento, passam a ter uma orientação preferencial, aproximadamente perpendiculares à superfície das partículas do agregado.

Uma das maneiras de reduzir esses efeitos é por meio da redução da relação a/c e da incorporação de partículas com granulometria mais fina que o cimento, como é o caso da sílica ativa. Além da resistência da pasta de cimento ser maior pela maior compacidade, há também um aumento da resistência pela diminuição da quantidade de produtos cristalinos nos produtos de hidratação. Esses produtos apresentam uma alta área superficial, uma alta massa molecular e um comprimento de cadeia maior – maior quantidade de C-S-H (SILVA, 2000).

Os grãos finos e esféricos da sílica ativa produzem um mecanismo físico responsável pela redução da exsudação interna, porque bloqueiam os canais de fluxo de água, e um empacotamento mais eficiente das partículas finas na superfície do agregado, eliminando o efeito parede, além de evitar a formação preferencial de grandes cristais de hidróxido de cálcio devido aos vários pontos de nucleação.

O efeito químico da sílica ativa é sua reação pozolânica, a qual proporciona a redução do hidróxido de cálcio e aumenta a quantidade de C-S-H, obstruindo os poros do concreto e reduzindo a permeabilidade.

De acordo com Metha e Monteiro (1994) a estrutura da zona de transição, especialmente o volume de vazios e microfissuras presentes, têm grande influência sobre a rigidez ou módulo de elasticidade do concreto. No material composto a zona de transição serve de ponte entre os dois constituintes: a argamassa matriz e as partículas de agregado graúdo. Mesmo nos casos em que os constituintes individuais têm rigidez elevada, a rigidez do material composto pode ser baixa por causa de pontes rompidas (vazios e microfissuras na zona de transição), as quais não permitem transferência de energia. Assim, devido a microfissuração, o módulo de elasticidade do concreto cai mais rapidamente do que a resistência à compressão.

2.5. Materiais e componentes

2.5.1. Cimento

O cimento Portland é o material mais utilizado na produção do concreto. É um aglomerante hidráulico cujo processo de fabricação consiste no aquecimento a altas temperaturas das matérias-primas, calcário e argila, originando o clínquer. O clínquer passa por uma moagem e ao produto final é adicionado em torno de 5% de gipsita para impedir a pega instantânea. Portanto, o cimento é composto essencialmente de cálcio e sílica, havendo outros minerais que constituem as impurezas.

Os teores de óxidos básicos (CaO) e óxidos ácidos (SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃), que constituem a matéria-prima para obtenção do clínquer, são mostrados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1. Proporção de óxidos nos cimentos Portland (TAYLOR, 1997).

Óxido	Teor %
CaO	67%
SiO ₂	22%
Al ₂ O ₃	5%
Fe ₂ O ₃	3%
Outros componentes	3%

Segundo Aïtcin (2000), a gipsita era a única fase de sulfato de cálcio adicionada durante a manufatura do cimento, entretanto os cimentos modernos podem conter outras formas de sulfato de cálcio, tais como: anidrita natural cristalizada, hemidratro, gesso desidratado ou anidrita solúvel e sulfato de cálcio sintético. Tem sido também utilizado o fosfogesso, proveniente da indústria de ácido fosfórico:

O grau de solubilidade de todos esses sulfatos não é igual e pode ser profundamente modificado na presença de um superplastificante, assim o equilíbrio do grau de solubilidade da fase de C₃A do cimento e a do sulfato de cálcio podem também ser profundamente alteradas. Isso pode resultar tanto numa pega instantânea como numa falsa pega, ainda que a quantidade adicionada esteja correta.

Os compostos apresentados na Tabela 2.1. reagem quimicamente, resultando em mais de 90% em 4 compostos principais do cimento, como indica a Tabela 2.2.

TABELA 2.2. Constituintes principais do cimento Portland.

Composto	Constituição	Símbolo
Silicato tricálcio	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcio	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcio	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcio	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Segundo Melo (2000), durante o processo de formação do clínquer em altas temperaturas, os elementos presentes no sistema e as impurezas (Mg, Na, K e S) possuem capacidade de entrar em soluções sólidas em cada um dos principais compostos, criando defeitos nas estruturas cristalinas.

No caso dos silicatos C_3S e C_2S , ambos contém pequenas quantidades de íons e suas formas impuras são conhecidas como alita e belita, respectivamente. Os aluminatos cálcicos, C_3A e C_4AF , também contém impureza em sua estrutura cristalina e suas estruturas complexas são caracterizadas por grandes vazios estruturais, responsáveis pela elevada reatividade dos compostos aluminatos.

Além dos 4 principais compostos já apresentados na Tabela 2.2, existem compostos secundários como MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O e Na_2O os quais geralmente representam um percentual reduzido de massa de cimento. Alguns deles tornam-se prejudiciais em grandes quantidades como, por exemplo, o óxido de magnésio (MgO), que em sua forma cristalina é chamado de periclásio, possui uma hidratação lenta e expansiva. Igualmente os óxidos de sódio e potássio (Na_2O e K_2O), conhecidos como álcalis (embora existam outros álcalis no cimento), que podem reagir com o agregado e gerar as reações álcali-agregado.

A composição química e mineral, o tamanho do grão e a distribuição granulométrica do cimento são fatores importantes a serem considerados na seleção do mesmo, pois repercutem na resistência inicial e final do concreto. Quanto mais fino o cimento, mais rápida será sua reação de hidratação e maior sua reatividade. A trabalhabilidade e a quantidade de água são alteradas pelo teor de C_3A e pela distribuição granulométrica.

A quantidade de C_3A do cimento também é um fator importante quando se trata da corrosão de armadura. Ela determina a capacidade de combinação com os íons cloreto. Quanto maior a quantidade de C_3A , menor é a concentração de Cl^- livres no concreto, devido à formação dos cloroaluminatos. Diminuída a concentração de Cl^- livres, a ocorrência da corrosão é dificultada. Maiores detalhes são fornecidos no capítulo 3.

a) Hidratação do cimento

Segundo Taylor (1997) no que se refere à química do cimento, o termo hidratação denota a totalidade das trocas ou alterações que ocorrem quando o cimento anidro ou uma de suas fases é misturado à água. Devido à complexidade das reações de hidratação, o principal aspecto abordado é a formação de produtos de hidratação.

O mecanismo de hidratação do cimento Portland pode ser entendido por dois mecanismos diferentes em estágios diferentes: dissolução-precipitação (em estágios iniciais) e topoquímico ou hidratação no estado sólido (em estágios posteriores).

- Dissolução-precipitação: consiste na dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, na formação de hidratos na solução e, devido a sua baixa solubilidade, numa eventual precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada. Corresponde a 30% da hidratação, entre 3 e 24 horas.
- Topoquímico: quando a mobilidade iônica na solução torna-se restrita, a hidratação da partícula residual de cimento ocorre por reação no estado sólido (difusão iônica). Essas reações ocorrem diretamente na superfície do cimento anidro sem entrarem em solução.

Basicamente, a hidratação do cimento se dá pela hidratação dos seus 4 principais componentes: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF (Figura 2.7). O endurecimento da pasta é realizado pela hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF) e a resistência dos compósitos é caracterizada pelos silicatos (C_3S e C_2S).

FIGURA 2.7. Microscopia da seção polida de um nódulo de clínquer (MELO, 2000).

A velocidade de hidratação de cada um é diferente, sendo que a reatividade do C_3A é maior, seguida do C_3S , C_4AF e C_2S . A concentração e reatividade dos compostos do cimento, bem como a temperatura, controlam a velocidade das reações de hidratação.

Apesar da hidratação das fases do cimento Portland se interagirem durante a hidratação do cimento, é interessante estudar cada reação isoladamente.

A hidratação dos silicatos inicia algumas horas após o início da hidratação do cimento. Tanto a hidratação do C_3S como do C_2S originam o silicato de cálcio hidratado (C-H-S) e hidróxido de cálcio (CH). O primeiro produto é conhecido também como tobermorita e o segundo como portlandita.

Segundo Metha e Monteiro (1994) o C-S-H representa de 50% a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento Portland completamente hidratada. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino, com área específica de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

Já o CH possui uma morfologia bem definida em forma de prismas hexagonais, cujas dimensões aumentam com o espaço disponível para o seu desenvolvimento (DAL MOLIN, 1995). Constituem cerca de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratada. Pouco contribui para a resistência e dissolve-se em presença de umidade, sendo quimicamente instável devido às baixas forças de Van der Waals. Porém, é o CH que proporciona a alcalinidade da água presente nos poros do concreto e mantém a armadura passivada.

Segundo Neville (1997) as reações de hidratação podem ser escritas da seguinte forma:

Quanto à hidratação dos componentes da fase intersticial, a hidratação do C_3A é rápida. Após alguns minutos de hidratação do cimento Portland já aparecem os primeiros cristais aciculares de sulfoaluminatos de cálcio, resultado da reação do C_3A com o gesso. Esses cristais, também conhecidos como etringita ($C_6AS_3H_{32}$), adquirem uma forma cristalina estável (AFt), cuja estabilidade está associada à presença de sulfato de cálcio. Dependendo da proporção alumina-sulfato, a etringita pode tornar-se instável e decompor-se, formando o monossulfato hidratado (AFm). É uma forma mais estável e possui a forma de placas hexagonais delgadas.

Dentre os aluminatos e sulfoaluminatos de cálcio hidratados, está o composto higrogranada, que segundo Taylor (1997), está ligado à fase AFm. Sua estrutura está relacionada ao mineral granada ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), na qual há substituição parcial ou total do Si^{4+} por $4H^+$. Pode haver ainda substituição parcial ou total do Al^{3+} por Fe^{3+} , sendo a fórmula geral $C_3A_{1-x}F_xS_{3-y/2}H_y$.

Os compostos de sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos da pasta hidratada e são responsáveis pelo início da pega e desenvolvimento da resistência inicial.

A hidratação do C_4AF tem pouca influência na resistência da pasta endurecida e ocorre paralelamente à do C_3A , com formação de produtos análogos (AFt e AFm).

A distribuição e velocidade de formação dos produtos de hidratação dependem particularmente do tamanho dos grãos de cimento e do grau de hidratação. Grãos menores do que $5\text{ }\mu\text{m}$ hidratam-se imediatamente formando C-H-S externo, enquanto que grãos entre $5\text{ }\mu\text{m}$ e $15\text{ }\mu\text{m}$ reagem até 7 dias formando C-H-S externo e interno. Somente o centro dos grãos maiores do que $12\text{ }\mu\text{m}$ hidratam-se eventualmente para formar C-H-S interno no estado sólido (SCRIVENER³ *apud* ISAIA, 1995).

Taylor resume o desenvolvimento da microestrutura em 3 estágios, associadas ao tempo necessário, conforme indica a Figura 2.8:

- *Estágio 1* (período inicial da hidratação, de pré-indução e indução): logo após o contato com a água, há a formação de uma membrana de gel rica em alumina e sílica sobre a superfície do grão. Após 10 min há a presença de agulhas de etringita (AFt) sendo que as mesmas ocorrem na superfície do grão e a uma certa distância do mesmo.
- *Estágio 2* (período de hidratação): de 3 a 24 horas constata-se a reação de cerca de 30% do cimento caracterizando-se pela rápida formação do CH e C-S-H. O C-S-H envolve os grãos e ocasiona a nucleação das agulhas de AFt. Nesta fase formam-se os espaços entre a camada externa e o grão anidro, que será preenchido por uma solução altamente concentrada (hidratação por dissolução-precipitação: os silicatos anidros são dissolvidos e se precipitam na camada externa envolvente ao grão).
- *Estágio 3* (período final da hidratação): com o decréscimo da permeabilidade da camada envolvente ao grão, o C-S-H começa a ser depositado internamente ao grão, sendo preenchido até os 7 dias. A concentração de sulfatos cai pela transformação da AFt em AFm, seguindo a evolução da hidratação a idades mais avançadas.

³ SCRIVENER, K. L. The microstructure of concrete. In: SKALNY, J. **Materials Science of concrete I**. Westerville: The American Ceramic Society. p. 127-162, 1989.

FIGURA 2.8. Hidratação representada por Scrivener³ *apud* Taylor (1997).

Algumas observações finais sobre a hidratação do cimento Portland do ponto de vista do CAD são importantes. Segundo Aïtcin (2000) é importante que o cimento desenvolva tanto quanto possível o C-S-H, uma vez que é o responsável pelo desenvolvimento das resistências.

Outro fator a ser considerado é a natureza polimórfica do C_3A , determinada principalmente pela quantidade de álcalis nele aprisionada (Na_2O) e muito importante no que se refere a reologia. Se o C_3A é cúbico, ele reage rapidamente com os íons sulfato para formar uma casca quase impenetrável de etringita em volta do C_3A , a qual impede o prosseguimento da sua hidratação. Em tais casos, os íons SO_4^{2-} devem estar disponíveis muito rapidamente. Se ele é ortorrômbico, ele reage menos rapidamente, mas forma uma malha frouxa de longas agulhas de etringita, as quais continuam a crescer sem criar o mesmo tipo de barreira fechada que acontece no caso anterior.

Deve-se também manter um equilíbrio adequado entre íons sulfato, cálcio e alumínio dentro da pasta de cimento fresca, a fim de evitar a formação de aluminato de cálcio hidratado, o que resultaria na pega instantânea.

b) Escória e seu processo de hidratação

Alguns pontos relacionados à escória de alto forno são aqui considerados, pois um dos cimentos utilizados nessa pesquisa possui 30% de escória em sua composição, o CP V ARI RS.

Segundo a NBR 11172/89, a escória é definida como um material vítreo que possui propriedades hidráulicas latentes, ou seja, quando finamente moída e misturada com a água, é capaz de reagir e endurecer. Consiste essencialmente de partículas finas de sílica vítrea, modificada consideravelmente pela presença de grandes quantidades de íons cálcio, magnésio e alumínio, conforme mostra a Tabela 2.3.

TABELA 2.3. Composição química da escória.

Componente	Teor (%)
SiO ₂	25 a 35
Al ₂ O ₃	12 a 20
CaO	35 a 50
MgO	1 a 10

Apesar da escória granulada ser auto-cimentante, a quantidade de produtos cimentantes formados e as taxas de formação são insuficientes para aplicação do material com fins estruturais, devendo ser usada em combinação com o cimento Portland (METHA e MONTEIRO, 1994).

A escória deriva da fabricação do ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas. É um produto resultante da ganga do minério de ferro, da cinza do coque, do calcário e da dolomita, empregados como fundentes, que alimentam o alto-forno. A elevadas temperaturas há a separação entre o ferro e os óxidos fundidos, os quais não se misturam ao metal. Esses dois líquidos imiscíveis acumulam-se no fundo do alto forno, sendo coletadas duas substâncias diferentes, com massas específicas aparentes distintas: o ferro fundido (7000 kg/m³) e um material mais leve chamado escória (2000 a 2800 kg/m³), segundo Metha e Monteiro (1994). Os dois líquidos são periodicamente separados: o ferro para posterior refino e a escória líquida para ser granulada por jatos de água. Possui uma área específica de 400 m²/kg a 500m²/kg.

Segundo Kattar e Regattieri (1998), quando o resfriamento é feito lentamente, como por exemplo, ao ar, os óxidos componentes da escória se cristalizam e perdem as características hidráulicas, não sendo, portanto, usados na indústria cimenteira. Quando o resfriamento se dá de maneira rápida, pela imersão ou aspersão de água ou vapor, a escória se vitrifica e seus componentes não perdem as características hidráulicas. Este produto não cristalizado é moído à finura adequada e usado como adição ao cimento Portland.

Sua atividade hidráulica é bem menor que a do cimento Portland. Quando o grão de escória entra em contato com a água, forma-se ao redor uma membrana com baixa permeabilidade, restringindo a dissolução dos constituintes. Quando há a elevação da concentração de íons Ca²⁺, ou o aumento do pH da solução, essa membrana dissolve-se, permitindo o prosseguimento da reação. Quem propicia elevado pH é o Ca(OH)₂, que além de permitir o prosseguimento das reações de hidratação da escória, reage com a mesma proporcionando durabilidade às pastas endurecidas frente a meios ácidos.

As escórias granuladas de alto-forno apresentam menor velocidade de hidratação em relação ao clínquer, portanto os cimentos com adição desse material

podem apresentar, em igualdade de condições, menor desenvolvimento inicial de resistência. A partícula de escória ativada pelo cimento Portland mostra sinais de início de reação após 7 dias de hidratação. Após 28 dias a hidratação de escória permanece incompleta, podendo ter um núcleo não hidratado.

2.5.2. Agregados

Em concretos convencionais, é pequena a influência das propriedades dos agregados na resistência do concreto, desde que estes apresentem boa qualidade. Porém, apresentam uma influência significativa quando utilizados em concretos de alta resistência ou concretos de elevado desempenho.

As principais características do agregado que devem ser analisadas são: massa específica, textura, granulometria e resistência à abrasão, uma vez que é a fase responsável pela estabilidade dimensional, massa unitária e módulo de elasticidade do concreto. Porém é necessário um controle mais rigoroso da qualidade do agregado com relação a granulometria e tamanho máximo, uma vez que a proposta é manter a relação a/c mais baixa possível.

Silva (2000) afirma que o agregado para concretos de elevado desempenho não deve possuir alterações mineralógicas, e sim características cristalinas finas, pois agregados com minerais parcialmente modificados, com fissuras intra e intergranular, além da presença de plano de laminação e clivagem, enfraquecem o agregado. Além de boa resistência mecânica, o agregado deve possuir propriedades químicas adequadas aos tipos de aglomerante empregados e deve ser isento de substâncias prejudiciais.

A forma das partículas e a textura superficial do agregado, responsáveis pelas ligações entre a pasta e o agregado, são características importantes, pois influenciam na trabalhabilidade e na compacidade. Quanto mais áspera a superfície do agregado, maior é o intertravamento mecânico entre o agregado e a matriz de cimento. Assim, agregados provenientes de rocha britada produzem melhor aderência do que pedregulho ou seixo.

Com relação à forma dos grãos, partículas chatas e alongadas têm uma tendência maior de acumular água, fenômeno conhecido como exsudação interna, tornando a zona de transição mais porosa e propensa à fissuração. Além disso, as partículas angulosas exigem mais água de amassamento, pois áreas superficiais maiores para mesmo volume necessitam de mais água de molhagem.

Metha e Monteiro (1994) afirmam que a distribuição granulométrica do agregado deve ser adequada a ponto de proporcionar maior densidade no empacotamento das partículas, ocasionando menor consumo de cimento para uma

determinada trabalhabilidade e um menor custo da obra. Com isso, a composição de agregados tem sido bastante utilizada, visando-se a obtenção de maior massa unitária ou menor índice de vazios.

Liborio (2004) menciona que é possível dopar agregados de baixa qualidade com os mesmos materiais que irão compor o concreto de alto desempenho, transformando-os em agregados de boa qualidade para determinada finalidade.

Segundo Neville (1997) o elevado consumo de cimento e as incompatibilidades dos módulos de elasticidade entre a pasta e o agregado tornam o CAD mais susceptível a microfissuração na zona de transição, porém esses efeitos podem ser reduzidos com o uso de partículas menores de agregado graúdo. Agregados menores acarretam maiores consumos de água que podem ser compensados com o uso de aditivos superplastificantes. Além disso, as partículas menores do agregado graúdo são geralmente mais resistentes do que as partículas grandes. O processo de redução das partículas freqüentemente elimina os defeitos internos do agregado, tais como poros grandes, microfissuras e inclusão de minerais dúcteis.

2.5.3. Aditivo superplastificante

Os aditivos superplastificantes atuam como redutores de água, ocasionando um aumento de resistência mecânica e durabilidade, atuam como plastificante, melhorando a trabalhabilidade (mistura, lançamento, adensamento e acabamento) para um mesmo consumo de água e ainda reduzem a segregação dos concretos.

Segundo Metha e Monteiro (1994) os aditivos superplastificantes são capazes de reduzir o conteúdo de água de três a quatro vezes em relação aos aditivos plastificantes, sem que haja retardamento no tempo de pega.

A utilização dos aditivos superplastificantes em concretos iniciou-se no final da década de 60, sendo introduzido quase que simultaneamente no Japão e Alemanha (AITCIN, 2000.b). As primeiras aplicações de superplastificantes foram como fluidificantes, mais do que como redutores de água, com o objetivo de facilitar o lançamento do concreto sem riscos de segregação. Somente nos anos 80 foi que o superplastificante, utilizado em teores maiores que os recomendados pelos fabricantes, foi usado como um redutor de água de grande efeito.

Atualmente os aditivos superplastificantes podem ser divididos em 4 grupos: aditivos sulfonatos de policondensado de naftaleno e formaldeído, usualmente denominados de naftaleno (NS), sulfonatados de policondensado de

melamina e formaldeído, usualmente denominado de melamina (MS), lignossulfonatos modificados (LS) e policarboxilatos (PC).

Na década de 70 os superfluidificantes eram quase que exclusivamente compostos por melamina sulfonada e naftaleno sulfonado condensado com formaldeído, considerados como aditivos de primeira geração. Entretanto, nos concretos em que foram utilizados esses aditivos, surgiram problemas relativos à exsudação e à segregação, com acentuada perda de trabalhabilidade com o tempo. Elaboraram-se novos produtos com o objetivo de suplantar essas deficiências, obtendo-se os chamados aditivos de segunda geração, que correspondiam a misturas de lignossulfonados modificados, conforme Alves (1994).

Recentemente foram lançados no mercado os aditivos de terceira geração, à base de policarboxilato, conhecidos como aditivo superplastificante de alta eficiência. Conferem aumento na fluidez do concreto, permitindo a produção de concretos fluídos e auto-adensáveis e reduzindo bastante a quantidade de água das misturas, o que ocasiona a produção de concretos de elevada resistência e durabilidade.

O efeito do aditivo superplastificante é diretamente sobre as partículas de cimento, caracterizado pela ação defloculante ou dispersante. As partículas de cimento Portland têm uma tendência para flocular quando misturado com a água. Essa tendência é resultado de forças eletrostáticas e forças de Van der Waals entre partículas, que induzem à formação de uma rede aberta de canais entre as partículas, onde pode aprisionar parte da água, ficando indisponível para hidratação da superfície das partículas e para fluidificação da mesma (LEGRAND e WIRQVIN, 1992). Os aditivos atuam no sentido de carregar as partículas de cimento equidirecionalmente, causando conseqüentemente a sua repulsão (Figura 2.9).

FIGURA 2.9. Efeito da defloculação dos grãos de cimento.

O mecanismo de ação de um aditivo à base de policarboxilato, utilizado nesta pesquisa, produz o efeito de dispersão das partículas de cimento pela repulsão eletrostática e também um efeito estérico, devido a sua constituição de longas cadeias laterais, melhorando ainda mais a capacidade de dispersão das

partículas de cimento se distanciarem entre si. A Figura 2.10 ilustra o mecanismo de repulsão dos aditivos superplastificantes.

FIGURA 2.10. Mecanismo de repulsão dos aditivos superplastificantes: a) ação dos aditivos melanina e naftaleno e b) ação dos aditivos policarboxilatos.

Uchikawa *et al.* (1997) complementa que o aumento das forças eletrostáticas repulsivas causadas pela adsorção do aditivo nas partículas sólidas de cimento é gerado pela formação de uma dupla camada elétrica e pelo incremento do potencial superficial, já as forças repulsivas estéricas são baseadas na interação das camadas de adsorção dos aditivos e consideradas como principais na determinação da fluidez da pasta.

Trabalhos desenvolvidos por Ramachandran (1985) sobre o papel dos superfluidificantes na hidratação do cimento mostraram, de um modo geral, que os vários componentes do cimento adsorvem os aditivos de forma irreversível e apresentam retardamento no processo de hidratação. No cimento, os componentes C_3A e C_4AF adsorvem grandes quantidades de aditivo rapidamente, restando menores quantidades do produto na fase aquosa, para retardar a hidratação do C_3S . Não foram constatadas diferenças substanciais na morfologia de pastas de cimento hidratadas com superfluidificantes em relação a pastas sem aditivo, entretanto foi observada a formação de partículas mais finas e com uma estrutura mais densa para misturas aditivadas.

Segundo Melo (2000), as interações do cimento com aditivo são dependentes da temperatura ambiente, da finura e da composição do cimento, especialmente em relação aos teores de C_3A , SO_3 e álcalis, que controlam a evolução da formação da etringita. A reação entre o sulfato de cálcio e a fase C_3A do clínquer do cimento Portland, que conduz a produtos em forma de agulhas (AFt), é retardada e os produtos da reação são menores, com partículas em forma cúbica. Geralmente, observa-se também que o superplastificante retarda a conversão da etringita (AFt) em monossulfato (AFm). Ainda segundo esse autor, para o cimento tipo V com baixo teor de C_3A , pode-se ter uma excessiva adsorção de superplastificante no sistema em processo de hidratação, quando utilizado em altos

teores. Isso, por sua vez, pode ser relacionado com a resistência à compressão mais baixa, visto que a excessiva adsorção de superplastificante retarda a hidratação dos grãos de alita e belita.

A escolha do superplastificante é importante quando se faz concreto de alto desempenho, pois nem todos os tipos e marcas reagem da mesma forma com um determinado cimento. Deve-se estudar a compatibilidade entre uma determinada marca de superplastificante diretamente através das características reológicas de uma pasta ou concreto, em relação ao cimento e superplastificante.

2.5.4. Sílica ativa

A aplicação da sílica ativa em concretos iniciou-se na busca por soluções que os rejeitos industriais causavam ao meio ambiente. Sem valor econômico, mas de excelente qualidade pozolânica, as primeiras pesquisas iniciaram-se na Universidade Técnica da Noruega, na década de 50, segundo Sellevold e Nielsen (1987). O primeiro registro do emprego da sílica em concreto estrutural ocorreu em 1971, com a construção de uma usina de fundição de minérios e, posteriormente, foi utilizada em concreto projetado, em 1977, ambos na Noruega.

Em diversos outros países, o emprego da sílica começou na década de 70, como na Islândia, em 1972, no Canadá, em 1978, nos EUA, também no final da década de 70, sendo utilizada há mais de 20 anos por produtores de concreto.

Segundo Rêgo (2001), a produção mundial de sílica é de cerca de 1 milhão de toneladas por ano, sendo a Noruega e os Estados Unidos os maiores produtores. Além da aplicação em concretos, a sílica ativa está sendo aplicada também em refratários, fertilizantes, como fíler para vulcanização de borracha e plásticos, em cimento para poços petrolíferos e cosméticos (ODA, 2003).

A aplicação da sílica ativa em embalagens de alto desempenho para imobilizar rejeitos radioativos vem sendo desenvolvido junto ao Departamento de Rejeitos Radioativos do IPEN. Dellano (2003) descreve que a utilização da sílica ativa proporcionou a elevação dos valores das propriedades requeridas como critérios de aceitação de rejeitos em depósitos, obtendo-se melhor desempenho do embalado, do ponto de vista de segurança radiológica e otimização da sua receita. Houve uma diminuição do número de embalagens de rejeito tratado, o que significa menor custo de materiais, menor número de locais de imobilização, menor espaço para estocagem intermediária, menor volume para transporte e disposição final, indicando grande vantagem na utilização desta adição.

No Brasil, a sílica ativa foi introduzida pela Empresa Elken-Microsílica em 1984 e foi pela primeira vez utilizada na confecção de um elemento estrutural em

1985, por Liborio, na confecção de um pilar para a empresa Companhia de Desenvolvimento Habitacional do Estado de São Paulo – CDH, atual CDHU.

a) Produção

A sílica ativa é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de elevada pureza e carvão em forno elétrico de eletrodos de arco submerso. Esse subproduto é um dióxido de sílica amorfa (SiO_2), a qual é gerada como um gás dentro dos fornos elétricos em arco durante a redução do quartzo puro. O SiO que se desprende na forma de gás se oxida e condensa em um material composto de partículas esféricas extremamente pequenas, com aspecto vítreo e muito reativas.

O processo de fabricação da sílica ativa é ilustrado Figura 2.11. A temperatura de operação nos fornos elétricos a arco é da ordem de 1600°C a 2000°C .

FIGURA 2.11. Produção de silício metálico, resultando sílica ativa como resíduo industrial (ALMEIDA, 1996).

Nos processos de fabricação de ligas Fe-Si, a matéria prima não apresenta a mesma qualidade daquela utilizada na produção de silício metálico, podendo conter quantidades variadas de SiO_2 e devendo, portanto, ser analisada quanto à sua potencialidade para uso em concretos. Parte dessa sílica poderá ser cristalina e conter carbono, os quais afetam diretamente as propriedades físicas e químicas do material.

Os principais fatores da sílica ativa são granulometria, área específica e a pozolanicidade, função da sua característica amorfa. A sílica ativa deve ser amorfa (teor de SiO_2 maior que 85%) e possuir área específica extremamente alta. As sílicas cristalinas podem gerar a silicose, altamente nocivas à saúde.

b) Composição química

A composição química da sílica ativa varia em função do tipo de fábrica de produção – silício ou silício metálico, da origem do material (matéria-prima) e do

método de operação da fabricação (processo de coleta do pó, meios de redução do minério, etc.).

Segundo Aïtcin (2000) quanto maior o teor de silício da liga, maior será o teor de SiO_2 da sílica ativa. A sílica produzida durante a fabricação do silício metálico geralmente contém mais de 90% SiO_2 , enquanto que a sílica ativa produzida durante a fabricação de uma liga de 75% de Fe-Si tem um teor de SiO_2 variando de 40% a 90%.

Em geral, a sílica ativa é quase pura. Possui alto teor de sílica amorfa em presença de pequenas quantidades de alumina, ferro, cálcio, álcalis, carbono, entre outros.

- **Carbono:** interfere predominantemente na sua cor, de branco acinzentado a cinza escuro. Quanto maior a quantidade de carbono presente na sílica ativa, mais escura será sua cor e maior possibilidade de ocorrer problemas na reologia do concreto fresco, que devido à elevada finura (tamanho da partícula de carbono pode variar de 0,1 μm a 20 μm , segundo PAPWORTH, 1997), exige maior quantidade de água ou superplastificante. Altos teores de carbono aumentam a incorporação de ar ocasionando diminuição da resistência do concreto. O teor de carbono varia de 1,5% a 6%;

- **Dióxido de silício (SiO_2):** material amorfo que determina a reatividade ou pozolanicidade da sílica e é aceito em teores superiores a 85%;

- **Ferro (medido em Fe_2O_3):** em grandes teores, maior que 3%, ocasiona um grande volume de vazios no concreto e

- **Álcalis:** interfere na quantidade total de álcalis no concreto, podendo, em algumas situações, contribuir (embora mínima pelos teores utilizados) na reação “álcali-agregado”. Essa reação pode ocorrer entre a sílica amorfa e os íons hidroxilas (reação álcali – sílica), pode envolver alguns silicatos presentes em certas rochas (reação álcali-silicato) e entre certos calcários dolomíticos e as soluções alcalinas nos poros do concreto (reação álcali-carbonato).

c) Propriedades físicas

O tamanho das partículas de sílica ativa varia de 0,01 μm a 1 μm , tendo um valor médio de 0,15 μm (METHA e MONTEIRO, 1994). O método utilizado para

medir o tamanho das partículas é o método de granulometria a laser, porém o que realmente é medido é o tamanho do aglomerado e não de tamanho individual da partícula. O método para propiciar a desaglomeração das partículas é o banho ultrassônico e a extensão da desaglomeração depende da energia aplicada; no entanto, a técnica não serve para medir o tamanho da partícula, de acordo com Silva (2000).

O método de medida de adsorção de nitrogênio (BET) é o mais indicado. O nitrogênio penetra no aglomerado e propicia um excelente resultado da medida da extensão da aglomeração das partículas. A técnica calcula a área específica superficial da sílica ativa que deve estar entre $13 \text{ m}^2/\text{g}$ a $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Assumindo que o valor típico é $20 \text{ m}^2/\text{g}$, o correspondente diâmetro médio será $0,15 \mu\text{m}$, considerando que a partícula seja uma esfera.

A Figura 2.12 mostra uma imagem de um aglomerado de sílica ativa através de um microscópio eletrônico de varredura.

FIGURA 2.12. Micrografia de partículas de sílica ativa (PAPWORTH, 1997).

Para fins de comparação Malhotra e Carette (1982) citam diversos materiais e suas áreas específicas correspondentes. Enquanto a sílica ativa possui área específica de $20 \text{ m}^2/\text{g}$, a fumaça de cigarro possui $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e o cimento Portland comum, em torno de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Quanto maior a área específica da sílica, maior quantidade de água para envolver totalmente os grãos.

A massa específica da sílica varia de $2,1 \text{ g/cm}^3$ a $2,65 \text{ g/cm}^3$, dependendo do processo de fabricação do material e sua massa unitária assume valores entre 200 kg/m^3 e 700 kg/m^3 .

d) Efeitos da sílica ativa

Em compostos cimentícios, a sílica ativa atua de duas maneiras, a primeira que aqui se descreve é a reação química conhecida como reação pozolânica. A hidratação do cimento Portland produz muitos compostos, expostos no item 2.5.1.a, dentre eles o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH).

O gel de C-S-H é bem conhecido como sendo a fonte de resistência no concreto. Quando a sílica ativa é adicionada no concreto fresco, ela reage quimicamente com o CH para produzir uma quantidade adicional de C-S-H, inclusive com características superiores do ponto de vista de adesividade que aquele produzido pela simples hidratação do cimento Portland, aumentando a resistência à compressão e a resistência química do material. Há a alteração da microestrutura, principalmente na zona de interface da pasta e o agregado, sendo o C-S-H adicional, produzido pela sílica, mais resistente ao ataque de agentes agressivos.

De acordo Taylor (1997), existem vários tipos de C-S-H, sendo 4 deles mais conhecidos. O tipo I é encontrado nas primeiras idades e cresce nos vazios capilares, sendo formado por partículas que se lançam para fora dos grãos de cimento e apresentando-se na forma de partículas fibrosas, espinhos ou agulhas. O C-S-H tipo II ocorre em conjunto com o C-S-H tipo I e sua estrutura é conhecida como reticular ou favo de mel. Já o C-S-H tipo III é uma massa compacta e homogênea, bem comum nas pastas de cimento e constitui grande parte dos produtos hidratados e o tipo IV, é um composto mais compacto que o tipo III, cuja morfologia não é bem definida. A adição de outros materiais, como por exemplo, a escória de alto-forno também muda a morfologia do C-S-H produzido, tendo o aspecto de folhas finas. Na Figura 2.13 apresentam-se as micrografias com o C-S-H tipo I, II e III.

FIGURA 2.13. Formação do C-S-H em pastas com sílica: (a) tipos I e II e (b) tipo III. (SILVA, 2004).

A segunda função da sílica ativa é o efeito fíler. Como a sílica ativa é normalmente cerca de 100 a 150 vezes menor que uma partícula de cimento, ela poderá preencher vazios criados pela água livre na matriz. Esta função, chamada empacotamento, refina a microestrutura do concreto, criando uma estrutura porosa muito mais densa (MELO, 2000).

Como consequência, devido à redução do número e tamanho dos capilares que poderiam exercer influência na contaminação e deterioração do concreto, a sílica ativa contribui não apenas para torná-lo mecanicamente mais resistente, mas também por torná-lo quimicamente mais resistente à agressividade do meio ambiente.

Na Figura 2.14 é apresentado o efeito da sílica na zona de interface agregado – pasta. As Figuras 2.14.a e 2.14.b correspondem ao concreto sem sílica e as Figuras 2.14.c e 2.14.d, ao concreto com sílica ativa.

FIGURA 2.14. Atuação da sílica ativa na interface agregado – pasta (ALMEIDA, 1996).

Na Figura 2.14.a. é observado grande espaço preenchido pela água em torno do agregado, devido à exsudação e ao empacotamento deficiente dos grãos de cimento na interface. A Figura 2.14.b. mostra a zona de transição em estágio mais avançado, com o preenchimento do hidróxido de cálcio e silicato de cálcio hidratado. Nota-se ainda a presença de espaços vazios, alguns dos quais preenchidos com materiais aciculares, provavelmente etringita (Aft).

Na Figura 2.14.c. observa-se que o mesmo espaço ocupado pela água Figura 2.14.a. é preenchido por partículas de sílica ativa. E, em comparação com a Figura 2.14.b, a Figura 2.14.d mostra a zona de transição menos porosa, em um estágio também mais avançado.

A descontinuidade dos poros capilares ocasionados pelos efeitos da sílica ativa foi tema de estudo para Bentz e Garbozci (1991), conforme mostra a Tabela 2.4. Várias condições de hidratação da pasta de C_3S com várias relações água/cimento, de 0,35 a 0,70 foram consideradas, fazendo-se uma correlação entre a relação água/aglomerante, teores de sílica ativa de 0% a 30% e grau de hidratação para proporcionar a descontinuidade dos poros. Inicialmente constatou-se a desconexão total dos poros.

Nos concretos que possuem relações água/cimento muito baixas como, por exemplo, 0,225, o grau de hidratação necessário para desconectar os poros é

de 22% quando se utiliza adição de sílica ativa em torno de 10%, conforme a Tabela 2.4.

TABELA 2.4. Relação a/c pela porcentagem de sílica ativa e pelo grau de hidratação (BENTZ e GARBOZCI, 1991).

Rel. a/c	Quantidade de sílica ativa (%)									
	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25	30
0,225	0,31	0,27	0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,19
0,250	0,36	0,32	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,23	0,23
0,275	0,41	0,37	0,32	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27	0,26
0,300	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,31	0,30
0,325	0,51	0,47	0,42	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34
0,350	0,56	0,52	0,47	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38
0,375	0,61	0,57	0,52	0,47	0,44	0,44	0,44	0,43	0,42	0,41
0,400	0,66	0,62	0,57	0,52	0,48	0,47	0,47	0,47	0,46	0,45
0,425	0,71	0,67	0,62	0,57	0,53	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49
0,450	0,76	0,72	0,67	0,62	0,58	0,55	0,55	0,54	0,53	0,53
0,475	0,81	0,77	0,72	0,67	0,63	0,59	0,59	0,58	0,57	0,56
0,500	0,86	0,82	0,77	0,72	0,68	0,63	0,62	0,62	0,61	0,60
0,525	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,68	0,66	0,65	0,65	0,64
0,550	0,96	0,92	0,87	0,82	0,78	0,73	0,70	0,69	0,68	0,68
0,600	---	---	0,97	0,92	0,88	0,83	0,78	0,76	0,76	0,75
0,650	---	---	---	---	0,98	0,93	0,88	0,84	0,83	0,82
0,700	---	---	---	---	---	---	0,98	0,91	0,91	0,90

Melo (2000), em seus estudos sobre a influência da cura no desenvolvimento da microestrutura dos concretos, verificou que já no primeiro dia de cura normal o grau de hidratação chega a 38%, para concretos com agregado graúdo com $D_{\text{máx}} \leq 9,5\text{mm}$, traço 1:1,75:1,75, cimento CP V ARI Plus, 1% de SP, 10% de SA em adição e relação a/agl igual a 0,45. Baseando-se nisso, tem-se realizado concretos atuais com relação a/c próxima de 0,19 e que atingem resistência de 120 MPa, sem necessidade de cura, de acordo com Liborio (2002).

Ainda assim, Aïtcin (2000.b) destaca que a cura é necessária para hidratar tanto quanto possível o cimento e para minimizar a retração. Lembra que a hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica e o concreto desenvolve calor durante a pega e o endurecimento. Quanto mais partículas de cimento se hidratam num certo período de tempo, mais calor é desenvolvido neste. Como o CAD possui mais cimento que o usual, é prudente ter algumas preocupações com a elevação excessiva da temperatura.

Estudos desenvolvidos por Rao (1998) analisaram a influência da sílica ativa na expansão e retração de concretos, quando adicionado teores de 0 a 30%

em substituição ao cimento. Concluiu que o efeito da sílica ativa na retração por secagem é importante nas primeiras idades. Quanto maior a quantidade de sílica adicionada, maior a retração por secagem devido ao aumento da quantidade de silicato de cálcio hidratado, o qual é o fator importante na retração por secagem. Observou também que o efeito da reação pozolânica em idades avançadas é insignificante, uma vez que essas reações são completadas em pequenas idades e que a adição de sílica ativa ainda reduz a expansão.

Assim, a utilização da sílica ativa é indicada para pisos industriais, principalmente quando se deseja alta resistência à abrasão e ao ataque químico; em estruturas de concreto armado, especialmente em meios de alta agressividade, uma vez que proporciona maior proteção contra o ataque por sais, águas salinas, ciclos gelo/degelo (em países mais frios) e chuvas ácidas, minimizando esses efeitos a níveis que praticamente reduzem a manutenção a custos irrisórios.

2.5.5. Sílica extraída da casca do arroz

Como mencionado anteriormente, o processo de beneficiamento do arroz gera grandes problemas quanto à estocagem, remoção e o uso final deste resíduo. Em estudos realizados com a cinza proveniente da queima da casca do arroz, verificou-se que sua composição química é constituída de grande quantidade de sílica e, por ser reativa, tornou-se atrativa na utilização em concretos.

O processo mais direto para se obter a sílica da casca de arroz se resume na queima da casca, isto é, a eliminação da parte orgânica. A cinza obtida contém elevado teor de carbono e precisa ser calcinada a altas temperaturas a fim de removê-lo. Se a queima for realizada com abundância de oxigênio, se obtém um pó branco, amorfo e cuja composição varia com a região de plantação de arroz e condições climáticas.

Estudos desenvolvidos por Oda (2003) demonstraram essas variações obtidas, em função do tipo de solo, dos defensivos agrícolas utilizados e do próprio tratamento aplicado à casca do arroz antes da queima. As diferentes sílicas obtidas são apresentadas na Tabela 2.5, salientando-se que essas foram obtidas com forno estacionário. As nomenclaturas utilizadas na Tabela 2.5 são:

SCA-LP	– Sílica ativa casca de arroz – Lorena Preta – primeira queima;
SCA-LB	– Sílica ativa casca de arroz – Lorena Preta – segunda queima;
SCA-SC	– Sílica ativa casca de arroz – São Carlos – segunda queima;
SCA-PA	– Sílica ativa casca de arroz – Piracicaba – segunda queima;
SSM	– Sílica proveniente da fabricação de silício metálico – Simcoa;
SFS	– Sílica proveniente da fabricação de ferro silício – “Rand Carbide”.

TABELA 2.5. Análise química das sílicas da casca de arroz, da sílica de silício metálico e da sílica de Fe-Si (ODA,2003).

Constituintes	SCA-LP (%)	SCA-LB (%)	SCA-SC (%)	SCA-PA (%)	SSM (%)	SFS (%)
SiO ₂	53,31	91,75	91,37	86,11	92	88
Al ₂ O ₃	0,05	0,40	0,41	0,22	0,3	1,5
Fe ₂ O ₃	0,04	1,32	1,37	0,18	0,1	1,2
CaO	0,08	0,74	0,76	0,09	0,2	0,6
MgO	0,03	0,44	0,46	0,02	0,6	0,6
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,10	-	-
Na ₂ O	0,02	0,09	0,09	0,02	0,2	0,2
K ₂ O	0,05	1,45	1,49	0,09	0,4	0,6
PF	46,00	3,71	3,82	12,73	-	1,4

As pozolanidades obtidas pelo ensaio de Chapelle modificado são mostradas na Tabela 2.6. Apesar da variação da composição química, todas as sílicas estudadas foram consideradas de alto efeito pozolânico, pois houve um consumo de CaO de quase 3 vezes o valor mínimo.

TABELA 2.6. Pozolanidade das sílicas (ODA, 2003).

Sílicas Avaliadas	Pozolanidade (%)		
	Média	Máximo	Mínimo
SCA-LP	97,6	98,7	96,4
SCA-LB	98,3	99,0	97,5
SCA-SC	98,9	98,9	-
SCA-PA	98,6	98,8	98,3
SFS	98,2	98,2	-

Assim, o método de obtenção também é importante, uma vez que o produto final depende da temperatura de queima e do próprio tratamento aplicado ao material antes da queima. A lavagem desse resíduo seguida da calcinação e moagem produz sílica amorfa com área específica de 90,0 m²/g e granulometria média de 3,0 µm.

É importante destacar que por ser muito mais fina que o cimento, cria problemas de manuseio e aumenta o consumo de água do concreto, principalmente para altos teores de substituição, fato este que pode ser controlado com a utilização de aditivos superplastificantes. Devido à extrema finura, pode ocorrer também a floculação do material e, em alguns casos, tornar-se um problema.

3. CORROSÃO DA ARMADURA EM CONCRETO

Neste capítulo apresentam-se alguns conceitos básicos sobre corrosão, abordando a problemática da corrosão de armaduras no concreto e relacionando o fenômeno com alguns fatores iniciadores e propagadores. Ainda são descritas as características principais das técnicas de avaliação da corrosão utilizadas, fundamentadas em técnicas eletroquímicas.

3.1. Definição e classificação

A corrosão é definida como a deterioração de um material devido à sua reação com o meio ambiente, segundo Fontana (1986). Alguns pesquisadores insistem que essa definição deveria ser restrita aos metais, mas freqüentemente são considerados também para os não-metais. Por exemplo, a deterioração da pintura ou borracha pela luz solar é considerada corrosão.

Gentil (1996) define que a corrosão do ferro é o inverso do processo metalúrgico, onde se extrai o metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar esse metal. O produto de corrosão gerado é semelhante ao minério do qual foi extraído (Figura 3.1).

FIGURA 3.1. Ciclo dos metais. Fonte: < <http://www.abraco.org.br/corros11.htm> >.

Esse processo, através do qual um metal retorna ao seu estado natural, é espontâneo, pois corresponde a uma redução da energia livre de Gibbs, segundo Helene (1993). O metal extraído possui maior nível energético que o material inicial

(minério), ocorrendo uma perda de elétrons por parte do metal por oxidação, para atingir um estado termodinamicamente mais estável.

De acordo com Panossian (1993) a interação destrutiva de um material com o meio ambiente pode ser química ou eletroquímica, ocasionando dois processos de deterioração do metal:

- *oxidação direta ou corrosão seca*: reações químicas gás-metal ou íon-metal com formação de película contínua de óxido de ferro e
- *corrosão eletroquímica*: realiza-se em meio aquoso, onde há a formação de pilhas ou células de corrosão.

As reações básicas da corrosão em meio aquoso, especialmente o caso da corrosão das armaduras de aço, são de natureza essencialmente eletroquímica, envolvendo uma reação anódica de dissolução do metal e uma outra de natureza catódica, que ocorrem simultaneamente. Para que esse tipo de corrosão ocorra há necessidade de 4 elementos:

- *condutor*: que é a própria barra de aço que integra a armadura;
- *água*: para constituir o eletrólito e conduzir os íons;
- *oxigênio*: para a formação dos produtos de corrosão;
- *diferença de potencial entre dois pontos*: para formar duas regiões distintas, ou seja, uma região anódica e outra catódica, conforme mostra a Figura 3.2. Diferentes intensidades de adensamento do concreto, diferenças de aerações, de umidade ou de concentrações salinas ocasionam a diferença de potencial.

