



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS  
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA  
IÔNICA DA SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA**

**VINICIUS DE KAYSER ORTOLAN**

São Leopoldo, Agosto de 2015.



VINICIUS DE KAYSER ORTOLAN

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO pH E DA FORÇA IÔNICA  
DA SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO NA  
RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

**Orientador:** Prof. Dr. Mauricio Mancio

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Bernardo Fonseca Tutikian

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Oswaldo Cascudo

Prof<sup>a</sup>. Dra. Marlova Piva Kulakowski

São Leopoldo, Agosto de 2015.



VINÍCIUS DE KAYSER ORTOLAN

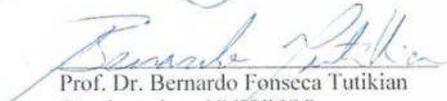
**“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH E DA FORÇA IÔNICA DA SOLUÇÃO DOS POROS DO CONCRETO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DA ARMADURA”**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Gerenciamento de Resíduos, da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS.

Aprovada em 28 de agosto de 2015

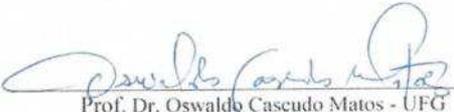
  
Prof. Dr. Mauricio Mancio  
Orientador - UNISINOS

  
Prof.ª Dr.ª Luciana Paulo Gomes  
Coordenadora do PPGEC - UNISINOS

  
Prof. Dr. Bernardo Fonseca Tutikian  
Coorientador - UNISINOS

BANCA EXAMINADORA

  
Prof.ª Dr.ª Marlova Piva Kulakowski -UNISINOS

  
Prof. Dr. Oswaldo Cascudo Matos - UFG



Dedico este trabalho à minha família.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família que de forma incondicional sempre me apoiou em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Mancio, pela orientação, amizade, auxílio neste período de dois anos.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Bernardo Tutikian, pela dedicação, atenção prestada e experiências compartilhadas.

Aos demais professores pelos ensinamentos recebidos ao longo desta jornada.

Às colegas, Fernanda Pacheco e Josiane Pires, que auxiliaram com revisões deste trabalho.

Aos laboratoristas do Laboratório de Materiais de Construção (LMC), Maurício, Rodrigo, Ingrid, pelo auxílio, atenção e dedicação durante todos os ensaios.

Um especial agradecimento a toda equipe do Instituto itt Performance pelo auxílio de várias formas e principalmente pela concessão da bolsa de estudos.

Muito Obrigado



## **FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA**



**PERFORMANCE**  
Instituto Tecnológico em Desempenho e Construção Civil

Instituto Tecnológico em Desempenho e  
Construção Civil



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	JUSTIFICATIVA .....	22
1.2	OBJETIVOS .....	24
1.2.1	<i>Objetivo geral</i> .....	24
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	24
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA .....	25
1.4	DELIMITAÇÕES DO TRABALHO.....	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>27</b>
2.1	CONCRETO ARMADO .....	27
2.1.1	<i>Cimento Portland</i> .....	27
2.1.2	<i>Adições minerais e reação pozolânica</i> .....	29
2.1.3	<i>Porosidade</i> .....	31
2.1.4	<i>Composição da solução dos poros</i> .....	33
2.2	CORROSÃO DAS ARMADURAS.....	36
2.2.1	<i>Conceito Básico</i> .....	36
2.2.2	<i>Corrosão do aço em estruturas de concreto armado</i> .....	38
2.2.3	<i>Passivação</i> .....	42
2.2.4	<i>Efeito do pH</i> .....	43
2.2.5	<i>Força Iônica</i> .....	45
2.3	TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICO.....	48
2.3.1	<i>Resistividade elétrica</i> .....	48
2.3.2	<i>Resistência de polarização</i> .....	49
2.3.3	<i>Potencial de corrosão</i> .....	51
2.4	TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO PORO DE PASTAS ENDURECIDAS .....	52
2.4.1	<i>Água de Equilíbrio</i> .....	52
2.4.2	<i>Extração sob pressão</i> .....	53
<b>3</b>	<b>PROGRAMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
3.1	PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO .....	55
	<i>Etapa I</i> .....	57
	<i>Etapa II</i> .....	57
3.1.1	<i>Variáveis de Resposta</i> .....	58
3.1.2	<i>Fatores de Controle</i> .....	59
3.1.3	<i>Análise Estatística dos Resultados</i> .....	59
3.2	MATERIAIS.....	59
3.2.1	<i>Cimento</i> .....	59
3.2.2	<i>Cinza volante</i> .....	60
3.2.3	<i>Sílica Ativa</i> .....	62
3.2.4	<i>Agregado graúdo</i> .....	64
3.2.5	<i>Agregado miúdo</i> .....	65
3.2.6	<i>Armadura</i> .....	65
3.3	PROPORCIONAMENTO DOS MATERIAIS .....	66
3.3.1	<i>Produção dos concretos</i> .....	66
3.3.2	<i>Produção das pastas</i> .....	69
3.4	MÉTODOS.....	70
3.4.1	<i>Ensaio de avaliação da corrosão</i> .....	70
3.4.2	<i>Ensaio de resistência à compressão axial</i> .....	76
3.4.3	<i>Extração da solução dos poros</i> .....	76
3.4.4	<i>Análise dos íons e medidas de pH das soluções dos poros</i> .....	77
3.4.5	<i>Análise de variância dos dados</i> .....	79
<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>81</b>
4.1	ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL.....	81
4.2	ANÁLISE QUÍMICA DA SOLUÇÃO DOS POROS .....	82
4.2.1	<i>Análise do teor dos íons da solução dos poros</i> .....	82
4.2.2	<i>Determinação do pH</i> .....	87