FIGURA 3.2. Célula de corrosão eletroquímica.

No caso da armadura de aço envolvida em concreto, nas zonas anódicas há a oxidação do metal, onde o metal passa para a solução contida nos poros do concreto na forma de íons e libera elétrons, que migram através da armadura para regiões catódicas. Nessas regiões eles são consumidos pelo contato com oxigênio

e/ou hidrogênio dissolvidos (reações de redução), como mostram as equações a seguir.

Região anódica:

Região catódica:

a) Redução do oxigênio

b) Evolução do hidrogênio: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{gás}) + 2(\text{OH})^-$

Assim, a corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica.

Porém, as reações anódicas e catódicas são somente um primeiro passo no processo de formação dos produtos de corrosão. Vários estágios devem ocorrer para a sua formação, conforme as equações mostradas a seguir.

Segundo Broomfield (1997) os produtos de corrosão têm uma coloração marrom - avermelhada e são expansivos. O óxido férrico ocupa um volume de 2 a 10 vezes maior que o do aço da armadura. Tal aumento de volume causa tensões internas de tração no concreto, podendo atingir valores da ordem de até 15 MPa (LIBORIO, 1990).

A formação desses óxidos e hidróxidos heterogêneos, porosos, solúveis, de baixa aderência e que provocam expansões levam à fissuração do concreto, acelerando a entrada de agentes agressivos. Há o destacamento do concreto de cobrimento, deixando a armadura exposta e comprometendo a estrutura.

3.2. Fenômeno da passivação da armadura

Quando se constrói um elemento de concreto armado, sobre a armadura há a formação de uma película fina de óxido estável e fortemente aderente à

superfície do aço. Essa película microscópica de óxidos tem sido designada como o elemento passivador do aço, conferindo-lhe proteção.

Segundo Sato⁴ *apud* Helene (1993), o filme de passivação é composto de duas camadas de óxidos, uma interna, onde predomina o FeO_4 , e outra externa, de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e sua espessura varia de $10^{-3} \mu\text{m}$ a $10^{-1} \mu\text{m}$. Outro componente que indica a passivação do aço, de acordo com Helene (1993), é a ferrita de cálcio ($\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$), pó branco estável, resultante da combinação da ferrugem superficial das barras de aço com o hidróxido de cálcio.

Porém, só há a passivação do aço enquanto o concreto apresentar boa qualidade, sem fissuras e sem a ação de agentes externos, conservando assim o elevado pH da solução contida em seus poros (em torno de 12,5), para uma faixa usual de potencial de corrosão da ordem de +0,1 a -0,4 V, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (HELENE, 1986). O pH altamente alcalino é resultado da presença do hidróxido de cálcio, produto da hidratação do cimento, especialmente dos silicatos C_2S e C_3S .

Isso pode ser verificado no diagrama potencial-pH, também conhecido como “Diagrama de Pourbaix”, que indica as fases estáveis termodinamicamente, como uma função do potencial de eletrodo e pH, em sistemas metal-água, que neste caso é o ferro. Na Figura 3.3 é apresentado o diagrama simplificado de Pourbaix para o sistema ferro-água a 25°C, mostrando as zonas prováveis de corrosão, passivação e imunidade.

Ramanathan (s.n.) destaca que Pourbaix fixou alguns parâmetros, escolheu arbitrariamente o valor de 10^{-6} mol/dm^3 em termos de atividade de equilíbrio dos íons do metal e, a partir daí, foram definidas as 3 zonas: *corrosão*, onde os íons metálicos são estáveis e as atividades são maiores que 10^{-6} mol/dm^3 ; *passivação*, zona na qual um composto sólido é estável e as atividades são menores que 10^{-6} mol/dm^3 e *imunidade*, na qual o metal é estável e a atividade dos íons do metal é menor que 10^{-6} mol/dm^3 .

O diagrama fornece uma idéia qualitativa das condições termodinâmicas em que pode ou não estar ocorrendo a corrosão. As linhas *a* e *b* indicam as reações de liberação de oxigênio e hidrogênio. Entre as duas linhas, a água é estável, enquanto acima da linha *b* o oxigênio é liberado e abaixo da linha *a*, o hidrogênio é liberado.

⁴ SATO, N. **Passivity of Metals**. R. P. Frankenthal and J. Kruger, eds. Eletrochemical Society, Princenton. p. 29, 1978.

FIGURA 3.3. Diagrama de Pourbaix para o Fe a 25°C (POURBAIX, 1974).

De acordo com Pourbaix (1974), para soluções livres de oxigênio, o potencial do ferro é sempre abaixo da linha a, o que implica na possibilidade de evolução do hidrogênio. A pHs abaixo de 9,5 ou acima de 12,5, o potencial cai no domínio da corrosão, o qual significa que o ferro é corroído com a evolução do hidrogênio. Para valores de pH entre 9,5 e 12,5, o potencial está perto da borda da imunidade e é praticamente o potencial de equilíbrio do sistema Fe-Fe₃O₄. Acima dessa condição de pH, o ferro tenderá a ser convertido em magnetita com a evolução do hidrogênio, entretanto essa conversão será lenta e parará completamente se a magnetita então produzida, forma um filme protetor no metal. A presença do oxigênio na solução terá o efeito de aumentar o potencial do metal. Para pH abaixo de 8, esse aumento será insuficiente para levar a passivação do Fe e, acima de 8, o oxigênio levará a passivação do metal, pela formação do filme protetor.

3.3. Agentes iniciadores e propagadores da corrosão

O tempo de vida útil das estruturas é caracterizado por dois períodos: iniciação e propagação, conforme representação do modelo proposto por Tuutti (1982), esquematizado na Figura 3.4.

O período de tempo de iniciação da corrosão corresponde ao tempo que os agentes agressivos demoram a atravessar o cobrimento, atingirem a armadura e provocarem a sua despassivação. O período de propagação compreende uma acumulação progressiva da deterioração, até que se alcance um nível inaceitável da mesma.

FIGURA 3.4. Modelo simplificado de vida útil (TUUTTI, 1982).

Dois são os fatores que despassivam o aço no concreto e iniciam o processo de corrosão: a carbonatação e a presença de íons cloreto acima da concentração crítica. A propagação é determinada pelo teor de oxigênio, resistividade do material e umidade relativa.

3.3.1. Carbonatação

A penetração de CO_2 na argamassa e sua transformação em ácido na água dos poros faz com que o valor do pH da solução aquosa ali contida seja alterado, de 12,5 para um pH em torno de 9, ocorrendo a destruição da camada passivante e, portanto, aumentando a tendência de manifestação do fenômeno da corrosão, conforme o diagrama de Pourbaix (Figura 3.3).

O pH é alterado devido principalmente a reação do gás carbônico com o hidróxido de cálcio, com sódio e com o hidróxido de potássio, em presença de água.

Essas reações, que ocasionam a diminuição do pH da solução contida nos poros do concreto, recebem o nome de carbonatação (Figura 3.5). Destaca-se que é o ácido carbônico (H_2CO_3), formado na presença de umidade dos poros, que provoca essa alteração.

Dependendo das condições do meio difusor, o CO_2 pode penetrar cada vez mais internamente até atingir a armadura e ocasionar a desp passivação.

FIGURA 3.5. Representação esquemática do processo de carbonatação (RICHARDSON, 1988).

Apesar da penetração do CO_2 na estrutura do concreto ser lenta, desencadeia algumas alterações nas propriedades físico-químicas do concreto como resistência mecânica, porosidade e permeabilidade. O volume do produto da carbonatação é maior do que o composto hidratado de origem, densificando a estrutura e ocasionando um pequeno aumento da resistência mecânica.

A profundidade de carbonatação é aproximadamente proporcional à porosidade da pasta e inversamente proporcional à raiz quadrada de concentração de CO_2 no concreto, sendo, portanto, dependente das características do concreto de cobertura.

Além da qualidade, outro fator a ser considerado é a abertura de fissuras, que poderá desencadear a corrosão, ainda que o concreto seja de alto desempenho, conforme trabalho desenvolvido por Silva (2005). Em vigas submetidas à flexão, a presença de fissuras com abertura menor que 0,2 mm facilitaram a difusão do dióxido de carbono para a região da armadura, desencadeando sua despassivação. As vigas foram expostas à câmara de carbonatação com concentração de 80% de CO_2 durante 28 dias e, em seguida, expostas ao meio ambiente. Foram observados pontos de corrosão na armadura após um ano e meio de exposição ao ambiente, mesmo sendo o concreto de alta resistência.

3.3.2. Ação dos íons cloreto

Nos estudos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto armado, verifica-se que a corrosão das armaduras provocada pela ação dos íons cloreto é um dos problemas mais sérios que pode ocorrer em uma estrutura. Vários fatores que podem desencadear a corrosão atuam através da redução da alcalinidade do concreto, como a carbonatação ou a exposição das estruturas em ambientes ácidos, porém os íons cloreto são capazes de despassivar a armadura mesmo em condições de pH extremamente elevado.

Os cloretos são elementos abundantes na natureza. Podem estar junto aos agregados extraídos de regiões que no passado foram marinhas, água, aditivos aceleradores de pega que contenham CaCl_2 , atmosferas marinhas, água do mar, regiões contaminadas por poluentes industriais ou limpeza de pisos e fachadas com ácido muriático.

São encontrados quimicamente combinados na forma de sal de Friedel – cloroaluminatos, fisicamente adsorvidos na superfície dos poros, quimicamente adsorvido ao C-S-H e livres na solução contida nos poros do concreto, sendo estes últimos os íons que poderão despassivar e atingir a armadura.

Apesar de serem os cloretos livres solúveis em água os únicos que poderão provocar a corrosão, é conveniente determinar o teor de cloretos totais, uma vez que parte dos cloretos combinados pode ficar disponível devido a carbonatação ou elevação da temperatura.

Várias são as teorias que explicam a quebra da película passiva, como a teoria do filme de óxido, a teoria da adsorção, teoria do complexo transitório, segundo Helene (1993), porém há várias discussões sobre o assunto e muitos pesquisadores acreditam que o estabelecimento preciso do mecanismo de despassivação pela ação de cloretos ainda está por vir. Recentes estudos atribuem que as inclusões de sulfetos de Mn formadas durante a fundição do aço, são vistas hoje como um novo mecanismo para iniciação da corrosão por pite, segundo Ryan *et al.* (2002). Tamanho e distribuição dessas inclusões, concentração de cloretos, condições para transferência de massa e a acidez da solução apresentam-se como fatores críticos para produzir mecanismos favoráveis para a corrosão.

Os íons cloreto atacam de forma pontual, ocasionando uma corrosão localizada, ou por pites, como mostra a Figura 3.6.

FIGURA 3.6. Representação esquemática da corrosão na presença de cloretos: mecanismo de formação e propagação (BROOMFIELD, 1997).

Conforme ilustrado na Figura 3.6, a propagação da corrosão por íons cloreto envolve a dissolução do metal pela região anódica no fundo do pite e o balanceamento pela região catódica na superfície adjacente. Para manter a neutralidade dentro do pite ocasionada pelo aumento de cátions metálicos, ocorre a migração de ânions (neste caso, o Cl^-) para dentro do pite formando cloreto metálico (FeCl_2). Este cloreto é hidrolisado, formando hidróxido metálico (FeOH) e ácido livre responsável pela diminuição do pH no interior do pite (HCl).

Dependendo da concentração dos íons cloreto e das características dos elementos de concreto como porosidade e permeabilidade, sua ação poderá ser nefasta sobre a armadura do concreto.

A ação de cloretos sobre a armadura de aço se dá através das seguintes reações (THANGAVEL e RENGASWAMY, 1998):

Pelas equações pode-se notar que o íon cloro não é fixado, ficando disponível para continuidade da reação.

a) Penetração de cloretos

A penetração dos cloretos se dá através dos mecanismos clássicos de penetração de água e transporte de íons. Como cristais sólidos, os cloretos não são potencialmente agressivos, uma vez que não difundem para o interior do concreto.

Os principais mecanismos de penetração são:

- *Absorção ou sucção capilar*: a água que contém os íons cloreto penetra através dos poros do concreto devido à tensão superficial, principalmente em ciclos de umedecimento e secagem;
- *Migração de íons*: ocorre quando há a presença de um campo elétrico, que pode ser gerado, por exemplo, pela corrente elétrica do processo eletroquímico ou pela técnica de proteção catódica;
- *Difusão de íons*: o líquido ou gás penetra devido à ação de um gradiente de concentração entre o elemento que difunde e o meio difusor e
- *Permeabilidade*: movimento de um fluido submetido à ação de um gradiente de pressão.

Broomfield (1997) afirma que o ingresso de íons cloreto é regido basicamente pelas leis de difusão (Leis de Fick). O início do mecanismo aparece por sucção (Lei de Jurin), especialmente quando a superfície está seca. A água contendo cloretos é rapidamente absorvida e há então alguns movimentos de capilaridade através dos poros, seguida pela difusão. Somente nos casos em que há um gradiente de pressão, a permeabilidade (Lei de Darcy) é o mecanismo dominante (ZHANG e GJORV, 1991).

Os diferentes mecanismos são apresentados pelas seguintes equações (HELENE, 1993):

- **1ª. Lei de Fick:**
$$Q_s = -Def_{Cl} \cdot \frac{\delta C}{\delta e_{Cl}},$$

onde: Q_s = fluxo de íons na direção x;
 Def_{Cl} = coeficiente efetivo de difusão, também chamado de difusividade;
 $\delta C / \delta e_{Cl}$ = gradiente de concentração;
 C = concentração de íons na solução e
 e_{Cl} = profundidade considerada.

- **2ª. Lei de Fick:**
$$\frac{Ce_{Cl} - Co}{Cs - Co} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{e_{Cl}}{2 \cdot \sqrt{Def_{Cl} \cdot t}}\right),$$

onde: Ce_{Cl} = concentração dos cloretos na profundidade e_{Cl} , no tempo t ;
 Co = concentração inicial de cloretos no interior do concreto da estrutura;
 Cs = concentração de cloretos na superfície da estrutura de concreto, admitida constante;
 Erf = função de erro de Gauss;
 Def_{Cl} = coeficiente efetivo de difusão, ou difusividade, variável com a temperatura, geralmente em m^2/s e
 t = duração de tempo considerado.

- **Lei de Jurin:**
$$h = \frac{2 \cdot \nu}{r \cdot \gamma},$$

onde: h = altura ou penetração de água no capilar, em m;
 ν = tensão superficial da água, em kg/m;
 r = raio do capilar, em m e
 γ = massa específica da água, em kg/m^3 .

- **Lei de Darcy:**
$$v = k \cdot \frac{H}{x} = \frac{Q}{S},$$

onde: V = velocidade de percolação da água em m/s;
 k = coeficiente de permeabilidade da água no concreto em m/s;
 H = pressão da água em metro de coluna de água;
 x = espessura de concreto percolado pela água em m e
 Q = vazão de água percolada em m^3/s .

A absorção capilar seguida pela difusão é o procedimento que causa rápida penetração dos íons para o interior do concreto (MEIJERS et al., 2005), uma vez que os cristais presentes nos poros, após a evaporação da água, podem ser levados para o interior do concreto quando o teor de umidade aumentar novamente. Esse fenômeno é observado em estruturas marítimas, principalmente em áreas de respingo e maré.

Assim, a durabilidade do concreto depende muito da facilidade com que os fluidos, tanto líquidos como gases, possam ingressar no concreto e deslocar-se no seu interior. O tamanho, volume dos poros e sua continuidade, assim como o entendimento do mecanismo de transporte dos agentes agressivos no concreto, são fatores importantes para estimar a vida útil das estruturas de concreto, bem como garantir sua qualidade. Na Figura 3.7. é apresentada a importância da dimensão de cada poro nos respectivos fenômenos:

FIGURA 3.7. Dimensão dos poros relacionados com os principais mecanismos de transporte (HELENE, 1993).

b) Limites de concentração de cloretos e hidroxilas

O risco de corrosão induzida por cloretos depende da concentração dos íons nos poros do concreto. Duas são as formas para se expressar o limite de íons cloreto para que ocorra a despassivação: a relação Cl^-/OH^- da solução contida nos poros do concreto e a quantidade de cloretos por unidade de massa de cimento ou concreto.

É interessante analisar a relação Cl^-/OH^- uma vez que esses íons apresentam comportamentos antagônicos. A elevação da concentração de Cl^- leva a sérios riscos de corrosão, enquanto os compostos que geram hidroxilas ao

concreto são os hidróxidos de cálcio, sódio e potássio, responsáveis pelo ambiente básico da solução aquosa dos poros do concreto.

Na Tabela 3.1 são apresentados alguns limites de concentração de cloretos e hidroxilas $[Cl^-/OH^-]$, estabelecidos por alguns autores acima dos quais ocorrerá a despassivação da armadura.

TABELA 3.1. Limites de concentração de cloretos e hidroxilas em concretos estruturais com armadura de aço.

Autores	Concentração cloretos/hidroxilas
Hausmann (1967)	0,61
Gouda ⁵ <i>apud</i> Alonso <i>et al.</i> (2000)	0,35
Schiessl (1988)	4
Andrade <i>et al.</i> (1986)	$0,5 \leq C_{Cl^-}/C_{OH^-} \leq 1,0$
Lambert, Page e Vassie (1991)	3
Helene (1993)	Não há pesquisa suficiente para definir qual a efetiva concentração

Embora a relação Cl^-/OH^- seja considerada como o parâmetro mais adequado para se prever o início do processo corrosivo, a obtenção desse valor é difícil, em função da grande quantidade de intervenientes, além da variabilidade verificada no momento da medição do mesmo no concreto (ALONSO *et al.*, 2000).

Assim, a maioria das normas refere-se à quantidade de cloretos por unidade de massa de cimento ou concreto. Alguns teores críticos são apresentados na Tabela 3.2.

TABELA 3.2. Teor crítico de cloretos em relação à massa de cimento.

Autores/Normas	Teor máximo de cloretos (%)
BRE	1
ACI Committee 222	0,20
ACI Committee 318	0,15
BS 8110: Part 1 – BSI	0,4 para concreto armado 0,1 para concreto protendido
Andrade (1992)	0,4
Thomas (1996)	0,2 – para concretos com 50% cinza volante 0,7 – para concretos sem cinza volante
NBR 6118*	Não há especificação

* Antes da revisão, a norma fixava a quantidade máxima de cloretos em 500 mg/l em relação à água de amassamento, para um consumo de cimento de 340 kg/m³ e uma relação a/c igual a 0,55.

Al-Khaja (1997) afirma que, em geral, há três níveis de concentração de cloretos em relação ao peso de cimento: para baixas concentrações de cloretos, o teor é de até 0,4%, para concentrações médias, de 0,4% a 1% e altas quantidades

⁵ GOUDA, V. K. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel. **British Corrosion Journal.** v. 5, p. 198-203, 1970.

de cloretos são consideradas acima de 1%, variáveis ainda com os tipos de materiais utilizados na confecção dos concretos.

Em relação à massa de concreto, considera-se como quantidade suficiente de cloretos totais para despassivar o aço teores de 0,05% a 0,1%, ainda que possa haver grandes variações de material para material. Segundo Helene (1993), encontra-se armaduras corroídas em concretos com limites inferiores a esses teores, assim como armaduras não corroídas em concretos com limites superiores.

Segundo Cao e Sirivivatnanon (1991), em misturas em que utiliza-se material pozzolânico, a concentração limite de cloretos é geralmente considerada menor que as misturas em que utiliza-se somente cimento Portland como aglomerante, devido ao consumo de íons OH^- na reação pozzolânica. A análise da solução contida nos poros de pastas de cimento Portland com e sem sílica ativa indicou redução da concentração de hidroxila em 40%, quando adicionada sílica ativa no teor de 10%.

Assim, para que certa quantidade de íons cloreto chegue até a armadura na forma de cloretos livres e consiga desencadear o processo de corrosão, alguns fatores devem ser considerados, como: tipo de cátion associado aos cloretos, presença de outro ânion como o sulfato, tipo de cimento utilizado na produção do concreto, presença de adições, relação a/c (porosidade e permeabilidade do material), carbonatação e umidade relativa. Alguns desses fatores são apresentados na Figura 3.8, indicando maior ou menor risco de corrosão.

FIGURA 3.8. Esquema dos fatores que influenciam a penetração de cloretos (CEB 183, 1992).

c) Determinação de cloretos em concreto

Para análise do teor de cloretos, as amostras podem ser obtidas na forma de pó, a partir da realização de furos com auxílio de uma broca ou a partir da extração de corpos-de-prova, os quais são cortados em fatias e triturados.

Vários são os métodos para sua determinação. Em laboratório, as amostras em pó são usualmente dissolvidas em ácido e então tituladas, para determinar-se a concentração de íons cloreto, utilizando-se métodos químicos convencionais (PEREIRA, 2001):

- **Gravimetria:** baseia-se na pesagem de um precipitado pouco solúvel, de composição conhecida, que contenha os cloretos da amostra. Resumidamente, o procedimento consiste em adicionar nitrato de prata à solução em análise (em quantidade suficiente para reagir com todos os cloretos presentes). Há a formação do cloreto de prata, o qual é filtrado, seco e pesado. Conhecendo-se a massa atômica do cloro e prata, determina-se o teor de cloretos da amostra. É pouco utilizado em concretos, uma vez que não é indicado para amostras onde o teor de cloretos é baixo.

- **Titulometria ou análise volumétrica:** é realizada através da determinação do volume de uma solução, cuja concentração é conhecida e requer uma determinada quantidade de substância, a ser determinada, para reagir. A visualização é realizada através de um indicador adicionado junto à solução onde se necessita determinar sua concentração. Dois métodos são bastante conhecidos: os métodos de Mohr e de Volhard. Em ambos os métodos o nitrato de prata é usado como solução padrão e o que os diferencia é o tipo de indicador. No método de Mohr, o indicador é o cromato de potássio, que, combinado com a prata e com os cloretos, há a formação do cromato de prata.

No método de Volhard, o indicador é o sulfato férrico amoniacal. Esse método consiste na adição do nitrato de prata à solução a ser titulada, na qual forma-se o precipitado de cloreto de prata. A solução é filtrada e titulada com tiocianato de amônio, na presença do indicador. Determina-se o volume de tiocianato de amônio consumido, sendo o ponto de equivalência indicado pela coloração laranja avermelhada (CALÇADA, 2004).

A titulometria é indicada para baixos teores de cloretos, porém em algumas vezes há dificuldade de visualização com precisão na mudança de coloração do indicador (CLIMENT *et al.*, 1999), sendo esta técnica dependente da habilidade do operador.

- **Potenciometria:** é semelhante a titulometria, porém o ponto de equivalência é determinado potenciométricamente. A titulação potenciométrica tem a vantagem de ser adequada para baixos teores de cloreto e não depende do operador para determinar o ponto de equivalência. Esse método consiste em medir a diferença de potencial entre dois eletrodos, um eletrodo de referência, de potencial conhecido, e um eletrodo indicador, por exemplo prata/cloreto de prata, cujo potencial depende da concentração iônica da solução titulada. A titulação potenciométrica é o método adotado pela norma americana na determinação dos íons cloreto totais, ou solúveis em ácido, e dos cloretos livres ou solúveis em água em amostras de concreto. Essa metodologia é a mais indicada para amostras em concreto, uma vez que não depende da experiência do operador, porém o ensaio é demorado, devido às dificuldades de estabilização do potencial.

Há ainda a potenciometria direta, cujo método é rápido. O teor de cloretos é determinado indiretamente por uma única leitura do potencial da solução resultante do processo de preparação da amostra. Para tanto, utiliza-se um eletrodo de íon seletivo, cujo custo é alto e vida útil, pequena.

Figueiredo (1994) cita que, além dos métodos baseados na química analítica clássica, a determinação do teor de cloretos é realizada através de métodos microanalíticos, como a espectroscopia de fluorescência X e cromatografia iônica líquida. São pouco empregados, pois exigem equipamentos específicos e sofisticados, de elevado custo.

As normas americanas correspondentes à determinação de cloretos são: ASTM C 1152/92, C 1218/99, C 114/99, D 512/89. No Brasil esse ensaio ainda não é normalizado, mas já existe uma metodologia adotada pelo IPT - Boletim IPT nº 25 e pela ABCP, com pequenas adaptações das normas americanas.

Alguns pesquisadores utilizam ainda o método de extração da solução dos poros do concreto, aplicando-se uma tensão triaxial elevada no concreto. O extrato aquoso é coletado com auxílio de uma seringa e, então, avalia-se o teor de cloretos através do pH da solução. Por este método verifica-se também a relação Cl^-/OH^- .

d) Principais fatores que influenciam na velocidade e na profundidade da penetração dos íons cloreto

Alguns fatores que influenciam diretamente na cinética das reações do processo de corrosão, tais como o tipo de cimento, pH da solução contida nos poros do concreto/carbonatação, quantidade de C-S-H, grau de saturação dos poros e temperatura.

Tipo de cimento

A quantidade de aluminato tricálcico (C_3A) presente no cimento a ser utilizado em concretos é determinante na intensidade da corrosão, uma vez que os íons cloreto reagem com o C_3A , formando o cloroaluminato de cálcio hidratado ou sal de Friedel ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$). Esse tipo de sal é insolúvel e diminui o fluxo de penetração de cloretos, devido à redução da concentração de íons livres na solução aquosa dos poros do concreto. Portanto, quanto mais alto o teor de C_3A presente no cimento, maior a resistência à corrosão. Em menor proporção, o C_4AF também fixa os cloretos livres, formando os cloroferratos de cálcio hidratado ($3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.10H_2O$).

Isso foi comprovado por Rasheduzzafar *et al.* (1990) no estudo do comportamento de cimentos com diferentes teores de C_3A . Verificaram o tempo de desp passivação da armadura em ensaio acelerado de corrosão por cloretos, por imersão parcial dos corpos-de-prova em solução de 5% de NaCl. Na Figura 3.9 a influência do C_3A é claramente evidenciada no tempo de desp passivação da armadura e na concentração de cloretos.

FIGURA 3.9. Efeito do C_3A do cimento no tempo de iniciação da corrosão de armaduras (a) e na concentração de cloretos (b) (RASHEEDUZZAFAR *et al.*, 1990).

Os resultados indicam que concretos moldados com cimento com quantidades diferentes de C_3A (9%, 11% e 14%) aumenta o tempo de iniciação da corrosão em 1,75, 1,93 e 2,45 vezes em relação ao cimento com 2% de C_3A , respectivamente. A capacidade de combinação dos cloretos também aumentou, verificando-se que concretos com cimentos de 2%, 9%, 11% e 14% de C_3A resultou em diferentes concentrações de cloretos não combinados: 86%, 58%, 51% e 33% do total de cloretos presentes, respectivamente.

Segundo Bauer (1995) a escória possui maior teor de aluminatos em relação ao clínquer, ocasionando maior capacidade de fixação de cloretos em concretos em que se utiliza cimentos com escória.

Taylor (1997) alerta para o fato de que, em presença de sulfatos, a capacidade do C_3A em fixar cloretos pode ser reduzida, devido à formação preferencial da etringita.

pH da solução contida nos poros

O pH da solução contida nos poros do concreto também influencia na capacidade de fixação de cloretos e, portanto, no avanço da sua frente de penetração. Quanto maior a alcalinidade da solução, menor a capacidade de fixação de cloretos, uma vez que os íons hidroxila e os íons cloreto concorrem entre si frente à possibilidade de absorção. Destaca-se que a mobilidade iônica dos íons hidroxila é maior que a dos íons cloreto.

Para valores de pH menores, como é o caso quando ocorre a carbonatação, há a desestabilização dos compostos formados, sendo a combinação dos íons cloreto desfeita. Isso provoca um aumento da quantidade de íons livre no concreto e, estando livres, os íons podem penetrar no concreto e ocasionar a despasseivação da armadura.

Segundo Sellevold e Nielsen (1987) as adições de cinza volante e sílica ativa pouco afetam o pH da solução contida nos poros do concreto. Vários estudos foram realizados em concretos com essas adições, em teores de até 30%, e após vários meses de cura e estabilização aparente das reações, o pH encontrado não foi inferior a 11,7, constatando que não há risco de despasseivação da armadura.

Quantidade de C-S-H

A quantidade de C-S-H contida no concreto, quer seja pela reação de hidratação dos compostos do cimento ou pela reação pozolânica da sílica ativa, influencia na cinética das reações, uma vez que os íons cloreto podem combinar-se com o mesmo:

- de forma quimicamente adsorvida na superfície do C-S-H;
- na superfície das camadas de C-S-H e
- compondo a estrutura do C-S-H.

Assim, quanto maior o teor de C-S-H no concreto, maior a probabilidade de combinação com os íons cloreto e menor a velocidade de penetração dos íons cloreto no concreto de cobrimento.

Teor de umidade

Quanto ao grau de saturação dos poros, o transporte do íon cloreto só ocorre em presença de água e, dependendo da condição, por meio da difusão, absorção capilar e migração de íons. Além da sua influência no período de iniciação, é o principal fator que controla a propagação da corrosão, segundo Andrade (1992), pois fixa a disponibilidade de oxigênio (a altas umidades relativas) e a resistividade elétrica do concreto (a baixas umidades), conforme mostra a Figura 3.10.

FIGURA 3.10. Fator de risco da corrosão em função do teor de umidade (CEB 183, 1992).

Gonzalez *et al.* (1992) analisou a resistividade elétrica de argamassas sem cloretos e com 2% de cloretos incorporados à massa, variando-se o grau de saturação dos poros. A curva obtida é apresentada na Figura 3.11.

FIGURA 3.11. Gráfico da resistividade pelo grau de saturação dos poros (GONZALEZ *et al.*, 1992).

Quando o grau de umidade é baixo, a resistividade é alta, podendo atingir até $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, dificultando a mobilidade de íons. Quando os poros do concreto estão saturados de água, a resistividade é baixa (da ordem de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$), mas o oxigênio tem dificuldade em chegar até a armadura.

Assim, as velocidades máximas de corrosão ocorrem em concreto com alto grau de umidade, porém não-saturados, pois o oxigênio pode chegar livremente até a armadura e a resistividade é suficientemente baixa para permitir grandes velocidades de corrosão.

Temperatura

Outro fator que também influencia na velocidade de corrosão, porém com menor intensidade, é a temperatura. Com o aumento da temperatura, há uma maior agitação das moléculas e, portanto, uma maior mobilidade, favorecendo o seu transporte para o interior do concreto.

Em CAD, a influência da temperatura é menor, segundo Al-Khaja (1997). Em seu trabalho, concretos convencionais e de alto desempenho foram expostos a soluções de 5% de NaCl em temperaturas de 20°C e 40°C. Com o aumento da temperatura para 40°C, os concretos apresentaram quantidade maior de íons cloreto, 2,06 vezes, em relação aos concretos expostos à temperatura de 20°C. Nos CAD, foram encontrados teores de 1,87 e 2,08 vezes menores que nos concretos convencionais, expostos a temperaturas de 20°C e 40°C, respectivamente.

Com relação ao aumento da temperatura ainda no período de cura dos concretos, há uma tendência à diminuição do coeficiente de difusão dos íons cloreto (Figura 3.12), uma vez que há a aceleração das reações de hidratação do cimento, melhorando as condições microestruturais.

FIGURA 3.12. Comportamento do coeficiente de difusão de cloretos em concretos variando-se a relação a/agl e a temperatura (HOFFMANN e DAL MOLIN, 2002).

Em seus estudos em concretos com 10% de sílica de Fe-Si, Hoffmann e Dal Molin (2002) observaram que o decréscimo no coeficiente de difusão com o aumento da temperatura é mais acentuado para as relações a/agl mais baixas. Para a relação a/agl 0,28 a redução é de 63%, para a relação a/agl 0,35 é de 55% e

para as relações a/agl 0,45, 0,60 e 0,75 a redução é de 50%, 46% e 44%, respectivamente.

Cobrimento de proteção da armadura

O cobrimento da armadura desempenha um papel de extrema importância quando se trata da durabilidade de estruturas de concreto armado. Quando menor a porosidade e a permeabilidade do material, menor é o ingresso de agentes agressivos e, portanto maior o tempo de despassivação da armadura, ocasionando maior durabilidade.

Uma boa execução do cobrimento, tanto no que diz respeito à sua qualidade, quanto na realização da sua espessura prevista em projeto, acarreta na proteção física e química das armaduras, evitando a corrosão e podendo propiciar proteção contra fogo e abrasão.

Helene (1993) destaca a importância da espessura do cobrimento, dependendo do ambiente no qual a estrutura de concreto armado será exposta, levando-se em conta o micro e o macro clima, como apresentado na Tabela 3.3.

TABELA 3.3. Classificação da agressividade do ambiente sobre a armadura constituída em aço (HELENE, 1993).

Classe de agressividade	Macroclima	Microclima CO ₂ no ambiente	Concentração de CO ₂	Cloretos
I - Fraca	Atmosfera rural	UR < 60% Interiores secos	≤ 0,3%	≤ 200 mg/l
II - Moderada	Urbana	UR de 60 a 95% UR=100 (submersa)	≤ 0,3%	< 500 mg/l
III - Forte	Marinha ou industrial	UR de 65 a 100% (variável)	≥ 0,3%	> 500 mg/l
IV - Muito forte	Pólos industriais	Interiores úmidos de indústria	> 0,3%	> 500 mg/l

De acordo com a NBR 6118/03, pode-se admitir um microclima com classe de agressividade fraca para ambientes internos secos, inclusive banheiros, cozinhas ou áreas de serviço ou ainda regiões de clima seco, onde parte das estruturas estão protegidas de chuvas. Classifica como ambientes quimicamente agressivos tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas, entre outros.

Assim, a agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e outras previstas no dimensionamento das estruturas de concreto. Nos projetos das estruturas correntes, a agressividade ambiental pode ser avaliada simplificada segundo as condições de exposição da estrutura ou de suas

partes. Para cada classe de agressividade, a norma especifica um cobrimento mínimo para proteção das armaduras, definido em função das condições de exposição da estrutura às intempéries, conforme Tabela 3.4.

TABELA 3.4. Correspondência entre a classe de agressividade ambiental e cobrimento (NBR 6118/03).

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV ⁽³⁾
		Cobrimento nominal (mm)			
Concreto armado	Laje ⁽²⁾	20	25	35	45
	Viga / Pilar	25	30	40	50
Concreto protendido ⁽¹⁾	Todos	30	35	45	55

⁽¹⁾ Cobrimento nominal da armadura passiva envolve a bainha ou os fios, cabos e cordoalhas, sempre superior ao especificado para o elemento de concreto armado, devido aos riscos de corrosão sob tensão.

⁽²⁾ Para a face superior de lajes e vigas que serão revestidas com argamassa de contrapiso, com revestimentos finais secos tipo carpete e madeira, com argamassa de revestimento e acabamento tais como pisos de elevado desempenho, pisos cerâmicos, pisos asfálticos e outros, as exigências desta tabela podem ser substituídas, respeitando-se o cobrimento nominal ≥ 15 mm.

⁽³⁾ Nas faces inferiores de lajes e vigas de reservatórios, estações de tratamento de água e esgoto, condutos de esgoto, canaletas efluentes e outras obras em ambientes químico e intensamente agressivos, a armadura deve ter cobrimento nominal ≥ 45 mm.

Além da NBR 6118/03 especificar um cobrimento mínimo adequado a determinado tipo de ambiente no qual a estrutura de concreto será inserida, destaca que alguns requisitos mínimos correspondentes à relação a/c, resistência à compressão e durabilidade devem ser adotados, conforme Tabela 3.5.

TABELA 3.5. Correspondência entre a classe de agressividade e qualidade do concreto (NBR 6118/03).

Concreto	Tipo	Classe de agressividade ambiental			
		I	II	III	IV ⁽³⁾
Relação a/c em massa	Concreto armado	$\leq 0,65$	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,45$
	Concreto protendido	$\leq 0,60$	$\leq 0,55$	$\leq 0,50$	$\leq 0,45$
Classe de concreto	Concreto armado	$\geq C20$	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C40$
	Concreto protendido	$\geq C25$	$\geq C30$	$\geq C35$	$\geq C40$

Outro ponto importante a considerar quanto à qualidade do cobrimento, é a fissuração, uma vez que o risco e a evolução da corrosão do aço nessa região é grande, constituindo o caminho preferencial à entrada de agentes agressivos.

Assim, deve-se estabelecer um controle rigoroso quanto à abertura de fissuras, uma vez que a fissuração em elementos estruturais de concreto é inevitável, devido a grande variabilidade e à baixa resistência à tração do material. De acordo com a NBR 6118/03, a abertura máxima característica das fissuras, desde que não exceda valores da ordem de 0,2 mm a 0,4 mm, sob ação das combinações freqüentes, não tem importância significativa na corrosão das armaduras em concreto armado. Como no concreto protendido, existe a possibilidade de corrosão da armadura sob tensão, esses limites devem ser mais restritos e função direta da agressividade do ambiente.

Fissuras ocasionadas por retração plástica, térmica ou devido a reações químicas internas do concreto nas primeiras idades também devem ser evitadas ou limitadas por cuidados tecnológicos, dosagens e materiais adequados ao tipo de concreto desejado e período de cura suficiente para garantir uma boa hidratação do material.

Apesar das prescrições da norma brasileira, os parâmetros especificados não são suficientes para confecção de um concreto durável, especialmente em ambientes altamente agressivos.

Menor porosidade e permeabilidade do concreto de cobrimento podem ser conseguidas com a utilização de diversos tipos de adições, utilizadas em substituição ao cimento: sílica ativa, cinza de casca de arroz, cinza volante, metacaulim e escória granulada de alto forno. Elas reagem com produtos de hidratação do cimento e minimizam a penetração de agentes agressivos no concreto, devido à diminuição do diâmetro dos poros do concreto. Como consequência, as estruturas de concreto de alto desempenho poderão manter as suas características estruturais e funcionais originais pelo tempo de vida útil esperado, nas condições de exposição para os quais foram projetadas, sendo resistentes ao ataque de agentes agressivos físicos e químicos.

Ainda assim, espera-se que a exigência de concretos mais resistentes mecanicamente e duráveis faça com que os profissionais busquem avançar tecnologicamente, que os trabalhos desenvolvidos nos meios acadêmicos sejam transferidos ao meio técnico e que o enfoque não seja apenas no sistema estrutural, mas também no conhecimento da tecnologia dos materiais.

3.4. Avaliação da corrosão através de técnicas eletroquímicas

No que diz respeito às técnicas de estudo de corrosão, Andrade e Gonzalez (1988) diferenciam 3 etapas: até 1959 quando se utilizam pela primeira vez técnicas eletroquímicas para estudo da corrosão; de 1959 a 1980 em que se

generaliza o uso de técnicas eletroquímicas; a partir de 1980 quando o tema se torna preocupação ampla de governos, empresas e centros de pesquisa e até os dias de hoje, onde está em discussão a incorporação das técnicas eletroquímicas como ensaio essencial na questão da durabilidade das estruturas de concreto.

A avaliação da corrosão da armadura do concreto armado pode ser feita por seis técnicas eletroquímicas, divididas em perturbativas e não-perturbativas, ou seja, as que enviam estímulo (em corrente contínua ou alternada) ao eletrodo de trabalho (armadura) ou não. São elas: medida dos potenciais de corrosão, resistividade elétrica e ruídos eletroquímicos, as técnicas não-perturbativas e curvas de polarização, resistência de polarização e impedância eletroquímica, as perturbativas.

Neste trabalho utilizam-se três das seis técnicas eletroquímicas: resistividade elétrica, potencial de corrosão e espectroscopia por impedância eletroquímica. Porém, uma quarta técnica também é aqui detalhada - resistência de polarização. Ainda que essa técnica não tenha sido utilizada neste estudo, os valores de resistência de polarização e, conseqüentemente, de densidade de corrente foram obtidos pela análise da impedância eletroquímica, sendo necessária uma prévia apresentação.

3.4.1. Resistividade elétrica

A resistividade elétrica do concreto é decisiva para a definição do período de iniciação da corrosão e, ao lado da difusão de oxigênio, fundamental para a propagação da corrosão, uma vez que é ela que regula o fluxo de íons que se deslocam através da solução aquosa presente nos poros do concreto.

A resistividade é obtida pelo Método de Wenner, ou método dos 4 eletrodos, normalizado pela ASTM G57-92. Esse método consiste na aplicação de uma corrente elétrica entre dois eletrodos externos que estão em contato com a superfície do concreto. Forma-se um campo elétrico ao longo do concreto e, conseqüentemente, uma voltagem é captada pelos eletrodos internos (Figura 3.13).

FIGURA 3.13. Medida da resistividade através do método dos quatro eletrodos (GOWERS e MILLARD, 1999).

Assim, a resistividade elétrica do concreto é definida pela seguinte expressão:

$$\rho = \frac{2 \cdot \pi \cdot L \cdot V}{I}$$

onde : ρ é a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$);

L é a distância entre os eletrodos (cm);

V é a voltagem medida entre os eletrodos centrais (V) e

I é a corrente (A).

Para a correta obtenção dos dados, alguns fatores devem ser levados em consideração:

- Presença da armadura, a qual reduz significativamente a resistividade;
- Geometria do corpo-de-prova, para garantir a formação de um campo elétrico dentro dos limites geométricos do material;
- Distância entre os eletrodos, que deve variar conforme a dimensão da peça
 - Gowers e Millard (1999) recomendam que o espaçamento entre os eletrodos seja menor do que $\frac{1}{4}$ da menor dimensão da peça de concreto;
- Bom contato entre o equipamento e o concreto e
- Condições ambientais, como a temperatura, que faz com que a resistividade diminua com o seu aumento.

Hartmann *et al.* (2001) realizaram estudos de resistividade em corpos-de-prova de concreto armado com 3 barras, variando-se a umidade superficial e o local de medida ao longo do corpo-de-prova. Os valores de resistividade em corpos-de-prova secos ao ar chegaram a aproximadamente 70 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$, enquanto que, com a superfície úmida, esses valores atingiram 10 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$. Concluíram também que sobre a amadura e com a superfície umedecida, a resistividade é menor do que próximo às bordas. Ressaltam que a presença do aço na área de influência do aparelho faz com que as leituras sejam subestimadas, comprometendo a confiabilidade dos resultados e que os resultados refletem a resistividade do concreto sobre uma profundidade aproximadamente igual ao espaçamento entre eletrodos.

A Tabela 3.6 mostra os critérios para avaliação dos resultados obtidos, de acordo com o CEB 192 (1998).

TABELA 3.6. Avaliação do risco de corrosão através da resistividade – CEB 192 (1998).

Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Risco de corrosão da armadura
< 5000	Muito alto
5000 a 10000	Alto
10000 a 20000	Baixo/moderado
> 20000	Baixo

A resistividade elétrica do concreto nem sempre é o fator determinante da velocidade de corrosão e, portanto não é aconselhado utilizá-la como fator único de monitoramento ou diagnóstico de uma estrutura de concreto armado. Destaca-se que esta técnica está relacionada com a qualidade do concreto, indicando qual a capacidade do concreto de cobrimento impedir a entrada de agentes agressivos e não com o fenômeno da corrosão de armaduras, como as demais técnicas.

3.4.2. Potencial de corrosão (E_{corr})

A medida do potencial de corrosão consiste na medida da diferença de potencial entre a armadura e um eletrodo de referência, colocado em contato com a superfície do concreto (Figura 3.14).

FIGURA 3.14. Medida do potencial de corrosão.

Vários são os tipos de eletrodo de referência utilizados de acordo com o tipo de material a ser ensaiado, dentre eles (WOLYNEC, 2003): calomelano saturado (ECS), o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl ; prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), o qual consiste de prata revestida de AgCl ; cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) ou eletrodo de sulfato de cobre (ESC), o qual consiste numa barra de cobre imersa numa solução saturada de sulfato de cobre e é bastante utilizado no estudo de argamassas e concretos.

Esse ensaio é padronizado pela ASTM C876-91 e de acordo com os valores de potencial de corrosão obtidos (E_{corr}), tem-se a probabilidade de ocorrer corrosão. Baseando-se nessa norma, Broomfield (1997) apresenta uma correlação entre o potencial de corrosão e a condição de haver corrosão, de acordo com o eletrodo de referência utilizado (Tabela 3.7).

TABELA 3.7. Avaliação da corrosão através do potencial de corrosão (BROOMFIELD, 1997).

Cobre/Sulfato de cobre	Prata/Cloreto de prata	Hidrogênio Padrão	Calomelano	Condição de corrosão
> -200 mV	> -106 mV	> +116 mV	> -126	Baixa (< 10 %)
-200 mV a -350 mV	-106 mV a -256 mV	+116 mV a -34 mV	-126 mV a -276 mV	Intermediária
< -350 mV	< -256 mV	< -34 mV	< 276 mV	Alta (> 90%)
< -500 mV	< -406 mV	< -184 mV	< -426 mV	Severa

A utilização da medida do potencial de corrosão é uma técnica não destrutiva, de fácil aplicação e não necessita de equipamentos caros. Entretanto apresenta a desvantagem de fornecer apenas uma idéia aproximada do processo de corrosão, ou seja, não fornece informação a respeito da velocidade de corrosão, é apenas um dado qualitativo.

Conforme Figueiredo (1994) esta técnica é bastante utilizada em planejamentos de trabalhos de reparo em estruturas de concreto, onde necessita-se obter um mapa de linhas equipotenciais para identificação das estruturas de caráter anódico de uma estrutura de grandes dimensões.

Embora muito utilizada no monitoramento da corrosão em estruturas de concreto, apresenta algumas limitações para estrutura submersa, onde a presença de água nos poros do concreto pode reduzir a concentração de oxigênio, levando a resultados de potenciais de corrosão mais negativos. Esses valores podem então levar a uma falha na interpretação dos resultados, conduzindo a conclusões errôneas sobre o risco de corrosão de uma estrutura, necessitando-se utilizar uma técnica complementar.

3.4.3. Resistência de polarização (R_p)

Segundo Helene (1993) a resistência de polarização pode ser entendida como a inércia que o sistema possui em desenvolver um processo eletroquímico de corrosão frente a uma polarização imposta. Utiliza o estímulo de uma diferença de potencial aplicada à armadura, exercendo uma polarização ao redor do potencial de corrosão (E_{corr}).

Assim, a partir da razão entre a tensão aplicada (ΔE) e a corrente resultante (ΔI), determina-se R_p :

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

onde: R_p = resistência de polarização ($k\Omega$)

ΔE = tensão aplicada (mV) e

ΔI = corrente resultante da aplicação de tensão (mA).

Essa relação obedece uma variação linear em torno do potencial de corrosão, daí a utilização de pequenas sobretensões (de ± 10 a 30 mV), devendo-se evitar valores muito elevados para não comprometer a hipótese básica de linearidade da curva de polarização.