4.2.3	<i>Força Iônica</i> .....	92
4.3	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO .....	94
4.3.1	<i>Resistividade Elétrica</i> .....	94
4.3.2	<i>Potencial de Corrosão</i> .....	98
4.3.3	<i>Resistência de Polarização</i> .....	102
4.4	POTENCIAL DE CORROSÃO X PH.....	107
4.5	RELAÇÃO ENTRE RESISTIVIDADE ELÉTRICA, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, FORÇA IÔNICA E PH	109
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>117</b>
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	117
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	119
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>121</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição mineralógica do cimento Portland sem adições.....	27
Tabela 2 – Caracterização dos cimentos Portland.....	29
Tabela 3 – Caracterização da solução do poro.....	34
Tabela 4 – Variação do pH com consequências na força iônica.....	46
Tabela 5 – Risco de corrosão associado à resistividade de concreto.....	48
Tabela 6 – Valores de referência para resistividade elétrica do concreto.....	49
Tabela 7 – Valores relativos a densidade de corrente de corrosão e a perda de seção.....	50
Tabela 8 – Resistência de polarização típica do aço no concreto.....	51
Tabela 9 – Critérios para corrosão do aço no concreto.....	51
Tabela 10 – Critérios baseados na medida do potencial para avaliação da corrosão do aço no concreto.....	52
Tabela 11 – Programa experimental etapa I.....	57
Tabela 12 - Programa experimental etapa II.....	58
Tabela 13 – Propriedades química, físicas e mecânicas do cimento.....	60
Tabela 14 – Composição química da Cinza Volante.....	60
Tabela 15 – Diâmetros equivalente da cinza volante.....	61
Tabela 16 – Composição química da sílica ativa.....	62
Tabela 17 – Diâmetros equivalente da sílica ativa.....	63
Tabela 18 – Análise granulométrica do agregado graúdo.....	64
Tabela 19 – Análise granulométrica do agregado miúdo.....	65
Tabela 20 – Composição química dos aços.....	65
Tabela 21 - Traços unitários utilizados na pesquisa.....	67
Tabela 22 – Abatimento das misturas.....	68
Tabela 23 – Traços unitários dos materiais constituintes das pastas.....	69
Tabela 24 – Método empregado para cada íon.....	78
Tabela 25 – Parâmetros de cada método utilizado.....	78
Tabela 26 – Análise da solução aquosa dos poros.....	82
Tabela 27 – Resultados de pH das diferentes misturas para as idades determinadas.....	87
Tabela 28 – Resultados dos valores de pH encontrados na literatura para adições de cinza volante.....	90
Tabela 29 – Resultados dos valores de pH encontrados na literatura para adições de cinza volante.....	90
Tabela 30 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de pH.....	91
Tabela 31 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de pH.....	91
Tabela 32 – Análise da força iônica da solução aquosa dos poros.....	92
Tabela 33 – Análise da força iônica (IS) com o pH da solução aquosa dos poros.....	93
Tabela 34 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de Força Iônica.....	93
Tabela 35 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de Força Iônica.....	93
Tabela 36 – Resultados da resistividade.....	95
Tabela 37 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de resistividade elétrica.....	97
Tabela 38 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de resistividade.....	97

Tabela 39 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de potencial de corrosão.....	101
Tabela 40 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e do tempo nas medições de potencial de corrosão.....	101
Tabela 41 – Resultados parciais do $i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e $R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ ) .....	102
Tabela 42 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de densidade de corrente .....	106
Tabela 43 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e do tempo nas medições de densidade de corrente .....	106
Tabela 44 – Potencial de corrosão (V) x pH.....	107

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grau de hidratação dos componentes do cimento.....	28
Figura 2 – Concentração iônica x Tempo de hidratação. ....	33
Figura 3 – Influência da cinza volante sobre o pH da solução em diferentes idades de cura. .	35
Figura 4 – Influência da sílica ativa sobre o pH da pasta de cimento em diferentes idades de cura. ....	36
Figura 5 – Representação de uma pilha eletroquímica da corrosão da armadura no concreto.	38
Figura 6 – Modelo de Tuutti para a corrosão de armaduras – modelo ajustado.....	40
Figura 7 – Formação de pite de corrosão pela ação dos cloretos. ....	42
Figura 8 – Faixas de equilíbrio do potencial-pH. ....	44
Figura 9 – Resistência de polarização com variação do pH e com força iônica constante. ....	47
Figura 10 – Resistência de polarização com variação do pH e da força iônica . ....	47
Figura 11 – Esquema simplificado da extratora da fase líquida dos poros. ....	53
Figura 12 – Etapas do programa experimental.....	56
Figura 13 - Difratograma de raios X da cinza volante. ....	61
Figura 14 – Distribuição granulométrica da cinza volante.....	62
Figura 15 – Distribuição granulométrica da sílica ativa.....	63
Figura 16 – Difratograma de raios X da sílica ativa.....	64
Figura 17 – Fôrma para ensaio do GECOR.....	67
Figura 18 – Equipamento GECOR 8.....	71
Figura 19 – Sensor A.....	72
Figura 20 – Sensor posicionados para realização do ensaio.....	73
Figura 21 – Tela de análise de ruídos do GECOR 8.....	73
Figura 22 – Tela com resultados (a) densidade de corrente, (b) potencial de corrosão .....	74
Figura 23 – Configuração das quatro sondas de medição da resistividade do concreto .....	75
Figura 24 – (a) Vista do dispositivo de extração com a seringa descartável estéril para coleta. (b) Vista do dispositivo de extração posicionado na prensa hidráulica.....	77
Figura 25 – (a) Altura do corpo de prova antes da extração. (b) Altura do corpo de prova após extração.....	77
Figura 26 – Solução antes e após neutralização .....	79
Figura 27 – Evolução da resistência à compressão axial dos concretos.....	81
Figura 28 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução referência.....	83
Figura 29 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 25% CV.....	84
Figura 30 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 50% CV.....	85
Figura 31 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 75% CV.....	85
Figura 32 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 5% SA. ....	86
Figura 33 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 10% SA. ....	86
Figura 34 – Evolução do pH das pastas com substituição parcial do cimento por sílica ativa nas diversas idades .....	88
Figura 35 – Evolução do pH das pastas com substituição parcial do cimento por cinza volante nas diversas idades .....	88
Figura 36 – Evolução da resistividade para todas as misturas .....	95
Figura 37 – Evolução da potencial de corrosão para os teores cinza volante .....	98
Figura 38 – Evolução do potencial de corrosão para os teores sílica ativa .....	99
Figura 39 – Evolução da resistência de polarização para os teores cinza volante.....	103
Figura 40 – Evolução da resistência de polarização para os teores sílica ativa.....	104
Figura 41 – Faixas de equilíbrio do potencial-pH das armaduras analisadas.....	108
Figura 42 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 3 dias .....	109

Figura 43 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 7 dias .....	110
Figura 44 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 28 dias .....	111
Figura 45 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 91 dias .....	112
Figura 46 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 3 dias .....	113
Figura 47 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 7 dias .....	114
Figura 48 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 28 dias .....	115
Figura 49 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 91 dias .....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas técnicas  
ACI - American Concrete Institute  
ASTM – America Society Testing and Materials  
a/c – água/cimento  
a/alg – água/aglomerante  
CCA – Cinza de casca de arroz  
CP – Corpo de Prova  
 $E_{\text{corr}}$  – Potencial de Corrosão  
EUA – Estados Unidos da América  
FHWA – Federal Highway Administration  
 $i_{\text{corr}}$  – Densidade de corrente de corrosão  
itt – Instituto de Tecnologia  
LEME - Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais  
pH – Potencial de Hidrogênio  
PIB – Produto Interno Bruto  
 $R_p$  – Resistência de Polarização  
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
UNISINOS – Universidade do Vale do Rio dos Sinos



## RESUMO

ORTOLAN, V. K. **Avaliação da influência do pH e da força iônica da solução dos poros do concreto na resistência à corrosão da armadura.** São Leopoldo, 2015. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo, 2015.