Segundo Machado (2004), na determinação da R_p , a alta resistividade do concreto deverá ser considerada devido à queda ôhmica. Utilizando um potenciostato, a compensação ôhmica é feita automaticamente, podendo a resistividade ser fornecida através da técnica de impedância eletroquímica.

A intensidade de corrosão (I_{corr}) pode ser calculada a partir dos valores de R_p de acordo com a equação de Stern e Geary, sendo B a constante de Stern e Geary.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

A densidade de corrente de corrosão ou velocidade de corrosão (i_{corr}) pode ser então calculada pelo acréscimo da área de exposição da armadura à equação de Stern e Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{(A \cdot R_p)}$$

onde: i_{corr} = densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);
 B = constante de Stern e Geary (mV);
 A = área de exposição da armadura (cm^2) e
 R_p = resistência de polarização ($\text{k}\Omega$).

O valor de B, obtido a partir das constantes de Tafel, varia em função dos mecanismos de corrosão e das características do eletrólito, de 13 mV a 52 mV. Como a determinação das constantes é difícil, esses valores são obtidos a partir de determinações gravimétricas e não variam muito entre os pesquisadores. Andrade e Alonso (1996) especificam o valor de B igual a 52 mV para armaduras em estado passivo e 26 mV para armaduras em estado de corrosão, já Page *et al.* (1991) adotam B igual 52 mV para ambos os casos.

De acordo com os valores obtidos de i_{corr} , têm-se as condições de corrosão (Tabela 3.8), de acordo com Broomfield (1997).

TABELA 3.8. Avaliação da corrosão através da densidade de corrente.
(BROOMFIELD, 1997).

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taxa de corrosão
> 1,0	Alta
Entre 0,5 e 1,0	Moderada a alta
Entre 0,1 e 0,5	Baixa a moderada
< 0,1	Passiva

De forma comparativa, Clear⁶ *apud* Broomfield (1997) estima o tempo para que uma estrutura atingirá sua condição crítica, através dos valores da velocidade de corrosão. Para valores menores que $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a corrosão não é esperada; de $0,2$ a $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a situação crítica ocorrerá entre 10 a 15 anos; de 1 a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre 2 a 10 anos e maior que $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, em 2 anos ou menos. Claro que esses dados são meramente comparativos entre si, uma vez que a vida útil de uma estrutura depende de muitos fatores, dentre eles, a qualidade do concreto.

Segundo Ismail e Ohtsu (2005) pelos valores de densidade de corrente é possível determinar a taxa de corrosão (Tx), pela seguinte fórmula, derivada da Lei de Faraday:

$$Tx = \frac{3,27 \cdot i_{\text{corr}} \cdot P_{\text{eq}}}{d}$$

onde: Tx = taxa de corrosão ($\mu\text{m}/\text{ano}$)

i_{corr} = densidade de corrente;

P_{eq} = peso equivalente do aço (27,93 g) e

d = densidade da barra de aço ($7,8 \text{ g}/\text{cm}^3$).

A equação apresentada acima ainda pode ser simplificada, considerando-se $i_{\text{corr}} = B/(A \cdot R_p)$ e substituindo-se os valores do peso equivalente e da densidade, sendo expressa:

$$Tx = \frac{304,2}{R_p}$$

onde: Tx = taxa de corrosão (mm/ano) e

R_p = resistência de polarização ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

3.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de impedância eletroquímica ou método de impedância AC fornece valores a respeito da velocidade de corrosão e representa o nível de dificuldade que um sinal elétrico alternado, enviado a esse circuito, encontra ao percorrê-lo.

O sinal senoidal de potencial ou de corrente de pequena amplitude sobre seu potencial de corrosão é aplicado ao eletrodo de trabalho em um amplo intervalo de freqüências. Assim, a variação do potencial aplicado (ΔE) e a variação da corrente (ΔI) a cada freqüência são expressas:

$$\Delta E = E_o \cdot \text{sen}(\omega t)$$

⁶ CLEAR, K. C. Measuring the rate of corrosion of steel in field concrete structures. **Transportation Research Record 1211**, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, DC, 1989.

$$\Delta I = I_0 \cdot \sin(\omega t - \theta)$$

A impedância do sistema (Z) é obtida da relação E_0/I_0 , com ângulo de fase θ (defasagem de tempo entre a aplicação de um sinal de tensão alternada e a corrente de resposta) e $\omega = 2\pi \cdot f$, sendo f a frequência imposta ao sistema.

A partir da representação vetorial, o vetor impedância é deduzido para o campo complexo, tendo um eixo real (Z') que corresponde aos termos resistivos e outro imaginário (Z''), correspondente aos termos capacitivos e indutivos. A impedância é representada pela equação:

$$Z = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Assim, como a impedância pode medir a resistência física global de um determinado material em um dado meio, quanto maior a impedância do sistema, mais passivo será o sistema, ou seja, maior a restrição do eletrodo à passagem de corrente.

Além da estimativa da taxa de corrosão (i_{corr}), o monitoramento da impedância do sistema ao longo do tempo também determina a morfologia da corrosão. Uma mudança abrupta nos valores está ligada a despassivação da armadura com fortes indícios do início de uma corrosão localizada e a diminuição gradual desses valores, à corrosão generalizada (CASCUDO, 1997).

Essa técnica eletroquímica é uma técnica não destrutiva e apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua: utiliza sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo (da ordem de ± 10 a 30 mV), estuda reações de corrosão, mede taxas de corrosão em meios bastante resistivos sem necessidade de compensar a queda ôhmica e ainda determina a resistividade elétrica do material, resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica em uma mesma medida.

Assim, pode-se avaliar os processos que ocorrem na interface metal/meio, como reações eletroquímicas, adsorção de produtos, presença de filmes protetores entre outros, sendo empregada somente em laboratório, uma vez que a realização deste ensaio requer equipamentos sofisticados. Além de um potenciostato, necessita-se de um analisador de espectro de frequência, apto a aplicar e analisar o sinal elétrico associado a um sistema de três eletrodos. Outra restrição é que os tempos de medidas são longos, particularmente em pequenas taxas de corrosão, as quais exigem frequências muito baixas.

Os dados obtidos através da impedância eletroquímica são normalmente apresentados nos diagramas de Nyquist e/ou de Bode, sendo mais utilizado o

primeiro, que consiste de uma série de pontos, onde cada um representa a grandeza e a direção do vetor impedância, em cada frequência. O diagrama de Bode representa o ângulo de fase ou módulo de impedância em cada frequência e, embora seja menos comum encontrá-lo em trabalhos científicos envolvendo concreto, sua análise é tão importante quanto o diagrama de Nyquist.

Para interpretação dos resultados, um circuito equivalente é comumente associado ao diagrama de Nyquist, onde os elementos desse circuito correspondem às partes do concreto armado. Em geral, o circuito equivalente é representado por resistores e capacitores (circuitos RC), onde o resistor é um elemento utilizado para modelar a resistência do eletrólito de uma célula eletroquímica e o capacitor simula os efeitos da dupla camada elétrica e alguma eventual deposição na barra de aço. Em alguns casos aparece o elemento Warburg, o qual é utilizado quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa por difusão de alguma substância envolvida nas reações. É rara a representação do indutor, sinalizando algum erro nas medidas de impedância eletroquímica.

Na Figura 3.15 é mostrado um diagrama de Nyquist com o efeito da impedância de Warburg e seu circuito equivalente correspondente.

FIGURA 3.15. Diagrama de Nyquist com o efeito da impedância difusional e o circuito equivalente correspondente (CASCUDO, 1997).

Segundo Crivelaro (2002) a resposta do sistema na região de baixa frequência ($<10^{-3}$ kHz) é utilizada para caracterizar a extensão da corrosão na superfície, a região de média frequência (10 kHz a 10^{-3} kHz) é normalmente atribuída ao processo corrosivo e a região de alta frequência (>10 kHz) deve-se às propriedades interfaciais do concreto.

Assim, a simbologia R_c correspondente ao concreto, ou seja, à resistência da solução contida nos poros do concreto (resistência entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência), R_f e C_f correspondentes ao filme interfacial, C_{dc} , R_p e Z_D ou W (impedância difusional de Warburg), à dupla camada elétrica. R_p representa a

resistência à transferência de carga (R_t) que determina a taxa de reação da corrosão e é uma medida de transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo. R_t é equivalente a R_p em paralelo com um capacitor C_{dc} , que representa a capacitância da dupla camada elétrica.

Há também um outro componente utilizado na modelagem do circuito equivalente: o elemento de fase constante (CPE), o qual é usado na substituição de um capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. Segundo Machado (2004) para representar o grau de perfeição do capacitor e a medida de quanto o semi-círculo está deslocado abaixo do eixo de impedância real, utiliza-se o parâmetro α , cuja representação é mostrada na Figura 3.16. Em um capacitor, o valor de α é igual a 1.

FIGURA 3.16. Deslocamento do semi-círculo (α) abaixo do eixo de impedância real.

Segundo Hachani *et al.* (1994) o parâmetro α representa as dispersões relacionadas à não homogeneidade do concreto próximo ao metal, correspondentes a produtos formados nos poros do concreto (frequências mais altas) ou a dispersões relacionadas com a localização de produtos de corrosão na superfície do metal (frequências mais baixas).

Na Tabela 3.9 são apresentadas as expressões de impedância para os possíveis elementos de um circuito.

TABELA 3.9. Impedância dos elementos de um circuito (WOLYNEC, 2003).

	$z = R + 0.j$	$j = \sqrt{-1}$
	$z = 0 - \frac{j}{\omega.C}$	$\omega = 2.\pi.f$
	$z = 0 + j.\omega.L$	$\omega = 2.\pi.f$
	$z = \frac{R}{1 + \omega^2.C^2.R^2} - \frac{j.\omega.C.R^2}{1 + \omega^2.C^2.R^2}$	

Para cada arco capacitivo e também arco indutivo (abaixo do eixo real) do Diagrama de Nyquist corresponde uma constante de tempo, ou seja, diversas reações, sendo que a faixa de frequência a se configurar cada uma das constantes de tempo dependerá da velocidade com que cada reação irá responder à perturbação do sistema, segundo Selmo (1997). Os diagramas podem envolver várias constantes de tempo e nem sempre a sua interpretação por um circuito equivalente é possível. Vários modelos vêm sendo estudados, porém ainda há a necessidade de encontrar um circuito equivalente que possa melhor representar e explicar os fenômenos.

A Figura 3.17 mostra a representação esquemática da interface aço/concreto.

FIGURA 3.17. Representação esquemática da interface aço/concreto (SAGOE-CRENTSIL *et al.*, 1992).

Muitos pesquisadores afirmam que a EIE é uma técnica completa, de muitas possibilidades, porém de difícil interpretação dos resultados. Os diagramas obtidos são complexos, o que dificulta sua utilização em concreto armado, necessitando-se de pesquisas que explorem essa técnica (RODRÍGUEZ *et al.*, 1994).

4. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL

O programa experimental consiste em analisar as propriedades de concretos de alto desempenho (com agregados de $D_{\text{máx}} \leq 9,5$ mm) com sílica de Fe-Si ou silício metálico e casca de arroz, verificando sua capacidade de proteção ao aço em estruturas de concreto armado.

A escolha desse tipo de concreto relaciona-se a uma pesquisa mais ampla, iniciada em 1992, com o professor Jefferson Liborio, que visa conhecer o comportamento de CAD, executados sob cura normal ou cura acelerada (vapor) sob pressão atmosférica, para diversas finalidades, em vários segmentos industriais e meios ambientes ou micro regiões viciadas. Incluem-se nessas pesquisas vários tipos de adições, inclusive as sílicas extraídas da casca do arroz, iniciada pelo mesmo pesquisador em projeto temático junto a FAPESP, que também têm a finalidade de melhorar diversos parâmetros do concreto, incluindo-se a durabilidade.

Assim, para comparação dos materiais utilizados e suas influências, variou-se, além do tipo de sílica (SFS e SCA), os teores, de 5% e 10% e o tipo de cimento, CP V ARI Plus e CP V ARI RS, em 3 traços diferentes: 1:m=2,5; 3,0 e 3,5, sendo m o total de agregados.

Neste capítulo apresenta-se a caracterização dos materiais, bem como a metodologia empregada na realização dos ensaios.

4.1. Propriedades estudadas

Para facilitar o entendimento do programa experimental, na Tabela 4.1. são detalhadas todas as propriedades estudadas nesta pesquisa, bem como a quantidade de amostras ensaiadas e as normas utilizadas no procedimento dos ensaios.

TABELA 4.1. Resumo dos ensaios realizados e métodos empregados.

Ensaio		Detalhes	Metodologia/ equipamentos
Caracterização dos concretos ⁽¹⁾	Resistência à compressão	4 amostras por traço idades: 1, 7, 28, 63 e 91 dias	NBR 5739/94
	Resistência à tração	2 amostras por traço idade: 28 dias	NBR 7222/94
	Módulo de elasticidade	3 amostras por traço idade: 28 dias	NBR 8522/84
Propriedades relacionadas à durabilidade ⁽²⁾	Absorção de água por imersão	4 amostras por traço idades: 7 e 28 dias	NBR 9798/87
	Absorção de água por capilaridade	4 amostras por traço idades: 7 e 28 dias	NBR 9799/87
	Resistividade elétrica	2 amostras por traço idades: 28 e 63 dias	ASTM G57/92
	Migração de cloretos	2 amostras por traço idades: 7 e 28 dias	ASTM C1202/97
	Profundidade de penetração de cloretos	2 amostras por traço após 1, 2, 5, 15 e 27 meses de imersão e emersão parciais em solução 3,5% NaCl	Colorimétrico com aspersão de AgNO ₃ a 0,1M
	Perfil de penetração de cloretos	2 amostras por traço após 15 e 27 meses nas profundidades de 5, 10 e 20 mm.	Teor de cloretos pelo método Volhard
Medidas eletroquímicas ⁽³⁾	Potencial de corrosão	1 amostra por traço leituras: mensais	ASTM C876/91
	Impedância eletroquímica	1 amostra por traço leituras: mensais	Solartron SI 1260 e 1287
Análises microscópicas ⁽⁴⁾	Porosimetria por intrusão de mercúrio	1 amostra por traço - pasta idade: 28 dias 1 amostra por traço - concreto idade: 15 meses	Micromeritics PoreSizer 9320
	Difratometria de raios X	1 amostra por traço - pasta idade: 28 dias 1 amostra por traço - concreto idade: 15 meses	Rigaku Rotaflex RU-200B
	Termogravimetria	1 amostra por traço - pasta idade: 28 dias	Netsch TG 209
	Microscopia eletrônica de varredura	Amostras da interface agregado-pasta e aço-pasta idade: 28 meses	Leica/Cambridge

⁽¹⁾ Propriedades verificadas nos concretos de traço 1:m=2,5; 1:m=3,0 e 1:m=3,5.

^{(2), (3)} Propriedades ensaiadas somente nos concretos mais pobres, ou seja, os de traço 1:m=3,5, uma vez que todos os concretos pesquisados apresentaram resistência elevada e, podendo-se considerar o “mais pobre” deles também de alto desempenho, conseqüentemente todos os outros se enquadrarão nessa condição.

⁽⁴⁾ Análises feitas em amostras de traço 1:3,5 e teores de sílica de 10%.

4.2. Caracterização dos materiais

4.2.1. Cimento Portland

Os cimentos utilizados nessa pesquisa foram: CP V ARI Plus e CP V ARI RS, fabricados pela Holcim do Brasil S/A, cujas características químicas e físicas são apresentadas nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. As composições químicas foram realizadas no CCDM e os demais parâmetros foram fornecidos pela Holcim.

TABELA 4.2. Composições químicas dos cimentos.

Constituintes	CP V ARI Plus (%)	CPV ARI RS (%)
SiO ₂	21,16	22,32
Fe ₂ O ₃	1,89	1,72
Al ₂ O ₃	4,71	5,50
CaO	68,08	63,61
P ₂ O ₅	0,28	0,19
MnO	traços	traços
Na ₂ O	0,29	0,25
MgO	0,48	1,45
K ₂ O	0,56	0,63
Cr ₂ O ₅	traços	traços
TiO ₂	0,15	0,17
Perda ao fogo	2,39	4,15
CO ₂	2,60	2,49
SO ₃	2,68	2,49
Resíduo insolúvel	0,81	0,79

TABELA 4.3. Propriedades químicas do clínquer e adições.

Óxidos	Clínquer (%)	Escória (%)	Calcário (%)
SiO ₂	21,09	34,31	1,33
Fe ₂ O ₃	3,44	0,91	0,26
Al ₂ O ₃	5,62	11,48	0,40
CaO	67,24	43,39	54,46
MgO	0,66	6,84	0,34
K ₂ O	0,76	0,35	0,05
Na ₂ O	0,03	0,16	0,10
SO ₃	0,58	0,90	0,25
Perda ao fogo	0,37	0,92	42,43

TABELA 4.4. Composição potencial obtida pela fórmula de Bogue.

Composição potencial	CP V ARI Plus (%)*	CP V ARI RS (%)**
C ₃ S	62,37	41,70
C ₂ S	8,64	5,77
C ₃ A	8,20	5,48
C ₄ AF	9,45	6,32

* Proporção clínquer = 90,33% (Fonte: Holcim)

** Proporção clínquer = 60,4% e da escória = 29,61% (Fonte: Holcim)

TABELA 4.5. Propriedades físicas dos cimentos.

Propriedades físicas		CP V ARI Plus (%)	CP V ARI RS (%)
Tempos de pega	Início	2h 20min	2h 50min
	Fim	3h 30min	4h 20min
# 200 (%)		0,2	1,4
# 325 (%)		2,7	10,6
ρ (g/cm ³)		3,15	3,08
Blaine (m ² /kg)		445,7	329,3
Resistência à compressão (MPa)	1 dia	28,4	16,9
	3 dias	43,2	29,6
	7 dias	48,4	36,6
	28 dias	56,8	46,4

As exigências físicas e químicas obrigatórias e facultativas atendem a especificação NBR 5733/91 e NBR 7215/96.

Cimentos como o CP V ARI Plus e CP V ARI RS, que são obtidos a partir de dosagens e moagens diferentes de clínquer, adquirem maiores resistências iniciais. O CP V ARI RS é resistente a sulfatos e possui adição de escória de alto forno, em substituição ao clínquer. Esses tipos de cimentos são muito utilizados em concretos para a fabricação de pré-moldados, inclusive em elementos protendidos, o que resulta em uma rápida reutilização dos moldes e maior produtividade.

4.2.2. Agregado miúdo

Os ensaios com agregado miúdo - areia de cava (areia Itaporanga), encontrada na região de São Carlos, apresentaram os seguintes resultados:

1. Massa específica igual a $2,63 \text{ g/cm}^3$ (NBR 9776/87);
2. Massa unitária no estado solto igual a $1,58 \text{ kg/dm}^3$ (NBR 7251/82);
3. Teor de argilas em torrões igual a 0,1% (NBR 7218/87);
4. Teor de materiais pulverulentos igual a 0,75% (NBR 7219/87);
5. Teor de matéria orgânica é menor que 300 partes por milhão (NM 49/01).

Os teores de substâncias nocivas atendem as exigências da NBR 7211/83.

A distribuição granulométrica, realizada conforme NBR 7217/87, é apresentada na Tabela 4.6.

TABELA 4.6. Distribuição granulométrica dos agregados miúdos.

Peneira (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida acumulada
6,3	6,6	1	-
4,8	3,0	1	2
2,4	13,1	3	5
1,2	27,0	5	10
0,6	55,5	11	21
0,3	242,4	48	69
0,15	133,3	27	96
Fundo	19,1	4	-
Total	500	100	203

A partir da distribuição granulométrica mostrada na Tabela 4.6, conclui-se que a dimensão máxima da areia é de 2,4 mm e o módulo de finura é de 2,03. A distribuição granulométrica é apresentada na forma gráfica na Figura 4.1. A curva granulométrica se encaixa na zona 2, sendo classificada como areia fina.

FIGURA 4.1. Curva granulométrica do agregado miúdo.

Outro parâmetro analisado e determinante na escolha dessa areia foi o número de angulosidade (NA), obtido de acordo com a norma BS 812: Parte 1 (1975) e de valor igual a 1,67.

Quanto maior o número (compreendido entre 0 e 11), mais anguloso o agregado. Fazendo-se a proporção entre dois agregados, um arredondado e outro alongado, verifica-se que o teor de vazios diminui à medida que se aumenta o teor de material arredondado, conforme mostra a Figura 4.2.

FIGURA 4.2. Teor de vazios (NEVILLE, 1997).

Esse ensaio também foi realizado com outra areia comercialmente encontrada na região de São Carlos - areia fluvial do Rio Mogi. Determinou-se que seu NA é igual a 5,67 e, por ser mais angulosa, exige maior quantidade de água para envolver seus grãos, sendo prejudicial à resistência do concreto.

Para comprovar o melhor desempenho da areia de cava, realizou-se ainda o ensaio de consistência na mesa de abatimento. Para as mesmas condições de ensaio, a argamassa com areia de cava apresentou uma consistência de 265,3 mm enquanto a de origem fluvial apresentou uma consistência de 256,3 mm.

4.2.3. Agregado graúdo

Os ensaios com agregado graúdo – pedrisco de basalto britado, também encontrado na região de São Carlos, apresentaram as seguintes características:

1. Massa específica igual a $2,87 \text{ g/cm}^3$ (NM 53/01);
2. Massa unitária no estado solto igual a $1,43 \text{ kg/dm}^3$ (NBR 7251/82);
3. Massa unitária no estado compactado igual a $1,52 \text{ kg/dm}^3$ (NBR 7810/83);
4. Teor de materiais pulverulentos igual a 2% (NBR 7219/87).

A distribuição granulométrica conforme NBR 7217/87, é apresentada na Tabela 4.7 e a curva da distribuição, na Figura 4.3.

TABELA 4.7. Distribuição granulométrica dos agregados com $D_{\text{máx}} \leq 9,5 \text{ mm}$.

Peneira (mm)	Massa Retida (g)	% Retida	% Retida acumulada
12,5	7,6	0	0
9,5	34,0	1	1
6,3	1418,1	28	29
4,8	1287,8	26	55
2,4	1601,6	32	87
1,2	327,9	6	93
0,6	131,4	3	96
0,3	101,4	2	98
0,15	57,9	1	99
Fundo	57,8	1	100
Total	5025,5	100	529

FIGURA 4.3. Curva granulométrica do agregado graúdo.

De acordo com a Tabela 4.7, verifica-se que a dimensão máxima do pedrisco é 9,5 mm e o módulo de finura é de 5,29.

4.2.4. Composição entre agregados graúdo e miúdo

Com a finalidade de obter a máxima compactidade entre os agregados miúdo e graúdo, realizou-se a composição de agregados, de acordo com Helene & Terzian (1992).

Fixou-se uma quantidade de pedrisco necessária para o preenchimento do recipiente de 14,5 litros. A cada acréscimo de determinada quantidade de areia, indicado na Tabela 4.8, a amostra foi homogeneizada, determinando-se sua massa unitária no estado compactado (NBR 7810/83).

Com os valores da Tabela 4.8, traça-se o gráfico da massa unitária no estado compactado em função da porcentagem de areia utilizada em cada composição.

TABELA 4.8. Determinação da composição ideal entre agregados – Menor índice de vazios.

Composição pedrisco/areia (%)	Quantidade de pedrisco (kg)	Quantidade de areia (kg)	Acréscimo de areia (kg)	Massa do agregado (kg)	Massa unitária est. compactado (kg/dm ³)
100/0	25	0	-	22,05	1,52
90/10	25	2,78	2,78	23,00	1,59
80/20	25	6,25	3,47	24,07	1,66
70/30	25	10,71	4,46	25,72	1,77
60/40	25	16,67	5,96	27,16	1,87
50/50	25	25,00	8,33	27,64	1,91
45/55	25	25,00	8,33	27,84	1,92
40/60	25	37,50	12,5	27,57	1,90

FIGURA 4.4. Massa unitária das composições de agregados.

Analisando-se a Figura 4.4, observa-se que a composição ideal é a de 55% areia e 45% pedrisco, cuja massa unitária é máxima e, portanto, apresenta menor índice de vazios.

4.2.5. Aditivo

Para reduzir a quantidade de água e manter a trabalhabilidade, utilizou-se o aditivo superplastificante Glenium 51, à base de éter policarboxílico modificado. Tem como base um único polímero éter policarboxílico com longas cadeias laterais.

O teor de sólidos desse aditivo é de 31% e a massa específica é de $1,087\text{g/cm}^3$. A Tabela 4.9. indica as outras propriedades do aditivo, conforme fornecido pela MBT Brasil Indústria e Comércio Ltda.

TABELA 4.9. Propriedades do aditivo superplastificante Glenium-51.

Forma	Líquido viscoso
Cor	Castanho claro
Densidade relativa	1,1 a 20°C
pH	$6,6 \pm 1$

Como a eficiência dos superplastificantes é controlada por parâmetros físico-químicos que não são fáceis de serem medidos, a compatibilidade do aditivo com os dois tipos de cimentos utilizados nesta pesquisa foi verificada através de dois ensaios: miniabatimento (KANTRO¹ *apud* AITCIN, 2000) e tempo de pega.

O método do mini abatimento consiste em fazer o abatimento de uma pequena quantidade de pasta, usando o mini cone padronizado (Figura 4.5).

FIGURA 4.5. Ensaio de mini abatimento: espalhamento da pasta.

O abatimento foi medido aos 10 min, 30 min, 40 min e 60 min e os resultados são apresentados nos gráficos da Figura 4.6. A variação dos teores do superplastificante foi feita de acordo com o recomendado pelos fabricantes.

Quanto maior o teor de aditivo, maior a área de espalhamento e menor a perda de trabalhabilidade com o tempo. No caso do cimento CP V ARI Plus com teor de 0,5% isso é bem visível. Aos 60 min de ensaio, quase não houve espalhamento.

¹ KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, 2 (2), Winter. p. 95-108, 1980.

FIGURA 4.6. Consistência das pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b).

Comparando-se os dois gráficos da Figura 4.6, observa-se que a área de espalhamento do cimento CP V ARI RS é maior para um mesmo teor de aditivo e mesma relação a/c. Devido à substituição de 30% do clínquer pela escória de alto forno, as pastas necessitam de menor quantidade de água para hidratar-se e manter a trabalhabilidade.

Apesar de apresentar uma queda gradual da trabalhabilidade durante o ensaio, o comportamento das curvas indica compatibilidade entre o cimento e o aditivo, pois não se verificou nenhuma queda brusca nos valores das áreas de espalhamento medidas durante o ensaio.

Constatou-se que o tempo mínimo para o superplastificante começar a fazer efeito é de 5 min e sua eficiência é maior quando adicionado diretamente na pasta de cimento, e não diluído em água como normalmente é feito.

Castro (2004) estudou pastas com sílica de Fe-Si e com sílica da casca de arroz com CP V ARI RS e teor de aditivo igual a 0,8%. Ambas as pastas apresentaram comportamentos semelhantes, porém a pasta com incorporação de sílica de Fe-Si apresentou trabalhabilidade um pouco superior que a pasta com sílica da casca de arroz: área de espalhamento igual a 232,3 cm² para pasta com sílica de Fe-Si e 205,1 cm² para a pasta com sílica da casca de arroz, no tempo de 60 min. Essa diferença deve-se às diferentes áreas superficiais das sílicas analisadas: 93,6 m²/g para sílica da casca de arroz e 20 m²/g para sílica de Fe-Si, uma vez que quanto menor a dimensão das partículas, maior a quantidade de água necessária para envolvê-las.

Os tempos de início e fim de pega também foram realizados em pastas de cimento Portland (CP V ARI Plus e CP V ARI RS) com sílica de Fe-Si e sílica da casca de arroz e aditivo superplastificante nas mesmas proporções utilizadas neste trabalho. Os valores obtidos são mostrados na Figura 4.7.

FIGURA 4.7. Tempos de pega para pastas com CP V ARI Plus (a) e com CP V ARI RS (b).

Analisando-se a Figura 4.7, observa-se que os tempos de início e fim de pega das pastas apresentaram pequenas variações. Os menores tempos de início e fim de pega foram verificados na pasta contendo 10% de sílica de Fe-Si ou silício metálico em substituição volumétrica ao cimento, para ambos os cimentos, indicando compatibilidade do uso conjunto dos cimentos utilizados, sílica ativa e aditivo superplastificante.

4.2.6. Sílica ativa

Nesta pesquisa dois tipos de sílica foram utilizados: sílica de Fe-Si ou silício metálico, comercializada pela Elken-Microsílica Tecnologia Ind. e Com. Ltda e sílica da casca de arroz, produzida no Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento - SET - EESC - USP.

a) Sílica ativa oriunda da fabricação de ligas de ferro-silício ou silício metálico (SFS)

As características químicas e físicas da sílica ativa de Fe-Si ou silício metálico são apresentadas nas Tabelas 4.10 e 4.11. A composição química foi realizada pelo CCDM através da técnica de fluorescência de raios X e os demais parâmetros foram fornecidos pela Elken-Microsílica Tecnologia Ind. e Com. Ltda, atendendo às normas NBR 13956/97 e NBR 13957/97.

TABELA 4.10. Composição química da SFS.

Constituintes	Valores médios (%)
SiO ₂	95,92
Fe ₂ O ₃	1,33
Al ₂ O ₃	traços
CaO	0,36
P ₂ O ₅	traços
MnO	traços
Na ₂ O	0,12
MgO	0,38
K ₂ O	0,30
Cr ₂ O ₅	traços
TiO ₂	0,01
Perda ao fogo	1,58

TABELA 4.11. Características físicas da SFS.

Diâmetro médio das partículas	0,15µm
Teor máximo de umidade	3%
Porcentagem máxima retida #325	10%
Área específica	20 m ² /g

A sílica foi considerada de alta reatividade, com 99,79% de material pozzolânico (ensaio de Chapelle modificado) e massa específica igual a 2,1 g/cm³.

b) Sílica ativa extraída da casca de arroz (SCA)

Para produção da sílica da casca de arroz adotou-se o seguinte procedimento: primeiramente a casca de arroz passou por uma lavagem ácida (solução de ácido clorídrico com concentração de 3% a 5%) durante 3 dias (Figura 4.8.a). Seguiram-se lavagens em água corrente até que o pH atingir valores entre 6 e 7. Depois de seca, a casca foi queimada em um forno rotativo por 2 horas a uma temperatura de 300°C. A cinza obtida foi moída em um moinho de bolas por 45 minutos (Figura 4.8.b) e novamente colocada no forno, sob temperatura de 600°C durante 6 horas (Figura 4.8.c). Após esta etapa obtém-se a sílica da casca de arroz².

É importante ressaltar que a produção da sílica branca foi obtida pela constante injeção de oxigênio no forno rotativo. Quando a cinza é calcinada a 600°C, ela perde todo o seu conteúdo de carbono, tornando-se branca e isenta de materiais orgânicos.

² Essa forma de obtenção da sílica é patenteada junto à FAPESP, NUPLITEC (LIBORIO, J.B. L. & SOUZA, M.F.).

FIGURA 4.8. Produção da SCA: a) Lavagem ácida, b) moinho de bolas e c) forno.

A Figura 4.9 mostra o produto final de cada etapa do processo de obtenção da sílica da casca de arroz.

FIGURA 4.9. Etapas do processo de fabricação da sílica.

A sílica da casca de arroz também é considerada de alta reatividade, com 99,75% de material pozzolânico (ensaio de Chapelle modificado), possui 93,6 m²/g de área superficial e massa específica igual a 2,2 g/cm³. Sua composição química é mostrada na Tabela 4.12.

TABELA 4.12. Composição química da SCA.

Constituintes	Valores médios (%)
SiO ₂	97,53
Fe ₂ O ₃	0,21
Al ₂ O ₃	traços
CaO	0,22
P ₂ O ₅	0,26
MnO	traços
Na ₂ O	0,01
MgO	traços
K ₂ O	0,04
Cr ₂ O ₅	traços
TiO ₂	0,02
Perda ao fogo	1,72

Realizou-se também a análise por difratometria de raios-X (DRX), conforme Figura 4.10.

FIGURA 4.10. Difratograma da SCA.

Apesar do DRX possuir caráter qualitativo, identifica as substâncias ou fases cristalinas presentes na amostra. Pela Figura 4.10 observa-se que a sílica produzida no laboratório não apresenta nenhum pico indicativo de fase cristalina, comprovando sua característica amorfa.

4.2.7. Armadura

Nos corpos-de-prova destinados aos ensaios eletroquímicos, foram incluídas barras de aço CA-50 com diâmetro de 10 mm. Devido à predominância no mercado, adotou-se barras de aço da GERDAU, em conformidade com a norma brasileira NBR 7480/96.

Limpeza das barras que compõem a armadura

A limpeza das barras de aço foi realizada de acordo com a ASTM G1/90, cujo procedimento é descrito a seguir (Figura 4.11):

- 1) Imersão das barras em solução de ácido clorídrico e água 1:1 com 3,5 g/l de hexametenotetramina.
- 2) As armaduras imersas na solução foram levadas ao ultra-som a temperatura ambiente durante 15 minutos.
- 3) Lavagem das barras em água corrente e água deionizada com posterior secagem em papel toalha.
- 4) As barras foram levadas à estufa, permanecendo até a data de moldagem dos corpos-de-prova.

FIGURA 4.11. Procedimento de limpeza das barras de aço.

4.3. Definição dos traços

Baseando-se em estudos já realizados por outros pesquisadores, também pertencentes ao grupo de pesquisadores do LMABC e, objetivando-se dar continuidade às pesquisas, 3 variações de traços em massa foram estudadas: 1:m=2,5; 3,0 e 3,5, com diferentes relações a/agl: 0,30; 0,32 e 0,35, respectivamente. Visando-se obter o teor ótimo de sílica a ser empregado no concreto, adotou-se dois teores de SFS e SCA: 5% e 10% em substituição volumétrica ao cimento, sendo comparados com os concretos sem adição.

Para que a consistência (k) fosse mantida em 230 ± 10 mm, variou-se a quantidade de aditivo superplastificante a ser adicionado ao concreto, de 0,5% a 1,4% para concretos com CP V ARI Plus e de 0,4% a 1,1% para concretos com CP V ARI RS, em relação à quantidade total de material cimentício. Os maiores teores de superplastificantes utilizados foram em concretos com SCA, por ser muito mais fina que a SFS.

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 são mostradas as composições dos traços de concretos com agregados de $D_{\text{máx}} \leq 9,5$ mm, com CP V ARI Plus e CP V ARI RS, respectivamente.

TABELA 4.13. Composição dos traços de concreto com CP V ARI Plus.

Traço (1:m)	Concretos	Traços				
		Cimento	Sílica	Areia	Brita 0	SP (%)*
1:2,5 a/agl=0,30	Sem sílica	1	-	1,3750	1,1250	0,50
	5% SFS	1	0,03508	1,4474	1,1842	0,55
	10% SFS	1	0,07407	1,5278	1,2500	0,60
	5% SCA	1	0,03676	1,4474	1,1842	0,70
	10% SCA	1	0,07760	1,5278	1,2500	1,10
1:3,0 a/agl=0,32	Sem sílica	1	-	1,6500	1,3500	0,60
	5% SFS	1	0,03508	1,7370	1,4210	0,65
	10% SFS	1	0,07407	1,8330	1,5000	0,70
	5% SCA	1	0,03676	1,7370	1,4210	1,00
	10% SCA	1	0,07760	1,8330	1,5000	1,40
1:3,5 a/agl=0,35	Sem sílica	1	-	1,9250	1,5750	0,50
	5% SFS	1	0,03508	2,0263	1,6549	0,55
	10% SFS	1	0,07407	2,1389	1,7500	0,60
	5% SCA	1	0,03676	2,0263	1,6549	0,80
	10% SCA	1	0,07760	2,1389	1,7500	1,20

* em relação à massa de aglomerante.

TABELA 4.14. Composição dos traços de concreto com CP V ARI RS.

Traço (1:m)	Concretos	Traços				
		Cimento	Sílica	Areia	Brita 0	SP (%)*
1:2,5 a/agl=0,30	Sem sílica	1	-	1,3750	1,1250	0,40
	5% SFS	1	0,03588	1,4474	1,1842	0,45
	10% SFS	1	0,07576	1,5278	1,2500	0,50
	5% SCA	1	0,03759	1,4474	1,1842	0,60
	10% SCA	1	0,07936	1,5278	1,2500	1,00
1:3,0 a/agl=0,32	Sem sílica	1	-	1,6500	1,3500	0,40
	5% SFS	1	0,03588	1,7370	1,4210	0,45
	10% SFS	1	0,07576	1,8330	1,5000	0,50
	5% SCA	1	0,03759	1,7370	1,4210	0,70
	10% SCA	1	0,07936	1,8330	1,5000	1,10
1:3,5 a/agl=0,35	Sem sílica	1	-	1,9250	1,5750	0,40
	5% SFS	1	0,03588	2,0263	1,6549	0,45
	10% SFS	1	0,07576	2,1389	1,7500	0,50
	5% SCA	1	0,03759	2,0263	1,6549	0,70
	10% SCA	1	0,07936	2,1389	1,7500	1,20

* em relação à massa de aglomerante.

4.4. Moldagem e cura dos corpos-de-prova

Os materiais foram misturados em uma argamassadeira de eixo vertical. Um detalhe importante no momento da mistura dos materiais foi a utilização de água gelada, uma vez que o controle da temperatura do concreto fresco é muito importante no caso do CAD, pois influencia na reologia.

Segundo Aïtcin (2000.b), se a temperatura do concreto é alta logo após a mistura, acima dos 25°C, a hidratação é acelerada e pode ser difícil manter a mistura numa condição de trabalhabilidade que assegure transporte e lançamento adequados, exceto se o planejamento incluir essa alta temperatura inicial. Temperaturas abaixo de 10°C não são recomendáveis, pois além dos superplastificantes serem menos eficazes na dispersão das partículas, há o retardamento da hidratação, podendo não ser atingida a resistência inicial esperada no tempo determinado. A temperatura ideal é entre 15 °C e 20°C.

Após a mistura dos materiais: cimento, água, sílica em pasta, aditivo, areia e pedrisco, realizou-se a moldagem dos corpos-de-prova. As dimensões dos corpos-de-prova utilizados variaram de acordo com o ensaio, como mostra a Tabela 4.15.

TABELA 4.15. Dimensões dos corpos-de-prova ensaiados.

Ensaio	Dimensões do corpo-de-prova
Resistência à compressão simples	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Resistência à tração por compressão diametral	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Modulo de elasticidade	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Absorção de água por imersão	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Absorção de água por capilaridade	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Resistividade elétrica superficial	Prismático – 12 cm x 12 cm x 16 cm
Resistência à penetração de cloretos	Cilíndrico – 10 cm x 20 cm
Medida da frente de avanço dos íons cloreto	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Teor total de cloretos	Cilíndrico – 5 cm x 10 cm
Potencial de corrosão	Prismático – 5 cm x 5 cm x 12 cm
Impedância eletroquímica	Prismático – 5 cm x 5 cm x 12 cm
Porosimetria por intrusão de mercúrio	Cilíndrico – 2,5 cm x 5,0 cm
Difratometria de raios X	Cilíndrico – 2,5 cm x 5,0 cm
Termogravimetria	Cilíndrico – 2,5 cm x 5,0 cm
Microscopia eletrônica de varredura	Prismático – 5 cm x 5 cm x 12 cm

Os corpos-de-prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura foram moldados em três camadas com 30 golpes em cada uma, sendo o adensamento realizado com soquete normalizado. Os corpos-de-prova prismáticos (para ensaios eletroquímicos) foram adensados utilizando-se uma mesa vibratória.

Depois de 24 h, os corpos-de-prova foram desmoldados e colocados na câmara úmida, com 95% $\pm$ 2% de umidade relativa e 23°C de temperatura. Os corpos-de-prova cilíndricos permaneceram na câmara úmida até a data de ensaio e os prismáticos foram curados durante 2 semanas.

4.4.1. Ensaio eletroquímico

Em cada corpo-de-prova destinado aos ensaios eletroquímicos – potencial de corrosão e impedância eletroquímica – utilizou-se uma barra de aço de diâmetro de 1 cm e comprimento de 2 cm.

As barras de aço foram limpas como descrito no item 4.2.7. Em seguida fixou-se um fio de cobre na extremidade de cada barra para estabelecer um contato elétrico. Determinada a área de exposição do aço à passagem da corrente no interior do corpo-de-prova ($9,42 \text{ cm}^2$), o restante da barra foi protegido com duas camadas de fita isolante de alta durabilidade e alta resistência à abrasão, conforme é mostrado na Figura 4.12.

FIGURA 4.12. Corpo-de-prova prismático utilizado nos ensaios eletroquímicos.

4.4.2. Análises microscópicas

Para o estudo da microestrutura da matriz de cimento, foram utilizadas amostras de pastas de cimento, para que não houvesse interferência dos agregados. Assim, manteve-se a mesma relação a/agl , os mesmos teores de aditivo superplastificante e sílica ativa.

O traço escolhido para confecção das pastas foi estabelecido a partir do traço de concreto de $1:m=3,5$, utilizando-se CP V ARI Plus, CP V ARI RS e os dois tipos de sílica ativa, mas somente nos teores de 10% em substituição volumétrica ao cimento. A composição dos traços é mostrada na Tabela 4.16.

TABELA 4.16. Composição das pastas para ensaios microscópicos.

Cimento	Pastas	Traços – $a/agl = 0,35$		
		Cimento	Sílica	SP (%)
CP V ARI Plus	Sem sílica	1	-	0,5
	10% SFS	1	0,07407	0,6
	10% SCA	1	0,07760	1,2
CP V ARI RS	Sem sílica	1	-	0,4
	10% SFS	1	0,07576	0,5
	10% SCA	1	0,07936	1,2

As pastas foram moldadas em corpos-de-prova cilíndricos de 2,5 cm de diâmetro por 5 cm de altura. Após 24 horas da moldagem, os corpos-de-prova

foram desmoldados e acondicionados em câmara úmida até a idade de 28 dias, para realização dos ensaios.

As análises microscópicas realizadas em concretos foram feitas à idade de 15 meses, as quais consistiram em ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, difratometria de raios X e termogravimetria.

4.5. Metodologia

4.5.1. Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à compressão simples foram realizados segundo a NBR 5739/80 nos concretos de idades: 1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias.

Antes da realização do ensaio, os corpos-de-prova foram capeados com enxofre para obter uma distribuição uniforme da carga. Observou-se que já nas primeiras idades os corpos-de-prova apresentaram problemas de ruptura. Primeiro o corpo-de-prova descascava, havia a concentração de tensão e depois a ruptura. A partir do fato constatado, os corpos-de-prova passaram a ser retificados. As diferentes formas de ruptura são mostradas na Figura 4.13. Assim, o capeamento deve apresentar resistências mais altas que as esperadas para o concreto, destacando-se que os capeamentos de enxofre não suportam tensões acima de 60 MPa.

FIGURA 4.13. Forma de ruptura de corpos-de-prova, preparados por capeamento com enxofre e de topos retificados.

Os ensaios de resistência à tração por compressão diametral e módulo de deformação foram realizados nos concretos na idade de 28 dias, de acordo com a NBR 7222/94 e NBR 8522/84, respectivamente. Destaca-se que antes da aplicação da carga para verificação do deslocamento, os corpos-de-prova também foram retificados.

4.5.2. Ensaios de absorção de água por imersão e por capilaridade

A absorção de água por imersão e por capilaridade foi analisada aos 7 e 28 dias de idade dos concretos de traço 1:m=3,5, de acordo com a NBR 9778/87 e NBR 9779/87, respectivamente.

4.5.3. Resistividade elétrica superficial

Este ensaio foi realizado pelo método de Wenner ou dos quatro eletrodos aos 28 e 63 dias de idade, de acordo com a ASTM G57/92. As dimensões dos corpos-de-prova basearam-se na recomendação feita por Gowers & Millard (1999) como mostra a Figura 4.14.

FIGURA 4.14. Parâmetros de referência nas leituras de resistividade do concreto (GOWERS & MILLARD, 1999).

Destacam que a corrente e o potencial produzidos em uma medida de resistividade pelo método Wenner só são válidos se existir um volume de material considerado semi-infinito; as dimensões dos elementos de concreto estudado devem ser grandes em comparação com a distância entre os eletrodos.

Na Figura 4.15 é mostrado como as leituras foram realizadas.

FIGURA 4.15. Leitura da resistividade pelo método Wenner.

4.5.4. Migração de cloretos

O ensaio para a determinação da resistência à penetração de cloretos foi realizado conforme a recomendação da ASTM C1202/97 nas idades de 7 e 28 dias nos concretos de traço 1:3,5.

Este ensaio baseia-se no princípio eletroquímico onde a amostra de concreto é colocada entre duas células eletroquímicas e uma diferença de potencial de 60 V é aplicada no período de 6 horas. Neste tempo são registradas as intensidades de corrente que se desenvolvem através da amostra e, conseqüentemente, a carga passante, indicando o risco de penetração dos íons cloreto.

A preparação da amostra consiste no corte do corpo-de-prova cilíndrico de dimensões 10 cm de diâmetro por 20 cm de altura utilizando-se uma serra de disco de corte diamantado. São retiradas duas fatias de concreto de 5 cm de altura cada, as quais são seladas lateralmente, impermeabilizando-as (Figura 4.16.a). Após o tempo de cura do selante as amostras são levadas ao dessecador e é aplicado vácuo por 3 horas, como é mostrado na Figura 4.16.b.

Em seguida, coloca-se água deaerada no dessecador, sem que haja contato com o ar, e novamente a bomba de vácuo é ligada, permanecendo por mais 1 hora. Finalmente a bomba de vácuo é desligada, permitindo a entrada do ar, e as amostras permanecem saturadas por mais 18 ± 2 horas.

Depois de preparadas, as amostras foram colocadas entre duas células de acrílico (Figura 4.16.c), uma contendo solução de 3,0% de NaCl (pólo negativo da fonte de alimentação) e, outra contendo uma solução de 0,3 N de NaOH (pólo positivo).

FIGURA 4.16. Preparação das amostras para o ensaio de resistência à penetração de cloretos.

Montadas as células com as soluções, aplicou-se uma diferença de potencial de 60 V, sendo a corrente monitorada a cada 30 minutos num período de 6 horas. Recomenda-se que a temperatura das soluções seja controlada, pois se a mesma atingir 90°C antes do final das 6 horas, deve-se parar o ensaio e a penetração de íons cloreto é considerada alta.

O resultado final do ensaio é dado em termos de carga passante, em Coulomb, calculada através da seguinte equação:

$$Q = 900 \cdot (I_0 + 2 \cdot I_{30} + 2 \cdot I_{60} + \dots + 2 \cdot I_{330} + I_{360})$$

onde: I_n é a corrente em n minutos de ensaio, em Ampères.

Na Tabela 4.17 é mostrado o risco de penetração dos íons cloreto, baseando-se nos valores de carga passante obtidos no ensaio.

TABELA 4.17. Análise do risco de penetração dos íons cloreto.

Carga Passante (C)	Risco de penetração dos íons cloreto
> 4000	Alto
2000 a 4000	Moderado
1000 a 2000	Baixo
100 a 1000	Muito baixo
< 100	Desprezível

Apesar deste ensaio ser o mais indicado atualmente para a verificação da resistência à penetração de íons cloreto, muitos pesquisadores questionam quanto à sua habilidade de medida da durabilidade do concreto frente a ação de cloretos, uma vez que com a elevação da temperatura, há uma maior difusividade dos íons e não só dos íons cloreto, como de todos os íons envolvidos no processo.

Há sugestões de pesquisadores internacionais para a previsão de ingresso de cloretos no concreto – Luping e Nilsson (1992) e Andrade (1993) – porém, são ensaios mais complexos e de baixa precisão, deixando dúvidas quanto aos resultados obtidos.

Assim, os ensaios de migração de cloretos ainda se constituem na melhor forma de acelerar a penetração de cloretos e, portanto, vêm sendo utilizado com frequência, sendo considerado meramente qualitativo e comparativo entre os concretos analisados.

4.5.5. Determinação da frente de penetração de cloretos

A frente de penetração de cloretos foi determinada pelo método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata, o qual é similar ao método de aspersão de fenolftaleína para determinar a frente de carbonatação no concreto.

O objetivo deste ensaio foi verificar a profundidade de penetração dos íons cloreto no concreto após 1, 2, 5, 15 e 27 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de 3,5% de NaCl, sendo estes iniciados após os 14 dias de cura dos concretos.

A solução utilizada até 19º mês de exposição (3,5% NaCl) tentou reproduzir a solução da água do mar no tocante ao teor de cloreto de sódio, no entanto, esse teor foi aumentado, visto que não houve indícios de corrosão nos corpos-de-prova. Assim, adotou-se o teor de 10% de NaCl a partir do 19º mês de exposição.

Paralelamente, para avaliar a influência da concentração da solução na penetração dos íons cloreto, foram realizados ensaios em corpos-de-prova após imersão e emersão parciais em solução de 10% de NaCl, porém somente com 1 e 2 meses de exposição.

O ensaio consiste na seguinte metodologia: logo após a cura dos corpos-de-prova, estes são retirados da câmara úmida e deixados em ambiente de laboratório durante 4 dias. Após esse período os corpos-de-prova são colocados em um recipiente contendo solução de 3,5% de NaCl, no qual as amostras ficam parcialmente imersas durante 3 dias (Figura 4.17). A solução foi substituída a cada 2 semanas.

Após o período de imersão, realizou-se o período de secagem novamente e, assim, sucessivamente até a data de ensaio. O período de secagem é maior uma vez que o concreto perde água mais lentamente do que absorve.

FIGURA 4.17. Ilustração do processo para acelerar a corrosão nos corpos-de-prova através de ciclos molhagem e secagem.

Completados os tempos determinados dos ciclos, as amostras foram rompidas à tração por compressão diametral e a aspersão de uma solução de nitrato de prata com concentração de 0,1M foi realizada na superfície exposta. Os corpos-de-prova foram levados a um ambiente iluminado para que a solução reagisse com os cloretos e, depois de algumas horas, as leituras foram feitas.

A aspersão da solução de nitrato de prata gera o cloreto de prata, em presença de cloretos livres e o óxido de prata, na ausência de cloretos, cujas colorações são contrastantes. A reação entre os íons cloreto do concreto e a solução de nitrato de prata é descrita como:

Alguns pesquisadores utilizam uma solução fluorescente antes da aspersão da solução de nitrato de prata, porém alguns trabalhos mostram que não é necessária a aplicação dessa solução (OTSUKI *et al.*, 1992).

Na Figura 4.18 é mostrado um corpo-de-prova fraturado após aspersão da solução de nitrato de prata. A região com cloretos é marcada pela tonalidade clara e, o restante do corpo-de-prova (sem íons cloreto), escura.

FIGURA 4.18. Corpo-de-prova fraturado após aspersão da solução de nitrato de prata.

De acordo com Andrade *et al.* (1999) a utilização deste método colorimétrico é válida, porém não há consenso com relação à quantidade limite de íons cloreto livres necessários para a medida de mudança de coloração.

Collepardi³ (1970) *apud* Andrade *et al.* (1999) afirma que o método colorimétrico pode ser usado para avaliar cloretos livres desde que o teor de cloretos seja maior que 0,01% em relação à massa de cimento. Otsuki *et al.* (1992) afirmam que a mudança de cor é encontrada quando o concreto possui 0,15% de cloretos livres em relação à massa de cimento. Merck e Sirivivatnanon (2003) obtiveram um valor médio de 0,9% de cloretos livres em relação à massa de aglomerante.

Jucá (2002) avaliou o desempenho do método colorimétrico em identificar os cloretos livres em argamassas confeccionadas com diferentes tipos de cimentos e diferentes teores de cloretos incorporados à massa: 0,2%, 0,4%, 1% e 2% em relação à massa de cimento. Nos teores de 1% e 2% o método apresentou-se efetivo na identificação de cloretos, porém nos outros teores recomenda o emprego de outros métodos.

Ressalta-se também que este método é influenciado pela carbonatação, pois há a formação de um precipitado branco de carbonato de prata, porém este composto é solúvel em ácido nítrico e amônia.

³ COLLEPARDI, M.; MARCIALIS, A.; TURRIZIANI, R. La cinetica di penetrazione degli ioni cloruto nel calcestruzzo. **IL Cemento**. n° 4. p. 157-164, 1970.

4.5.6. Determinação do teor de cloretos nas amostras de concreto

A determinação do teor de cloretos dos concretos foi feita pelo método de Volhard, após completar 15 e 27 meses de imersão e emersão parciais em solução de NaCl.

Para obtenção das amostras, foi realizada a ruptura dos corpos-de-prova à tração por compressão diametral, sendo uma parte usada para determinar a profundidade da penetração de cloretos pelo método colorimétrico e a outra, para retirada das amostras para o ensaio.

Assim, com o auxílio de uma furadeira e broca de $\phi = 8$ mm, foram extraídas as amostras a 5 mm e 10 mm de profundidade, completados 15 meses de ciclos e a profundidades de 15 mm e 20 mm, após 27 meses de ciclos.

O material em pó foi coletado em uma folha de papel branca e moído com o auxílio de um almofariz. Foi realizado um peneiramento e o pó passante na peneira # 0,075 μ m foi armazenado em sacos plásticos para posterior ensaio.

Obtida a amostra, a determinação do teor de cloretos foi realizada de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Primeiramente foi realizado o processo de digestão, que consiste na colocação de 2,5 g da amostra em um erlenmeyer de 250 ml, com 10 ml de solução de ácido nítrico 1:1 e 5 ml de água destilada. Essa solução foi levada à fervura até perder metade do seu volume, tomando-se o cuidado de retirar o recipiente da chapa aquecida de tempos em tempos para que o vapor não condensasse e caísse novamente no erlenmeyer. Após esse processo, o material foi filtrado em um balão volumétrico de 100 ml, durante 12 horas aproximadamente.

À solução filtrada acrescentou-se água destilada até atingir o volume de 100 ml, sendo utilizado 25 ml dessa solução em cada titulação (feita em duplicada). Assim, em um erlenmeyer contendo 25 ml da solução com cloretos, adicionou-se 10 gotas de solução saturada de sulfato férrico de amônia (indicador), 30 ml de nitrato de prata (AgNO_3) a 0,1 M; 5 ml de ácido nítrico e 3 ml de nitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Na titulação, utilizou-se uma solução de 0,1 M de tiocianato de amônio (NH_4SCN).

O volume de solução de tiocianato de amônio para tornar a solução laranja-avermelhada foi determinado e o teor de cloretos calculado a partir da seguinte fórmula:

$$\% Cl = \frac{\left\{ \left[\frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 100}{25} \right] \cdot 36,4609 \right\}}{m} \cdot 100$$

onde:

V_1 = volume de nitrato de prata inicialmente adicionado (l);

V_2 = volume de tiocianato de amônio correspondente ao ponto de viragem (l);

M = concentração molar do nitrato de prata e

m = massa da amostra (g)

4.5.7. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas realizadas neste trabalho foram: potencial de corrosão e impedância eletroquímica.

O método de indução e aceleração da corrosão através do ataque por cloretos foi realizado conforme descrito no item 4.5.5, onde se adotou ciclos de imersão alternados com ciclos de emersão em solução de 3,5% de NaCl. Esses ciclos aceleram a corrosão, pois facilita a difusão do oxigênio e a penetração de cloretos nos poros do concreto. Os cloretos inicialmente presentes na forma iônica precipitam-se como sais nos poros do concreto, aumentando sua concentração a cada ciclo.

O arranjo experimental usado nas determinações eletroquímicas é apresentado na Figura 4.19.

FIGURA 4.19. Arranjo experimental para medidas eletroquímicas.

Utilizou-se um eletrodo de cobre/sulfato de cobre, o qual consiste numa barra de cobre imersa numa solução saturada de sulfato de cobre, e contra-eletrodo de grafite, ambos apoiados sobre uma esponja umedecida sobre o corpo-de-prova.

O equipamento usado no ensaio foi o potenciostato/galvanostato modelo SI 1260 - *Impedance/Gain-Phase Analyser*, o qual aplica o sinal alternado ao sistema através do eletrodo de trabalho, e SI 1287 - *Eletrochemical Interface da Solartron*, o qual recebe as respostas do eletrodo e encaminha os dados para o computador (Figura 4.20).

FIGURA 4.20. Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.

Primeiramente determinou-se o potencial de corrosão do sistema. Estabilizado o potencial, aplicou-se um sinal de potencial alternado em torno do potencial de corrosão (E_{corr}) de ± 20 mV, com a variação do espectro de frequência na aplicação do sinal. A variação da frequência foi de 10^5 Hz (alta frequência) a 10^{-3} Hz (baixa frequência).

Para comparação, o potencial de corrosão foi determinado com o auxílio de um multímetro, conforme Figura 4.21. O eletrodo de referência utilizado foi o mesmo, cobre/sulfato de cobre.

FIGURA 4.21. Medida do potencial de corrosão com auxílio de um multímetro.

Conforme recomendações da ASTM C876/91, realizou-se a leitura após a estabilização do potencial. Para comprovação dos potenciais, o sistema foi desconectado e reconectado logo em seguida, verificando-se se houve mudança no valor.

As leituras de impedância e potencial de corrosão foram realizadas inicialmente a cada dois ciclos e, posteriormente, foram realizadas leituras mensais.

4.5.8. Análises microscópicas

Buscando-se correlacionar as propriedades físicas e mecânicas dos concretos estudados com a sua microestrutura, as seguintes técnicas foram utilizadas: porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), difratometria de raios X

(DRX), termogravimetria (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), associada à Espectrografia por Dispersão de Energia (EDS).

Assim, concretos com e sem adição foram estudados com o objetivo de analisar a zona de interface pasta-agregado, sendo verificadas também pastas de cimento, cujos teores de materiais foram iguais aos dos concretos, para análise sem a interferência dos agregados.

Os concretos estudados foram os de traço 1:m=3,5 em massa, conforme os utilizados nos ensaios de durabilidade, com composição ótima de agregados de 55% de areia e 45% de pedrisco e relação a/agl igual a 0,35. Ambos os cimentos foram ensaiados, CP V ARI Plus e CP V ARI RS e as sílicas: SFS e SCA, somente nos teores de 10%.

Para os concretos, foram utilizados corpos-de-prova de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura e para as pastas, corpos-de-prova de 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, conforme detalhado no item 4.4.2.

a) Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

O método de porosimetria por intrusão de mercúrio é empregado para a determinação do volume e da variação dimensional dos poros nas pastas de cimento. Ele baseia-se no fato de que um líquido penetra nos poros da pasta sob a ação de pressão externa, sem a ação da capilaridade.

O tamanho equivalente dos poros preenchidos pelo mercúrio, admitindo os poros cilíndricos, pode ser associado à pressão aplicada pela equação de Washburn:

$$d = - \frac{4 \cdot \gamma \cdot (\cos \theta)}{p}$$

onde: d = diâmetro do poro;

γ = energia superficial do líquido (0,485 N/m);

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro (130°) e

p = pressão aplicada.

Apesar da pressão máxima a ser utilizada chegar a 400 MPa, neste trabalho aplicou-se uma pressão máxima de 200 MPa, permitindo analisar diâmetros nominais de poros de até 0,006 μ m, importantes nesta pesquisa. A cada aumento da pressão, o volume de mercúrio introduzido é registrado.

A preparação das amostras consiste no seguinte procedimento: após o período de cura dos corpos-de-prova, retiram-se amostras de dimensões 11,5 mm x 11,5 mm x 11,5 mm (Figura 4.22.a) com auxílio de uma serra de disco de diamante em baixa velocidade. Em seguida as amostras são colocadas em álcool isopropílico para induzir a remoção da água livre dos capilares e, assim, interromper o processo

de hidratação. É realizada a limpeza das amostras em banho ultrassônico (Figura 4.22.b), sendo posteriormente levadas ao agitador por 30 min (Figura 4.22.c). A filtragem e indução à secagem da amostra a vácuo estão mostradas na Figura 4.22.d. A agitação, filtragem e secagem são repetidas 3 vezes. Finalmente, as amostras são levadas à estufa a uma temperatura de 60°C, permanecendo por 12 horas.

FIGURA 4.22. Preparação de amostras para análises microscópicas.

O procedimento de preparação das amostras garante a confiabilidade dos resultados, segundo Feldman e Beaudoin (1990), onde há a necessidade de remover a água presente nos poros do material, sem que a sua microestrutura seja alterada.

Após o preparo, as amostras são pesadas e colocadas no porta-amostra ou penetrômetro para início do ensaio. Realiza-se um vácuo da ordem de 14 μ mHg a 20 μ mHg e em seguida o penetrômetro é preenchido com mercúrio. Após o preenchimento, inicia-se a aplicação das pressões para que o mercúrio penetre na amostra e preencha os poros existentes.

Assim, são realizadas as leituras de pressurização e intrusão. Com o aumento da pressão por incrementos contínuos, registram-se os valores de pressão absoluta e o valor de volume de mercúrio introduzido até atingir a pressão máxima. Após 10 segundos, alcança-se a intrusão de equilíbrio. A pressão absoluta é convertida para diâmetro de poro aparente introduzido, pela equação apresentada anteriormente.

O equipamento utilizado na realização deste ensaio foi o Micromeritics PoreSizer 9320.

Embora alguns pesquisadores critiquem esse tipo de ensaio, alertando para o fato de que as características da estrutura dos poros determinadas por esse método não são representativas da estrutura real dos poros, por causa da suposição inadequada adotada na forma dos poros e sua conectividade no concreto (DIAMOND, 2000), muitos estudos vêm sendo desenvolvidos, empregando-se esse método de forma comparativa entre os materiais pesquisados (COOK e HOVER, 1999).

b) Difractometria de raios X (DRX)

A análise por difratometria de raios X baseia-se na identificação das substâncias (fases cristalinas) presentes em cada amostra. É uma análise quantitativa e indica os compostos presentes através de picos que aparecem nos difratogramas. A quantificação é feita a partir da medida da intensidade de um ou mais picos da fase de interesse.

O ensaio de difração de raios X consiste basicamente na incidência de um feixe de raios X monocromático na amostra em estudo que, devido aos sucessivos planos atômicos das diversas células unitárias que compõem a estrutura cristalina da amostra, produz um efeito de difração dos raios X em várias direções.

As condições de difração de raios X por uma família de planos cristalográficos são definidas pela lei de Bragg:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

onde: d = distância entre os sucessivos planos do cristal (distância interplanar);
 θ = ângulo de difração entre o plano atômico e os feixes incidente e refletido;
 n = número inteiro de comprimento de onda e
 λ = comprimento de onda da radiação incidente.

O equipamento de difração de raios X trabalha acoplado a um computador que processa os resultados e produz os difratogramas. As condições estabelecidas são: radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de níquel sem fenda de recepção, tensão de 40 – 50 kV, corrente 30 – 40 mA e varredura com passo $0,033^\circ 2\theta$ (2 segundos/ passo).

A preparação da amostra consiste na extração do pó com auxílio de uma furadeira. O pó obtido é moído até que seja passante na peneira # 0,075 μm . Após a moagem e o peneiramento, o pó é colocado na estufa a 60°C durante 12 horas e posteriormente levado para o equipamento de raios X.

A identificação de fases é realizada através “International Centre for Diffraction Data – (ICDD)” que contém o ângulo, a distância interplanar com respectiva intensidade dos picos e intensidades relativas para as diversas substâncias.

O equipamento utilizado na realização deste ensaio foi o Rigaku Rotaflex RU-200B.

c) Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica permite determinar as variações de massa da amostra (ganho ou perda de massa) durante seu aquecimento, causadas interações químicas ou por alterações físicas do material - sublimação, evaporação ou sorção.

A termogravimetria é um método quantitativo e o resultado das variações de massa ocorridas na amostra durante o seu aquecimento é expresso através da curva TG. A partir dela, obtém-se a curva DTG, que consiste na primeira derivada da curva TG em relação à temperatura. Ela permite identificar as temperaturas limites das reações (inicial e final), além de indicar a ocorrência de reações sobrepostas. Assim, além de identificar e quantificar os fenômenos ocorridos na amostra, obtém-se informações sobre a sua estabilidade térmica, composições iniciais e qualquer produto intermediário formado.

Algumas condições experimentais foram adotadas no ensaio: taxa de aquecimento contínua de 10°C/min, atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 20ml/min, temperatura de 22°C a 970°C e material de referência: α - Al₂O₃ (coríndon). Destaca-se que a escolha da atmosfera é de fundamental importância, pois pode haver interação da amostra com os gases presentes na atmosfera ou liberados na decomposição térmica de fases da própria amostra.

A preparação de amostras foi realizada da mesma maneira que a utilizada no ensaio de DRX, sendo o pó passante na peneira # 0,075 μ m. O equipamento utilizado para a análise foi o Netzsch TG 209.

d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica baseia-se em imagens da estrutura do material a ser analisado que, associada à espectroscopia de dispersão de energia (EDS), é capaz de fazer uma microanálise dos compostos observados.

O MEV consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica, de uma câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de obtenção de imagem. Quando um ponto da superfície da amostra é alcançado por um feixe de elétrons (originado na coluna do MEV através de filamentos de titânio), diferentes sinais podem ser detectados independentemente.

Destes sinais, os mais utilizados são os elétrons secundários (SE) e os elétrons retroespalhados (BSE). Imagens obtidas por meio de elétrons secundários (em amostras fraturadas) evidenciam a morfologia e a textura, muito comum para avaliação morfológica dos compostos formados durante o processo de hidratação. Imagens obtidas por meio de elétrons retroespalhados (em superfícies polidas) permitem visualizar a heterogeneidade no interior da amostra. Neste caso, usada para verificação do grau de hidratação, da formação de microfissuras e da zona de transição. Assim, a amostra é varrida pelo feixe de elétrons, os quais são coletados pelos detectores e a imagem é produzida.

Para determinar a composição química em um ponto da amostra, faz-se uma análise qualitativa de áreas pontuais, utilizando-se equipamentos acessórios como o EDS (espectrômetro de dispersão de energia). Neste caso, os sinais de interesse correspondentes são os raios-X característicos.

Como essa técnica atua num volume de alguns micrômetros cúbicos e os produtos de hidratação variam da ordem de alguns nanômetros, vários produtos de hidratação são identificados em uma única análise, sendo necessário obter relações entre as massas atômicas de alguns óxidos presentes. Em alguns trabalhos realizados por Taylor e Newbury (1984), Sarkar *et al.* (1992) e Wasserman e Bentur (1996) estabeleceu-se a presença de alguns produtos do cimento hidratado em função das relações de óxidos, como SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SO_3 . Os valores obtidos para o C-S-H, CH e AFm são indicados na Tabela 4.18.

TABELA 4.18. Relação, entre óxidos, utilizada na identificação dos produtos hidratados de cimento Portland.

Compostos	Relação Ca/Si	Relação (Al + Fe)/Ca	Relação S/Ca
C-S-H	Entre 0,8 e 2,5	$\leq 0,2$	--
CH	≥ 10	$\leq 0,04$	$\leq 0,04$
AFm	$\geq 4,0$	$> 0,4$	$> 0,15$

As relações apresentadas na Tabela 4.18 dependem de algumas variáveis como tipo de cimento, adições, aditivos, entre outros, porém são boas referências para avaliação comparativa da composição dos produtos hidratados do cimento.

Os equipamentos utilizados na obtenção das micrografias das amostras de concreto foram: um microscópio da marca LEICA/CAMBRIDGE, modelo Stereoscan 440, cuja resolução é de 6 nm (300.000 vezes) e um detector de raios-X de marca Oxford/Lynk, modelo eXL II, cuja resolução é de 100 ppm.

5. RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados de acordo com a metodologia descrita no capítulo anterior.

5.1. Propriedades do concreto fresco

5.1.1. Massa específica

As massas específicas dos concretos estudados foram determinadas de acordo com a NBR 9778/87, cujos resultados são mostrados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1. Massa específica dos concretos estudados.

Cimento	Traço 1:m	Massa específica (kg/dm ³)				
		Sem sílica	SFS		SCA	
			5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
CP V ARI Plus	1:2,5	2,435	2,408	2,400	2,420	2,414
	1:3,0	2,436	2,422	2,410	2,414	2,405
	1:3,5	2,441	2,413	2,417	2,418	2,400
CP V ARI RS	1:2,5	2,400	2,414	2,423	2,401	2,411
	1:3,0	2,432	2,415	2,404	2,413	2,401
	1:3,5	2,402	2,398	2,385	2,365	2,342

A partir dos valores apresentados na Tabela 5.1, calculou-se o consumo de cimento para cada traço, conforme Tabela 5.2.

TABELA 5.2. Consumo real de cimento dos concretos analisados.

Cimento	Traço 1:m	Consumo de cimento real (kg/m ³)				
		Sem sílica	SFS		SCA	
			5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
CP V ARI Plus	1:2,5	640,8	607,1	578,1	609,8	580,9
	1:3,0	563,9	536,7	509,8	534,7	508,4
	1:3,5	503,3	476,3	454,9	477,1	451,4
CP V ARI RS	1:2,5	631,6	608,4	583,4	604,9	580,0
	1:3,0	563,0	535,0	508,4	534,4	507,4
	1:3,5	495,3	473,3	448,8	466,6	440,4

Os consumos de cimento reais para cada traço variaram de 640, 8 kg/m³ a 440,4 kg/m³. Para os concretos de traço 1:3,5 (os quais foram ensaiados quanto à durabilidade), o consumo variou de aproximadamente 495 kg/m³, em concretos sem sílica, a 445 kg/m³ de cimento.

5.1.2. Consistência na mesa de abatimento

O ensaio de determinação da consistência foi realizado de acordo com a NBR 7215/96. Na Tabela 5.3 são apresentadas as consistências obtidas para os concretos estudados.

TABELA 5.3. Consistência dos concretos estudados.

Cimento	Traço 1:m	Consistência (mm)				
		Sem sílica	SFS		SCA	
			5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
CP V ARI Plus	1:2,5	232	228	235	238	234
	1:3,0	229	226	223	233	229
	1:3,5	239	237	236	230	228
CP V ARI RS	1:2,5	236	231	233	239	242
	1:3,0	238	235	237	241	240
	1:3,5	231	229	221	230	222

Pela análise da Tabela 5.3, percebe-se que as consistências dos concretos estudados variaram de 220 mm a 240 mm, como foi proposto inicialmente. Para que essa consistência fosse mantida, os teores de superplastificantes adicionados à mistura variaram de 0,5% a 1,4% para concretos com CP V ARI Plus e de 0,4% a 1,1% para concretos moldados com CP V ARI RS.

5.2. Propriedades do concreto no estado endurecido

5.2.1. Resistência à compressão simples

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado em 4 corpos-de-prova em cada um dos três traços analisados, nas idades de 1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias. Os resultados médios de resistência à compressão axial simples de cada composição das dosagens de concreto estudadas estão apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Os valores apresentados são os resultados médios dos corpos-de-prova, sendo que todos os valores obtidos estão no Anexo A, assim como o cálculo do desvio padrão e os limites máximos e mínimos. Para descartar possíveis resultados suspeitos, empregou-se o Critério de Chauvenet (TAKEYA, 2001).

TABELA 5.4. Resistência à compressão de concretos com CP V ARI Plus.

Traço 1:m	Idade (dias)	Sem sílica	SFS		SCA	
			5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
1:2,5	1	54,1	57,2	54,2	54,3	58,1
	3	72,4	75,3	74,1	74,2	75,5
	7	81,0	85,2	92,6	93,0	99,4
	28	106,6	113,0	117,7	112,4	116,4
	63	109,3	116,7	121,2	114,4	119,9
	91	111,9	118,8	123,3	116,1	122,5
1:3,0	1	51,5	54,0	54,7	51,3	50,4
	3	61,8	70,4	73,3	69,1	75,8
	7	72,7	83,6	91,0	90,0	94,0
	28	96,8	101,3	107,2	107,7	110,9
	63	104,6	107,2	118,8	115,5	119,7
	91	107,2	109,3	121,7	118,0	122,7
1:3,5	1	42,3	45,7	45,4	47,7	45,8
	3	65,2	68,0	68,7	70,1	65,0
	7	78,5	80,1	83,3	79,6	86,9
	28	86,0	95,2	103,2	92,2	99,5
	63	90,9	98,9	107,7	95,4	105,8
	91	93,1	102,0	110,4	98,4	109,2

TABELA 5.5. Resistência à compressão de concretos com CP V ARI RS.

Traço 1:m	Idade (dias)	Sem sílica	SFS		SCA	
			5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
1:2,5	1	46,7	44,2	37,7	42,4	42,6
	3	62,7	62,6	67,2	68,3	69,6
	7	78,3	82,9	84,2	80,7	81,3
	28	87,6	96,5	99,6	88,8	89,7
	63	92,7	101,6	103,8	92,1	94,3
	91	97,4	106,4	113,4	99,2	102,4
1:3,0	1	41,9	41,1	38,6	38,7	34,6
	3	57,8	58,0	58,0	56,7	56,0
	7	67,3	69,7	75,6	78,6	81,5
	28	84,3	86,4	89,8	89,1	95,1
	63	89,9	95,0	97,9	94,6	100,8
	91	94,8	100,4	103,6	103,0	106,9
1:3,5	1	28,7	27,2	28,0	31,2	30,4
	3	53,9	54,0	53,5	51,8	53,3
	7	65,9	66,0	65,8	65,0	66,1
	28	80,8	82,4	83,2	78,8	81,2
	63	88,3	92,7	94,4	84,0	86,7
	91	93,1	99,5	97,5	93,5	92,4

Analisando-se a Tabela 5.4, observa-se que os fatores como relação a/agl , idade e teor de sílica ativa utilizada em substituição ao cimento têm grande influência na resistência à compressão. Com a diminuição da relação a/agl , aumento da idade dos concretos e aumento também no teor de sílica ativa, todos os traços de concreto apresentaram significativos incrementos de resistência.

Comparando-se os dois tipos de sílica estudados, percebeu-se que a diferença de valores foi pequena, com leve acréscimo na utilização da SFS. As diferenças podem ser melhor visualizadas nos gráficos das Figuras 5.1, 5.2 e 5.3.

FIGURA 5.1. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=2,5 (Plus).

FIGURA 5.2. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,0 (Plus).

FIGURA 5.3. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,5 (Plus).

Nos traços 1:2,5 e 1:3,0 os valores de resistência à compressão para idades avançadas foram praticamente os mesmos, apesar do traço 1:2,5 possuir maior quantidade de cimento. Houve casos em que a resistência foi ainda um pouco maior, com a utilização da sílica ativa.

Esse aumento de resistência está associado à maior eficiência da sílica ativa e a utilização de maior quantidade de aditivo na sua composição. À ação da sílica ativa, pelo efeito fíler e pela reação pozolânica e à ação do aditivo, pela defloculação do cimento e melhor hidratação.

Analogamente à Tabela 5.4, na Tabela 5.5 são mostrados os valores médios de resistência à compressão de concretos executados com CP V ARI RS.

Algumas das observações feitas para as dosagens com CP V ARI Plus valem para as dosagens com CP V ARI RS. Os traços que apresentaram desempenhos próximos foram os de traço 1:3,0 e 1:3,5, principalmente para os concretos com SFS e sem sílica. Os valores de resistência dos concretos com SCA foram próximos e alguns até superiores no traço 1:3,0, em relação ao traço 1:2,5. Isso evidencia a necessidade de um estudo para viabilizar a utilização das adições para que haja um aproveitamento da real potencialidade das mesmas.

Os resultados médios de resistência para dosagens com CP V ARI RS foram ligeiramente menores que as dosagens feitas com CP V ARI Plus para as mesmas idades, devido à presença de escória (reações de hidratação mais lentas) e à granulometria mais grossa do cimento. Porém, deve ser ressaltado, conforme análises das Tabelas 5.4 e 5.5, que o ganho de resistência, entre as idades de 63 e 91 dias, no caso do CP V ARI RS, foi muito maior, evidenciando cinéticas químicas diferentes para cada tipo de cimento. Esse incremento de resistência pode ser claramente visualizado nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, nas quais se apresentam os resultados referentes aos concretos executados com CP V ARI RS.

FIGURA 5.4. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=2,5 (RS).

FIGURA 5.5. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,0 (RS).

FIGURA 5.6. Resistência à compressão dos concretos de traço 1:m=3,5 (RS).

Sarkar *et al.* (1992) analisaram microestruturas de pastas por MEV e também verificaram a existência de um efeito sinérgico quando a sílica ativa e a escória foram adicionadas em conjunto. Verificaram que o processo de dissolução da sílica ativa aparece muito cedo, com apenas 1 dia, e que é seguido pela formação de um gel rico a 7 dias de idade e que se transforma em um denso gel de C-H-S em 28 dias. Já a hidratação da escória segue a uma taxa muito mais lenta ainda pelo fato de que o CH necessário à sua reação é usado pela sílica ativa nas idades menores. A reação da sílica ativa com o CH é claramente visualizada nas Figuras 5.7 e 5.8, de acordo com trabalho desenvolvido por Liborio (2002).

FIGURA 5.7. Difratogramas de pastas com sílica da casca de arroz (LIBORIO, 2002).

FIGURA 5.8. Difratomogramas de pastas com sílica de Fe-Si (LIBORIO, 2002).

Em todos os traços estudados, nota-se o efeito da sílica ativa na resistência inicial somente a partir da idade de 3 dias. Na maioria dos casos, principalmente em concretos com CP V ARI RS, as resistências de concretos com sílica ativa na idade de 1 dia foram menores que as dos concretos de referência (sem sílica).

A substituição volumétrica do cimento pela sílica nos teores propostos ocasionou em um incremento máximo de resistência em torno de 18% para o traço 1:3,5 com cimento CP V ARI Plus, enquanto que o incremento maior para concretos com cimento CP V ARI RS foi de 16% no traço 1:2,5, ambos na idade de 91 dias.

Índices equivalentes foram obtidos por Oda (2003) em estudos da atividade pozolânica de 4 tipos de SCA em matrizes de cimento Portland. A substituição de parte do cimento pela sílica no teor de 10% aumentou a resistência à compressão da argamassa com CP V ARI RS e SCA em 12,9%, enquanto a argamassa com SFS apresentou incremento de 16,2%, ambas comparadas com as argamassas de referência. Verificou que a maior ação pozolânica da SCA é confirmada nas primeiras idades, com resistências superiores às das argamassas com SFS, indicando maior reatividade devido a sua elevada finura. A partir dos 14 dias, todas as resistências foram superiores à argamassa de referência (sem sílica) e aos 63 dias e 91 dias as resistências das argamassas com SFS e SCA foram igualadas, com pequeno acréscimo de resistência à argamassa com SFS.

Assim, se considerado apenas o cimento Portland como único aglomerante, em todos os casos, o incremento obtido é muito maior. Esse fato é importante, mormente se for considerada a energia despendida para gerar o clínquer necessário para a hidratação na obtenção de mesmo nível de resistência.

5.2.2. Resistência à tração por compressão diametral

A resistência à tração por compressão diametral foi medida em 2 corpos-de-prova aos 28 dias de idade. Os valores mostrados nas Figuras 5.9 e 5.10 são valores médios. Os resultados de todos os corpos-de-prova ensaiados estão no Anexo B.

FIGURA 5.9. Resistência à tração de concretos com CP V ARI Plus.

FIGURA 5.10. Resistência à tração de concretos com CP V ARI RS.

Assim, como na resistência à compressão, verifica-se que relação a/agl e teor de sílica ativa utilizada em substituição parcial ao cimento exercem grande influência. Todos os valores de resistência à tração apresentaram significativos aumentos com a diminuição da relação a/agl e aumento do teor de sílica ativa.

Os maiores valores de resistência à tração foram: 9,04 MPa para o concreto com cimento CP V ARI Plus (traço 1:3,0 e teor de 10% de SCA) e 7,63 MPa para o concreto com cimento CP V ARI RS (traço 1:2,5 e teor de 10% de SFS).

Segundo Dal Molin (1995) não existe um consenso em relação ao comportamento de concretos com adições de sílica ativa quando submetidos à tração. Essa conclusão, no entanto, não deve ter considerado a ação de materiais pozzolânicos na zona de transição. Também isso é afetado, conforme ficou claro nessa experimentação as diferenças da cinética química dos diferentes cimentos,

tal qual se observou na resistência à compressão. Na Figura 5.9, comparada com a Figura 5.10, observa-se esse efeito. Como as escórias concorrem com a sílica ativa, que reagem já a partir das pequenas idades, nota-se que essas análises promoverão resultados mais comparativos em idades mais avançadas, devendo-se então serem observados valores diferenciados para o CP V ARI RS.

De acordo com Metha & Monteiro (1994) a alteração da zona de transição provocada pela ação da sílica ativa provoca melhorias não só na resistência à compressão como na resistência à tração, porém esta última se manterá relativamente pequena até que a resistência dos produtos de hidratação da zona de transição seja majorada. Daí, o aumento da resistência à compressão decorrente do efeito fíler não irá corresponder a um aumento proporcional à resistência à tração, tendo aumento considerável somente quando as reações pozolânicas ocorrerem.

Neste caso, onde a resistência à tração por compressão diametral foi medida aos 28 dias de idade, comprovou-se que a diferença de resistência de concretos com e sem sílica é grande, principalmente para concretos onde foi utilizado CP V ARI Plus. A maior diferença entre as resistências de concretos com sílica ativa em relação a concretos de referência chegou a 53%. Para concretos com CP V ARI RS, a maior diferença foi de 15%.

5.2.3. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade está diretamente relacionado com a porosidade e, portanto, com a durabilidade dos concretos. Quanto menor a porosidade e a relação água/cimento, maior o valor do módulo.

Enquanto o módulo de elasticidade de um concreto convencional pode variar de 14 GPa a 40 GPa (METHA e MONTEIRO, 1994), o módulo de um concreto de alto desempenho pode chegar a 59 GPa para resistências à compressão acima de 120 MPa, afirma Aïtcin (2000.b). Silva (2000) atingiu valores de módulo de elasticidade de 54 GPa, para valores de resistência à compressão menores que 120 MPa, porém com uma matriz de excelente qualidade.

Os módulos de elasticidade foram obtidos na idade de 28 dias e os resultados são mostrados na Tabela 5.6 e 5.7.

TABELA 5.6. Módulos de elasticidade de concretos com CP V ARI Plus.

Traço 1:m	Módulo de elasticidade (GPa)				
	Sem sílica	SFS		SCA	
		5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
1:2,5	37,04	43,33	45,65	42,25	46,45
1:3,0	36,93	42,21	44,15	42,91	44,22
1:3,5	35,91	41,99	42,91	40,12	41,52

TABELA 5.7. Módulos de elasticidade de concretos com CP V ARI RS.

Traço 1:m	Módulo de elasticidade (GPa)				
	Sem sílica	SFS		SCA	
		5 (%)	10 (%)	5 (%)	10 (%)
1:2,5	36,67	41,01	43,01	39,81	42,27
1:3,0	35,51	39,06	41,43	40,59	41,97
1:3,5	35,88	38,86	40,44	37,59	39,24

Pela análise das tabelas, percebe-se que todos os concretos estudados apresentaram bons resultados quanto ao módulo de elasticidade, sendo notória a influência da sílica ativa. Esses valores obtidos poderão até aumentar, em idades mais avançadas, pelo efeito da melhoria da zona de interface dos materiais.

Embora haja um aumento considerável da resistência à compressão e à tração através da incorporação da sílica ativa nos concretos, muitos pesquisadores concordam que esses incrementos não se reproduzem com a mesma intensidade nos valores de módulo de elasticidade, ainda que nesse trabalho o aumento tenha sido expressivo.

Nos valores do módulo de elasticidade obtidos, a maior diferença obtida foi de 25% para o teor de 10% de SCA e CP V ARI Plus em comparação com o concreto sem sílica. Para o CP V ARI RS, a diferença ficou em torno de 18%. Em estudos desenvolvidos por Dal Molin (1995), o aumento médio foi de 3,6% no módulo de elasticidade de concretos com 10% de sílica ativa em comparação a concretos sem sílica.

Quanto aos tipos de cimentos, os concretos executados com CP V ARI Plus apresentam resultados maiores do que os executados com CP V ARI RS, devido à presença de escória, conforme detalhado anteriormente.

5.2.4. Absorção de água por imersão e índice de vazios

Os ensaios de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica foram realizados somente nos concretos de traço 1:m=3,5, com e sem adição de sílica ativa e nas idades de 7 e 28 dias.

A Tabela 5.8. mostra os valores médios de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica obtidos para concretos com CP V ARI Plus. No Anexo C são apresentados os valores das massas obtidos no ensaio.

TABELA 5.8. Absorção de água por imersão, índice de vazios (I.V.) e massa específica de concretos com CP V ARI Plus.

Idade (dias)	Concretos	Absorção (%)	I.V. (%)	Massa específica (g/cm ³)			
				Seca	Após saturação	Após saturação e fervura	Real
7	Sem sílica	4,7	11,02	2,37	2,47	2,48	2,66
	5% SFS	4,4	10,44	2,37	2,47	2,48	2,65
	10% SFS	3,2	7,77	2,39	2,47	2,47	2,60
	5% SCA	4,6	10,82	2,38	2,48	2,48	2,66
	10% SCA	4,4	10,44	2,38	2,48	2,48	2,66
28	Sem sílica	3,4	8,06	2,36	2,44	2,44	2,57
	5% SFS	3,3	7,71	2,36	2,43	2,43	2,55
	10% SFS	2,3	5,33	2,36	2,42	2,42	2,50
	5% SCA	4,0	9,34	2,35	2,44	2,44	2,59
	10% SCA	3,9	9,12	2,35	2,44	2,44	2,58

Na Figura 5.11 são representadas as absorções de água por imersão dos concretos compostos com CP V ARI Plus nas idades de 7 e 28 dias e, na Figura 5.12, os índices de vazios correspondentes.

FIGURA 5.11. Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI Plus.

FIGURA 5.12. Índice de vazios de concretos com CP V ARI Plus.

Os resultados de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica de concretos com CP V ARI RS obtidos são mostrados na Tabela 5.9.

TABELA 5.9. Absorção de água por imersão, índice de vazios (I.V.) e massa específica de concretos com CP V ARI RS.

Idade (dias)	Concretos	Absorção (%)	I.V. (%)	Massa específica (g/cm ³)			
				Seca	Após saturação	Após saturação e fervura	Real
7	Sem sílica	5,0	11,67	2,35	2,48	2,47	2,66
	5% SFS	3,9	9,14	2,35	2,46	2,45	2,59
	10% SFS	3,0	7,02	2,36	2,44	2,43	2,54
	5% SCA	4,6	10,81	2,36	2,48	2,47	2,64
	10% SCA	4,5	10,63	2,35	2,47	2,46	2,63
28	Sem sílica	4,2	9,73	2,34	2,43	2,43	2,59
	5% SFS	3,4	7,86	2,35	2,42	2,42	2,55
	10% SFS	2,3	5,47	2,36	2,41	2,41	2,49
	5% SCA	3,7	8,67	2,36	2,44	2,44	2,58
	10% SCA	3,5	8,20	2,36	2,44	2,44	2,57

Para melhor visualização, foram construídos os gráficos de absorção de água por imersão e índice de vazios de cada concreto, conforme as Figuras 5.13 e 5.14.

FIGURA 5.13. Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI RS.

FIGURA 5.14. Índice de vazios de concretos com CP V ARI RS.

Observa-se que a absorção de água nos concretos com CP V ARI RS foi maior que com CP V ARI Plus nas primeiras idades, porém tende a igualar em idades mais avançadas, devido à lenta reação da escória presente no CP V ARI RS. Esse fato pode ser constatado comparando-se a diferença de valores entre os concretos com CP V ARI Plus e CP V ARI RS na idade de 28 dias (Figuras 5.11 e 5.13).

Nos concretos com CP V ARI Plus, a SCA provocou alterações pouco significativas na absorção de água por imersão e no índice de vazios nas primeiras idades e aos 28 dias a absorção de água do concreto de referência foi menor. Isso é decorrente da extrema finura da SCA, a qual proporciona uma reação rápida logo aos 7 dias, não sendo observado grandes mudanças aos 28 dias. É provável que, pela finura da SCA, haja a aglomeração das partículas, fazendo com que sua eficiência seja menor. Em concretos com CP V ARI RS, essa mudança foi significativa, pois a substituição parcial do cimento pela SCA no teor de 10%

diminuiu a absorção de água em aproximadamente 16% em relação ao concreto de referência, verificando-se melhor sinergia entre a escória e a SCA.

Os desempenhos dos concretos com adição de SFS nas propriedades de absorção de água por imersão e índice de vazios foram excelentes. Observou-se uma redução em torno de 30% na absorção de água por imersão, e conseqüentemente no índice de vazios, em concretos com CP V ARI Plus e, em torno de 45% em concretos com CP V ARI RS aos 28 dias.

O CEB-192 relaciona a absorção de água do concreto com a sua qualidade: menor que 3,0%, baixa absorção e boa qualidade; de 3,0% a 5,0%, absorção e qualidade média e maior que 5%, alta absorção e qualidade pobre. Somente os concretos com SFS apresentaram baixa absorção de água. O restante dos concretos pesquisados apresentou absorção média de água.

De acordo com o proposto por Helene (1983), os concretos podem ser classificados, segundo a absorção de água, em duráveis, quando o percentual é menor do que 4,2%; normais, quando a absorção está entre 4,2% e 6,3% e, para valores maiores que 6,3%, os concretos são considerados deficientes. Por essa classificação, todos os concretos, aos 28 dias de idade, podem ser considerados duráveis.

5.2.5. Absorção de água por capilaridade

Este ensaio também foi realizado nas idades de 7 e 28 dias somente nos concretos de traço 1:m=3,5. Os valores das massas obtidos nesse ensaio são mostrados no Anexo D.

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores de absorção de água por capilaridade após 3h, 6h, 24h, 48h e 72h, bem como a altura média que a água atingiu após as 72 horas de ensaio (h_m) dos concretos com CP V ARI Plus. A absorção capilar de água pela raiz do tempo em minutos é mostrada na Figura 5.15.

TABELA 5.10. Absorção de água por capilaridade para concretos CP V ARI Plus.

Idade (dias)	Concretos	Absorção por capilaridade (g/cm ²)					h_m (cm)
		3h	6h	24h	48h	72h	
7	Sem sílica	0,124	0,173	0,353	0,447	0,498	3,9
	5% SFS	0,083	0,114	0,284	0,314	0,355	2,3
	10% SFS	0,083	0,104	0,192	0,228	0,256	8,9
	5% SCA	0,144	0,187	0,357	0,442	0,499	4,1
	10% SCA	0,129	0,165	0,314	0,396	0,438	3,2
28	Sem sílica	0,093	0,139	0,250	0,304	0,326	3,5
	5% SFS	0,080	0,109	0,190	0,234	0,253	2,4
	10% SFS	0,068	0,078	0,115	0,138	0,148	9,3
	5% SCA	0,138	0,194	0,340	0,411	0,443	4,3
	10% SCA	0,121	0,177	0,319	0,401	0,436	4,4

FIGURA 5.15. Resultados da absorção capilar dos concretos com CP V ARI Plus na idade de 7 dias (a) e 28 dias (b).

Na Tabela 5.11 são apresentados os valores de absorção de água por capilaridade dos concretos com CP V ARI RS e na Figura 5.16, os correspondentes coeficientes de absorção aos 7 e 28 dias de idade.

TABELA 5.11. Absorção de água por capilaridade para concretos CP V ARI RS.

Idade (dias)	Concretos	Absorção por capilaridade (g/cm ²)					h _m (cm)
		3h	6h	24h	48h	72h	
7	Referência	0,267	0,309	0,442	0,528	0,588	3,9
	5% SFS	0,253	0,268	0,336	0,380	0,421	9,0
	10% SFS	0,251	0,267	0,301	0,326	0,353	9,2
	5% SCA	0,245	0,284	0,372	0,428	0,470	4,8
	10% SCA	0,282	0,326	0,423	0,484	0,526	3,4
28	Referência	0,143	0,229	0,335	0,426	0,469	3,6
	5% SFS	0,122	0,177	0,222	0,268	0,297	8,9
	10% SFS	0,139	0,207	0,211	0,248	0,273	9,5
	5% SCA	0,163	0,236	0,321	0,392	0,430	3,0
	10% SCA	0,151	0,216	0,306	0,370	0,408	2,8

FIGURA 5.16. Resultados da absorção capilar dos concretos com CP V ARI RS na idade de 7 dias (a) e 28 dias (b).

Os resultados indicam que a adição de sílica ativa reduziu significativamente a absorção de água quando comparadas com os concretos sem sílica. Observa-se que a SFS apresentou melhor eficiência que a SCA, tanto nos concretos com CP V ARI Plus, como nos concretos com CP V ARI RS.

Pela Figura 5.15.a fica evidente a influência das adições logo aos 7 dias de idade. Verifica-se que o concreto com teor de 10% de SFS apresentou uma diminuição da absorção de água por capilaridade de 48% em relação ao concreto de referência e o concreto com a SCA, em torno de 12%, ambas referentes aos concretos com CP V ARI Plus e teores de adição de 10%. Para os concretos com CP V ARI RS (Figura 5.16), a diminuição dos valores de absorção dos concretos chegaram a 40% com SFS e 11% com a SCA.