A corrosão do aço é uma das principais formas de degradação das estruturas de concreto armado. Substituições parciais do cimento Portland por elevados teores de adições pozolânicas resultam em diminuição da concentração de hidróxido de cálcio, levando a uma redução do pH da solução do poro e influenciando na formação dos filmes de passivação sobre o aço. Este trabalho teve por objetivo avaliar a influência do pH e da força iônica da solução dos poros na resistência à corrosão em concretos armados produzidos com substituições parciais do cimento por cinza volante e por sílica ativa, determinação da composição química da solução dos poros (a fim de quantificar a força iônica e o pH), e medição da resistência à corrosão com o auxílio de ensaios eletroquímicos, em diferentes idades. Seis traços de concreto foram produzidos, com variados teores de substituição, com o intuito de reduzir o pH da solução dos poros. Além do traço de referência (0%), foram confeccionados concretos com 25%, 50% e 75% de cinza volante, e 5% e 10% de sílica ativa. A composição química da solução dos poros de cada traço foi medida nas idades de 4 horas, 3 dias, 7 dias, 28 dias e 91 dias, e os valores obtidos para o pH e força iônica destas soluções foi utilizado para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nos ensaios de potencial de corrosão, resistência de polarização e resistividade elétrica, também realizados ao longo de 91 dias em blocos de concreto armados com aço CA-50. Os resultados obtidos são consistentes com estudos anteriores, que mostram que o efeito do pH sobre a formação dos filmes de passivação depende do valor da força iônica da solução do poro. Os resultados mostram que, principalmente nas primeiras idades, quando os filmes de passivação estão sendo formados, as substituições parciais do cimento por cinza volante ou sílica ativa melhoram o desempenho da passivação da armadura, mesmo com uma leve diminuição do pH, desde que acompanhada da redução da força iônica das soluções. Este efeito é explicado pela diminuição da solubilidade dos óxidos e hidróxidos formadores dos filmes de passivação, associados à diminuição da condutividade elétrica da solução em virtude da redução da força iônica. Cabe ressaltar que neste período inicial (ao longo dos primeiros 7 dias), a resistividade elétrica do concreto manteve-se aproximadamente constante para os diferentes traços, não exercendo efeito significativo na melhoria da resistência à corrosão observada para os concretos com adições minerais. Assim, observa-se que é possível substituir parcialmente o cimento por cinza volante ou sílica ativa, sem causar danos à passivação da armadura, mesmo com uma leve redução do pH.

Palavras-chave: Concreto; Força iônica; pH; Aço; Passivação.



## ABSTRACT

ORTOLAN, V. K. **Evaluation of the influence of pH and ionic strength of pore solution of concrete in the reinforcement corrosion resistance.** São Leopoldo, 2015. 128 p. Dissertation (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo. 2015.

Corrosion of steel is one of the major forms of deterioration of reinforced concrete structures. Partial replacement of cement Portland by high levels of pozzolanic additions result in decreased concentration of calcium hydroxide, leading to a reduction in the pH of the pore solution and influencing the formation of passive films on steel. This study aimed to evaluate the influence of pH and the ionic strength of the pore's solution in the corrosion resistance of reinforced concrete made with partial replacement of cement with fly ash and silica fume, determining the chemical composition of the pore solution (in order to quantify the ionic strength and pH), and corrosion resistance measurement with the aid of electrochemical tests, at different ages. Six concrete mixtures were produced with various substitution concentrations, in the order to reduce the pH of the pore solution. Besides the reference (0%), it was prepared concretes with 25%, 50% and 75% of fly ash, 5% and 10% of silica fume. The chemical composition pore's solution of each proportion was measured at ages of 4 hours, 3 days, 7 days and 91 days, and the values obtained for pH and ionic strength of these solutions was used to assist in interpreting the results obtained from the tests of corrosion potential, polarization resistance and electrical resistivity, also conducted over 91 days in reinforced concrete blocks with CA-50 steel. The final results are consistent with previous studies, showing the effect of pH on the formation of passivation films depends on the ionic strength value of the pore solution. The results show that, mainly in early ages, when the passivation films are being formed, the partial cement replacement by fly ash and silica fume improves the passivation steel performance, even with a slight decrease in pH, if accompanied the reducing the ionic strength of the solutions. This effect is explained by decrease in solubility of the oxides and hydroxides of maker's passivation films, associated with decrease electrical conductivity of the solutions due the reduction of the ionic strength. Note that in this initial period (over the first seven days), the concrete resistivity remained approximately constant for different proportion, no exercising significant effects on improving corrosion resistance for additions mineral concrete. Thus, it is observed that it is possible to partially replace cement by fly ash or silica fume, without causing damage to passivation of steel, even with a slight reduction on the pH.