Aos 28 dias de idade, Figuras 5.15.b e 5.16.b, a diferença dos valores de absorção de água por capilaridade foi ainda maior entre os concretos com SFS e SCA. No caso dos concretos com SFS, os coeficientes diminuíram em relação ao concreto sem sílica, atingindo valores 55% menores; já para os concretos com SCA e CP V ARI Plus os valores foram maiores que o concreto sem sílica e, para o CP V ARI RS, ocorreu uma diminuição em torno de 13%.

Assim, como no ensaio de absorção de água por imersão, os concretos com CP V ARI RS, sem sílica e com SFS, obtiveram maiores valores de absorção de água por capilaridade que os concretos com CP V ARI Plus, como mostra a Figura 5.17. Para os concretos com adição de SCA, a diferença entre os coeficientes foi pequena.

FIGURA 5.17. Absorção de água por capilaridade dos concretos na idade de 28 dias, após imersão em água por 72 horas.

A Figura 5.18 indica a altura capilar da água nos concretos com 28 dias de idade, após 72 horas de ensaio.

FIGURA 5.18. Altura da ascensão capilar da água correspondente à absorção de água por capilaridade dos concretos na idade de 28 dias, após imersão em água por 72 horas.

Pela Figura 5.18 verifica-se que a ascensão capilar da água dos corpos-de-prova que contém SFS foi maior, comparada aos outros concretos, porém os coeficientes de absorção correspondentes foram menores (Figura 5.17). Ao contrário do restante das amostras, a ascensão ocorreu no centro do corpo-de-prova, sendo a altura d'água na base inferior do corpo-de-prova pequena, em torno de 0,5 cm. Nos corpos-de-prova de referência e com SCA, o coeficiente de absorção foi maior, porém a ascensão capilar apresentou valores menores que nos corpos-de-prova contendo SFS, sendo verificado a mesma altura d'água nas bordas e no centro, como mostra a Figura 5.19.

FIGURA 5.19. Corpos-de-prova após a ruptura do ensaio de absorção de água por capilaridade: a) referência, b) com SCA e c) com SFS.

Sabe-se que quanto menor o diâmetro dos poros capilares, maior a pressão capilar e, conseqüentemente, maior a penetração de água no concreto. Assim, quanto maior o diâmetro dos poros capilares, menor a altura de ascensão capilar da água, porém a quantidade total de água absorvida será maior (HELENE, 1993), como observado neste trabalho. Portanto, observa-se que há um refinamento dos poros do concreto quando se utilizam adições minerais, porém não ocorre a desconexão dos poros, como muitos pesquisadores afirmam.

Estudos de absorção de água por capilaridade de concretos com diferentes tipos de cimento e relação a/c também foram desenvolvidos por Regattieri (1998). Os coeficientes obtidos foram muito maiores, comparados com os valores obtidos neste trabalho. Concreto com CP V ARI e relação a/c igual a 0,35 apresentou coeficiente de absorção de $0,953 \text{ g/cm}^2$, enquanto que para os concretos com CP V ARI RS, o valor médio foi de $1,002 \text{ g/cm}^2$. A altura capilar da água para o concreto com CP V ARI atingiu 9,5 cm e para o concreto com CP V ARI RS, 8,1 cm em corpos-de-prova de dimensões de 10 cm de diâmetro por 20 cm de altura. Destaca-se a influência da escória no caso de concretos com CP V ARI RS: menores velocidades de hidratação, conseqüentemente maiores valores de absorção de água por capilaridade em relação a um concreto sem adição e menores alturas capilares de água, para uma mesma idade.

5.2.6 Migração de cloretos

Neste ensaio o concreto a ser analisado é colocado entre duas células eletroquímicas e uma diferença de potencial de 60 V é aplicada durante 6 horas. As cargas passantes nos concretos com CP V ARI Plus e CP V ARI RS são apresentadas nas Figuras 5.20 e 5.21. Os valores de corrente registrados durante o ensaio constam no Anexo E.

FIGURA 5.20. Carga passante dos concretos com cimento CP V ARI Plus.

FIGURA 5.21. Carga passante dos concretos com cimento CP V ARI RS.

Na Tabela 5.12 são apresentados os riscos de penetração dos íons cloreto dos concretos de acordo com a carga passante obtida (Figuras 5.20 e 5.21.).

TABELA 5.12. Risco de penetração dos íons cloreto dos concretos analisados.

Concretos	Risco de penetração dos íons cloreto			
	Cimento CP V ARI Plus		Cimento CP V ARI RS	
	7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
Sem sílica	Alto	Moderado	Moderado	Moderado
5% SFS	Moderado	Baixo	Moderado	Muito baixo
10% SFS	Baixo	Muito baixo	Baixo	Muito baixo
5% SCA	Moderado	Moderado	Moderado	Moderado
10% SCA	Moderado	Baixo	Moderado	Baixo

Analisando-se as Figuras 5.20 e 5.21 juntamente com a Tabela 5.12, verifica-se que os riscos de penetração dos íons cloreto em concretos executados com CP V ARI RS são menores, ainda que a resistência à compressão desses concretos tenha sido menor quando comparada com os concretos com CP V ARI Plus. Sabe-se que, além dos aluminatos combinarem-se com os cloretos livres, há também a combinação dos íons com o C-S-H, prolongando o avanço da frente de penetração dos íons cloreto.

Segundo Schneider *et al.* (2005) a incorporação de elevados teores de escória alteram a estrutura interna dos concretos com benefícios no acréscimo de resistência à penetração de cloretos. Para concretos com 50% de escória em adição e com relações a/agl de 0,35; 0,50 e 0,65, a carga passante sofreu decréscimos de 40%, 53% e 59% aos 28 dias de idade, respectivamente.

Quanto à influência da sílica, nota-se seu efeito já nos 7 dias de idade, porém é mais perceptível e significativo aos 28 dias, de acordo com as Figuras 5.20 e 5.21. A SCA tem uma eficiência menor que a SFS e o tempo de reação é maior. Enquanto aos 7 dias já se observa uma variação de alta para baixa permeabilidade do concreto referência para o concreto com 10% de SFS, a SCA proporciona uma permeabilidade moderada para o mesmo teor. Em relação aos teores de 5%, a SFS apresenta melhor desempenho, já nos concretos com a SCA há pouca alteração, embora haja diminuição da carga passante.

Melhor desempenho dos concretos com adições em relação aos concretos de referência pode ser verificado através do índice de penetração, que consiste na relação entre a carga passante do concreto com adição e da carga passante do concreto de referência, para uma dada idade e relação a/agl . Em igualdade de relação a/agl e idade, os concretos com CP V ARI Plus e SFS no teor de 10% apresentaram índices de 42,2% e 14,5% na idade de 7 e 28 dias, respectivamente

e os concretos com CP V ARI Plus e SCA, 59,9% e 50%. Para os concretos com CP V ARI RS e SFS, esses índices foram de 52% e 12,4% para a idade de 7 e 28 dias, respectivamente e de 80,4% e 52,5% para os concretos com CP V ARI RS e SCA.

Estudos desenvolvidos por Bentz *et al.* (2000) confirmam que os concretos com sílica ativa evidenciam baixas permeabilidades a cloretos, uma vez que o C-S-H produzido pela ação da sílica com o hidróxido de cálcio tem 25 vezes menos difusividade que o gel produzido pela hidratação do cimento Portland. Eles concluíram que a adição de sílica ativa no teor de 10% ao concreto pode diminuir a difusividade do concreto aos íons cloreto em até 15 vezes em relação aos concretos sem sílica.

Como até pouco tempo atrás a principal propriedade a ser considerada no concreto era a resistência mecânica, tem-se a necessidade de correlacionar os valores de resistência à compressão com os de carga passante, conforme Figura 5.22.

FIGURA 5.22. Relação entre a carga passante e a resistência à compressão dos concretos.

Embora os resultados experimentais dos diferentes concretos estudados sugerem não haver correlação entre a resistência à compressão e a migração de cloretos, de acordo com a Figura 5.22, verifica-se que os valores de carga passante são menores com o aumento da resistência dos concretos, porém a diferença dos valores da carga passante é bastante significativa, dependendo da faixa de resistência e do tipo de concreto a ser analisado.

Na Figura 5.22 observa-se que para valores de resistência em torno de 80 MPa, no caso de concretos com CP V ARI Plus, os valores de carga passante correspondentes variam de quase 4000 C, para concreto sem sílica, a 1700 C, para concretos com SFS. Essa constatação é um forte indício de que somente a resistência à compressão dos concretos, embora seja um parâmetro importante na

tecnologia do concreto, não assegura por si só a durabilidade ou qualidade do concreto. Assim, alerta-se para o fato de que a comunidade técnica deve estabelecer parâmetros de durabilidade, além da resistência à compressão axial.

5.2.7. Determinação da profundidade de penetração de íons cloreto

A profundidade de penetração de íons cloreto foi determinada após aspersão da solução de nitrato de prata com concentração de 0,1 M em amostras de concreto fraturadas. Na Tabela 5.13 são mostrados os resultados médios obtidos para os concretos com e sem sílica e, para melhor visualização e comparação, apresentam-se as Figuras 5.23 e 5.24.

Ressalta-se que após os 19 meses de exposição, aumentou-se a concentração da solução para 10%, com objetivo de diminuir o tempo de desp passivação da armadura, verificado nos ensaios eletroquímicos.

TABELA 5.13. Frente de penetração dos íons cloreto dos concretos expostos a uma solução de 3,5% de NaCl.

Cimento	Concretos	Frente de penetração (mm)				
		1 mês	2 meses	5 meses	15 meses	27 meses
CP V ARI Plus	Sem sílica	3,6	4,3	6,5	12,4	22,1
	5% SFS	2,7	3,0	5,2	10,1	13,3
	10% SFS	2,1	2,2	3,9	6,0	8,7
	5% SCA	3,1	3,6	6,0	12,5	18,5
	10% SCA	2,8	2,9	5,1	11,3	15,7
CP V ARI RS	Sem sílica	3,1	4,4	6,3	10,6	15,5
	5% SFS	2,5	3,1	4,9	8,6	8,6
	10% SFS	2,0	2,8	3,4	5,4	7,8
	5% SCA	2,6	3,8	5,6	11,4	13,7
	10% SCA	2,6	3,1	5,2	10,5	12,4

FIGURA 5.23. Profundidade de penetração dos íons cloreto dos concretos com CP V ARI Plus após exposição à solução de 3,5% de NaCl.

FIGURA 5.24. Profundidade de penetração dos íons cloreto dos concretos com CP V ARI RS após exposição à solução de 3,5% de NaCl.

Em uma análise geral, observa-se que a influência da sílica ativa e do tipo de cimento na frente de penetração de cloretos após ciclos de secagem e molhagem é bastante significativa, como foi verificado no ensaio de migração de cloretos. Concretos de melhor qualidade, como indicado pela baixa carga passante (Figuras 5.20 e 5.21.), apresentaram menor profundidade de penetração de íons cloreto após diferentes períodos de imersão parcial, verificando-se que a profundidade de penetração é maior com o aumento do tempo de exposição na solução de NaCl, como era esperado.

Pela Tabela 5.13 observa-se que a profundidade de penetração dos íons cloreto dos concretos com sílica ativa após 27 meses de exposição em solução de NaCl foi muito menor, quando comparada aos concretos sem sílica. Para os concretos com SFS a diminuição foi de 61% com CP V ARI Plus e com CP V ARI RS, 50%, em relação ao concreto sem sílica e para o teor de 10% da adição.

Analisando-se os concretos com SCA, nota-se que a frente de penetração foi menor em relação aos concretos sem sílica, porém um pouco maior que a dos concretos com SFS. Em relação ao concreto de referência, a diminuição foi de 29% após 27 meses de exposição, com CP V ARI Plus e com CP V ARI RS, 20%. Comparando-se as duas adições utilizadas, a frente de penetração dos concretos com SFS foi menor, em torno de 44% em relação aos concretos com SCA. Deve-se considerar que quanto maior a quantidade de C-S-H contida no concreto, quer seja pela reação de hidratação dos compostos do cimento ou pela reação pozolânica da sílica ativa, maior a probabilidade de combinação com os íons cloreto e menor a velocidade de penetração dos íons cloreto no concreto de cobrimento.

Embora haja diferença entre as adições, no que diz respeito à penetração de cloretos nos concretos, deve-se considerar que todas as profundidades obtidas foram baixas, o que indica que os íons cloreto não atingiram a armadura em

nenhum dos concretos com SFS ou com SCA, não apresentando qualquer risco para o início da corrosão.

Quanto aos concretos sem sílica, verifica-se na Figura 5.23 que a profundidade de penetração dos íons cloreto no concreto com CP V ARI Plus já ultrapassou o concreto de cobrimento, sendo posteriormente comprovado pelos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos, o que indica a despassivação da armadura, fato que não ocorreu com os concretos com CP V ARI RS, uma vez que há uma maior retenção dos íons pela presença de escória, diminuindo sua velocidade de penetração. Em todos os tipos de concretos estudados, verificaram-se menores valores de frente de penetração de íons cloreto quando se utiliza CP V ARI RS.

Comparando-se os tipos de cimento utilizados, a diferença da profundidade de penetração foi pequena, quanto analisada a baixos números de ciclos, sendo consideravelmente maior após 15 meses de exposição, devido às diferentes velocidades das reações de hidratação dos materiais. Nota-se também que em tempos maiores de exposição, a influência da SCA é maior, indicando melhor sinergia da adição com a escória de alto-forno a idades avançadas.

Nas Figuras 5.25 e 5.26 são mostradas as frentes de penetração dos íons cloreto, alguns minutos após a aspersão de nitrato de prata nos corpos-de-prova e nas Figuras 5.27 e 5.28, as frentes de penetração após algumas horas da aspersão de nitrato de prata.

FIGURA 5.25. Frente de penetração de concretos com CP V ARI Plus sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após alguns minutos de aspersão da solução de nitrato de prata.

FIGURA 5.26. Frente de penetração de concretos com CP V ARI RS sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após alguns minutos de aspersão da solução de nitrato de prata.

FIGURA 5.27. Frente de penetração de concretos com CP V ARI Plus sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após algumas horas de aspersão da solução de nitrato de prata.

FIGURA 5.28. Frente de penetração de concretos com CP V ARI RS sem sílica, com 5% de SFS, 10% de SFS, 5% de SCA e 10 % SCA após algumas horas de aspersão da solução de nitrato de prata.

Com o objetivo de verificar a influência da concentração de cloretos da solução em contato com os corpos-de-prova, determinou-se ainda a profundidade de penetração de cloretos dos concretos expostos a solução de 10% de NaCl após 1 e 2 meses de exposição, conforme Tabela 5.14.

TABELA 5.14. Frente de penetração dos íons cloreto dos concretos expostos a uma solução de 10% de NaCl.

Cimento	Concretos	Frente de penetração (mm)	
		1 mês	2 meses
CP V ARI Plus	Sem sílica	4,1	5,7
	5% SFS	2,9	3,8
	10% SFS	2,2	2,7
	5% SCA	4,4	5,6
	10% SCA	3,8	4,0
CP V ARI RS	Sem sílica	4,0	5,5
	5% SFS	2,7	3,2
	10% SFS	2,2	2,4
	5% SCA	3,4	3,9
	10% SCA	3,1	3,4

Pela Tabela 5.14, verifica-se que houve uma maior penetração dos íons cloreto, devido à maior concentração da solução de exposição dos corpos-de-prova, comparado aos valores da Tabela 5.13. Completados dois meses, a

profundidade máxima atingida (concreto com CP V ARI Plus e sem sílica) foi de 5,7 mm, enquanto para concretos expostos à solução de 3,5% de NaCl, nas mesmas condições, foi de 4,4 mm. É importante notar que, no geral, a diferença é menor nos concretos com sílica, indicando que a concentração da solução influencia mais em concretos de maior porosidade.

Esse fato também foi observado em estudos desenvolvidos por Ismail e Soleymani (2002), no qual foram analisados diferentes concentrações de NaCl na solução para acelerar a velocidade de corrosão de corpos-de-prova de concreto. O aumento da concentração da solução de 1% para 5% ocasionou um aumento na velocidade de corrosão em torno de 3,9 vezes.

Em alguns corpos-de-prova, após 27 meses de análise, realizou-se a aspersão de fenolftaleína para garantir a confiabilidade dos resultados. Verificou-se que não ocorreu a carbonatação em nenhum dos concretos analisados. Esse resultado já era esperado, pelo trabalho realizado por Silva (2002), que analisou a influência do CO_2 em concretos, conforme Figuras 5.29 e 5.30.

FIGURA 5.29. Profundidade carbonatada pela idade dos concretos expostos à carbonatação acelerada - CP V ARI Plus, com e sem adição de SFS (SILVA, 2002).

FIGURA 5.30. Profundidade carbonatada pela idade para concretos expostos à carbonatação acelerada - CP V ARI RS, com e sem adição de SFS (SILVA, 2002).

Observa-se que a maior profundidade de carbonatação para concretos de traços 1:3,5, com relação $a/agl = 0,54$ e resistência à compressão variando de 58 MPa a 68 MPa aos 35 dias de idade, atingiu 3,5 mm, após exposição de 98 dias em câmara saturada de CO_2 . Isso é um indicativo de que os concretos aqui estudados, de alto desempenho, expostos a ambiente de laboratório, não estariam carbonatados, como verificado posteriormente.

O efeito benéfico da sílica ativa em concretos também foi verificado por Andrade *et al.* (1999), que utilizaram o método colorimétrico para determinar a profundidade de penetração de íons cloreto após o ensaio de migração de cloretos. Compararam diferentes tipos de adições ao concreto e verificaram que concretos com sílica apresentaram profundidades de penetração de íons cloreto muito inferiores aos concretos sem sílica, com escória de alto-forno ou com cinza da casca de arroz. Os valores médios foram: 6 mm para os concretos com sílica; 16 mm para os concretos com escória; 17 mm para os concretos com cinza da casca de arroz e 22 mm para os concretos sem adição.

5.2.8. Determinação do teor de cloretos nas amostras de concreto

Os teores de cloretos dos concretos foram determinados a partir do método de Volhard, após 15 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de 3,5% de NaCl dos corpos-de-prova, a profundidades de 5 mm e 10 mm e após 27 meses, a profundidades de 10 mm, 15 mm e 20 mm. Como ressaltado anteriormente, após os 19 meses de exposição, aumentou-se a concentração da solução para 10%.

Destaca-se que não houve problema na determinação do ponto de viragem da solução, sendo de fácil identificação, conforme Figura 5.31.

FIGURA 5.31. Identificação da coloração correspondente ao ponto de viragem: (a) solução antes do ensaio e (b) coloração no ponto de viragem.

Todos os resultados foram confirmados em duas análises e os valores determinados para cada tipo de concreto são mostrados nas Figuras 5.32 e 5.33.

FIGURA 5.32. Teores de cloretos obtidos após 15 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.

FIGURA 5.33. Teores de cloretos obtidos após 27 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.

De acordo com as Figuras 5.32 e 5.33, verifica-se que os teores de cloretos obtidos foram altos, se comparados ao teor crítico estabelecido para despassar a armadura: de 0,05% a 0,1% em relação à massa de concreto, conforme Andrade (1992). Porém, somente o concreto com CP V ARI Plus apresentou sinais de corrosão da armadura, como obtido no ensaio colorimétrico, indicando que o teor de íons cloreto crítico ainda não atingiu a armadura nos outros concretos e que boa parte desses cloretos esteja combinada com os aluminatos presentes no material.

Esse fato mostra que o teor de cloretos necessário para despassar a armadura realmente é muito variável, como muitos pesquisadores afirmam, e que deve ser estabelecido diferentes teores dependendo do material estudado e, principalmente do tipo de aglomerante utilizado. Isso reforça a idéia de que a concentração de íons cloreto por si só não pode ser um indicativo suficiente da ocorrência da corrosão, segundo Dhir *et al.* (1994), e sugere-se que o coeficiente de difusão dos íons cloreto seja determinado para um material específico.

Neste trabalho, para concretos com CP V ARI Plus e sem adição de sílica ativa, o teor obtido para despassivação da armadura foi de 0,32% em relação à massa de concreto, destacando-se que é o teor de cloretos totais, embora seja somente o teor de cloretos livres que atacam a armadura.

Pela Figura 5.32 verifica-se que os concretos com CP V ARI RS apresentaram teores de cloretos um pouco menores após 15 meses de exposição

em solução de NaCl. Os concretos com CP V ARI Plus apresentaram teores de cloretos variando de 0,20% a 0,43% para uma profundidade de 5 mm a 10 mm, já os concretos com CP V ARI RS os valores variaram de 0,17% a 0,23%, para a mesma profundidade. Entretanto, após 27 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl, o teor máximo de cloretos obtido em concretos com CP V ARI RS foi um pouco maior, em torno de 8%, em comparação ao concreto com CP V ARI Plus a uma profundidade de 20 mm.

Embora a diferença entre os tipos de cimento tenha sido pequena, houve grande alteração no teor de cloretos quando comparado os concretos com adição dos concretos sem adição. No geral, os concretos com SFS apresentam teores menores que os concretos com SCA. No caso dos concretos com CP V ARI Plus e adição de SFS, a diminuição foi de 35% comparado aos concretos com SCA e para os concretos com CP V ARI RS, a diminuição foi menor, 13,6%.

Assim, como no ensaio de determinação da profundidade de penetração de cloretos, observa-se que há melhor sinergia da SCA com a escória de alto-forno do que a SFS. Isso pode ser verificado também no ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio apresentado no item 5.2.11.a), cuja porosidade total foi de 4,50% para a pasta com CP V ARI RS e SCA enquanto para a pasta com CP V ARI Plus e SCA apresentou um valor de 5,98%.

Destaca-se ainda que apesar da difusão de cloretos ser menor em concretos com SFS, ambas as adições proporcionaram uma significativa diminuição do teor de cloretos em relação ao concreto sem sílica, atingindo valores de 53% com SFS e 28% com a SCA, para o concreto CP V ARI Plus e 46% para a SFS e 37% para a SCA, para o concreto com CP V ARI RS, considerando-se esses valores após 27 meses de ciclos de secagem e molhagem e a uma profundidade de 20 mm.

Altos teores de íons cloreto totais também foram encontrados por Kayali e Zhu (2005). Estudaram concretos com e sem adição de sílica ativa e verificaram que após 90 dias de imersão em solução de 3,5% de NaCl, os concretos sem sílica apresentaram concentrações maiores que 1% em relação à massa de cimento e valores de potenciais indicando condição intermediária de corrosão. Já os concretos com sílica apresentaram condições semelhantes somente após 2 anos de exposição. É importante destacar que os concretos sem sílica foram executados com relação a/c igual a 0,60 e os concretos com sílica, 0,337, sendo comprovado a influência da porosidade do material na penetração dos íons cloreto.

Calçada (2004) estudou alguns tipos de concreto, dentre eles concretos com CP V ARI, com e sem sílica ativa e relação a/agl igual a 0,35, nos quais

determinou o perfil de cloretos e posteriormente o coeficiente de difusão correspondente. Na Figura 5.34 são mostrados os perfis de cloretos após 3, 6, 9 e 12 meses de imersão em solução de 5% de NaCl.

FIGURA 5.34. Teor de cloretos pela profundidade dos concretos sem sílica (a) e com sílica (b) no teor de 10% em substituição ao cimento (CALÇADA, 2004).

Observando-se o perfil referente a 12 meses de exposição em solução de NaCl, nota-se que, para profundidades menores, os teores de cloretos obtidos foram da mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho, apesar da concentração da solução, do tempo de exposição e da área do corpo-de-prova exposta na solução serem diferentes. Entretanto, com o aumento da profundidade em relação à superfície, a concentração diminui bastante atingindo valores próximos de zero. Os coeficientes de difusão correspondentes foram de $3,18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para concretos sem sílica e de $1,00 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ para concretos com sílica ativa, indicando que a utilização da adição reduz a penetração dos íons, dado o melhor desempenho da zona de transição do material.

Comparando-se a determinação qualitativa (ensaio colorimétrico) com a determinação quantitativa do teor de cloretos nos concretos, observa-se que a variabilidade do teor de cloretos na posição onde o ensaio colorimétrico indicou a mudança de cor foi muito grande, de acordo com a Figura 5.35.

FIGURA 5.35. Teores de cloretos obtidos na profundidade máxima determinada no ensaio colorimétrico após 27 meses de exposição dos corpos-de-prova em solução de NaCl.

Esperava-se que na posição onde o ensaio colorimétrico não indicou a presença de cloretos, a concentração do íon fosse bem menor, fato este não verificado, porém pode-se afirmar que ambos os ensaios foram válidos. Apesar dos altos índices, algumas amostras de concentração conhecida foram testadas e o erro máximo obtido foi de aproximadamente 15%. Assim, é necessária uma melhor investigação e comparação dos métodos, inclusive com outros métodos adotados por outros pesquisadores, como a titulação potenciométrica, buscando-se uma correlação, a qual não foi encontrada neste trabalho. Sugere-se que a variação da profundidade de coleta de amostra seja bem maior e que os primeiros milímetros sejam desprezados, uma vez que a concentração é extremamente alta e não condiz com a situação real.

5.2.9. Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas em corpos-de-prova de concreto de traço 1:m=3,5. Como os concretos com adições nos teores 10% apresentaram melhores desempenhos, as medições eletroquímicas foram realizadas somente nessas dosagens e para comparação, no concreto sem sílica.

a) Resistividade elétrica

A resistividade elétrica dos concretos foi obtida pelo método de Wenner aos 28 e 63 dias de idade e os resultados estão indicados na Tabela 5.15. Destaca-se que os ensaios foram realizados alguns minutos após a retirada dos corpos-de-prova da câmara úmida, situação em que se encontravam com alto teor de umidade, simulando, portanto, uma condição crítica.

TABELA 5.15. Resistividade dos concretos nas idades de 28 dias e 63 dias.

Cimento	Concretos	Resistividade (k Ω .cm)	
		Idade 28 dias	Idade 63 dias
Plus	Sem sílica	22,3	35,2
	5% SFS	38,4	42,1
	10% SFS	89,2	95,5
	5% SCA	24,1	31,4
	10% SCA	27,2	37,4
RS	Sem sílica	21,3	32,3
	5% SFS	37,4	45,1
	10% SFS	78,3	96,9
	5% SCA	23,4	32,1
	10% SCA	28,1	36,2

Comparando-se os valores da Tabela 5.15 com o recomendado pelo CEB 192 (Tabela 3.6), todos os concretos analisados atendem ao requisito de alta resistividade, ou seja, maiores que 20 k Ω .cm, logo aos 28 dias de idade e, portanto são protetores das armaduras, oferecendo um baixo risco de corrosão do aço envolvido por esses materiais.

Observa-se que a mudança do tipo de cimento não causou grandes alterações na resistividade, porém a incorporação de 10% da SFS aumentou a resistividade em torno de 4 vezes para os concretos com CP V ARI Plus e em torno de 3,7 vezes para os concretos com CP V ARI RS, em relação aos concretos sem sílica, na idade de 28 dias. Na idade de 63 dias, esses índices foram menores, atingindo um aumento de 2,7 vezes para os concretos com CP V ARI Plus e de 3, para os concretos com CP V ARI RS.

Para os concretos com SCA, a resistividade aumentou em torno de 1,2 vez na utilização do CP V ARI Plus e 1,3 com CP V ARI RS, na idade de 28 dias. Aos 63 dias, esse aumento foi ainda menor, qualquer o tipo de cimento utilizado, em comparação aos concretos de referência.

Assim, menores riscos de corrosão foram encontrados para os concretos com SFS, seguidos dos concretos com SCA e dos concretos sem sílica, ainda que todos apresentem alta resistividade elétrica.

Altos valores de resistividade elétrica de concretos com adição de sílica ativa também foram obtidos por Lacerda (2005), que estudou concretos sem adição, com adição de sílica ativa e metacaulim, nos teores de 8%. Os concretos de traço 1:3,0 com sílica ativa apresentaram valores de resistividade elétrica muito superiores aos concretos sem adição e com metacaulin. O aumento chegou a 5,6 vezes para os concretos com sílica ativa e 2,4 vezes para o concreto com metacaulim, comparados com o concreto sem adição, evidenciando baixa condutividade dos materiais.

Observando-se a composição química dos aglomerantes (Tabelas 4.3, 4.10 e 4.12), verifica-se que a quantidade de ferro e alumina é maior nos cimentos do que nas adições aqui pesquisadas, sendo esses materiais considerados condutores ou de alta condutividade elétrica. A sílica, ao contrário, é considerada um material isolante, possui baixa condutividade elétrica e, conseqüentemente, alta resistividade. Assim, os resultados obtidos com a SFS (teor de SiO₂ igual a 95,92%) comprovam a alta resistividade do material. No caso da SCA, a resistividade do material foi bem inferior ao concreto com SFS, ainda que a adição apresente 97,53% de SiO₂, indicando que a resistividade depende dos materiais que

compõem o concreto e também da porosidade e permeabilidade ocasionada pela mistura desses materiais.

b) Potencial de corrosão

Os resultados das medidas de potencial de corrosão pelo tempo de ensaio fornecem informações qualitativas da corrosão, indicando sua probabilidade de ocorrência. Nos gráficos da Figuras 5.36 e 5.37 são mostrados os valores de potenciais de corrosão pelo tempo de imersão e emersão parciais dos concretos estudados, durante um período de 28 meses. Até o 19º mês de exposição a concentração da solução utilizada foi de 3,5% e, após esse período, aumentou-se a concentração para 10% de NaCl, com a finalidade de acelerar a penetração dos íons para o interior do concreto.

Destaca-se que as leituras foram realizadas sempre após os ciclos de secagem e molhagem, procurando-se manter o teor de umidade do concreto, uma vez que, com o aumento da umidade, a resistividade do material diminui, aumentando o fluxo de corrente e alterando os valores de potenciais

FIGURA 5.36. Potenciais obtidos para concretos com CP V ARI Plus ao longo de 26 meses de exposição.

FIGURA 5.37. Potenciais obtidos para concretos com CP V ARI RS ao longo de 26 meses de exposição.

De acordo com as Figuras 5.36 e 5.37 constata-se que a maioria dos concretos apresentou comportamento semelhante até o 28º mês de exposição em solução agressiva, exceto o concreto com CP V ARI Plus sem sílica.

Observa-se que, em geral, os concretos com CP V ARI Plus no início dos ciclos apresentaram valores mais positivos em relação aos concretos com CP V ARI RS, porém nota-se que a diferença diminuiu nos últimos ciclos, indicando que as reações de hidratação dos cimentos utilizados ocorrem em velocidades diferentes, como verificado em propriedades anteriores.

No início dos ciclos, a variação do potencial foi de -100 mV a -200 mV para os concretos com CP V ARI Plus e para os concretos com CP V ARI RS, chegou a atingir valores em torno de -290 mV. A partir do 11º mês, praticamente todos os concretos analisados apresentaram potenciais em torno de -100 mV.

De acordo com a ASTM C876/91, os potenciais maiores que -200 mV corresponde a 10% de probabilidade de haver corrosão, de -200 mV a -350 mV, a probabilidade é incerta e para valores de potenciais menores que -350 mV, a probabilidade de ocorrência da corrosão é de 90%, sendo o eletrodo de referência de cobre/sulfato de cobre (ESC).

Neste trabalho, verifica-se que somente o concreto com CP V ARI Plus e sem adição apresentou risco considerável de corrosão, cujo potencial após 24 meses de ciclos de secagem e molhagem atingiu valores em torno de -300 mV, como era esperado, uma vez que nos concretos com CP V ARI RS a fixação dos íons cloreto é maior. O tempo de despassivação da armadura ultrapassou as expectativas desejadas, comparados com os trabalhos desenvolvidos em concreto

de alto desempenho e, mais uma vez, nota-se o efeito benéfico de ambas as sílicas utilizadas nesse trabalho. Infelizmente o efeito das sílicas não pôde ser comparado neste ensaio, mas a redução da porosidade e, conseqüentemente, da difusividade dos íons cloreto através dos concretos, é claramente evidenciada.

Kayali e Zhu (2005) também desenvolveram trabalhos em CAD e concretos convencionais, obtendo comportamentos semelhantes aos aqui encontrados. Nos CAD, relação $a/agl = 0,31$ e 10% de sílica ativa, o potencial de corrosão iniciou em valores próximos de -90 mV e após 550 dias (18 meses) de imersão em solução de 3,5% de NaCl, o potencial encontrado foi de -200 mV, em relação ao eletrodo de cobre/sulfato de cobre, indicando baixos riscos de corrosão. Nas mesmas condições, o concreto convencional, relação $a/c = 0,60$ e sem adição de sílica ativa, apresentou potencial inicial de -170 mV e atingiu -560 mV, após 550 dias de imersão, indicando severa condição de corrosão.

Em estudos desenvolvidos com cinza volante, Montemor *et al.* (2000) obtiveram valores de potenciais de corrosão mais negativos em menor tempo, considerando-se as amostras parcialmente imersas em solução de 3% de NaCl. Valores de potenciais abaixo de -550 mV em relação ao eletrodo de calomelano saturado (corrosão severa) foram obtidos após aproximadamente 2 meses, sendo observado o mesmo comportamento em concretos com 30% de cinza volante após 16 meses. Porém, em concretos completamente imersos na mesma solução, valores de potenciais em torno -800 a -400 mV foram obtidos após 1 mês de imersão e após 6 meses, estabilizaram em -600 mV. Para confirmação, realizaram análises por espectroscopia por impedância eletroquímica e verificaram que as armaduras não estavam corroídas, ainda que o potencial indicasse, chegando-se a conclusão de que a quantidade de oxigênio influencia nas leituras de potencial.

Segundo Enevoldsen e Hansson (1994) quando ocorre a polarização por concentração, que é caracterizada quando a quantidade de oxigênio é menor que a necessária para a reação catódica, há a redução da corrente, deslocando os valores de potenciais de corrosão para valores mais negativos. Esses resultados podem então levar a uma falha na interpretação dos resultados, conduzindo a conclusões errôneas sobre o risco de corrosão de uma estrutura, limitando a utilização dessa técnica para estruturas submersas.

c) Espectroscopia por impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos a partir dos concretos de traço 1:m=3,5, sem sílica, com SFS e com SCA, para ambos os tipos de cimento.

As leituras de impedância foram realizadas inicialmente a cada 15 dias e posteriormente a cada 2 meses, uma vez que o comportamento dos concretos não apresentou mudanças significativas. Nem todos os espectros são apresentados neste trabalho, quer pela quantidade de análise ou pela obtenção de curvas incompletas, para determinada faixa de frequência adotada. No Anexo F são apresentados os espectros para os concretos com sílica de Fe-Si e sílica da casca de arroz nos teores de 5%, que reforçam a ocorrência ou não da corrosão das armaduras (fato analisado pelos potenciais de corrosão).

Destaca-se que até o 19º mês os ciclos de secagem e molhagem foram realizados em solução de 3,5% de NaCl e, posteriormente, aumentou-se a concentração da solução para 10%.

Antes de iniciar as leituras de impedância eletroquímica realizou-se a estabilização do potencial de circuito aberto pelo tempo, na seguinte condição: se durante 300 s o potencial não variasse de 2 mV, o equipamento registrava o valor do potencial no tempo de 600 s.

Estabilizado o potencial, obteve-se os espectros de impedância eletroquímica, apresentados nas Figuras 5.38 a 5.43. Os resultados são representados graficamente através dos Diagramas de Nyquist: Impedância Real (Z') pela Impedância Imaginária (Z'') e Diagramas de Bode: Impedância Total ($|Z|$) e Ângulo de Fase pela Frequência.

FIGURA 5.39. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 10% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA 5.40. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 10% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA 5.41. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e sem sílica: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA 5.42. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 10% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA 5.43. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 10% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

Nos diagramas de Nyquist obtidos, observa-se que a maioria dos espectros obtidos para os concretos apresenta características semelhantes: dois arcos incompletos em regiões distintas de frequência. A estes arcos está relacionada uma constante de tempo RC, que é representada por elementos de um circuito elétrico – resistor em paralelo com capacitor.

Em alguns casos foram verificados a formação de um outro semicírculo, a frequências intermediárias, como ilustrado na Figuras 5.38 para o espectro de 22 meses de ciclos de secagem e molhagem. Este semicírculo poderia ser indicativo da formação de novos produtos na superfície do aço, dentre eles o da corrosão (SAGOE-CRENTSIL *et al.*, 1992). Entretanto, Lemoine *et al.* (1990) afirma que o arco capacitivo entre 10^4 Hz e 10Hz está relacionado com um fino precipitado de hidróxido de cálcio que cresce lentamente na superfície do aço após a sua imersão em concreto (CH). Gu *et al.* (1997) complementa que o filme interfacial aço-concreto pode corresponder também ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H), dependendo da evolução da hidratação do concreto.

Para comprovar se realmente é um produto de corrosão ou uma camada de CH ou C-S-H depositada na superfície do aço, deve-se analisar também o arco obtido na região de baixas frequências. A formação dos produtos de corrosão se dá também pela presença de um arco de maior na região de altas frequências, porém de maior diâmetro, comparado ao arco obtido a baixas frequências. Portanto, este semicírculo pode ocorrer tanto em barras passivas como corroídas.

A constatação de que a barra está em processo de corrosão é o fechamento do semicírculo formado a baixas frequências, observado no diagrama de Nyquist, como mostra a Figura 5.44.

FIGURA 5.44. Espectros de impedância de concretos com barra de aço passivada e despassivada.

Assim, analisando-se os diagramas apresentados nas Figuras 5.38 a 5.43, verifica-se que houve mudança somente no comportamento do concreto com CP V ARI Plus e sem adição de sílica após 26 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl. Em uma análise geral das outras armaduras envolvidas por concretos com e sem adição de SFS ou SCA pode-se afirmar que se apresentam em situação passiva, após 28 meses de exposição em solução agressiva.

A mudança nos espectros do concreto com CP V ARI Plus e sem adição de sílica comprova os resultados obtidos no ensaio colorimétrico, que indicou uma profundidade de penetração dos cloretos maior que 2 cm (cobrimento adotado), e no ensaio de potencial de corrosão, cujos valores de potencial foram mais negativos para o mesmo tempo de exposição. Apesar dos indícios, não é possível afirmar que a barra está sendo corroída, ou se essa corrosão é significativa, sem uma análise mais detalhada dos parâmetros determinados através da EIE, tais como: resistividade do material, capacitância, deslocamento dos arcos e a resistência de polarização.

▪ **Análise dos parâmetros relacionados ao concreto – 1º arco**

Através dos diagramas de Nyquist, observa-se que, ao longo do tempo e com o crescente número de ciclos, a resistividade do concreto aumenta (deslocamento para valores maiores de impedância real) até o 22º mês de exposição. Esse aumento é ocasionado pelas reações de hidratação e pozolânicas do material. Porém, após esse período, houve uma mudança nos ciclos de secagem e molhagem, aumentando-se para 3 semanas o período de imersão e 1 semana o período de secagem, conforme proposto por alguns pesquisadores. Houve um deslocamento dos espectros no eixo de impedância real para valores menores, indicando menores valores de resistividade devido ao aumento do teor de umidade dos concretos. A presença dos íons cloreto nos concretos também contribuiu para o aumento da condutividade do material.

A evolução da resistividade do concreto com o aumento do tempo de imersão e emersão parciais pode ser verificado também nos diagramas de Bode das Figuras 5.38.c) a 5.43.c) através do $|Z|$ pela frequência. Observa-se um deslocamento para valores do $|Z|$ maiores, em frequências acima de 10 Hz. Nota-se também que, com o aumento do número de ciclos, a parte resistiva do material é verificada a frequências cada vez mais baixas, como claramente ilustra a Figura 5.43.c), até a mudança do período de secagem e molhagem.

Para melhor visualização, na Tabela 5.16 são apresentados os valores de impedância total nas frequências de 10^2 Hz, 10^3 Hz e 10^4 Hz (relacionadas à parte resistiva do material), para os primeiros e últimos ciclos realizados, nos quais ainda nota-se o aumento da resistividade.

TABELA 5.16. Valores de impedância total dos concretos.

Cimentos	Concretos	Tempo de imersão (meses)	Impedância total - $ Z $		
			10^2 Hz	10^3 Hz	10^4 Hz
CP V ARI Plus	Sem sílica	Sem agressão	14190	13774	13180
		1	22412	21942	21317
		22	63984	62028	58851
	10% SFS	Sem agressão	36789	36039	34555
		1	152000	142000	134000
		22	274000	261000	234000
	10% SCA	Sem agressão	15635	15269	14444
		1	26378	25969	25287
		22	73187	70759	66916
CP V ARI RS	Sem sílica	Sem agressão	17864	16995	15556
		1	20863	20364	19522
		22	73163	70472	65981
	10% SFS	1 semana*	54904	51392	48467
		1	84052	81282	77055
		22	233000	213000	190000
	10% SCA	Sem agressão	15924	14945	13866
		1	24442	23373	22001
		22	78389	75976	71908

* Não foi possível realizar a leitura no corpo-de-prova sem agressão (correntes muito baixas), sendo obtido o espectro de impedância após uma semana em solução de NaCl.

Analisando-se a Tabela 5.16 verifica-se que os concretos com CP V ARI Plus apresentaram valores maiores de impedância total, especialmente nos casos em que se utiliza SFS. Os altos valores de impedância obtidos indicam a passividade do sistema, ou seja, maior restrição à passagem de corrente.

A Figura 5.45 mostra a evolução da resistividade do concreto pelo tempo de exposição. A resistividade foi estimada pela divisão do $|Z|$ (conforme valores apresentados na Tabela 5.18, para frequências de 10^4 Hz) pela espessura do corpo-de-prova, como proposto por Montemor *et al.* (2000).

FIGURA 5.45. Evolução da resistividade dos concretos com CP V ARI RS (a) e CP V ARI Plus (b) pelo tempo de exposição.

A evolução da resistividade para os concretos estudados neste trabalho foi diferente. Comparando-se as Figuras 5.38, 5.39, 5.40, para o mesmo tipo de cimento, os valores de resistividade são muito maiores nos concretos com SFS do que nos concretos sem sílica ou com SCA. Após 22 meses de análise, a resistividade dos concretos sem sílica e com sílica de casca de arroz foi de 4,1 a 4,7 vezes maior que a resistividade do concreto antes do início dos ciclos (para ambos os tipos de cimento) e de 7,0 a 7,6 vezes maior para os concretos com SFS, comparado à resistividade inicial (sem agressão). Após esse período, a resistividade dos materiais diminuiu devido à mudança dos tempos de imersão e secagem dos ciclos e, possivelmente, devido à maior penetração de cloretos, concluindo-se que, no caso dos concretos de alto desempenho, os tempos dos ciclos devem ser maiores que nos concretos convencionais, como proposto: 3 semanas em solução de NaCl e 1 semana em processo de secagem.

Destaca-se que os valores de resistividade obtidos no ensaio de EIE não são comparáveis com os obtidos pelo método de Wenner, apresentados na Tabela 5.17, uma vez que os ensaios foram realizados a diferentes idades do concreto, as quais estão diretamente ligadas à evolução do processo de hidratação do material. Porém, observa-se coerência entre os resultados: maiores valores de resistividade foram obtidos nos concretos com SFS, em ambos os métodos.

Comportamentos semelhantes foram obtidos por Montemor *et al.* (2000), os quais monitoraram a corrosão das barras de aço em concreto com cinza volante através da EIE, também expostos à solução de NaCl. O fator de aumento da resistividade para concretos sem adição foi de 4 enquanto que, para concretos com 50% de cinza volante, esse fator foi de 40.

Ainda relacionado ao primeiro arco incompleto observado a altas frequências (10^4 Hz a 10^5 Hz) foi possível estimar a capacitância das propriedades dielétricas da matriz do concreto com CP V ARI Plus sem sílica a partir do circuito equivalente proposto apresentado posteriormente, embora a quantidade de pontos tenha sido pequena e o arco obtido seja incompleto. Segundo Selmo (1997), o aumento da frequência de trabalho também não é aconselhável, pois além dos processos que ocorrem simultaneamente, numa dada célula eletroquímica, há a possibilidade ainda de sofrer interferências de ruídos da aparelhagem de ensaio, principalmente na região de alta frequência, onde os arcos capacitivos podem ser afetados por variações da distância do eletrodo de referência ao eletrodo de trabalho, especialmente em meios de baixa condutividade.

Assim, a capacitância das propriedades dielétricas da matriz do concreto obtida após 26 meses de ciclos de imersão e emersão em solução de NaCl foi igual

a $22,5 \text{ pF/cm}^2$, com erro de aproximadamente 6%. De 26 a 28 meses, o valor não variou. Segundo Gu *et al.* (1997) esse resultado é representativo da capacitância da matriz do concreto, que é usualmente da ordem de pF-nF/cm^2 , porém os fatores responsáveis por esse comportamento capacitivo não são totalmente claros. De acordo com Conde e Damborenea (2002), valores da ordem de 10^{-10} F/cm^2 indicam uma capacitância extremamente baixa, típica de materiais pouco condutores.

▪ **Análise das características do filme interfacial (camada de CH ou C-S-H) - 2º arco**

Apesar da camada relacionada aos produtos de hidratação do concreto ser claramente visualizada nos diagramas de Nyquist (pela formação de um segundo arco), devido a sua espessura e mudança com o tempo de exposição, os parâmetros RC tornam-se difíceis de serem estimados. Alguns pesquisadores, como John *et al.* (1981) afirmam que as propriedades físicas e químicas da matriz do concreto são similares às propriedades desse filme interfacial, não podendo ser distinguido do arco da matriz do concreto em muitas análises de impedância eletroquímica, exceto em casos extremos de diferenças microestruturais significantes existentes na zona de interface aço-concreto.

Nos concretos de alto desempenho, sabe-se que para baixas relações água/cimento e em presença de sílica ativa, a microestrutura do concreto modifica, especialmente nas zonas de transição onde há maior formação de C-S-H. Embora seja identificada esta fase, a simulação do sistema induz a um erro elevado, atingindo 55%. Os valores de capacitância relacionados à camada de CH obtidos por Hachani *et al.* (1992) variaram da ordem de $0,35 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ a $5,3 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ para concretos expostos a diferentes soluções. Machado (2004) também obteve resultados nessa ordem de grandeza, de $0,39 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$ a $3,2 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$, enquanto neste trabalho as capacitâncias foram próximas de $0,069 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$.

Outro parâmetro de análise é o grau de perfeição do capacitor (α), cujos erros foram menores, em torno de 37%. Os baixos valores de α encontrados, 0,20 e 0,29 para 26 meses e 28 meses de exposição, respectivamente, indicam a presença de arcos altamente distorcidos, relacionados com a uniformidade desta camada, a qual não estaria recobrindo a superfície do aço uniformemente.

▪ **Análise dos parâmetros relacionados ao processo de corrosão - 3º arco**

A região de baixas frequências, que corresponde ao terceiro semicírculo formado nos diagramas de Nyquist, é relacionada ao processo de corrosão na superfície do aço, sendo representado pela capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) e pela resistência de polarização (R_p). Esses valores são obtidos pela

extrapolação dos espectros de impedância, baseando-se em um circuito equivalente que simule o sistema concreto/metal que, por associação dos elementos desse circuito às partes do concreto, faz-se uma aproximação circular do semicírculo obtido.

A obtenção de um arco completo é difícil e demorado. Primeiro, devido à faixa de frequência em que se trabalha, abaixo de 0,001 Hz, a qual é limitada pelo equipamento e também devido ao tempo de ensaio para a obtenção das medidas de impedância eletroquímica, especialmente na análise de barras em situação passiva.

Observando-se as Figuras 5.38 a 5.43, verifica-se que não houve mudança no comportamento dos corpos-de-prova a baixas frequências, não sendo notado nenhum indício do fechamento do terceiro arco, mesmo após 28 meses de ciclos de imersão e emersão parciais em solução de NaCl. Isso evidencia altos valores de resistência à polarização, uma vez que este parâmetro está relacionado ao diâmetro desse arco, e, conseqüentemente, menores valores de densidade de corrente. Algumas tentativas de extrapolação foram realizadas, mas a tendência dos pontos à formação do semicírculo é pequena, impossibilitando a determinação aproximada dos valores. Segundo Rodríguez *et al.* (1994) a EIE não permite que os parâmetros cinéticos sejam estimados em barras não-corroídas, uma vez que é impossível obter valores de resistência de transferência de carga e, conseqüentemente, a resistência de polarização do sistema.

No caso do concreto com CP V ARI Plus e sem adição de sílica, o diagrama de Nyquist apresentado na Figura 5.35 mostra o início o fechamento do terceiro semicírculo após 26 meses de ciclos de secagem e molhagem. Utilizando-se o programa Zview, fez-se a extrapolação do terceiro arco incompleto após 26 e 28 meses de exposição na solução, obtendo-se os valores da dupla camada elétrica (C_{dc}), resistência de polarização (R_p) e o parâmetro α , que indica o deslocamento do arco em relação ao eixo de impedância real e representa o grau de perfeição do capacitor (Tabela 5.17).

TABELA 5.17. Parâmetros relacionados ao terceiro semicírculo do diagrama de Nyquist para concretos com CP V ARI Plus e sem adição.

Tempo de exposição	Parâmetros		
	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	α
26 meses	32,5	4480	0,91
28 meses	33,4	1307	0,88

Os valores da dupla camada elétrica (C_{dc}) obtidos, após 26 e 28 meses de ciclos, praticamente não variaram. O valor de aproximadamente $33 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ indica a que o sistema está passivo, segundo Lay *et al* (1985), que estudou concretos de

traço 1:m=3 e obteve valores de C_{dc} entre 20 e 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para barras não-corroídas. A situação de passividade do aço foi comprovada também por Machado (2004), que obteve o valor de C_{dc} igual a 44 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para o aço imerso em solução saturada de hidróxido de cálcio, com pH igual a 12,5.

Hachani *et al.* (1992) estudaram concretos submetidos às diferentes soluções agressivas: com 30 g/l de cloretos (pH igual a 7,5), com 90 g/l de cloretos (pH igual a 6,7) e com 90 g/l de cloretos e 18,5 g/l de sulfato (pH igual a 6,5), além de concretos expostos à solução de água destilada. A C_{dc} de concretos com 40 dias de idade submetidos somente à água destilada foi de 47 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, enquanto os concretos expostos à solução de cloretos após 90 semanas de imersão contínua apresentaram valores de 600 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ e 330 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, respectivamente. Para os concretos expostos à solução de cloretos e sulfatos, a C_{dc} foi de 340 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, sendo verificado o processo corrosivo em todas as barras sujeitas à agressão e cujas reações eletroquímicas foram controladas por transferência de massa.

Quanto aos valores de R_p obtidos, verifica-se que foram extremamente altos. Segundo Huo Da *et al.* (2001), valores de R_p maiores que 500 $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ indicam que a condição do aço é passiva.

Através dos valores de R_p , é possível calcular a densidade de corrente. Assim, considerando-se B igual a 52 mV e os valores obtidos de R_p , já multiplicado pela área de exposição do aço, os valores de densidade de corrente dos concretos armados foram de 0,01 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e 0,04 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para 26 e 28 meses, respectivamente. De acordo com Broomfield (1997), esses valores de densidade de corrente indicam que a barra de aço está em situação passiva ($<0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Como consequência dos altos valores de R_p , a taxa de corrosão foi extremamente pequena, sendo estimada em 0,000068 mm/ano após 26 meses de ciclos e de 0,00023 mm/ano, após 28 meses.

Ismail e Ohtsu (2005) compararam a taxa de corrosão de concretos convencionais e concretos de alto desempenho após ciclos de secagem (7 dias) a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e 80% de umidade relativa e molhagem (7 dias) em solução de 5% de NaCl, obtendo valores de 0,063 mm/ano para o concreto convencional e de 0,029 mm/ano para o concreto de alto desempenho. Com o aumento da temperatura de secagem para $103 \pm 2^\circ\text{C}$, os valores atingiram 1,62 mm/ano para concretos convencionais e 0,43 mm/ano, para concretos de alto desempenho. Concluíram que a técnica de impedância é válida para determinação da taxa de corrosão, comparada com a polarização linear, e que a secagem dos concretos em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ aumenta significativamente a taxa de corrosão, tanto em concretos convencionais como concretos de alto desempenho.

Em relação ao grau de perfeição do capacitor ou deslocamento do terceiro arco em relação ao eixo real, Hachani *et al.* (1994) propôs as seguintes relações: para $1-\alpha < 0,1$, a corrosão é insignificante e para $1-\alpha > 0,4$, a corrosão é intensa. Comparando-se o critério proposto com os valores da Tabela 5.17, nota-se que, após 28 meses de ciclos de imersão e emersão, a corrosão da barra de aço envolta por concreto com CP V ARI Plus e sem sílica é considerada insignificante.

Nos diagramas de Bode, o início do processo corrosivo é verificado pela mudança de inclinação do $|Z|$ em função da frequência e pela obtenção de ângulos de fase menores (RODRÍGUEZ *et al.*, 1994), relacionados ao efeito capacitivo da dupla camada elétrica.

Observa-se nos diagramas de Bode obtidos, Figuras 5.38.c) a 5.43.c), que nem todos os concretos têm o ângulo de fase máximo bem definido. Apesar de não ser possível identificar o exato valor do ângulo, verifica-se que são maiores que 80° . Constata-se que não há mudança dos valores com o aumento do tempo de imersão, exceto no concreto com CP V ARI Plus e sem sílica, o qual aos 26 meses de imersão, apresentou um ângulo máximo igual a $-69,7^\circ$ e aos 28 meses, $-59,2^\circ$.

Gu *et al.* (1999) encontraram valores um pouco menores aos obtidos nesta pesquisa, em torno de -50° em concretos com cinza volante e relação a/agl igual a 0,32, após 2 meses de imersão em solução de 3,4% NaCl. Pelos valores de potencial e i_{corr} , verificaram que as armaduras estavam em situação passiva. A diminuição dos ângulos de fase é claramente observada nos estudo de Rodríguez *et al.* (1994). Em trabalhos desenvolvidos em argamassa com 2% de cloretos incorporados à massa e em ambiente de alta umidade relativa, obtiveram ângulos de fase menores que 20° , enquanto as argamassas sem cloretos incorporados apresentaram valores em torno -65° , nas mesmas condições.

Essa mudança nos valores do ângulo máximo é claramente ilustrada no diagrama de Bode obtido por Machado (2004), que verificou a eficiência de inibidores de corrosão incorporados à massa de cimento de concretos convencionais, na proteção do aço contra o ataque dos agentes da chuva ácida (Figura 5.46).

FIGURA 5.46. Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) obtidos para concreto armado sem inibidor.

Pela Figura 5.46, observa-se o fechamento do terceiro arco após 13 meses de ciclos de secagem e molhagem (48 horas em solução agressora e 24 horas em processo de secagem fora da solução) em solução de H_2SO_4 e HNO_3 na razão molar de 2:1 e $pH=3$, bem como a diminuição dos ângulos de fase máximos. Dentre os inibidores utilizados, os concretos com 1% de molibdato de sódio e 2% de nitrito de sódio apresentaram maior resistência à corrosão das armaduras, apresentando indícios de corrosão somente a partir do 15º mês de agressão.

Em concretos com cinza volante, Montemor *et al.* (2000) verificaram que as amostras com 30% de cinza volante e relação água/aglomerante igual a 0,57 permaneceram em situação passiva durante 16 meses de imersão parcial em solução de 3% de NaCl, enquanto as amostras com 0% e 15% de cinza volante tornaram-se ativas após aproximadamente 2 meses de exposição.

Assim, pelos resultados obtidos no ensaio de EIE, comparados ao grande número de trabalhos consultados, acredita-se que a instalação do processo corrosivo será verificada a um tempo de exposição muito maior que o executado até o momento. Baseando-se ainda nos outros ensaios relacionados à durabilidade dos concretos – migração de cloretos, frente de penetração, resistividade elétrica, absorção de água por imersão e por capilaridade – espera-se que a ocorrência da corrosão seja observada primeiramente nas armaduras envolvidas pelos concretos sem sílica, depois em concretos com SCA e por último, em concretos com SFS, tanto para os concretos com CP V ARI Plus, como para os com CP V ARI RS.

É importante destacar que, devido à alta resistividade apresentada pelos CAD, deve-se buscar formas de minimizar a resistência que pode ser oferecida à

passagem do sinal, como teor de umidade do concreto, ambiente a ser acondicionado o corpo-de-prova antes da leitura, ou mesmo valores maiores de variação de potencial, a partir do potencial de equilíbrio, sem comprometer a hipótese básica de linearidade da polarização.

Circuito equivalente proposto

De acordo com os dados experimentais obtidos neste trabalho para o concreto com CP V ARI Plus e sem sílica ativa propõem-se o circuito equivalente apresentado na Figura 5.47.

Figura 5.47. Circuito elétrico equivalente para a interface aço-concreto de concretos sem adição.

O circuito é constituído por uma resistência (R_c) em paralelo com um capacitor (C_c), cujos parâmetros estão relacionados com as características dielétricas do concreto, ambos em série com uma resistência (R_f) em paralelo com um capacitor (C_f), que leva em consideração as heterogeneidades do material (CPE), os quais representam os depósitos de CH ou C-S-H na superfície do aço e, finalmente, em série com uma resistência à transferência de carga (R_{tc}) em paralelo com o capacitor (C_{dc}), que caracterizam a dupla camada elétrica.

Nota-se que a impedância de Warburg não aparece no circuito proposto, sendo o fenômeno predominante e controlador da corrosão (ainda que esta seja insignificante) a transferência de cargas da dupla camada elétrica.

5.2.10. Análises microscópicas

Os ensaios microscópicos foram realizados em amostras de concretos com adição de SFS e SCA nos teores de 10% e em concretos de referência (sem sílica), para ambos os tipos de cimento, à idade de 427 dias de idade, o que equivale a 60 ciclos.

Devido à altura da ascensão capilar da água, obtida no ensaio de absorção de água por capilaridade, foram realizados ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, difratometria de raios X e termogravimetria também em pastas à idade de 28 dias.

a) Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

As análises de PIM foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos.

Os valores da área total dos poros, média do diâmetro, densidade volumétrica e porosidade total para as pastas aos 28 dias de idade são apresentados na Tabela 5.18. As Figuras 5.48 e 5.49 ilustram a distribuição dos volumes totais dos poros e o incremento de volume em função da distribuição do diâmetro dos poros para as pastas analisadas.

TABELA 5.18. Resultados de porosimetria de pastas com e sem adição de 10% de SFS e SCA na idade de 28 dias.

Parâmetros	Concretos					
	CP V ARI Plus			CP V ARI RS		
	Sem sílica	SFS	SCA	Sem sílica	SFS	SCA
Área total de poros (m^2/g)	4,02	3,51	5,65	6,98	5,52	4,63
Média do diâmetro ($4V/A$) [*] (μm)	0,030	0,025	0,023	0,019	0,016	0,016
Densidade volumétrica (g/mL)	1,89	1,89	1,82	1,82	1,95	1,88
Porosidade total (%)	5,72	4,17	5,98	5,95	4,37	4,50

(*) Média do Diâmetro ($4V/A$): obtido da relação área/poro de um poro cilíndrico dado por $(4V_{\text{total}}/A_{\text{total}})$.

FIGURA 5.48. Relação entre o diâmetro dos poros e o volume acumulado obtido por PIM para as pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.

FIGURA 5.49. Relação entre o diâmetro dos poros e o incremento de volume para as pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.

Para as pastas analisadas aos 28 dias (Figura 5.48), observa-se que há modificação na microestrutura do material quando se adiciona sílica ativa, tanto a SFS como a SCA. Todas as pastas apresentaram valores de porosidade bem baixos, ainda que não seja a porosidade total que controla efetivamente a resistência ou a permeabilidade do material.

No caso das pastas com CP V ARI Plus (Figura 5.48.a), a porosidade total da pasta com SCA foi um pouco maior em relação à pasta sem sílica, mas analisando-se a distribuição dos poros, verifica-se que a quantidade maior de poros está na faixa de menor diâmetro (menor que 0,02 μm), quando comparado à pasta sem sílica, e pela Figura 3.7 são classificados como poros de gel, pouco relevantes em relação à durabilidade do material. Observa-se também que o incremento de mercúrio foi maior nas pastas sem sílica (Figura 5.49). Assim, conclui-se que a principal análise deve realmente ser feita na distribuição dos poros.

Para as pastas com CP V ARI RS (Figura 5.48.b) e com adição de sílica, os valores de porosidade total para SFS e SCA foram muito próximos, inclusive os diâmetros médios foram iguais. Porém, pela distribuição dos poros (Figura 5.48.b), observa-se que a SCA apresenta maior quantidade de poros menores que 0,04 μm e maior incremento de mercúrio (Figura 5.49.b).

De acordo com Metha e Monteiro (1994), vazios de até 0,0018 μm estão relacionados à largura do espaço interlamelar na estrutura do C-S-H, responsável por 28% da porosidade capilar, no entanto, muito pequeno para ter um efeito desfavorável sobre a resistência e permeabilidade da pasta. Os vazios capilares podem variar de 0,01 μm a 5 μm ; em pastas de baixa relação a/c, os poros variam de 0,01 μm a 0,05 μm influenciam mais na retração por secagem e fluência, já os vazios de 3 μm a 5 μm , têm efeito principalmente na resistência à compressão e permeabilidade do material. Vazios que variam de 50 μm a 200 μm são

incorporados propositalmente ao concreto e os vazios por ar aprisionado atingem 3000 μm , sendo incorporados durante a mistura do material.

Ainda que a maioria dos poros seja classificada como vazios capilares e pouco influenciam na resistência e permeabilidade do material, comprova-se que poros de diâmetro menores geram tensões capilares maiores, fazendo com que a água tenha maior ascensão capilar, como verificado no ensaio de absorção por capilaridade (item 5.2.5). Assim, percebe-se que há um refinamento dos poros da pasta de cimento Portland quando se utiliza sílica ativa, porém não há a desconexão dos mesmos. Apesar de parecer desfavorável, os coeficientes de absorção são menores e pelos resultados obtidos nos ensaios relacionados à durabilidade, percebe-se que o íon cloreto não penetra, seja pelo processo de difusão ou migração.

Em geral, com a utilização da SFS há um maior fechamento dos poros, em relação à SCA e esta, por sua vez, possui poros menores que as pastas sem sílica e, comparando-se os resultados de porosimetria das pastas com os resultados de resistência à compressão dos concretos, verifica-se que pastas com maior porosidade ocasionaram concretos com menores resistências à compressão, como era esperado.

Apesar da comparação entre as pastas com CP V ARI Plus e CP V ARI RS, há também que se considerar que essas misturas constituídas por clínquer, escória e sílicas conduzem a cinéticas químicas diferentes, portanto os desempenhos em pastas e outras adições devem ser realizados em idades distintas. No caso da PIM, observa-se que as pastas com CP V ARI RS (com 30% de escória) e sílica ativa, embora tenham resistências mecânicas menores, apresentaram uma distribuição de poros menor em relação às pastas com CP V ARI Plus e sílica ativa. Isso indica um aumento da durabilidade do material, concluindo-se que há melhor sinergia em sistemas binários: escória e sílica.

Embora as pastas com adição de sílica ativa tenham apresentado menores porosidades, todas as porosidades obtidas foram baixas. Assim, outro fator que deve também ser considerado, é a relação a/agl adotada. Estudos desenvolvidos por Melo (2000) mostraram que para uma relação de 0,45, há um aumento significativo da porosidade, quando comparado com os resultados obtidos neste trabalho. Na Figura 5.50 são apresentadas as distribuições totais dos poros pelo volume acumulado de mercúrio de pastas com CP V ARI Plus, relação a/agl igual a 0,45, com e sem adição de sílica ativa, submetidas à cura úmida (N-28), e cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica, com ciclos curtos ($T_{cc} = 61^{\circ}\text{C}$) e ciclos longos ($T_{cl} = 70^{\circ}\text{C}$), com duração de 4 e 16 dias, respectivamente.

FIGURA 5.50. Resultado de PIM de amostras com CP V ARI Plus e sem adição (a) e com sílica ativa (b) (MELO, 2000).

Para pastas com CP V ARI Plus e sem sílica (cura úmida), Melo (2000) obteve uma porosidade de 25,3%, um aumento de mais de 4 vezes em relação ao resultado obtido neste trabalho, cuja relação a/agl foi de 0,35. Para as pastas com SFS, esse aumento chegou a quase 5 vezes. Como pode ser verificado na Figura 5.50, a utilização da cura úmida e da cura térmica com ciclos curtos nas pastas resultaram em porosidades menores que as pastas submetidas à cura térmica com ciclos longos.

Costenaro (2003) estudou a porosidade de pastas de relação a/agl igual a 0,38, com CP V ARI RS e adição de cinza (CCA) e sílica da casca de arroz (SCA), obtendo valores de porosidade total bem próximos dos encontrados neste trabalho. Com 1 dia de idade, a porosidade da pasta com SCA foi de 36,4%, para 7 dias, de 23,5% e para 28 dias, 4,7%, porém de maior diâmetro médio, 0,023 (μm). As diferentes distribuições de poros podem ser visualizadas na Figura 5.51.

FIGURA 5.51. Resultados de porosidade obtidos por PIM para amostras de pastas de cimento com adições minerais, aos 1, 7 e 28 dias de idade (COSTENARO, 2003).

Na Tabela 5.19 são apresentados os valores da área total dos poros, média do diâmetro, densidade volumétrica e porosidade total dos concretos aos 467 dias de idade. As Figuras 5.52 e 5.53 ilustram a distribuição dos volumes totais dos poros e o incremento de volume em função da distribuição do diâmetro dos poros dos concretos estudados.

TABELA 5.19. Resultados de porosimetria de concretos com e sem adição de 10% SFS e SCA na idade de 427 dias.

Parâmetros	Concretos					
	CP V ARI Plus			CP V ARI RS		
	Sem sílica	SFS	SCA	Sem sílica	SFS	SCA
Área total de poros (m^2/g)	2,27	1,24	1,70	1,05	1,79	1,57
Média do diâmetro ($4V/A$) [*] (μm)	0,025	0,027	0,023	0,032	0,022	0,019
Densidade volumétrica (g/mL)	2,38	2,37	2,37	2,34	2,35	2,41
Porosidade total (%)	3,33	1,99	2,31	2,58	2,27	1,80

(*) Média do Diâmetro ($4V/A$): obtido da relação área/poro de um poro cilíndrico dado por $(4 V_{\text{total}}/A_{\text{total}})$.

FIGURA 5.52. Relação entre o diâmetro dos poros e o volume acumulado obtido por PIM para os concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.

FIGURA 5.53. Relação entre o diâmetro dos poros e o incremento de volume para os concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.

A porosidade obtida para os concretos (Figura 5.52) foi muito menor, em relação às pastas de cimento Portland confeccionadas nas mesmas proporções dos concretos, devido principalmente à idade analisada, a qual está diretamente relacionada à hidratação do material e à influência dos agregados, que possuem porosidades menores que a pasta, embora soma-se a este fato o aparecimento da zona de transição.

A idades avançadas, observou-se que os concretos com CP V ARI RS apresentaram porosidades totais menores que os concretos com CP V ARI Plus, constatando-se que, num tempo maior, os concretos com CP V ARI RS atingem e, até superam, algumas propriedades dos concretos com CP V ARI Plus. Isso comprova o processo observado no ensaio de resistência à compressão dos concretos, onde dos 63 aos 91 dias de idade os valores de resistência praticamente estabilizaram com o CP V ARI Plus e com o CP V ARI RS, nesse mesmo intervalo, o ganho de resistência foi muito maior.

Segundo Richardson e Groves (1992) há modificações nos produtos gerados com cimento Portland em presença de escória, onde a morfologia fibrilar (mais rico em íons de Mg, Al e menos Ca) da camada de C-S-H é substituída pela morfologia de folhas finas. Essa modificação é mais efetiva no preenchimento dos espaços vazios.

O efeito benéfico das sílicas também foi observado nos concretos à idade de 467 dias, verificando-se porosidades totais menores em concretos com as adições, em relação aos concretos sem sílica. Para os concretos com CP V ARI Plus, a porosidade do material com SFS foi um pouco maior que a do material com SCA. No caso de concretos com CP V ARI RS, a porosidade do material com SFS foi menor que a do material com SCA, embora essas diferenças sejam pouco significativas.

Nota-se que o efeito das adições foi mais significativo nas pastas, uma vez que aos 467 dias a porosidade dos concretos é muito pequena, levando-se em conta a evolução do processo de hidratação e a presença do agregado.

Comparando-se as Figuras 5.49 e 5.53, nota-se que o comportamento da intrusão de mercúrio pelo diâmetro dos poros a determinadas pressões é bem diferente, evidenciando a influência dos agregados. Verifica-se também que não houve qualquer intrusão maior de mercúrio a uma determinada pressão, podendo-se descartar qualquer dúvida a respeito do aparecimento de grandes poros (relacionados a problemas de moldagem) ou fissuras que possam mascarar os resultados de porosidade total obtidos.

b) Difratometria de raios X (DRX)

As análises de DRX foram feitas no Laboratório do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos. Os principais produtos identificados no ensaio e as respectivas nomenclaturas adotadas são apresentados na Tabela 5.20.

TABELA 5.20. Fases identificadas nos difratogramas de concretos.

Composto	Fórmula	Nomenclatura
Quartzo	SiO_2	Q
Portlandita	Ca(OH)_2	P
Aluminato de cálcio	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	AC
Ferrita anidra	$4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	F
Silicato anidro	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	S
Calcita	$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C
Hidrogranada	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	H
Etringita	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	E
Gehlenita hidratada	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	GH
Monossulfato	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	M
Carboaluminato	Em presença de carbonato	CA

Os difratogramas obtidos são mostrados na Figuras 5.54 a 5.61, sendo as Figuras 5.54 e 5.57 correspondentes às pastas de cimento na idade de 28 dias e as Figuras 5.58 e 5.61 relacionadas aos concretos aos 467 dias de idade.

FIGURA 5.54. Difratograma de pasta com CP V ARI Plus e sem sílica aos 28 dias de idade. **FIGURA 5.55.** Difratogramas de pastas com CP V ARI Plus e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 28 dias de idade.

FIGURA 5.56. Difratoograma de pasta com CP V ARI RS e sem sílica aos 28 dias de idade.

FIGURA 5.57. Difratogramas de pastas com CP VARI RS e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 28 dias de idade.

FIGURA 5.58. Difratoograma de concreto com CP V ARI Plus e sem sílica aos 467 dias de idade.

FIGURA 5.59. Difratomogramas de concretos com CP V ARI Plus e 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 467 dias de idade.

FIGURA 5.60. Difratomograma de concreto com CP V ARI RS e sem sílica aos 467 dias de idade.

FIGURA 5.61. Difratomogramas de concretos com CP V ARI RS e 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) aos 467 dias de idade.

Comparando-se as Figuras 5.54 a 5.57, correspondentes às pastas, com as análises em concretos (Figuras 5.58 a 5.61), verifica-se a evolução da hidratação do material com o tempo. A intensidade das raia do hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita (P) diminuem com o tempo (análises realizadas aos 28 e 467 dias) e algumas raia relacionadas com a fase anidra, como o silicato (S) desaparecem nos difratogramas dos concretos.

Neste trabalho, as principais fases de interesse são as formações do hidróxido de cálcio, cuja identificação corresponde aos ângulos de $18,1^\circ$, $34,1^\circ$, $47,2^\circ$ e $50,9^\circ$ e do C-S-H, que possui uma estrutura pouco cristalina e é representado nos difratogramas pelo halo amorfo entre 28° e $34^\circ 2\theta$.

Embora haja vários picos de portlandita, o pico primário 101 corresponde ao ângulo $34,1^\circ$ o pico secundário 001 ao ângulo $18,1^\circ$. Em todas as figuras observa-se claramente a inversão da intensidade dos dois picos principais, resultado da orientação preferencial dos cristais segundo a direção 001 ($2\theta = 18,1^\circ$), o que provavelmente está relacionado às condições de moagem do material (OLIVEIRA, 2000).

Nas Figuras 5.62 e 5.63 são mostradas as intensidades dos picos de hidróxido de cálcio, correspondente a $18,1^\circ 2\theta$, uma vez que o pico primário ($34,1^\circ 2\theta$) está sobreposto à outra fase (silicato), dificultando a identificação.

FIGURA 5.62. Intensidade do pico principal de portlandita (CH) das pastas com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 28 dias de idade.

FIGURA 5.63. Intensidade do pico principal de portlandita (CH) dos concretos com CP V ARI Plus (a) e CP V ARI RS (b) aos 467 dias de idade.

Como era esperado, menores intensidades de CH foram verificadas nas pastas com SFS e SCA, uma vez que a adição é feita em substituição volumétrica ao cimento e devido também à reação pozolânica, em que há o consumo do hidróxido. Em relação às adições, a diferença das intensidades foi insignificante, tanto para as pastas com CP V ARI Plus, como com CP V ARI RS.

Comparando as Figuras 5.62.a com a 5.62.b, verifica-se que o pico de CH é maior para as pastas com CP V ARI Plus, devido à maior quantidade de clínquer (uma vez que o CP V ARI RS tem 30% de escória) e de C_3S . Segundo Neville (1997) a hidratação do C_3S gera 39% de hidróxido de cálcio, enquanto que a

hidratação do C_2S , 18%. Como a porcentagem de C_3S no CP V ARI Plus é de 74,3% e no CP V ARI RS, de 42,7%, o pico de hidróxido de cálcio para as pastas com o CP V ARI Plus é maior.

O mesmo conceito é utilizado na formação do C-S-H (representado pelo halo amorfo), na qual a quantidade é maior para o material que possui maior quantidade de C_2S , neste caso o CP V ARI RS, uma vez que gera 82% do composto quando é hidratado. Como os difratogramas foram obtidos aos 28 dias de idade, a evolução da hidratação é pequena, não sendo observada alteração da intensidade do C-S-H, quer seja para as pastas com ou sem sílica.

No estudo da corrosão em concreto armado, a quantidade de C-S-H também influencia na frente de penetração de cloretos, uma vez que os íons podem ser encontrados quimicamente adsorvidos ao C-S-H.

Para os concretos (Figura 5.63), nota-se que o pico de CH é praticamente o mesmo para as amostras com ou sem sílica e para qualquer tipo de cimento utilizado, indicando que a idades avançadas os processos de hidratação se igualam. Como observado nas pastas, o halo amorfo correspondente ao C-S-H pouco variou nos concretos.

Os picos de calcita (C) apresentaram-se em todas as idades, devido à presença de filer calcário no cimento anidro. Foi detectada em todas as pastas a presença do carboaluminato, resultante da carbonatação das fases aluminato. Os picos referentes a etringita apresentaram baixa intensidade em todos os difratogramas, indicando baixa quantidade nos materiais estudados, principalmente nas amostras de concreto.

c) Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram feitas no Laboratório do Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.64 a 5.67 em forma de TG e DTG (derivada da TG), pois permite melhor visualização dos fenômenos ocorridos em várias faixas de temperatura. Na DTG os degraus correspondentes à variação de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, na qual as inflexões da TG são enfatizadas.

FIGURA 5.64. Curvas de TG e DTG para amostra de pasta com CP V ARI Plus e sem sílica na idade de 28 dias.

FIGURA 5.65. Curvas de TG e DTG de pastas com CP V ARI Plus e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) na idade de 28 dias.

FIGURA 5.66. Curvas de TG e DTG de pasta com CP V ARI RS e sem sílica na idade de 28 dias.

FIGURA 5.67. Curvas de TG e DTG de pastas com CP V ARI RS e com 10% de SFS (a) e 10% de SCA (b) na idade de 28 dias.

Pelas Figuras 5.64 a 5.67, considerando-se as curvas de DTG, observa-se claramente, três fases principais de perda de massa: a primeira que corresponde à liberação da água livre e parte da água adsorvida no espaço interlamelar das fases hidratadas do cimento, como o C-S-H; a segunda fase, que está relacionada à desidratação do hidróxido de cálcio e a terceira fase, a qual corresponde à decomposição de fases carbonáticas.

De acordo com Taylor (1997) alguns fenômenos térmicos são observados no aquecimento de pastas de cimento sob atmosfera inerte, de acordo com a Tabela 5.21.

TABELA 5.21. Fenômenos observados no aquecimento de pastas de cimento (TAYLOR, 1997).

Fase/espécie	Temperatura (°C)
Evaporação da água livre	80 - 100
Desidratação parcial do C-S-H	115 - 125
Desidratação parcial da etringita (AFt)	135 - 140
Desidratação do gesso	145 - 165
Desidratação parcial do monossulfato (AFm)	185 - 200
Desidratação da hidrogranada	250 - 550
Desidratação do hidróxido de cálcio	425 - 550
Decomposição do carbonato de cálcio	700 - 900

Essas faixas de temperatura citadas por Taylor (1997) variam dependendo do tipo e composição da amostra. Klimesch *et al.* (2004) citam perdas de massa relacionadas ao C-S-H em faixas de temperatura de 105°C a 260°C e relacionadas a hidrogranada de 260°C a 350°C. Stepkowska *et al.* (2002) encontraram perda de massa relacionada ao C-S-H em temperaturas até 400°C.

Assim, pela análise das curvas de DTG e pelos valores encontrados na literatura, determinou-se a perda de massa referente a cada faixa de temperatura, de acordo com a Tabela 5.22. Salienta-se que as temperaturas apresentadas foram aproximadas para melhor compreensão dos resultados.

- de 25°C a 80°C: a porcentagem de água livre nas amostras;
- de 80°C a 410°C: a perda de água relacionada aos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos, inclusive o C-S-H, considerados aqui como outros produtos hidratados (OPH);
- de 410°C a 480°C: perda de massa decorrente do hidróxido de cálcio (CH) e
- de 480°C a 970°C: a decomposição da fase carbonática.

Segundo Melo (2000), na análise de termogravimetria de pastas, os valores obtidos de acordo com cada faixa de temperatura, conforme a identificação da substância que reage, não devem levar em conta a água livre ainda presente nas amostras. Os cálculos referentes à perda de massa em cada faixa de temperatura devem considerar base seca. Como até 80°C a amostra perde água livre, a perda de massa correspondente a essa faixa é desprezada.

Outro aspecto levado em consideração foi o teor de CO₂ presente em cada amostra (perda de massa no intervalo de temperatura entre 500°C e 900°C). Parte desse material é proveniente da dissociação da calcita, devido ao fíler calcário adicionado ao cimento anidro na fábrica e outra parte do teor de CO₂ advém da carbonatação, principalmente da portlandita (CH). Assim, de acordo com Silva (2000), esta última parte é calculada e acrescida à perda de massa no intervalo de temperatura entre 410°C a 480°C, corrigindo o valor real de CH presente em cada amostra.

Os valores de perda de massa são mostrados na Tabela 5.22.

TABELA 5.22. Resultados de termogravimetria corrigidos das pastas.

Cimentos	Pastas	Perda de massa (%)				
		25 a 80°C	80 a 410°C	410 a 480 °C	480 a 970°C	Resíduo
CP V ARI Plus	Sem sílica	2,22	11,13	6,46	4,87	75,32
	10% SFS	2,32	12,48	4,11	3,67	77,42
	10% SCA	2,12	12,00	5,08	4,78	76,02
CP V ARI RS	Sem sílica	1,95	11,12	6,40	5,65	74,88
	10% SFS	2,34	11,55	4,95	5,13	76,03
	10% SCA	2,38	11,43	5,22	5,42	75,55

Considerando-se que a água quimicamente combinada é de 20% em uma pasta completamente hidratada, determinou-se o grau de hidratação para cada pasta, apresentado na Tabela 5.23.

TABELA 5.23. Cálculo do grau de hidratação das pastas.

Cimentos	Pastas	CH + OPH (%)	Grau de hidratação* (%)
CP V ARI Plus	Sem sílica	17,59	88,0
	10% SFS	16,59	83,0
	10% SCA	17,08	85,4
CP V ARI RS	Sem sílica	17,52	87,6
	10% SFS	16,50	82,5
	10% SCA	16,65	83,3

$$* Graudehidratação = \left[\frac{(CH + OPH)}{20} \cdot 100 \right]$$

Observando-se as proporções relativas entre a porcentagem de hidróxido de cálcio e outros produtos hidratados, verifica-se que as quantidades evoluem contrariamente, uma vez que quanto mais hidratada estiver a amostra, haverá maior possibilidade de ocorrerem quantidades menores de CH.

Apesar de apresentarem um grau de hidratação menor, as amostras com sílica ativa apresentam um sensível aumento na perda de massa na faixa de temperatura relacionada à porcentagem dos outros produtos hidratados, incluindo-se, nesse caso, o C-S-H. No caso das pastas com CP V ARI Plus e SFS, a perda de massa devido a OPH foi maior que as pastas com SCA e nas pastas com CP V ARI RS, essa diferença foi ainda menor, evidenciando além do efeito benéfico da reação pozolânica, o da sinergia da SCA com a escória. Deve-se levar em conta também que as pastas com sílica apresentam uma matriz mais compacta que as pastas sem sílica, uma vez que o C-S-H produzido pela reação pozolânica é um composto de melhor qualidade.

Em relação ao progresso da hidratação, verificaram-se valores de grau de hidratação um pouco maiores para as pastas com CP V ARI Plus, quando comparadas com as pastas com CP V ARI RS, pela presença de escória adicionada ao CP V ARI RS, que reduz a velocidade de hidratação do material.

A pequena variação dos valores do grau de hidratação para as pastas com CP V ARI Plus e CP V ARI RS pode ser explicado pela ação das partículas de sílica ativa, as quais, juntamente com o fíler calcário, servem como pontos de nucleação, acelerando o processo de dissolução-precipitação dos íons Ca^+ , Si, Al, etc., formando os hidratos os quais caracterizam a reação de hidratação inicial (SILVA, 2000).

Em relação à decomposição das fases carbonáticas, verificam-se várias reações ocorrendo em temperaturas acima de 600°C, porém com um pico principal de decomposição em torno de 690°C, referente ao carbonato de cálcio. Infelizmente

não é possível identificar todas as reações em decomposição, ao menos que fossem realizados ensaios de DRX logo após o aquecimento da amostra a temperaturas pré-estabelecidas. Assim, quantificou-se apenas as perdas de massa na faixa de temperatura de 660°C a 720°C. Para as pastas com CP V ARI Plus, a perda de massa nesse intervalo de temperatura foi de 1,36% para a pasta sem sílica, 1,27% para a pasta com SCA e de 1,14% para a pasta com SFS. Para as pastas com CP V ARI RS, a perda de massa foi maior, sendo de 1,97% para a pasta sem sílica, 1,90% para a pasta com SCA e 1,73% para a pasta com SFS.

d) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises no microscópio eletrônico de varredura foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) na Universidade Federal de São Carlos e no Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

Como a análise foi realizada em amostras fraturadas, os sinais utilizados foram os elétrons secundários, que oferecem melhor visão da topografia da amostra. As informações sobre a composição química da amostra em um ponto foram realizadas com a utilização do espectrômetro de dispersão de energia (EDS), permitindo uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição dos elementos.

Devido a grande quantidade de informações contida no banco de dados do LMABC em relação às análises microscópicas de concretos com SFS e SCA, optou-se, nesse trabalho, analisar as interfaces agregado-pasta e aço-pasta dos concretos com SFS, com SCA e sem sílica.

Assim, nas Figuras 5.68 a 5.87 são apresentadas as micrografias obtidas. Destaca-se que cada micrografia apresenta a tensão de aceleração (EHT), a distância de trabalho (WD), a magnificação (Mag.), a escala e o tipo de detector utilizado. Ressalta-se que a magnificação é em relação à tela do computador. Ao reduzir o tamanho da micrografia para inseri-la no texto, a sua magnificação é alterada e pode ser determinada em função da escala apresentada no rodapé da micrografia, porém cita-se o aumento para comparação entre as micrografias.

- Concretos sem sílica

As Figuras 5.68 a 5.79 correspondem às micrografias dos concretos sem sílica. Observa-se que nas interfaces agregado-pasta analisadas há a predominância do C-S-H, o qual em algumas micrografias aparece claramente como um composto menos compacto do que aquele proveniente da reação pozolânica, como mostrado nas figuras seguintes. A baixa relação a/agl também

influenciou na microestrutura do material, sendo observado poucos poros na zona de transição. Destaca-se que as amostras foram retiradas dos corpos-de-prova com idade de 28 meses, não sendo verificado cristais de hidróxido de cálcio nas interfaces.

FIGURA 5.68. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface agregado-pasta com aumento de 5000 e 10000 vezes.

FIGURA 5.69. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface agregado-pasta com aumento de 5000 e 8000 vezes.

FIGURA 5.70. Micrografia do **concreto sem sílica** na região onde foi retirada uma partícula do agregado com aumento de 2000 e 5000 vezes.

As imagens da Figura 5.70 indicam a presença de etringita na forma de longos bastões, a qual tem preferência de ocorrer nos locais em que existe espaço na microestrutura, sendo considerada uma região mais porosa. Salienta-se que na Figura 5.69 é uma região onde a fratura ocorreu na interface agregado-pasta e não no agregado, como normalmente é verificado nos concretos de alto desempenho.

Algumas micrografias foram realizadas em concretos com CP V ARI RS, indicando também regiões com grande quantidade de C-S-H. Como apresentado na Figura 5.72, em alguns pontos houve o aparecimento de compostos mais densos. Em nenhum ponto analisado, constatou-se a presença do elemento cloro.

Como pode ser observado nas Figuras 5.71 e 5.72, vários são os tipos de C-S-H encontrados em pastas de cimento. Taylor (1997) cita 4 tipos morfológicos de C-S-H na análise da microestrutura de pastas de cimento: tipo I, encontrado nas primeiras idades cuja morfologia é constituída de fibras de aproximadamente 2 μm de comprimento; tipo II, descrito em forma de favos-de-mel ou redes reticulares; tipo III, cujo material consiste de finas folhas interconectadas e tipo IV, que aparecem também em idades avançadas, como o tipo 3, porém é um composto mais compacto que o tipo III, cuja morfologia não é bem definida. Alguns pesquisadores definem uma relação Ca/Si para cada tipo de C-S-H, porém os valores são bastante variados, dependendo do material. Taylor afirma que com o aumento da relação Ca/Si, o grau de cristalinidade tende a decrescer.

Segundo Kjellsen *et al.* (1996) as variações nas taxas Ca/Si de um ponto para outro dentro da matriz de C-S-H da pasta cimento Portland reflete a variável composição do C-S-H, mas também pode ser por causa da presença de outras fases intimamente misturadas ao C-S-H, tendo possivelmente substituições iônicas.

Nas Figuras 5.71 e 5.72 observa-se que os C-S-H encontrados apresentam diferentes relações Ca/Si. No ponto 1, a relação Ca/Si foi de 2,31, no ponto 2, de 1,60 e no ponto 3, de 1,20.

FIGURA 5.71. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface agregado-pasta com aumento de 2000 e 5000 vezes.

FIGURA 5.72. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface agregado-pasta com aumento de 8000 vezes.

Além da interface agregado-pasta, analisou-se também a interface aço-pasta e o próprio aço retirado das amostras de concreto sem adição de sílica. As Figuras 5.73, 5.74 e 5.75 correspondem às micrografias do concreto e as micrografias da Figura 5.76, ao aço.

FIGURA 5.73. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface aço-pasta com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.

Pela Figura 5.73, nota-se uma região constituída basicamente por dois tipos de C-S-H, um mais compacto, cuja relação Ca/Si é igual a 2,15 e um segundo tipo, de relação Ca/Si igual a 2,84. Como verificado nos ensaios colorimétrico e eletroquímicos, foi detectado, além do C-S-H, a presença do elemento cloro, indicando que o íon realmente atingiu a armadura (Figura 5.74). A análise por EDS no ponto 1 da Figura 5.74 indicou a presença dos elementos Ca, Si, Cl, Al e O, sendo caracterizado como sal de Friedel ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), segundo Suryavanshi *et al.* (1998).

FIGURA 5.74. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface aço-pasta – ampliação com aumento de 10000 vezes e 15000 vezes.

A predominância de C-S-H também foi verificada nas amostras com escória (CP V ARI RS), conforme Figura 5.75.

FIGURA 5.75. Micrografia do **concreto sem sílica** na interface aço-pasta com aumento de 5000 e 10000 vezes.

Na Figura 5.76 é mostrada a superfície do aço em contato com o concreto. Nos pontos de análise por EDS não foi encontrado o elemento cloro, e portanto, nenhum pite de corrosão.

FIGURA 5.76. Micrografia do **aço** na interface aço-pasta (concreto sem sílica) com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.

Para comparação, na Figura 5.77 pode-se observar a superfície do aço limpo pelo mesmo procedimento realizado nas barras de aço antes da concretagem. Verificou-se que a carepa de laminação do aço foi eliminada no tratamento e que, mesmo permanecendo exposto ao ar durante algumas horas, não foi encontrado nenhuma camada de óxido no aço, sendo comprovado pela análise de EDS.

FIGURA 5.77. Micrografias da superfície do **aço** com igual tratamento das barras de aço utilizadas na confecção dos corpos-de-prova para ensaio eletroquímico, com 2000 e 5000 vezes.

Apesar da maior parte dos íons cloreto estarem dissolvidos em água no interior das amostras de concreto ou quimicamente combinados, verificou-se a cristalização do NaCl na superfície do concreto em contato com a solução de NaCl, conforme as micrografias das Figuras 5.78 e 5.79, com os respectivos EDS realizados. No ponto 1 é visivelmente verificado o cristal de NaCl e no ponto 2, o C-S-H na presença de cloro.

FIGURA 5.78. Micrografia da superfície do **concreto sem adição** em contato com a solução de NaCl com aumento de 2000 vezes e 8000 vezes.

FIGURA 5.79. Micrografia da superfície do **concreto sem adição** em contato com a solução de NaCl com aumento de 8000 vezes e 20000 vezes.

- Concretos com adição de sílica

As Figuras 5.80 a 5.83 correspondem às micrografias dos concretos com adição de SFS e as Figuras 5.84 a 5.87 aos concretos com SCA.

Como nas micrografias dos concretos sem sílica, nota-se que nas interfaces agregado-pasta há a predominância do C-S-H, porém de aparência mais compacta do que o composto proveniente exclusivamente das reações de hidratação do cimento. Em geral, a relação Ca/Si apresentou valores menores que os concretos sem sílica, indicando que a formação de compostos menos cristalinos. No ponto 1 a relação foi de 2,14 (Figura 5.80); no ponto 2, de 0,76 e no ponto 3, de 0,91 (Figura 5.81).

Segundo Metha e Monteiro (1994) as relações Ca/Si de pastas de cimento realmente diminuem em presença de sílica ativa, uma vez que o C-S-H, produzido na hidratação dos aglomerantes hidráulicos em presença de adições é diferenciado pela relação CaO/SiO_2 , (segundo a origem), cujo valor diminui na ordem: cimento Portland > escória de alto-forno > pozolana.

FIGURA 5.80. Micrografia do **concreto com SFS** na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.

FIGURA 5.81. Micrografia do **concreto com SFS** na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.

FIGURA 5.82. Micrografia do **concreto com SFS** na interface aço-pasta com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.

Na interface aço-pasta (Figura 5.82) verifica-se também uma microestrutura bastante compacta, constituída de C-S-H. Não há depósitos de CH, como era esperado, devido a reação pozolânica e efeito fíler.

Na Figura 5.83 são apresentadas as micrografias realizadas na superfície do aço. Uma análise após 28 meses em contato com o concreto mostra o aparecimento do C-S-H, presente em praticamente em toda a superfície da barra, uma vez que o EDS no ponto 1 indicou também a presença de C-S-H, embora a maior porcentagem das massas atômicas seja de Fe.

FIGURA 5.83. Micrografia da superfície do **aço** na interface aço-pasta (com SFS) com aumento de 2000 vezes e 5000 vezes.

Nas micrografias das Figuras 5.84 a 5.87 são mostradas as interfaces agregado-pasta e aço-pasta dos concretos com SCA. As mesmas considerações feitas para os concretos com SFS são válidas para os concretos com SCA. Em geral, as relações Ca/Si também foram menores que os concretos de referência. No ponto 1 da Figura 5.81 a relação foi de 2,26; no ponto 2, de 1,47 e no ponto 3, de 1,11.

FIGURA 5.84. Micrografia do **concreto com SCA** na interface agregado-pasta com aumento de 15000 vezes.

FIGURA 5.85. Micrografia do **concreto com SCA** na interface agregado-pasta com aumento de 10000 vezes.

As microestruturas dos concretos com SCA são bastante densas, como mostrado na micrografia da Figura 5.86, um produto altamente compacto recobrindo uma partícula de agregado. Na zona de interface aço-pasta, foi encontrado somente o C-S-H, sem a presença de cristais de hidróxido de cálcio (Figura 5.87).

FIGURA 5.86. Micrografia do **concreto com SCA** na superfície de um agregado com aumento de 2000 vezes.

FIGURA 5.87. Micrografia do **concreto com SCA** na interface aço-pasta com aumento de 1500 vezes e 10000 vezes.

Pelas análises de MEV realizadas, nota-se que as fraturas ocorrem no agregado, evidenciando que o uso de aditivo e adições, especialmente da sílica ativa, proporciona benefícios na microestrutura do material, melhorando, sem dúvida, a qualidade da zona de transição. Dessa forma, a predominância do C-S-H devido a reação pozolânica e o efeito fíler nas interfaces agregado-pasta e aço-pasta parece ter sido responsável pelos bons resultados obtidos nos ensaios mecânicos e de durabilidade, especialmente os relacionados à penetração dos íons cloreto.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Após o término das atividades planejadas nesta pesquisa, a respeito do estudo de concretos de alto desempenho sem adições e com a incorporação da sílica de Fe-Si ou silício metálico (SFS) e sílica extraída da casca de arroz (SCA) frente à ação de cloretos, destaca-se que:

a) todos os traços estudados são considerados concretos de alta resistência, desde o traço com menor consumo de cimento 1:3,5:0,35 (440 kg/m³) até o traço mais rico em cimento 1:2,5:0,30 (640 kg/m³). Observa-se que mesmo os traços sem adição de sílica ativa apresentaram bom desempenho em todas as propriedades mecânicas analisadas, verificando-se a importância na escolha de materiais de boa qualidade, utilização de baixa relação água/cimento e, principalmente, o procedimento adotado na elaboração dos concretos: sinergia entre os materiais, menores índices de vazios, entre outros;

b) no que se refere ao desempenho dos aglomerantes compostos com adições de SFS e SCA ao concreto, constatou-se que ambas as sílicas superaram o desempenho dos concretos sem as adições, porém em algumas propriedades, especialmente aquelas relacionadas à durabilidade, os concretos com SFS apresentaram melhor eficiência que os concretos com SCA. O teor de sílica ativa recomendado a ser adicionado ao concreto em substituição volumétrica ao cimento Portland (CP V ARI Plus e CP V ARI RS) é o de 10%, o qual apresentou melhor eficiência na maioria das dosagens estudadas;

c) os aglomerantes formados com sílica ativa proporcionam aumentos nas resistências à compressão simples, à tração por compressão diametral e ao módulo de elasticidade, como demonstrado. No entanto, é imprescindível que se faça um estudo para viabilizar sua utilização para que se possa aproveitar sua real potencialidade. As dosagens que apresentaram um menor consumo de cimento e uma maior eficiência da sílica ativa, para valores próximos de resistências, foram as de traço 1:m=3,0 para concretos com CP V ARI Plus e a de traço 1:m=3,5 para concretos com CP V ARI RS;

d) com relação às propriedades ligadas à durabilidade dos concretos, como as absorções de água por imersão e por capilaridade, observou-se que os concretos apresentam um bom desenvolvimento da microestrutura e os concretos com SFS apresentaram, notadamente, menores coeficientes de absorção quando comparados com concretos sem sílica e aqueles com SCA. É provável que, pela extrema finura da SCA, haja a aglomeração das partículas, fazendo com que sua eficiência seja menor. Observou-se um refinamento dos poros do concreto, devido à obtenção de baixos coeficientes de absorção, porém não ocorreu a desconexão desses poros. Com o ensaio de PIM, verificou-se que realmente há uma diminuição no tamanho dos poros, comprovando que os de diâmetro menores geram tensões capilares maiores, ocasionando uma maior ascensão capilar. Porém, esses poros pouco influenciam na durabilidade do material, como verificado nos ensaios de durabilidade;

e) na análise experimental da resistência à penetração de íons cloreto dos concretos, conforme proposto pela ASTM C1202-91, verificou-se que os concretos com SFS e da SCA apresentaram maior proteção das armaduras aos íons cloreto. Enquanto o concreto sem sílica apresentou risco moderado de penetração desses íons, com adição de SCA o risco apresentado foi baixo e com SFS, muito baixo. É de se esperar um retardamento da instalação do processo corrosivo nas amostras com sílica ativa;

f) um outro fator que determina o período de iniciação da corrosão das armaduras é a composição química do cimento, que tem grande influência em relação à fixação de cloretos. Além dos compostos C_3A e C_4AF combinarem-se com íons cloreto, há também a combinação dos íons com o C-S-H formado pelo processo de hidratação, diminuindo o seu fluxo de penetração. Os concretos com CP V ARI RS apresentaram menor carga passante e, portanto, menor risco de corrosão que os concretos confeccionados com CP V ARI Plus;

g) além da alta resistência à penetração de íons cloreto, os concretos apresentaram baixas frentes de penetração. Após 27 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de 3,5% de NaCl e posteriormente em 10% de NaCl, o método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata em superfícies fraturadas de concreto registrou um avanço máximo de íons cloreto de 22 mm de espessura. Com a adição de SCA, os valores da profundidade de penetração de cloretos medidos foram menores que os concretos sem sílica e nos concretos com SFS, a frente foi reduzida pela metade. Esses valores são muito pequenos quando comparados com os cobrimentos mínimos da armadura exigido por norma. Para estruturas de concreto armado expostas em ambientes marinhos ou industriais

(classe de agressividade forte) a nova NB 6118/03 determina a adoção de cobrimento mínimo de 35 mm;

h) quanto à determinação quantitativa do teor de cloretos pelo método de Volhard, notou-se que os teores são altos nas proximidades da superfície dos concretos em contato com a solução e se verifica que há uma redução com o aumento da profundidade, porém os teores encontrados ainda são altos quando comparados com o teor limite para considerar a despassivação da armadura. Os concretos com sílica apresentaram menores teores que os concretos sem sílica, entretanto necessita-se que estas determinações sejam comparadas e comprovadas com outro método quantitativo. Esperava-se que na posição em que o ensaio colorimétrico não indicou a presença de cloretos, a concentração do íon fosse bem menor, fato este não verificado;

i) os efeitos benéficos da adição de SFS foram observados também na resistividade elétrica dos concretos. Independente do tipo de cimento, as resistividades elétricas dos concretos com 10% de SFS chegaram a quase 100 k Ω .cm para condição úmida. Em concretos com SCA a resistividade elétrica não sofreu grandes alterações em relação ao concreto sem sílica, ficando em torno de 36 k Ω .cm. Como a resistividade elétrica controla o fluxo de íons que pode difundir no concreto através da solução presente nos poros do concreto, é altamente sensível o teor de umidade de equilíbrio. Quanto maior o teor de umidade, menor é a resistividade do material. Na pior condição, de menor resistividade, os concretos são considerados altamente resistivos;

j) verificou-se também que justamente por causa da alta resistividade do meio, as medidas eletroquímicas no monitoramento do processo de corrosão das armaduras são mais difíceis de serem realizadas. Além dos ensaios que constam neste trabalho – potencial de corrosão e impedância eletroquímica – algumas leituras de resistência de polarização dos concretos foram feitas, porém sem resultados satisfatórios;

k) as medidas dos potenciais de corrosão indicaram baixo risco de corrosão para a maioria dos concretos analisados após 28 meses de ciclos de secagem de molhagem, exceto para o concreto com CP V ARI Plus e sem sílica, cujo risco foi intermediário. Apesar de fornecer apenas uma idéia aproximada do processo, essa técnica foi condizente com as informações obtidas no ensaio de EIE. Além de simples, pode ser utilizada em campo, porém com a consciência de que não deve ser utilizada como único método no monitoramento da corrosão;

l) as leituras de impedância eletroquímica comprovaram os resultados obtidos nos ensaios de potencial de corrosão, resistência à penetração de cloretos,

frente de penetração, entre outros, de que os íons cloreto atingiram a armadura somente no concreto com CP V ARI Plus e sem sílica. Ainda sim, verificou-se que os valores de densidade de corrente são muito baixos, indicando que a corrosão é insignificante. Pelos comportamentos das curvas dos diagramas de Nyquist e de Bode, a situação de passividade das barras de aço foi comprovada pelos altos valores de módulo de impedância, altos valores de resistência de polarização e altos valores do ângulo de fase máximo. A taxa de corrosão foi extremamente pequena, sendo estimada em 0,00023 mm/ano para o concreto sem adição, após 28 meses de ciclos de secagem e molhagem em solução de NaCl. Deve-se ter sempre em mente que a metodologia utilizada na avaliação da penetração de íons cloreto em concretos referem-se a corpos-de-prova que não foram submetidos a qualquer tipo de carregamento. É comprovado que as microfissuras devido ao carregamento exercem grande influência na penetração dos agentes agressivos, dentre eles os íons cloreto, o dióxido de carbono e a água, devendo ser levados em conta quando da previsão da vida útil das estruturas de concreto. Qualquer elemento estrutural de concreto armado, com armadura de reforço constituída de fios e barras de aço, se fissurado, com profundidade de fissura que venha atingir a armadura, poderá ter um péssimo desempenho, ainda que o concreto seja de alto desempenho, havendo a necessidade de proteções adicionais;

m) com relação às análises microscópicas, verificou-se que os ensaios específicos aplicados ao estudo da microestrutura (PIM, DRX e TG) mostraram-se bastante eficazes para a caracterização das fases presentes, acompanhamento dos eventos distintos, bem como a hidratação e a porosidade do material com e sem adição de sílica ativa. Através do DRX e TG, evidenciou-se a reação pozolânica, a partir dos quais observou-se que o teor de CH é reduzido com o progresso da hidratação, transformando-se em C-S-H. A partir dos resultados de PIM e de MEV, verificou-se que a forma e a distribuição de poros das pastas e concretos são modificadas em presença de sílica ativa, a qual altera fortemente a característica da matriz de cimento e da zona de transição do agregado-pasta e aço-pasta, produzindo materiais mais compactos. Em presença de escória, essa mudança é ainda maior, uma vez que a morfologia fibrilar da camada de C-S-H (mais rico em íons de Mg e Al e menos Ca) modifica-se com a presença da escória, sendo gradualmente substituída pela morfologia de folhas finas, efetiva no preenchimento dos espaços vazios;

n) a análise de MEV nas interfaces agregado-pasta e aço-pasta de concretos com 28 meses de idade comprovou a presença de C-S-H, tanto em concretos com e sem adição, porém é claramente visível que em algumas

micrografias o C-S-H dos concretos sem sílica é um composto menos compacto do que aquele proveniente da reação pozolânica. A baixa relação a/agl também influenciou na microestrutura do material, sendo observado poucos poros na zona de transição.

Assim, conclui-se que o CAD apresentou excelentes desempenhos quanto à proteção do aço contra a corrosão: altas resistências mecânicas (compressão axial e tração por compressão diametral), alto módulo de deformação, baixos coeficientes de absorção de água, alta resistividade elétrica, alta resistência à penetração de íons cloreto, frente de penetração de cloretos muito baixa e baixo risco de corrosão pelos potenciais obtidos. Na análise dos concretos armados, verificaram-se altos valores de resistência de polarização, conseqüentemente baixos valores de velocidade de corrosão e taxas de corrosão insignificantes.

Quanto aos tipos de cimentos, verificou-se que a combinação de escória e sílica ativa, embora possa apresentar uma resistência mecânica inicial menor, são os que apresentam maior durabilidade, pois há uma sinergia entre a sílica e a escória e conseqüentemente um refinamento do sistema poroso, levando a concluir que os sistemas binários são muito melhores que os sistemas sem adição, com destaque para o sistema escória x SCA.

Recomenda-se a utilização de ambas as adições estudadas neste trabalho, pois superaram os resultados obtidos com os concretos sem sílica, ainda que a SFS tenha proporcionado melhor desempenho em algumas propriedades de durabilidade. É importante destacar que ambas as adições são resíduos e que, adicionadas ao concreto, reduzem a quantidade de clínquer, sendo este um material que consome grande quantidade de energia para ser produzido. Por isso, além do aproveitamento de um resíduo, ainda contribui para a redução da emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente e preserva as reservas das matérias-primas.

É consenso que todo produto para ser inserido em um mercado altamente competitivo deve proporcionar bons desempenhos do ponto de vista mecânico e de durabilidade, ser ecologicamente correto, principalmente frente ao desenvolvimento sustentável e à disponibilidade de recursos naturais e finalmente ser economicamente viável. A utilização da adição da sílica da casca de arroz é promissora, dos aspectos de resistência e durabilidade proporcionados aos concretos e do aspecto ecológico, como apresentado neste trabalho, ainda que os custos não tenham sido quantificados, uma vez que ainda não é comercialmente empregado.

O levantamento bibliográfico confirma a importância dos pontos abordados neste trabalho, evidenciando que o assunto durabilidade das estruturas de concreto ocupa lugar de destaque no campo da tecnologia do concreto. Pelos artigos consultados pode-se observar que a durabilidade, do ponto de vista do ataque de cloretos, é assunto muito pesquisado no Brasil e no exterior, devendo ser bastante explorado em trabalhos futuros.

6.1. Sugestões para futuras pesquisas

Futuros estudos deverão contemplar o esclarecimento de alguns pontos que permaneceram em dúvida, mais especificamente aqueles nos quais não foi possível a constatação de diferenças significativas de comportamento.

Um dos pontos que merecem atenção especial é a determinação dos coeficientes de difusão dos íons cloreto nos concretos de alto desempenho, que possibilita estimar sua vida útil, buscando-se correlações com os coeficientes de migração amplamente empregados atualmente. O perfil de cloretos deve ser cuidadosamente avaliado, comparando-se diferentes metodologias e concluindo-se qual delas melhor se adapta em concretos de alto desempenho, cuja frente de penetração é pequena.

A determinação da permeabilidade ao oxigênio e à água sob pressão de concretos de alto desempenho, bem como o coeficiente de absorção capilar de água dos concretos utilizando outras normas, como a DIN 52617/87, também devem ser explorados. Deve-se analisar concretos com diferentes porosidades totais e distribuição de poros, comparando-os com os respectivos coeficientes de absorção de água por capilaridade e com a altura capilar.

Em futuros trabalhos com impedância eletroquímica, sugere-se adotar diferentes ciclos de secagem e molhagem, como por exemplo o aumento da temperatura, tanto no processo de molhagem como no processo de secagem, variações da espessura da camada de cobrimento ou alteração da solução agressiva, com a finalidade de diminuir o tempo de análise dos concretos de alto desempenho para que seja possível visualizar e caracterizar os produtos formados na interface aço-concreto, o pite de corrosão no aço pelos íons cloreto, além da velocidade de corrosão de cada material estudado. Além do fenômeno da corrosão, deve-se também estudar o material concreto e suas propriedades dielétricas, ainda pouco exploradas na técnica de espectroscopia por impedância eletroquímica.

Outra sugestão é a análise da penetração dos íons cloreto em peças de concreto armado submetidas a algum tipo de carregamento, verificando-se a qualidade do material concreto conjuntamente com as microfissuras obtidas.

6.2. Transferência para o meio técnico

- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. *et al.* Desenvolvimento tecnológico dos concretos nos últimos 50 anos. In: Concreto Colloquia 2003. **CD ROM**. Trabalho AP_P_I_III. São Carlos – SP, 14-16/maio, 2003.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. Análise das propriedades mecânicas de concretos com agregados de $D_{\max} \leq 6,3$ mm e com diferentes tipos e teores de sílica. In: 45^o Congresso Brasileiro do Concreto. **CD ROM**. Trabalho n^o.I-068. Vitória - ES, 16-20/ago, 2003.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. Concreto de alto desempenho: uma barreira física à entrada de agentes agressivos iniciadores da corrosão. In: XXIII Congresso Brasileiro de Corrosão. **Anais**. Florianópolis – SC, 09-12/set, 2003.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. O emprego do potencial de corrosão como método de monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado In: XXXI Jornadas Sud-Americanas de Ingeniería Estructural. **CD ROM**. Mendoza, Argentina, 17 - 21 Mayo, 2004.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. Durabilidade do concreto de alto desempenho com sílica de Fe-Si ou silício metálico em ambientes marinhos. In: Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica. **CD ROM**. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande – RS, 14 e 15/maio, 2004.
- Silva, F. G.; Tommaselli, M. A. G.; Liborio, J. B. L.; Kuri, S. E. A influência da umidade na análise de impedância eletroquímica em concretos. In: XXIV Congresso Brasileiro de Corrosão. **CD ROM**. Rio de Janeiro – RJ, 21-25/jun, 2004.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. Estudo da penetração de íons cloreto em concretos de alto desempenho. In: 46^o Congresso Brasileiro do Concreto. **CD ROM**. Trabalho n^o 188. Florianópolis - SC, 14-18/ago, 2004.
- Liborio, J. B. L., Castro, A. L. Silva, F. G. Silva, V. M. Estudo do comportamento de concretos de alto desempenho – resistências mecânicas e durabilidade. In: Simpósio Ibero-Americano "O Betão nas Estruturas". **CD ROM**. Universidade de Coimbra. Coimbra - Portugal. 05-07/julho, 2005.
- Silva, F. G.; Tommaselli, M. A. G.; Liborio, J. B. L.; Kuri, S. Estudo da impedância eletroquímica em concretos convencionais e de alto desempenho In: 47^o Congresso Brasileiro do Concreto. **CD ROM**. Trabalho n^o 349. Recife – PE, 02-07/set, 2005.
- Liborio, J. B. L., Castro, A. L. Silva, F. G. Silva, V. M. Structural Concretes with Silica Fume for the Production of Durable Concretes. In: Iv ACI-CANMET International Conference on Quality of Concrete Structures and Recent Advances in Concrete Materials and Testing. **CD ROM**. Recife – PE, set, 2005.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. A importância da seleção de materiais para concretos de elementos estruturais submetidos à ação de cloretos. In: 1^o Encontro Nacional de Pesquisa-Projeto-Produção em Concreto Pré-Moldado. **CD ROM**. São Carlos – SP, 03-04/nov, 2005.
- Silva, F. G.; Liborio, J. B. L. A study of steel bar reinforcement corrosion in concretes with SF and SRH using electrochemical impedance spectroscopy. **Materials Research**. vol. 9, n^o. 2, April/June, p. 209-215, 2006.

ANEXO A

TABELA A.1. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:2,5, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	106,2	54,1	54,1	0,87	52,7	55,4
2		108,6	55,3				
3		104,8	53,4				
4		105,1	53,5				
5	3	148,8	75,8	72,4	2,68	68,3	76,5
6		140,4	71,5				
7		136,3	69,4				
8		142,9	72,8				
9	7	163,6	83,3	81,0	2,26	77,5	84,5
10		154,3	78,6				
11		156,3	79,6				
12		162,0	82,5				
13	28	214,0	109,0	106,6	1,79	103,9	109,4
14		206,9	105,4				
15		210,1	107,0				
16		206,4	105,1				
17	63	216,2	110,1	109,3	3,22	104,4	114,3
18		208,5	106,2				
19		211,1	107,5				
20		222,8	113,5				
21	91	210,9	107,4	111,9	3,43	106,6	117,2
22		218,1	111,1				
23		225,8	115,0				
24		224,0	114,1				

TABELA A.2. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:2,5, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	110,9	56,5	57,2	0,77	56,0	58,4
2		114,5	58,3				
3		111,9	57,0				
4		111,9	57,0				
5	3	147,8	75,3	75,3	0,87	73,9	76,6
6		145,5	74,1				
7		148,0	75,4				
8		149,6	76,2				
9	7	168,7	85,9	85,2	1,20	83,3	87,0
10		166,7	84,9				
11		164,1	83,6				
12		169,4	86,3				
13	28	223,8	114,0	113,0	2,96	108,4	117,5
14		215,2	109,6				
15		228,7	116,5				
16		219,5	111,8				
17	63	233,8	119,1	116,7	2,73	112,5	120,8
18		233,1	118,7				
19		226,6	115,4				
20		222,6	113,4				
21	91	230,1	117,2	118,8	1,73	116,2	121,4
22		233,8	119,1				
23		231,3	117,8				
24		237,8	121,1				

TABELA A.3. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:2,5, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{mín}$	$L_{máx}$
1	1	105,6	53,8	54,2	2,31	50,7	57,8
2		101,1	51,5				
3		112,1	57,1				
4		107,0	54,5				
5	3	148,0	75,4	74,1	1,38	72,0	76,2
6		147,5	75,1				
7		142,3	72,5				
8		144,1	73,4				
9	7	183,8	93,6	92,6	1,04	91,0	94,2
10		179,1	91,2				
11		181,6	92,5				
12		182,8	93,1				
13	28	227,4	115,8	117,7	2,38	114,0	121,3
14		237,8	121,1				
15		228,5	116,4				
16		230,3	117,3				
17	63	232,1	118,2	121,2	2,65	117,1	125,2
18		241,1	122,8				
19		235,0	119,7				
20		243,3	123,9				
21	91	243,1	123,8	123,3	1,49	121,0	125,5
22		239,3	121,9				
23		239,9	122,2				
24		245,6	125,1				

TABELA A.4. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:2,5, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{mín}$	$L_{máx}$
1	1	108,9	55,5	54,3	1,42	52,1	56,5
2		102,7	52,3				
3		108,2	55,1				
4		106,6	54,3				
5	3	146,5	74,6	74,2	1,20	72,3	76,0
6		143,1	72,9				
7		144,3	73,5				
8		148,4	75,6				
9	7	182,0	92,7	93,0	1,33	91,0	95,1
10		185,9	94,7				
11		183,0	93,2				
12		179,7	91,5				
13	28	221,9	113,0	112,4	1,30	110,4	114,3
14		223,4	113,8				
15		217,7	110,9				
16		219,3	111,7				
17	63	221,1	112,6	114,4	1,54	112,1	116,8
18		225,8	115,0				
19		223,6	113,9				
20		228,1	116,2				
21	91	229,3	116,8	116,1	1,32	114,0	118,1
22		225,2	114,7				
23		230,7	117,5				
24		226,2	115,2				

TABELA A.5. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:2,5, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L_{min}	L_{max}
1	1	113,4	57,8	58,1	0,36	57,5	58,6
2		115,0	58,6				
3		113,9	58,0				
4		113,7	57,9				
5	3	149,1	75,9	75,5	1,11	73,8	77,2
6		147,4	75,1				
7		145,7	74,2				
8		150,8	76,8				
9	7	195,1	99,4	99,4	2,24	96,0	102,9
10		201,2	102,5				
11		190,8	97,2				
12		193,6	98,6				
13	28	225,0	114,6	116,4	2,55	112,5	120,3
14		228,0	116,1				
15		235,8	120,1				
16		225,4	114,8				
17	63	240,5	122,5	119,9	2,10	116,6	123,1
18		230,5	117,4				
19		235,8	120,1				
20		234,4	119,4				
21	91	236,6	120,5	122,5	1,55	120,1	124,8
22		243,1	123,8				
23		239,3	121,9				
24		242,7	123,6				

TABELA A.6. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,0, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L_{min}	L_{max}
1	1	106,2	54,1	51,5	2,56	47,5	55,4
2		95,2	48,5				
3		98,6	50,2				
4		104,1	53,0				
5	3	117,9	60,1	61,8	1,73	59,2	64,4
6		123,4	62,8				
7		119,1	60,6				
8		124,9	63,7				
9	7	144,6	73,6	72,7	3,55	67,2	78,1
10		143,1	72,9				
11		133,3	67,8				
12		149,8	76,3				
13	28	195,0	99,3	96,8	1,68	94,3	99,4
14		188,4	95,9				
15		189,2	96,4				
16		187,9	95,7				
17	63	211,1	107,5	104,3	2,50	100,4	108,1
18		199,3	101,5				
19		205,2	104,5				
20		203,2	103,5				
21	91	208,7	106,3	107,2	1,13	105,5	108,9
22		213,0	108,5				
23		211,7	107,8				
24		208,5	106,2				

TABELA A.7. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,0, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	104,3	53,1	54,0	1,86	51,1	56,8
2		108,4	55,2				
3		101,7	51,8				
4		109,6	55,8				
5	3	139,0	70,8	70,4	2,00	67,3	73,4
6		139,5	71,1				
7		141,6	72,1				
8		132,5	67,5				
9	7	165,1	84,1	83,6	1,28	81,7	85,6
10		167,1	85,1				
11		163,4	83,2				
12		161,2	82,1				
13	28	201,1	102,4	101,3	2,70	97,2	105,4
14		194,2	98,9				
15		205,4	104,6				
16		195,0	99,3				
17	63	210,8	107,4	107,2	1,67	104,6	109,7
18		214,8	109,4				
19		207,5	105,7				
20		208,3	106,1				
21	91	205,1	104,5	109,3	3,38	104,1	114,4
22		215,0	109,5				
23		217,1	110,6				
24		220,7	112,4				

TABELA A.8. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,0, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	105,0	53,5	54,7	0,81	53,4	55,9
2		107,7	54,9				
3		108,8	55,4				
4		107,6	54,8				
5	3	148,4	75,6	73,3	2,02	70,2	76,4
6		139,5	71,1				
7		141,6	72,1				
8		145,7	74,2				
9	7	183,0	93,2	91,0	2,02	87,9	94,1
10		180,6	92,0				
11		174,0	88,6				
12		177,1	90,2				
13	28	210,4	107,1	107,2	1,49	104,9	109,4
14		208,4	106,2				
15		214,6	109,3				
16		208,3	106,1				
17	63	230,9	117,6	118,8	1,76	116,1	121,5
18		235,2	119,8				
19		229,9	117,1				
20		237,2	120,8				
21	91	235,8	120,1	121,7	1,56	119,3	124,1
22		242,3	123,4				
23		240,7	122,6				
24		237,0	120,7				

TABELA A.9. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,0, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L_{min}	L_{max}
1	1	101,0	51,4	51,3	0,61	50,3	52,2
2		99,3	50,6				
3		101,7	51,8				
4		73,6	37,5*				
5	3	116,4	59,3*	69,1	0,85	67,8	70,4
6		122,1	62,2*				
7		136,8	69,7				
8		134,5	68,5				
9	7	173,2	88,2	90,0	2,03	86,9	93,1
10		174,5	88,9				
11		182,2	92,8				
12		177,1	90,2				
13	28	215,7	109,8	107,7	2,10	104,5	110,9
14		206,0	104,9				
15		211,0	107,5				
16		213,4	108,7				
17	63	227,5	115,9	115,5	0,93	114,1	117,0
18		224,4	114,3				
19		226,6	115,4				
20		228,7	116,5				
21	91	227,0	115,6	118,0	2,07	114,8	121,1
22		236,6	120,5				
23		232,7	118,5				
24		230,1	117,2				

TABELA A.10. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,0, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L_{min}	L_{max}
1	1	96,9	49,4	50,4	1,14	48,6	52,1
2		101,7	51,8				
3		97,2	49,5				
4		99,6	50,8				
5	3	134,9	68,7*	75,8	0,71	74,7	76,9
6		149,9	76,3				
7		133,7	68,1*				
8		147,8	75,3				
9	7	188,9	96,2	94,0	1,97	90,9	97,0
10		185,7	94,6				
11		179,7	91,5				
12		183,6	93,5				
13	28	224,2	114,2	110,9	2,95	106,3	115,4
14		220,6	112,4				
15		213,8	108,9				
16		211,8	107,9				
17	63	231,9	118,1	119,7	1,50	117,4	122,0
18		236,6	120,5				
19		233,4	118,9				
20		238,3	121,4				
21	91	241,3	122,9	122,7	0,75	121,6	123,8
22		240,9	122,7				
23		242,5	123,5				
24		238,9	121,7				

TABELA A.11. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	81,1	41,3	42,3	1,10	40,6	44,0
2		83,5	42,5				
3		81,8	41,7				
4		86,0	43,8				
5	3	128,2	65,3	65,2	0,68	64,2	66,2
6		127,4	64,9				
7		126,6	64,5				
8		129,8	66,1				
9	7	151,0	76,9	78,5	1,32	76,4	80,5
10		152,9	77,9				
11		156,8	79,9				
12		155,4	79,1				
13	28	173,6	88,4	86,0	1,89	83,1	88,9
14		169,8	86,5				
15		165,0	84,0				
16		167,2	85,1				
17	63	174,2	88,7	90,9	1,70	88,3	93,5
18		180,2	91,8				
19		177,7	90,5				
20		181,8	92,6				
21	91	185,7	94,6	93,1	1,12	91,4	94,8
22		180,4	91,9				
23		183,0	93,2				
24		182,2	92,8				

TABELA A.12. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	88,8	45,2	45,7	1,73	43,0	48,4
2		93,7	47,7				
3		90,9	46,3				
4		85,6	43,6				
5	3	131,8	67,1	68,0	0,67	67,0	69,0
6		133,5	68,0				
7		134,8	68,7				
8		133,9	68,2				
9	7	156,0	79,5	80,1	2,50	76,3	83,9
10		150,9	76,9				
11		159,6	81,3				
12		162,4	82,7				
13	28	183,7	93,6	95,2	1,58	92,8	97,6
14		190,7	97,3				
15		187,4	95,4				
16		185,6	94,5				
17	63	190,6	97,1	98,9	1,70	96,3	101,5
18		193,6	98,6				
19		194,0	98,8				
20		198,7	101,2				
21	91	203,8	103,8	102,0	2,10	98,8	105,2
22		199,3	101,5				
23		203,0	103,4				
24		194,8	99,2				

TABELA A.13. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{\min}$	$L_{\max}$
1	1	89,6	45,7	45,4	1,53	43,0	47,7
2		85,4	43,5				
3		88,5	45,1				
4		92,7	47,2				
5	3	132,3	67,4	68,7	1,04	67,1	70,3
6		136,3	69,4				
7		136,8	69,7				
8		134,3	68,4				
9	7	160,3	81,6	83,3	1,36	81,2	85,4
10		166,6	84,9				
11		164,5	83,8				
12		162,8	82,9				
13	28	195,2	99,4	103,2	2,84	98,8	107,5
14		206,4	105,1				
15		207,3	105,6				
16		201,4	102,6				
17	63	207,7	105,8	107,7	2,05	104,5	110,8
18		216,6	110,3				
19		212,4	108,2				
20		208,7	106,3				
21	91	219,7	111,9	110,4	1,39	108,3	112,5
22		216,4	110,2				
23		217,7	110,9				
24		213,2	108,6				

TABELA A.14. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{\min}$	$L_{\max}$
1	1	92,6	47,2	47,7	1,02	46,1	49,3
2		95,3	48,6				
3		95,3	48,5				
4		91,3	46,5				
5	3	138,8	70,7	70,1	2,85	65,7	74,4
6		132,2	67,3				
7		144,8	73,8				
8		134,5	68,5				
9	7	150,2	76,5	79,6	2,95	75,1	84,1
10		164,1	83,6				
11		154,9	78,9				
12		155,9	79,4				
13	28	177,7	90,5	92,2	1,68	89,7	94,8
14		184,0	93,7				
15		183,8	93,6				
16		178,9	91,1				
17	63	187,3	95,4	95,4	0,86	94,1	96,7
18		188,9	96,2				
19		188,1	95,8				
20		185,0	94,2				
21	91	196,7	100,2	98,4	1,98	95,3	101,4
22		188,1	95,8				
23		195,6	99,6				
24		192,0	97,8				

TABELA A.15. Concreto com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{min}	L _{máx}
1	1	88,0	44,8	45,8	1,19	44,0	47,6
2		89,8	45,7				
3		93,3	47,5				
4		88,7	45,2				
5	3	130,5	66,5	65,0	1,44	62,7	67,2
6		129,2	65,8				
7		124,5	63,4				
8		125,9	64,1				
9	7	174,4	88,8	86,9	1,56	84,5	89,3
10		172,0	87,6				
11		167,7	85,4				
12		168,7	85,9				
13	28	199,3	101,5	99,5	1,40	97,3	101,6
14		193,4	98,5				
15		193,6	98,6				
16		194,8	99,2				
17	63	205,2	104,5	105,8	1,33	103,8	107,8
18		207,9	105,9				
19		206,5	105,2				
20		211,3	107,6				
21	91	213,8	108,9	109,2	1,21	107,4	111,1
22		211,7	107,8				
23		217,3	110,7				
24		215,0	109,5				

TABELA A.16. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:2,5, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{min}	L _{máx}
1	1	90,3	46,0	46,7	1,36	44,6	48,8
2		89,2	45,5				
3		94,6	48,6				
4		91,5	46,6				
5	3	124,0	63,2	62,7	0,98	61,2	64,2
6		120,3	61,3				
7		123,1	63,5				
8		123,5	62,9				
9	7	158,3	80,6	78,3	4,09	72,1	84,6
10		141,8	72,2				
11		157,4	80,2				
12		157,6	80,3				
13	28	178,5	90,9	87,6	3,54	82,2	93,0
14		170,4	86,8				
15		163,0	83,0				
16		176,3	89,8				
17	63	184,8	94,1	92,7	1,72	90,0	95,3
18		183,6	93,5				
19		177,1	90,2				
20		182,4	92,9				
21	91	191,6	97,6	97,4	1,52	95,0	99,7
22		195,2	99,4				
23		189,1	96,3				
24		188,7	96,1				

TABELA A.17. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:2,5, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	85,6	43,6	44,2	1,11	42,5	45,9
2		85,0	43,3				
3		89,9	45,8				
4		86,8	44,2				
5	3	124,6	63,5	62,6	1,84	59,8	65,4
6		117,9	60,0				
7		126,1	64,2				
8		123,1	62,7				
9	7	166,1	84,6	82,9	1,65	80,4	85,4
10		164,7	83,9				
11		159,2	81,1				
12		160,8	81,9				
13	28	194,4	99,0	96,5	3,10	91,8	101,2
14		187,7	95,6				
15		181,6	92,5				
16		194,2	98,9				
17	63	199,3	101,5	101,6	1,67	99,1	104,2
18		203,4	103,6				
19		200,1	101,9				
20		195,4	99,5				
21	91	206,5	105,2	106,4	0,83	105,1	107,7
22		209,7	106,8				
23		208,9	106,4				
24		210,3	107,1				

TABELA A.18. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:2,5, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	73,3	37,3	37,7	0,32	37,2	38,2
2		74,2	37,8				
3		73,8	37,6				
4		74,9	38,1				
5	3	136,0	69,3	67,2	1,49	64,9	69,4
6		129,4	65,9				
7		130,6	66,5				
8		131,3	66,9				
9	7	168,1	85,6	84,2	1,55	81,9	86,6
10		162,2	82,6				
11		167,9	85,5				
12		163,3	83,2				
13	28	197,3	100,5	99,6	2,93	95,1	104,1
14		202,9	103,3				
15		189,7	96,6				
16		192,6	98,1				
17	63	209,1	106,5	103,8	4,36	97,1	110,5
18		212,8	108,4				
19		195,1	99,2				
20		198,5	101,1				
21	91	222,1	113,1	113,4	0,55	112,6	114,2
22		221,5	112,8				
23		223,2	113,7				
24		223,8	114,0				

TABELA A.19. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:2,5, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	84,1	42,8	42,4	1,40	40,2	44,5
2		85,9	43,7				
3		83,6	42,6				
4		79,3	40,4				
5	3	134,3	68,4	68,3	1,11	66,6	70,0
6		136,8	69,7				
7		133,7	68,1				
8		131,5	67,0				
9	7	157,4	80,1	80,7	0,99	79,2	82,3
10		157,0	82,1				
11		161,1	79,9				
12		158,8	80,9				
13	28	175,5	89,4	88,8	1,08	87,2	90,5
14		173,0	88,1				
15		176,9	90,1				
16		172,4	87,8				
17	63	186,9	95,2	92,1	2,63	88,0	96,1
18		174,5	88,9				
19		179,5	91,4				
20		182,0	92,7				
21	91	197,5	100,6	99,2	1,13	97,5	100,9
22		193,4	98,5				
23		192,6	98,1				
24		195,6	99,6				

TABELA A.20. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:2,5, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	84,9	43,3	42,6	0,63	41,6	43,5
2		83,3	42,4				
3		82,1	41,8				
4		84,0	42,8				
5	3	136,3	69,4	69,6	0,98	68,1	71,1
6		138,4	70,5				
7		134,1	68,3				
8		137,8	70,2				
9	7	166,3	84,7	81,3	2,73	77,1	85,4
10		156,3	79,6				
11		161,2	82,1				
12		154,3	78,6				
13	28	170,5	86,8	89,7	2,31	86,1	93,2
14		175,1	89,2				
15		181,4	92,4				
16		177,1	90,2				
17	63	183,8	93,6	94,3	1,19	92,5	96,1
18		188,1	95,8				
19		185,7	94,6				
20		182,8	93,1				
21	91	195,8	99,7	102,4	2,07	99,2	105,6
22		205,6	104,7				
23		200,8	102,3				
24		202,1	102,9				

TABELA A.21. Concreto com Cimento CP V ARI RS, traço 1:3,0, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	83,3	42,4	41,9	0,66	40,8	42,9
2		83,1	42,3				
3		81,8	41,7				
4		80,5	41,0				
5	3	110,1	56,1	57,8	1,35	55,8	59,9
6		113,8	58,0				
7		116,6	59,4				
8		113,4	57,8				
9	7	133,1	67,8	67,3	1,44	65,0	69,5
10		127,8	65,1				
11		133,3	67,9				
12		133,9	68,2				
13	28	173,2	88,2	84,3	3,39	79,1	89,5
14		162,7	82,9				
15		157,8	80,4				
16		168,3	85,7				
17	63	171,2	92,4	89,9	2,49	86,1	93,7
18		173,7	88,4				
19		171,2	87,2				
20		179,8	91,6				
21	91	183,4	93,4	94,8	1,33	92,8	96,8
22		186,7	95,1				
23		189,5	96,5				
24		185,0	94,2				

TABELA A.22. Concreto com Cimento CP V ARI RS, traço 1:3,0, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	81,5	41,5	41,1	0,92	39,7	42,5
2		81,4	41,5				
3		81,7	41,6				
4		77,9	39,7				
5	3	115,0	58,6	58,0	2,66	54,0	62,1
6		114,5	58,3				
7		119,4	60,8				
8		106,8	54,4				
9	7	145,5	74,1	69,7	5,05	62,0	77,4
10		122,7	62,5				
11		138,2	70,4				
12		141,0	71,8				
13	28	170,6	86,9	86,4	1,65	83,9	88,9
14		166,5	84,8				
15		173,8	88,5				
16		167,7	85,4				
17	63	185,1	94,3	95,0	1,63	92,5	97,5
18		182,6	93,0				
19		189,5	96,5				
20		188,7	96,1				
21	91	198,7	101,2	100,4	0,79	99,2	101,6
22		195,6	99,6				
23		195,9	99,8				
24		198,1	100,9				

TABELA A.23. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,0, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	71,7	36,5	38,6	1,55	36,2	40,9
2		75,4	38,4				
3		78,9	40,2				
4		76,8	39,1				
5	3	116,8	59,5	58,0	2,28	54,5	61,5
6		113,0	57,6				
7		107,8	54,9				
8		117,6	59,9				
9	7	152,9	77,9	75,6	1,82	72,8	78,4
10		147,6	75,2				
11		148,8	75,8				
12		144,3	73,5				
13	28	181,2	92,3	89,8	2,45	86,1	93,5
14		169,8	86,5				
15		176,1	89,7				
16		178,1	90,7				
17	63	194,5	99,1	97,9	1,84	95,1	100,8
18		192,0	97,8				
19		195,4	99,5				
20		187,3	95,4				
21	91	199,3	101,5	103,6	1,45	101,3	105,8
22		206,0	104,9				
23		203,6	103,7				
24		204,4	104,1				

TABELA A.24. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,0, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	76,5	39,0	38,7	0,57	37,8	39,6
2		77,0	39,2				
3		75,9	38,7				
4		74,4	37,9				
5	3	111,5	56,8	56,7	0,53	55,9	57,5
6		110,3	56,2				
7		110,7	56,4				
8		112,7	57,4				
9	7	154,5	78,7	78,6	0,67	77,6	79,7
10		156,0	79,5				
11		153,9	78,4				
12		152,9	77,9				
13	28	178,3	90,8	89,1	2,02	86,0	92,2
14		177,8	90,5				
15		174,1	88,7				
16		169,6	86,4				
17	63	185,7	94,6	94,6	1,58	92,2	97,0
18		181,4	92,4				
19		187,9	95,7				
20		188,1	95,8				
21	91	198,1	100,9	103,0	1,66	100,4	105,5
22		203,8	103,8				
23		205,6	104,7				
24		201,1	102,4				

TABELA A.25. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,0, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{\min}$	$L_{\max}$
1	1	65,1	33,2	34,6	0,96	33,1	36,1
2		68,3	34,8				
3		68,5	34,9				
4		69,5	35,4				
5	3	107,9	55,0	56,0	0,76	54,8	57,2
6		109,8	55,9				
7		110,5	56,3				
8		111,5	56,8				
9	7	159,2	81,1	81,5	1,40	79,4	83,6
10		156,5	79,7				
11		161,8	82,4				
12		162,6	82,8				
13	28	185,3	94,4	95,1	1,43	92,9	97,3
14		189,5	96,5				
15		188,5	96,0				
16		183,4	93,4				
17	63	201,2	102,5	100,8	1,76	98,1	103,5
18		199,9	101,8				
19		193,4	98,5				
20		197,3	100,5				
21	91	210,5	107,2	106,9	1,12	105,2	108,6
22		212,8	108,4				
23		208,1	106,0				
24		208,3	106,1				

TABELA A.26. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, sem sílica.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f_{cj} (MPa)	f_{cjm} (MPa)	Desvio padrão	$L_{\min}$	$L_{\max}$
1	1	55,1	28,1	28,7	0,61	27,7	29,6
2		57,8	29,4				
3		56,8	28,9				
4		55,4	28,2				
5	3	109,8	55,9	53,9	1,56	51,5	56,2
6		102,9	52,4				
7		103,9	52,9				
8		106,4	54,2				
9	7	123,9	63,1	65,9	2,17	62,5	69,2
10		128,0	65,2				
11		132,3	67,4				
12		133,1	67,8				
13	28	147,8	75,3	80,8	3,96	74,7	86,9
14		165,3	84,2				
15		163,1	83,1				
16		158,2	80,6				
17	63	172,4	87,8	88,3	0,85	87,0	89,6
18		175,7	89,5				
19		173,2	88,2				
20		172,0	87,6				
21	91	181,8	92,6	93,1	0,51	92,3	93,9
22		184,2	93,8				
23		182,8	93,1				
24		182,4	92,9				

TABELA A.27. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, 5% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	53,7	27,4	27,2	0,28	26,8	27,6
2		52,8	26,9				
3		53,9	27,5				
4		53,2	27,1				
5	3	105,8	53,9	54,0	0,67	53,0	55,0
6		104,5	53,2				
7		106,4	54,2				
8		107,6	54,8				
9	7	132,3	67,4	66,0	1,38	63,9	68,1
10		130,9	66,7				
11		126,1	64,2				
12		129,2	65,8				
13	28	165,1	84,1	82,4	2,95	77,9	86,9
14		153,4	78,1				
15		162,8	82,9				
16		165,9	84,5				
17	63	184,2	93,8	92,7	1,04	91,1	94,3
18		181,6	92,5				
19		183,0	93,2				
20		179,5	91,4				
21	91	194,2	98,9	99,5	0,75	98,4	100,7
22		195,2	99,4				
23		194,8	99,2				
24		197,5	100,6				

TABELA A.28. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, 10% SFS.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	55,2	28,1	28,0	0,58	27,1	28,8
2		53,2	27,1				
3		55,4	28,2				
4		55,8	28,4				
5	3	109,7	55,9	53,5	1,97	50,5	56,5
6		100,3	51,1				
7		105,6	53,8				
8		104,4	53,2				
9	7	130,2	66,3	65,8	1,11	64,1	67,5
10		126,2	64,3				
11		129,2	65,8				
12		131,4	66,9				
13	28	158,0	80,5	83,2	2,34	79,6	86,7
14		168,3	85,7				
15		165,7	84,4				
16		161,0	82,0				
17	63	183,2	93,3	94,4	1,36	92,3	96,5
18		189,3	96,4				
19		185,0	94,2				
20		184,2	93,8				
21	91	191,4	97,5	97,5	0,67	96,5	98,5
22		193,2	98,4				
23		190,6	97,1				
24		190,3	96,9				

TABELA A.29. Concreto com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, 5% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	62,8	32,0	31,2	0,75	30,0	32,3
2		59,3	30,2				
3		61,9	31,5				
4		61,0	31,1				
5	3	99,7	50,8	51,8	0,92	50,4	53,2
6		100,9	51,4				
7		103,9	52,9				
8		102,5	52,2				
9	7	131,3	66,9	65,0	1,41	62,8	67,2
10		127,1	64,7				
11		124,7	63,5				
12		127,4	64,9				
13	28	151,6	77,2	78,8	1,34	76,7	80,8
14		157,5	80,2				
15		153,5	78,2				
16		156,1	79,5				
17	63	164,3	83,7	84,0	1,75	81,3	86,6
18		166,7	84,9				
19		160,2	81,6				
20		168,1	85,6				
21	91	184,7	94,1	93,5	0,50	92,8	94,3
22		184,3	93,9				
23		182,6	93,0				
24		183,1	93,3				

TABELA A.30. Concreto com Cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, 10% SCA.

n° CP	Idade (dias)	Carga (kN)	f _{cj} (MPa)	f _{cjm} (MPa)	Desvio padrão	L _{mín}	L _{máx}
1	1	58,5	29,8	30,4	1,00	28,9	32,0
2		62,6	31,9				
3		59,3	30,2				
4		58,5	29,8				
5	3	107,4	54,7	53,3	1,16	51,6	55,1
6		105,6	53,8				
7		103,5	52,7				
8		102,3	52,1				
9	7	124,1	63,2	66,1	2,04	62,9	69,2
10		133,4	68,0				
11		131,3	66,9				
12		130,0	66,2				
13	28	164,3	83,7	81,2	1,80	78,5	84,0
14		156,3	79,6				
15		160,0	81,5				
16		157,5	80,2				
17	63	169,3	86,2	86,7	1,11	85,0	88,4
18		167,7	85,4				
19		171,4	87,3				
20		172,6	87,9				
21	91	181,1	92,3	92,4	0,89	91,1	93,8
22		181,1	92,2				
23		179,8	91,6				
24		184,0	93,7				

ANEXO B

TABELA B.1. Valores de resistência à tração para concretos dosados com cimento CP V ARI PLUS

Sílica ativa	Traço 1:2,5			Traço 1:3,0			Traço 1:3,5		
	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)
0	52,1	6,62	6,74	49,6	6,30	5,88	41,7	5,30	5,73
	54,0	6,86		42,9	5,45		48,5	6,16	
5% SFS	73,4	9,33	8,93	64,6	8,21	7,87	50,7	6,44	6,49
	67,2	8,54		59,3	7,53		51,4	6,53	
10% SFS	67,4	8,56	8,95	64,6	8,21	8,55	60,7	7,71	7,34
	73,5	9,34		70,0	8,89		54,8	6,96	
5% SCA	61,7	7,84	8,23	66,3	8,42	8,07	57,2	7,27	6,79
	67,9	8,63		60,8	7,73		49,6	6,30	
10% SCA	70,1	8,91	8,80	72,5	9,21	9,04	57,4	7,29	6,99
	68,4	8,69		69,8	8,87		52,6	6,68	

TABELA B.2. Valores de resistência à tração para concretos dosados com cimento CP V ARI RS.

Sílica ativa	Traço 1:2,5			Traço 1:3,0			Traço 1:3,5		
	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)	Carga (kN)	f_t (MPa)	f_{tm} (MPa)
0	54,2	6,89	6,65	52,7	6,70	6,70	49,6	6,30	6,52
	50,5	6,42		52,8	6,71		53,0	6,73	
5% SFS	59,8	7,60	7,18	52,6	6,68	6,91	51,0	6,48	6,63
	53,2	6,76		56,2	7,14		53,4	6,79	
10% SFS	60,9	7,74	7,63	55,9	7,10	7,21	55,9	7,10	6,87
	59,2	7,52		57,6	7,32		52,3	6,65	
5% SCA	57,9	7,36	7,03	53,3	6,77	7,00	48,3	6,14	6,19
	52,8	6,71		56,9	7,23		49,1	6,24	
10% SCA	60,9	7,7	7,33	56,4	7,16	7,38	52,9	6,72	6,56
	54,4	6,9		59,8	7,60		50,4	6,40	

ANEXO C

TABELA C.1. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por imersão em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)					
		Seca	1/3 saturada	2/3 saturada	Saturada	Ebulição	Hidrostática
Referência	1	459,4	466,3	471,4	481,0	482,2	283,0
	2	456,2	462,9	467,2	476,5	477,1	286,3
	3	458,4	465,4	470,4	480,4	480,9	288,5
5% SFS	4	458,6	463,9	468,6	478,9	479,7	281,6
	5	460,3	465,5	470,1	480,4	480,2	288,1
	6	461,2	466,6	470,8	481,6	481,8	289,1
10% SFS	7	458,0	462,2	465,6	472,8	473,5	276,7
	8	458,2	462,7	470,0	473,2	473,5	284,1
	9	455,7	459,7	463,4	470,4	471,3	282,8
5% SCA	10	453,5	460,6	466,2	474,2	475,2	280,5
	11	460,0	467,0	472,7	480,9	480,9	288,5
	12	457,1	464,2	470,1	477,9	478,6	287,2
10% SCA	13	458,4	464,7	469,5	478,5	479,5	283,2
	14	457,5	464,0	468,7	477,8	477,9	286,7
	15	461,6	467,9	472,4	481,6	482,0	289,2

TABELA C.2. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por imersão em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)					
		Seca	1/3 saturada	2/3 saturada	Saturada	Ebulição	Hidrostática
Referência	1	473,5	479,5	483,8	488,9	488,9	289,3
	2	460,7	466,9	470,8	476,9	476,6	281,3
	3	462,9	469,0	473,3	479,0	479,0	282,4
5% SFS	4	466,6	471,3	475,3	481,8	481,5	283,5
	5	466,8	471,7	475,4	482,0	481,8	284,0
	6	463,7	468,6	472,6	479,0	479,0	282,2
10% SFS	7	471,5	475,0	477,4	481,3	481,3	282,8
	8	464,7	468,5	471,1	475,3	475,3	278,9
	9	470,4	473,9	476,7	481,7	481,5	281,5
5% SCA	10	469,7	476,0	480,8	487,6	487,6	288,4
	11	463,5	470,0	475,5	482,5	482,5	284,6
	12	467,2	474,4	479,7	486,0	486,1	287,0
10% SCA	13	466,2	472,7	477,6	483,5	483,6	285,1
	14	463,8	470,6	475,6	481,9	482,2	284,4
	15	464,5	471,9	477,1	483,3	483,3	285,0

TABELA C.3. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por imersão em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)					
		Seca	1/3 saturada	2/3 saturada	Saturada	Ebulição	Hidrostática
Referência	1	466,1	475,6	480,6	489,3	488,2	290,5
	2	469,2	478,8	484,0	492,2	491,0	293,2
	3	459,8	469,7	474,6	482,8	481,8	287,5
5% SFS	4	465,0	472,2	475,9	482,8	481,6	285,2
	5	456,0	463,6	467,7	473,6	472,2	279,6
	6	464,8	472,7	476,4	483,2	481,6	286,3
10% SFS	7	469,0	474,7	477,8	482,9	481,4	285,0
	8	465,2	470,5	428,7	479,1	477,7	281,1
	9	464,5	470,1	473,1	478,3	477,0	281,8
5% SCA	10	462,6	469,7	474,9	483,8	482,4	287,4
	11	464,1	471,7	477,2	485,7	484,3	288,6
	12	462,7	469,4	474,3	483,6	482,5	287,8
10% SCA	13	464,2	470,5	475,7	485,1	484,0	288,1
	14	459,7	466,5	471,9	480,7	479,5	285,2
	15	455,8	461,7	466,1	476,2	475,1	282,4

TABELA C.4. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por imersão em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)					
		Seca	1/3 saturada	2/3 saturada	Saturada	Ebulição	Hidrostática
Referência	1	457,8	463,4	468,5	477,5	478,3	281,2
	2	463,5	468,8	473,8	482,1	483,0	284,9
	3	464,1	470,0	474,9	483,5	484,3	283,7
5% SFS	4	462,9	467,6	471,2	478,6	478,8	280,5
	5	465,2	469,9	473,5	480,9	481,2	282,6
	6	465,5	470,4	474,0	480,8	481,2	283,0
10% SFS	7	465,0	468,9	471,6	476,0	476,2	278,0
	8	464,8	468,9	471,7	475,6	475,8	278,7
	9	471,4	475,4	478,0	482,1	482,4	282,4
5% SCA	10	470,1	474,9	479,4	487,5	488,1	288,3
	11	470,1	476,0	480,4	487,8	488,4	287,9
	12	467,3	472,7	477,1	484,0	484,7	285,8
10% SCA	13	464,6	470,8	475,1	481,0	481,3	283,9
	14	458,0	464,5	468,2	473,8	474,2	280,1
	15	469,8	475,0	478,8	486,0	486,3	286,5

ANEXO D

TABELA D.1. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por capilaridade em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)						h (cm)
		Seca	3h	6h	24h	48h	72h	
Referência	1	462,4	464,9	465,9	469,6	471,3	472,2	3,4
	2	457,0	459,7	460,8	464,5	466,6	467,7	3,9
	3	455,8	457,9	458,7	461,9	463,6	464,6	4,5
5% SFS	4	463,0	464,6	465,2	470,0	469,0	469,8	2,9
	5	461,1	462,9	463,5	466,2	467,7	468,6	2,2
	6	461,1	462,6	463,2	465,7	467,0	467,7	2,0
10% SFS	7	465,3	466,9	467,3	469,0	469,7	470,3	9,0
	8	466,5	468,2	468,7	470,4	471,1	471,6	9,2
	9	463,3	464,9	465,2	467,0	467,7	468,3	8,6
5% SCA	10	462,2	465,1	465,9	469,2	470,8	472,0	4,3
	11	463,5	466,3	467,1	470,6	472,4	473,5	3,8
	12	462,7	465,5	466,4	469,6	471,2	472,3	4,3
10% SCA	13	459,3	461,8	462,5	465,4	467,2	468,0	3,1
	14	459,9	462,7	463,4	466,3	468,0	468,8	3,2
	15	462,7	465,0	465,7	468,7	470,0	470,9	3,2

TABELA D.2. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por capilaridade em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)						h (cm)
		Seca	3h	6h	24h	48h	72h	
Referência	1	464,9	466,7	467,7	469,9	471,0	471,5	3,5
	2	461,2	463,0	463,8	465,9	467,1	467,5	3,5
	3	465,9	467,8	468,7	470,9	471,8	472,2	3,5
5% SFS	4	463,2	464,8	465,5	467,2	468,1	468,5	2,4
	5	467,3	468,9	469,4	471,0	471,9	472,3	2,3
	6	470,4	471,9	472,4	473,9	474,7	475,0	2,4
10% SFS	7	469,8	470,9	471,2	471,9	472,2	472,4	9,5
	8	468,0	469,3	469,4	470,1	470,6	470,9	9,4
	9	473,9	475,5	475,7	476,5	477,0	477,1	9,2
5% SCA	10	469,6	472,3	473,5	476,4	478,0	478,7	4,4
	11	466,0	468,9	469,9	472,9	474,3	475,0	3,9
	12	463,9	466,4	467,5	470,2	471,4	471,9	4,5
10% SCA	13	466,6	468,5	469,7	472,5	474,3	475,3	4,4
	14	463,7	466,4	467,4	470,3	471,9	472,5	4,4
	15	464,5	467,0	468,1	470,8	472,2	472,7	4,3

TABELA D.3. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por capilaridade em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)						h (cm)
		Seca	3h	6h	24h	48h	72h	
Referência	1	459,7	464,8	465,6	468,2	469,9	471,0	3,9
	2	460,1	465,7	466,8	469,4	471,1	472,3	4,1
	3	455,1	460,1	460,7	463,3	465,0	466,2	3,7
5% SFS	4	462,7	467,3	467,5	468,5	469,2	469,9	9,4
	5	458,9	463,8	463,9	465,2	466,0	466,6	9,0
	6	466,3	471,7	472,3	474,0	475,1	476,2	8,8
10% SFS	7	462,4	467,9	468,1	468,8	469,3	469,8	9,1
	8	463,9	468,4	468,9	469,4	469,9	470,5	9,3
	9	465,6	470,4	470,6	471,4	471,9	472,4	9,3
5% SCA	10	464,0	468,1	468,7	470,0	470,8	471,5	5,0
	11	459,4	464,8	465,5	467,8	469,2	470,1	4,6
	12	466,5	471,4	472,4	474,0	475,1	476,0	4,8
10% SCA	13	463,5	469,0	469,7	471,8	473,0	473,9	3,5
	14	468,4	474,0	475,0	476,8	478,0	478,7	3,3
	15	466,0	471,5	472,4	474,2	475,4	476,3	3,2

TABELA D.4. Valores de massa obtidos no ensaio de absorção por capilaridade em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Concretos	Amostras	Massa (g)						h (cm)
		Seca	3h	6h	24h	48h	72h	
Referência	1	458,6	461,1	462,7	465,0	466,9	467,7	3,5
	2	460,8	464,0	465,8	467,6	469,3	470,1	3,6
	3	469,9	472,6	474,3	476,4	478,2	479,1	3,6
5% SFS	4	468,2	470,6	471,2	472,6	473,5	474,1	9,0
	5	467,1	469,6	471,1	471,5	472,4	472,9	8,8
	6	464,6	466,9	468,0	468,9	469,8	470,4	8,9
10% SFS	7	462,2	464,8	466,1	466,1	466,9	467,5	9,5
	8	463,1	466,2	467,7	467,6	468,3	468,8	9,5
	9	470,2	472,7	473,9	474,2	474,9	475,3	9,5
5% SCA	10	462,7	465,6	467,0	468,7	470,2	470,9	2,8
	11	463,6	467,1	468,2	470,0	471,4	472,0	3,1
	12	469,7	472,9	474,7	476,2	477,5	478,4	3,1
10% SCA	13	452,8	455,8	457,3	459,0	460,2	460,9	3,2
	14	462,6	465,8	466,8	468,9	470,1	470,9	2,7
	15	466,1	468,8	470,1	471,6	473,0	473,7	2,4

ANEXO E

TABELA E.1. Valores de corrente registrados no ensaio de migração de cloretos em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Tempo	Corrente (A)				
	Referência	5% SFS	10% SFS	5% SCA	10%SCA
0	0,1294	0,0935	0,0665	0,1084	0,0856
30	0,1455	0,1020	0,0699	0,1189	0,0941
60	0,1586	0,1096	0,0723	0,1293	0,1008
90	0,1700	0,1153	0,0751	0,1379	0,1065
120	0,1794	0,1202	0,0780	0,1484	0,1089
150	0,1851	0,1183	0,0780	0,1531	0,1108
180	0,1918	0,1230	0,0799	0,1579	0,1145
210	0,1979	0,1267	0,0817	0,1617	0,1173
240	0,2036	0,1295	0,0832	0,1655	0,1192
270	0,2088	0,1314	0,0841	0,1683	0,1211
300	0,2135	0,1324	0,0855	0,1731	0,1239
330	0,2182	0,1342	0,0855	0,1731	0,1239
360	0,2223	0,1342	0,0855	0,1740	0,1239

TABELA E.2. Valores de corrente registrados no ensaio de migração de cloretos em concretos com cimento CP V ARI PLUS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Tempo	Corrente (A)				
	Referência	5% SFS	10% SFS	5% SCA	10%SCA
0	0,0940	0,0437	0,0175	0,0732	0,0531
30	0,1082	0,0476	0,0184	0,0837	0,0578
60	0,1162	0,0495	0,0189	0,0884	0,0600
90	0,1233	0,0504	0,0189	0,0932	0,0629
120	0,1303	0,0523	0,0194	0,0980	0,0648
150	0,1360	0,0533	0,0198	0,1018	0,0671
180	0,1360	0,0542	0,0195	0,1027	0,0690
210	0,1412	0,0552	0,0195	0,1065	0,0704
240	0,1459	0,0561	0,0195	0,1094	0,0723
270	0,1497	0,0571	0,0200	0,1122	0,0732
300	0,1530	0,0580	0,0204	0,1141	0,0742
330	0,1554	0,0571	0,0209	0,1160	0,0751
360	0,1587	0,0580	0,0209	0,1189	0,0756

TABELA E.3. Valores de corrente registrados no ensaio de migração de cloretos em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 7 dias.

Tempo	Corrente (A)				
	Referência	5% SFS	10% SFS	5% SCA	10%SCA
0	0,0917	0,0761	0,0556	0,0875	0,0782
30	0,1162	0,0961	0,0661	0,1065	0,0962
60	0,1252	0,1027	0,0694	0,1141	0,1024
90	0,1318	0,1075	0,0718	0,1198	0,1076
120	0,1399	0,1141	0,0747	0,1267	0,1141
150	0,1450	0,1179	0,0761	0,1314	0,1174
180	0,1488	0,1208	0,0770	0,1352	0,1203
210	0,1525	0,1227	0,0775	0,1380	0,1227
240	0,1554	0,1236	0,0785	0,1408	0,1246
270	0,1572	0,1246	0,0785	0,1427	0,1233
300	0,1591	0,1246	0,0780	0,1436	0,1247
330	0,1596	0,1236	0,0780	0,1446	0,1257
360	0,1600	0,1227	0,0770	0,1446	0,1257

TABELA E.4. Valores de corrente registrados no ensaio de migração de cloretos em concretos com cimento CP V ARI RS, traço 1:3,5, idade de 28 dias.

Tempo	Corrente (A)				
	Referência	5% SFS	10% SFS	5% SCA	10%SCA
0	0,0867	0,0276	0,0134	0,0704	0,0499
30	0,0948	0,0285	0,0138	0,0760	0,0523
60	0,1019	0,0295	0,0138	0,0807	0,0556
90	0,1085	0,0295	0,0143	0,0854	0,0580
120	0,1147	0,0304	0,0147	0,0901	0,0599
150	0,1194	0,0314	0,0147	0,0929	0,0618
180	0,1228	0,0314	0,0147	0,0948	0,0628
210	0,1232	0,0310	0,0146	0,0976	0,0651
240	0,1270	0,0319	0,0151	0,1004	0,0661
270	0,1293	0,0319	0,0151	0,1014	0,0670
300	0,1317	0,0329	0,0151	0,1023	0,0680
330	0,1331	0,0329	0,0151	0,1042	0,0680
360	0,1346	0,0329	0,0151	0,1051	0,0689

ANEXO F

FIGURA F.1. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 5% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA F.2. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 5% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA F.3. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI RS e 5% de SCA: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

FIGURA F.4. Evolução dos espectros de impedância obtidos em concreto com CP V ARI Plus e com adição de 5% de SFS: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Nyquist a altas frequências e c) Diagramas de Bode.

7. BIBLIOGRAFIA

- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Building Code Requirements for Reinforced Concrete: reported by ACI Committee 318. In: **ACI Manual of Concrete Practice**. Detroit, 1992.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Corrosion of Metals in Concrete: reported by ACI Committee 222. In: **ACI Manual of Concrete Practice**. Detroit, 1991.
- AİTCIN, P. C. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1349 - 1359, 2000 a.
- AİTCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. Tradução Geraldo Serra. Pini. São Paulo, 2000 b.
- AL-KHAJA, W. A. Influence of temperature, cement type and level of concrete consolidation on chloride ingress in conventional and high-strength concretes. **Construction and Building Materials**. v. 11. n° 1. p. 9-13, 1997.
- ALONSO, C.; ANDRADE, J. C.; CASTELLOTE, M.; CASTRO, P. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. **Cement and Concrete Research**. v. 30. p. 1047-1055, 2000.
- ALVES, R. A. R. **Contribuição ao estudo dos aditivos superfluidificantes utilizados em concreto fluido**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- ALMEIDA, I. R. Superplastificantes, microsilica e durabilidade dos concretos. **Revista Técnica**, n. 24, Set/Out, p. 30-33, 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Method for Acid Soluble Chloride in Mortar and Concrete. **ASTM C1152**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1992.
- Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. **ASTM C114**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1999.
- Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. **ASTM C1202**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1991.
- Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. **ASTM C1218**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1999.
- Standard Method for Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. **ASTM C876**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1991.
- Standard Test Methods for Chloride Ion in Water. **ASTM D512**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1989.
- Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. **ASTM G1**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1990 (Reapproved 1994).
- Standard Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method. **ASTM G57**. In: Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 1992.

- ANDRADE, C.; CASTELO, V.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, J. A. The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by polarization resistance and AC impedance methods. **ASTM Special Technical Publication 906**, p. 43-64, 1986.
- ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J. A. Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras. **Informes de la construcción**, v.40, nº 398, p. 7-14, 1988.
- ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Pini. São Paulo, 1992.
- ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**. v. 23, nº 3, p. 724-742, 1993.
- ANDRADE, C.; ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. **Construction and Building Materials**. v. 10, nº 5, p. 315-328, 1996.
- ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, C. Relation between colourimetric chloride penetration depth and charge passed in migration tests of the type of standard ASTM C1202-91. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 417 – 421, 1999.
- ANDRADE, J. J. O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto - ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto - Procedimento. **NBR 5739**. Rio de Janeiro, 1994.
- Cimento Portland de alta resistência inicial. **NBR 5733**. Rio de Janeiro, 1991.
- Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos e prismáticos de concreto. **NBR 5738**. Rio de Janeiro, 1984.
- Informação e documentação – Referências – Elaboração. **NBR 6023**. Rio de Janeiro, 2002.
- Projeto de estruturas de concreto armado. **NBR 6118**. Rio de Janeiro, 2003.
- Agregado para concreto. **NBR 7211**. Rio de Janeiro, 1983.
- Cimento Portland - determinação da resistência à compressão. **NBR 7215**. Rio de Janeiro, 1996.
- Agregado - determinação da composição granulométrica. **NBR 7217**. Rio de Janeiro, 1987.
- Agregado - determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis. **NBR 7218**. Rio de Janeiro, 1987.
- Agregado - determinação do teor de materiais pulverulentos. **NBR 7219**. Rio de Janeiro, 1987.
- Concretos - determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos - Método de ensaio. **NBR 7222**. São Paulo, 1994.
- Agregado em estado solto – determinação da massa unitária. **NBR 7251**. Rio de Janeiro, 1982.
- Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado. **NBR 7480**. Rio de Janeiro, 1996.
- Agregado em estado compactado – determinação da massa unitária. **NBR 7810**. Rio de Janeiro, 1983.
- Concreto - determinação do módulo de deformação e diagrama tensão-deformação - Método de ensaio. **NBR 8522**. São Paulo, 1984.
- Agregados - determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de Chapman. **NBR 9776**. Rio de Janeiro, 1987.
- Argamassa e concreto endurecidos - determinação da massa específica, índice de vazios e absorção de água por imersão. **NBR 9778**. Rio de Janeiro, 1987.
- Argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água por capilaridade. **NBR 9779**. Rio de Janeiro, 1995.
- Aglomerantes de origem mineral. **NBR 11172**. Rio de Janeiro, 1989.

- Cimento Portland - determinação da água de consistência normal. **NBR 11580**. Rio de Janeiro, 1991.
- Cimento Portland - determinação dos tempos de pega do cimento. **NBR 11581**. Rio de Janeiro, 1991.
- SI – Prescrições para sua aplicação. **NBR 12230**. Rio de Janeiro, 1992.
- Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland - Especificação. **NBR 13956**. Rio de Janeiro, 1997.
- Sílica ativa para uso em cimento Portland, concreto, argamassa e pasta de cimento Portland - Método de ensaio. **NBR 13957**. Rio de Janeiro, 1997.
- Agregado miúdo - determinação de impurezas orgânicas. **NM 49**. Rio de Janeiro, 2001.
- Agregado graúdo - determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. **NM 53**. Rio de Janeiro, 2001.

AZEVEDO, C. S. **Contribuição das adições minerais para a resistência à corrosão da armadura do concreto**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

BARATA, M. S. **Concreto de alto desempenho no Estado do Pará: estudo de viabilidade técnica e econômica de produção de concreto de alto desempenho com os materiais disponíveis em Belém através do emprego de adições de sílica ativa e metacaulim**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

BATLOULI NETO, J. Edifício e-Tower: Recorde mundial de concreto colorido de alto desempenho. In: CONCRETO COLLOQUIA 2003. **CD ROM**. São Carlos-SP, 2003.

BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

BENTZ, D. P.; GARBOCZI, E. J. Percolation of phases in a three-dimension cement paste microstructural model. **Cement and Concrete Research**. v. 21, n° 2/3, p. 325 – 344, 1991.

BENTZ, D. P.; JENSEN, O. M.; COATS, A. M.; GLASSER, F. P. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials: I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n° 6, p. 953-52, 2000.

BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT. **The durability of steel in concrete: Part 1 – Mechanism of protection and corrosion**. London, 1982.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. Testing aggregates. Methods for determination of particle size and shape. **BS 812: Part 1**, London, 1975.

BRITO, N. E. D. **Avaliação do grau de corrosão das armaduras em estruturas com concreto carbonatado**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete**. St. Edmundbury Press Limited. Great Britain, 1997.

BROWNE, R. D.; GEOGHEAN, M. P.; BAKER, A. F. Analysis of structural condition from durability results. In: Alan P. Crane, ed. **Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction**. London Society of Chemical Industry, Ellis Horwood, p. 193-222, 1983.

CALÇADA, L. M. L. **Estudo da eficácia do ensaio de migração em condições de fluxo não estacionário na previsão da penetração de cloretos em concreto**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

CAO, H. T.; SIRIVAVITNANON, V. Corrosion of steel in concrete with and without silica fume. **Cement and Concrete Research**. v. 21, n° 2/3, p. 316-324, 1991.

CARBONARI, B. M. T.; CARBONARI, G. **Concreto de alto desempenho: do laboratório à obra**. In: Minicurso ENTAC-98, 1998.

- CASCUDO, O. **Contribuição ao estudo e emprego de técnicas eletroquímicas no controle da corrosão de armaduras em concreto armado**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto armado: inspeção e técnicas eletroquímicas**. Pini. São Paulo, 1997.
- CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L. A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas. In: SEMINÁRIO E WORKSHOP EM ENGENHARIA OCEÂNICA. **CD ROM**. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande - RS, 2004.
- CINCOTTO, M. A. Selection of waste materials with pozzolanic activity. In: International Conference on Development of Low-Cost and Energy Saving Construction Materials. **Proceedings**. Rio de Janeiro, v.1, p. 287-297, 1984.
- CLIMENT, M. A.; VIQUEIRA, E.; de VERA, G.; LÓPEZ-ATALAYA, M.M. Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 893-898, 1999.
- COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. Durable Concrete Structures. **Bulletin d'Information n° 183**. May, 1992.
- COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. Diagnosis and Assessment of Concrete Structures – State of the Art Report. **Bulletin d'Information n° 192**. Janvier, 1998.
- COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. Strategic for Testing and Assessment of Concrete Structures. **Bulletin d'Information n° 243**. May, 1998.
- COLLEPARDI, M. A durabilidade em questão. **Téchne**. n. 38, p. 52 – 57, 1998.
- CONDE, A.; DAMBORENEA, J. J. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coating. **Corrosion Science**, n° 44, p. 1555-1567, 2002.
- COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 933-943, 1999.
- COSTENARO, F. L. **Desenvolvimento de concreto de alto desempenho com adições de cinza e sílica da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado) - Interunidades - IFSC - IQSC - EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- CRIVELARO, M. **Avaliação do comportamento frente à corrosão pelo ataque de cloreto de argamassa armada após vários tratamentos protetores**. Tese (Doutorado) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2002.
- DAFICO, D.A. **Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- DAL MOLIN, D.C.C. **Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- DELLAMANO, J. C. **Uso de microssílica como aditivo na imobilização de rejeitos radioativos em cimento**. Disponível em <<http://www.ipen.br/nr/pd05.htm>>. Acessado em 30/09/2003.
- DIAMOND, S. Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**. v. 30, n° 10, p. 1517-1525, 2000.
- DHIR, R. K.; JONES, M. R.; MCCARTHY, M. J. PFA concrete: chloride induced reinforcement corrosion. **Magazine of Concrete Research**. v. 46, n° 169, p. 269-77, 1994.

- DONZA, H. A.; CABRERA, O. A. The influence of kinds of fine aggregate on mechanical properties of high-strength concrete. In **4th International Symposium on Utilization of High-Strength Concrete**. Paris, p. 153 – 160, 1996.
- ENEVOLDSEN, J. N.; HANSSON, C. M. The Influence of Internal Relative Humidity on the Rate of Corrosion of Steel Embedded in Concrete and Mortar. **Cement and Concrete Research**. v. 24, n° 7, p. 1373-1382, 1994.
- ERFOGDU, S. Compatibility of superplasticizers with cements different in composition. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 767-773, 2000.
- FELDMAN, R. F.; BEAUDOIN, J. J. Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements. **Cement and Concrete Research**. v. 21, n° 2/3, p. 297-308, 1991.
- FERREIRA Jr, E. L.; CAMARINI, G. **Análise de imagens: um avanço para a tecnologia do concreto**. Disponível em <http://www.ucg.br/Institutos/nucleos/nupenge/pdf/Epaminonda_Luiz_Ferreira_Junior.pdf>. Acessado em 07/05/2004.
- FIGUEIREDO, E. P. **Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas – contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado**. v. I e II. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- FOOD OUTLOOK. **Fao Corporate Document Repository**. April, 2004. Disponível: <http://www.fao.org/documents/show_cdr.asp?url_file=/docrep/006/j2084e/j2084e00.htm>. Acessado em 04/02/2005.
- FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. McGraw-Hill Publishing Company. 3th Edition, 1986.
- FORD, S. J.; SHANE, J. D.; MASON, T.O. Assignment of features in impedance spectra of the cement-paste/steel system. **Cement and Concrete Research**. v. 28, n° 12, p. 1737-1751, 1998.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 3^a. ed. Rio de Janeiro, 1996.
- GONZÁLEZ, J. A.; LÓPEZ, W.; RODRÍGUEZ, P. Mecanismos de corrosión en el hormigón armado y factores que controlan su cinética. **Revista Metal**. Madrid. v. 28, p. 297-305, 1992.
- GOWERS, K. R.; MILLARD, S. G. Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion Severity of Steel Using Wenner Technique. **ACI Materials Journal**. v. 96, n° 5, p. 536-541, 1999.
- GU, P. *et al.* A Study of Corrosion Inhibitor Performance in Chloride Contaminated Concrete by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **ACI Materials Journal**. v. 94, n° 5, 1997.
- GU, P.; BEAUDOIN, J.J.; JHANG, M. H.; 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, 1999.
- GUIMARÃES, A. T. C. **Vida útil de estruturas de concreto armado em ambientes marinhos**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- HACHANI, L. D.; CARPIO, J.; FIAUD, C.; RAHARINAIVO, A.; TRIKI, E. Steel corrosion in concretes deteriorated by chlorides and sulphates: electrochemical study using impedance spectroscopy and “stepping down the current” method. **Cement and Concrete Research**. v. 22. p. 56-66, 1992.
- HACHANI, L. D.; FIAUD, C.; TRIKI, E.; RAHARINAIVO, Characterization of steel/concrete interface by electrochemical impedance spectroscopy. **British Corrosion Journal**. v. 29, n° 2, p. 122-127, 1994.
- HACHANI, L. D.; TRIKI, E. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. **Cement and Concrete Research**. v. 26. n° 2. p. 253-266, 1996.

- HARTMANN, C. *et al.* Estudo da influência da relação água/cimento e da consistência na durabilidade dos concretos quanto à penetração de íons cloreto e a carbonatação. In: WORKDUR, São José dos Campos. **Anais**. São José dos Campos, SP, 2001.
- HARTMANN, C. **Avaliação de aditivos superplastificantes base policarboxilatos destinados a concretos de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- HASPARYK, N. P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 1999.
- HAUSMANN, D. A. **Steel corrosion in concrete: how does it occur?** Materials Protection, v.11, nº 6, p. 19-23, 1967.
- HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. Editora Pini. São Paulo, 1986.
- HELENE, P. R. L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. Editora Pini. São Paulo, 1992.
- HELENE, P. R. L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- HELENE, P. R. L. Vida útil das estruturas. **Téchne**. nº 17, p. 28-31, 1995.
- HELENE, P. R. L. Por quê trabalhar com concretos de resistências mais elevadas que as atuais? In: FEHAB. **Palestras**. São Paulo, 2002.
- HELENE, P. R. L. **La Agressividad del Medio y la Durabilidad del Hormigón**. Hormigón, AATH, n. 10, p. 25-35, 1983.
- HO, D.W.S.; LEWIS, R.K. Carbonation of Concrete and its Prediction. **Cement and Concrete Research**. v. 17, nº 3, p. 489-504, 1987.
- HOBBS, D.W. Carbonation of Concrete Containing PFA. **Magazine of Concrete Research**. v. 40, nº 143, p. 69-78, 1988.
- HOFFMAN, A. T.; DAL MOLIN, D. Influência da adição de sílica ativa, relação água/aglomerante, temperatura e tempo de cura no coeficiente de difusão de cloretos e na vida útil de concretos. In: XXX JORNADAS SUL-AMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL. **CD ROM**. Brasília – DF, 2002.
- HONG, K.; HOOTON, R.D. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. **Cement and Concrete Research**. v. 29, p. 1379-1386, 1999.
- HOOTON, R. D.; PUN, P.; KOJUNDIC, T.; FIDJESTOL, P. Influence of silica fume on chloride resistance of concrete. In: **Proceedings of the PCI/FHWA International Symposium on High Performance Concrete**, p. 245-256, 1997.
- HUO DA; GOWERS, K. R.; DONGWEI, W.; DAWANG, L.; ZHUO, Z.; MILLARD, S. G. Corrosion assessment of reinforced concrete structures in corrosive environments in Chinese chemical industry. **British Corrosion Journal**. v. 36, nº 1, 2001.
- IBGE. **Estatística de produção agropecuária (2002)**. Disponível em: < ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_%5Banual%5D/2003/>. Acessado em 04/02/2005.
- 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**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- ISAIA, G. C. A durabilidade do concreto de alto desempenho e o meio ambiente: um estudo sócio-econômico. In: 41º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. **CD ROM**. Salvador-BA, 1999.

- ISMAIL, M.; OHTSU, M. Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy. **Construction and Building Materials**, 2005.
- ISMAIL, M. E.; SOLEYMANI, H. R. Monitoring corrosion rate for ordinary portland concrete (OPC) and high-performance concrete (HPC) specimens subjected to chloride attack. **Canadian Journal of Civil Engineering**. v. 29, p. 863-874, 2002.
- JIANGYUAN HOU, D. D. L. Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. **Corrosion Science**. n° 42, p. 1489-1507, 2000.
- JOHN, D. G.; SEARSON, P. C.; DAWSON, J. L. Use of AC impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions. **British Corrosion Journal**. v. 16, n° 2, p. 102-106, 1981.
- JUCÁ, T. R. P. **Avaliação de cloretos livres em concretos e argamassas de cimento Portland pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiânia, Goiânia, 2002.
- KATTAR, J. E.; REGATTIERI, C. E. Influência dos tipos de cimento em algumas propriedades do concreto. In: 40º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO. **CD ROM**. Rio de Janeiro, 1998.
- KAYALI, O.; ZHU, B. Corrosion performance of medium-strength and silica fume high-strength reinforced concrete in a chloride solutions. **Cement and Concrete Composites**. v.27, p. 117-124, 2005.
- KLIMESCH, D. S.; GUTOVIC, M.; RAY, A. Use of DTA-TG the evaluation of autoclaved cement-based systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 75, p. 197-204, 2004.
- KJELSEN, K. O.; JENNINGS, H. M.; LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. **Cement Concrete Research**. v. 26, n° 4, p. 593-599, 1996;
- KRAUSHAAR, J. J.; RISTINEN, R. A. **Energy and Problems of a Technical Society**. John Wiley & Sons, Revised Edition, USA, 1988.
- LACERDA, C. S. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- LAMBERT, P, PAGE, C. L.; VASSIE, P. R. W. Investigation of reinforcement corrosion. Electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete. **Material Structure**. n.24, p. 351-358, 1991.
- LAY, P; LAWRENCE, P. F.; WILKINS, N. J. M.; WILLIAMS, D. E. An a.c. impedance study of steel in concrete. **Journal of Applied Electrochemistry**. n° 15, p.755-766, 1985.
- LEE, S. L. *et al.* Accelerated test of ingress of chloride ions in concrete under pressure and concentration gradients. **Magazine of Concrete Research**. v. 48, n° 174, p. 15-25, 1996.
- LEGRAN, C.; WIRQVIN, E. Effects of the initial structure of the cement paste in fresh concrete on the first development of strength. Influence of superplasticizer. In: **9th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT**. New Delhi. v. 5, p. 95-101, 1992.
- LEMOINE, L.; WENGER, F.; GALAND, J. Study of the corrosion of concrete reinforcement by electrochemical impedance measurement. **Corrosion rates of steel in concrete**. ASTM STP 1065, p. 118-133, 1990.
- LIBORIO, J. B. L. **Estudo patológico das construções de argamassa armada existentes no Brasil**. Tese (Doutorado) - EESC - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- LIBORIO, J. B. L. Avanços tecnológicos dos concretos estruturais nos últimos 30 anos. In: IBRACON 30 ANOS. **CD ROM**. São Paulo, 2002.
- LIBORIO, J. B. L *et al.* Desenvolvimento tecnológico dos concretos nos últimos 50 anos. In: CONCRETO COLLOQUIA 2003. **CD ROM**. São Carlos -SP, 2003.

- LIBORIO, J. B. L. Concreto de alto desempenho – uma tecnologia simples para a produção de concretos estruturais. **Revista Concreto**. Junho. p. 78-86, 2004.
- LIMA, M. G. **Influência dos componentes do concreto na corrosão das armaduras**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1989.
- LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- LIMA, R. C. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- LONG, A. E. Introduction to a Series of Technical Notes In-situ Non-destructive Testing Techniques. **Structures and Building**. Proceedings of the Institution of Civil Engineers. v.99, February, 1993.
- LUPING, T.; NILSSON, L. O. Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying electrical field. **ACI Materials Journal**, v. 89, n° 1, p. 49-53, 1992.
- MACHADO, M. A. G. T. C. **Inibidores de corrosão em concreto armado contra o ataque de agentes da chuva ácida**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- MAGALHÃES, C. P.; FOLLONI, R.; FURMAN, H. Análise da patologia das obras de arte do município de São Paulo. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE REFORÇOS, REPAROS E PROTEÇÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO. **Anais**. EPUSP, São Paulo, 1989.
- MALANI, C.H.; KALOIDAS, V. Carbonation and Porosity of Mortar Specimens with Pozzolan and Hydraulic Cement Admixtures. **Cement and Concrete Research**. v. 24, n° 8, p. 1444-1454, 1994.
- MALHOTRA, V. M.; BOUZOUBAÂ, N. B.; ZHANG, M.H. The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**. v. 27, p. 1861-1874, 1997.
- MALHOTRA, V. M. ; CARETTE, G. G. Silica fume: a pozzolan of new interest for use in some concretes. **Concrete Construction**. p. 445-446, 1982.
- MARCIANO, E.; AÏTICIN, P. C. High-performance concrete and sustainable development. In: IV INTERNATIONAL ACI/CANMET ON QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES AND RECENT ADVANCES IN CONCRETE MATERIALS AND TESTING. **CD ROM**. Recife-PE, 6-7 Set, 2005.
- MERCK, E.; SIRIVIVATNANON. Field indicator of chloride penetration depth. **Cement and Concrete Research**. v. 33. p. 1113-1117, 2003.
- MEEKS, K. W. ; CARINO, N. J. Curing of High-Performance Concrete: Report of the State-of-the-Art. **National Institute of Standards and Technology**. Disponível em: < <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/build99/art026.html>> . Acessado em 04/02/2005.
- MEDEIROS, M. H. F.; HELENE, P. R. L. Estudo de variáveis que influenciam nas medidas de resistividade de estruturas de concreto armado. **Revista Engenharia Civil**, Universidade do Minho, Portugal, n° 12, p. 55-64, 2001.
- MEDEIROS, M. H. F. **Estruturas de concreto com corrosão de armaduras por carbonatação: comparação de argamassas de reparo quanto à proteção do aço**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- MEIJERS, S. J. H. *et al.* Computational results of a model for chloride ingress in concrete including convection, drying-wetting cycles and carbonation. **Materials and Structures**. v. 38, p. 145-154, 2005.

- MELO, A. B. **Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland**. Tese (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais IFSC – IQSC – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- METHA, P. K.; MONTEIRO, J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. Pini. São Paulo, 1994.
- MEHTA, P. K. Reducing the Environmental Impact of Concrete. **Concrete International**, v.23, nº 10, Oct. p.61-66, 2001.
- MONFORE, G.E. The electrical resistivity of concrete. **Portland Cement Association**, May (Bulletin, 224). p. 35-48, 1968.
- MONTEIRO, P. J. M. *et al.* Influence of Water-Cement Ratio and Cover Thickness on Chloride Extraction of Reinforced Concrete. **ACI Materials Journal**. v. 102, nº 1, p. 9-14, 2005.
- MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A. M. P.; SALTA, M. M. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. **Cement and Concrete Composites**. v. 22. p. 175-185, 2000.
- NAKAMURA, J. NBR 6118: a busca da durabilidade. **Revista Técnica**, nº 86, Maio, p. 24-30, 2004.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Pini, São Paulo, 1997.
- ODA, G. A. **Estudo da atividade pozolânica da sílica de casca de arroz em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais IFSC – IQSC – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- OLIVEIRA, C. T. A. **Água do poro de pastas de cimento com escória**. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- OLIVEIRA, A.; SOUZA, V. C. M. **Influência dos micro-climas do Rio de Janeiro no desenvolvimento dos processos patológicos do concreto armado**. Disponível em: <<http://66.102.7.104/search?q=cache:ZEcLzItaKhcJ:civil.uprm.edu/revistadesastres/Vol3num2/2%2520Armando.pdf+%C3%ADndice+patologia+corros%C3%A3o+armaduras;hl=pt-BR>>. Acessado em 03/03/2005.
- OTSUKI, N.; NAGATAKI, S.; NAKASHITA, K. Evaluation of AgNO₃ Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials. **ACI Materials Journal**. Paper. v. 89, nº 6, November-December, p. 587-592, 1992.
- PAGE, C. L.; LAMBERT, P.; VASSIE, P. R. Investigations of reinforcement corrosion. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. **Materials and Structures**. v. 24, p. 243-252, 1991.
- PAPWORTH. **Production of silica fume**, 1997.
- PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Publicação IPT 2032, 1993.
- PAULON. V. A. Interface entre pasta de cimento e agregado: a influência na durabilidade dos concretos. **Técnica**. nº 25, p. 29-31, 1996.
- PEREIRA, L. F. L. C. **Determinação de cloretos em concretos de cimento Portland: influência do tipo de cimento**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- PETROCOKINO, M.D. Les divers aspects de la corrosion des armatures dans les ouvrages en béton armé e précontraint. **Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics**. v. 13, nº 153, p. 915-36, 1960.
- POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. National Association of Corrosion Engineers (NACE). Houston, 1974.

- RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. Hemus Editora Ltda. s.n.
- RAMACHANDRAN, V. S. Concrete admixture handbook – properties, science and technology, **Noye publications**. N. Jersey, 1985.
- RAO, G. A. Influence of silica fume replacement of cement on expansion and drying shrinkage. **Cement and Concrete Research**, v. 28, nº 10, p. 1505–1509, 1998.
- RASHEEDUZZAFAR, A.; AL-SAADOUN, S. S.; AL-GAHTANI, A. S. DAKHIL, F.H. Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforced steel in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 723-738, 1990.
- RÊGO, J. H. S. **Viabilidade técnica da utilização da cinza de casca de arroz produzida sem controle de temperatura como adição mineral ao cimento**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.
- REPETTE, W. L. **Modelo Matemático de Previsão de Vida Útil de Revestimentos de Proteção do Concreto em Meios de Elevada Agressividade**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 1997.
- RICHARDSON, M.G. **Carbonation of reinforced concrete: its causes and management**. New York: CITIS Ltd, Publishers, 1988.
- RICHARDSON, I. G.; GROVES, G.W. **The composition and structure of C-S-H gels in cement pastes containing blast-furnace-slag**. In: ICCI, 9th, New Delhi, 1992.
- RODRIGUEZ, J. A.; ANDRADE, C. **Influencia de la corrosión de las armaduras en la capacidad portante de las estructuras de hormigón armado**. Relatório IET, 457-8-144, 1992.
- RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E.; GONZALEZ, J. A. Methods for studying corrosion in reinforced concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 46, nº 167, p. 81-90, 1994.
- RYAN, M. P.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B.M.; MCPHALL, D. S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, February, 2002.
- SAGOE-CRENTSIL, K. K.; GLASSER, F. P.; IRVINE, J. T. S. Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy. **British Corrosion Journal**, v. 27, nº 2, p. 113-118, 1992.
- SALTA, M. M. Influence of fly ash on chloride diffusion in concrete. In: CORROSION AND CORROSION PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE - PROCEEDING OF INTERNATIONAL CONFERENCE HELD AT THE UNIVERSITY OF SHEFFIELD. Sheffield Academic Press. England, 24-28 July, 1994.
- SARKAR, S. L.; CHANDRA, S.; BERNTSSON, L. Interdependence of Microstructure and Strength of Structural Lightweight Aggregate Concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 14, p. 239-248, 1992.
- SCHIESSL, P. **Corrosion of steel in concrete**. Report of Technical Committee 60-CSC. Chapman and Hall Ltda, 1988.
- SCHNEIDER, J. A.; GASTALDINI, A. L. G.; ISAIA, G. C.; WEGNER, D. A eficiência da escória de alto forno e ativador químico na penetração de íons cloreto no concreto. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. **CD ROM**. Recife - PE, 01-07 Set, 2005.
- SELLEVOLD E.; NIELSEN, T. **Condensed silica fume in concrete, a world review**. Supplementary Cementing Materials for Concrete, CANMET, Canadian Government Publishing Centre. p. 214, 1987.
- SELMO, S. M. S. **Aço carbono em pastas de gesso de construção: estimativas de taxa de corrosão por impedância e por método gravimétrico conjugado à análise de imagem**. v. I, II, III e IV. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

- SERRA, G. G. **Perspectivas do concreto de alto desempenho na arquitetura brasileira**. In: NUTAU, 2001.
- SHAN JING, S. H. *et al.* Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed. **Powder Technology**. v. 117. p. 232-238, 2001.
- SILVA, I. J. **Contribuição ao estudo dos concretos de elevado desempenho: propriedades mecânicas, durabilidade e microestrutura**. Tese (Doutorado) - Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais IFSC – IQSC – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- SILVA, F. G.; TOMMASELLI, M. A. G.; LIBORIO, J. B. L.; KURI, S. E. A influência da umidade na análise de impedância eletroquímica em concretos. In: XXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO. **Anais**. Rio de Janeiro – RJ, 21-25/jun, 2004.
- SILVA, V. M. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas executados com e sem adição de sílica ativa**. Dissertação (Mestrado) - Interunidades - IFSC – IQSC – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- SILVA, V. S. **Aderência de chapiscos em concretos estruturais – melhoria da microestrutura da zona de interface pela adição da sílica da casca de arroz**. Tese (Doutorado) - Interunidades - IFSC – IQSC – EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- SILVA, V. M.; LIBORIO, J. B. L. Comportamento da carbonatação nas fissuras de viga em concreto armado. In: 47º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. **CD ROM**. Recife - PE, 01-07 Set, 2005.
- SITTER, W. Interdependence between technical service life prediction. In: **International Workshop Prediction of Service Life of Concrete Structures**. p. 78-89, 1986.
- SNYDER, K. A.; FERRARIS, C.; MARTYS, N. S.; GARBOCZI, E. J. Using Impedance Spectroscopy to Assess the Viability of the Rapid Chloride Test for Determining Concrete Conductivity. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. v. 105, nº 4, p. 497-509, 2000.
- STANISH, K.D.; HOOTON, R.D.; THOMAS, M.D.A. **Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review**. Disponível em: < <http://www.google.com.br/search?q=cache:9oCVhevTmT8J:www.tfhr.gov/hnr20/pubs/chlconcrete.pdf+%E2%80%9CPrediction+of+Chloride+Penetration+in+Concrete%E2%80%9D;hl=pt-BR>>. Acessado em 20/05/2004.
- STEPKOWSKA, J. L. *et al.* Study of hydration of two cements of different strengths. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 69, p. 187-204, 2002.
- STUTZMAN, P. E. Guide for X-Ray Powder Diffraction Analysis of Portland Cement and Clinker. **National Institute of Standards and Technology**. March, 1996.
- SURYAVANSHI, A. K.; SCANTLEBURY, J. D.; LYON, S. B. Corrosion of reinforcement steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride. **Cement and Concrete Composites**. v. 20, p. 263-281, 1998.
- TACHIBANA, D. *et al.* High-strength concrete incorporating several admixtures. **American Concrete Institute. High-strength concrete – Second International Symposium, SP-121**. p. 309-330, 1990.
- TAKEYA, T. Análise experimental de estruturas. **Notas de aula**. Serviço gráfico - Escola de Engenharia de São Carlos, 2001.
- TAYLOR, H. F. W.; NEWBURY, D. E. An electron microprobe study of a mature cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 14, nº 4, p. 565-73, 1984.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd Edition. Thomas Telford Edition, 1997.

- THANGAVEL, K.; RENGASWAMY, N. S. Relationship between Chloride/hydroxide Ratio and Corrosion Rate of Steel in Concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 283-292, 1998.
- THOMAS, M. Chloride thresholds in marine concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n° 4. p. 513-519, 1996.
- TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Swedish Cement and Concrete Research Institute. 1982.
- UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D. The role of esteric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n° 1, p. 37–50, 1997.
- VOGEL, A. **Análise inorgânica quantitativa**. Guanabara dois, 3ª ed. Rio de Janeiro, 1981.
- WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Edusp. Universidade de São Paulo, 2003.
- ZHANG, M. H.; GJORV, O. E. Permeability of High-Strength Lightweight Concrete. **ACI Materials Journal**, v. 88, n° 5, 1991.