Key-words: Concrete; Ionic Strength, pH, Steel; Passivation.



# 1 INTRODUÇÃO

Em face dos problemas de degradação das estruturas devidos à corrosão das armaduras, das novas necessidades competitivas e das exigências de sustentabilidade no setor da construção civil, demanda-se uma maior durabilidade das estruturas de concreto armado.

As emissões de gases de efeito estufa na atmosfera vêm se tornando um dos principais mecanismos balizadores da sustentabilidade. Sobre o lançamento destes gases, destaca-se o cimento como um dos principais emissores de CO<sub>2</sub> na atmosfera, em uma proporção aproximada de 0,9 quilograma de CO<sub>2</sub> por quilograma de clínquer (NONAT, 2014).

Ainda que a indústria do cimento seja responsável por cerca 90% das emissões de gás carbônico envolvidas na produção do concreto, existe a possibilidade da incorporação de resíduos dos mais distintos setores, inclusive o da construção civil, reduzindo o impacto ambiental (ARAUJO *et al.*, 2013).

O uso considerável de adições provindas de co-produtos industriais na composição cimentícia garante ao Brasil emissões de gás carbônico inferiores à média mundial (LIMA, 2010). A utilização de cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno na composição de materiais cimentícios, em geral, apresentam viabilidade econômica, técnica e ambiental (COSTA *et al.*, 2013).

Considerando os benefícios da utilização destes materiais, sua obtenção fácil e o interesse em pesquisas e desenvolvimentos de materiais com incorporação de resíduos, destacando ainda um desafio para análise do desempenho durável de concretos com a utilização de materiais cimentícios suplementares, como as pozolanas.

Quanto à durabilidade do concreto, o processo corrosivo é um dos principais agentes balizadores da vida útil das estruturas de concreto armado. Esta deterioração se desenvolve no aço, por vias de reações eletroquímicas espontâneas. Caso não haja mecanismos que impeçam o avanço da corrosão, será necessária uma produção adicional destes materiais metálicos para reposição do deteriorado.

De acordo com Tomashov<sup>1</sup> (1966) *apud* Dutra e Nunes (2011), em estudo realizado na União Soviética, 1/3 do aço produzido é utilizado como reposição do aço

---

<sup>1</sup> TOMASHOV, N. D. **Theory of Corrosion and Protection of Metals**. New York, the Macmillan Co., 1966, p. 5.

consumido pelo processo corrosivo, destes 1/3, retornavam às usinas 2/3 sob forma de sucata, o restante era transformado em produtos de corrosão.

Em levantamentos realizados na Inglaterra em 27 edifícios que colapsaram entre 1974 e 1978, oito das estruturas analisadas com idades entre 12 e 40 anos apresentavam, como agente causador do colapso, a corrosão das armaduras. Já em 1991, um relatório da Federal Highway Administration (FHWA) do EUA destacou que 23% do total de pontes no país requeriam reparo imediato e 39% do total apresentavam sinais de corrosão (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Na cidade de Viçosa-MG, Santos *et al.* (2014) vistoriaram 30 edifícios residenciais com dois ou mais pavimentos, localizados na área central da cidade com idade entre 1 e 40 anos, apontando que 39% das edificações apresentaram sinais de corrosão das armaduras.

No Brasil, aplicando o índice Hoar (levantamento estatístico para avaliar o custo da corrosão, elaborado por T. P. Hoar em 1969), tem-se que 3,5% do PIB é aproximadamente o gasto anual com a corrosão, justificando a relevância deste tema (DUTRA; NUNES, 2011). A fase líquida do concreto, conhecida como eletrólito, apresenta, em estado normal, pH entre 12,5 e 14, o qual favorece a proteção da armadura contra agentes deletérios de corrosão. Quando há desequilíbrio no sistema por algum evento externo, o pH pode ser reduzido a menos de 11,5, ocasionando a perda da proteção do aço, conduzindo a processos corrosivos. A introdução de adições pozolânicas na mistura de concreto, acarretam um consumo dos íons hidroxilas, reduzindo o valor do pH. Estas adições minerais atuam no concreto no âmbito físico e químico, alterando o comportamento eletroquímico do concreto armado (ANDRADE, 1993; PEREIRA; MONTEIRO, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014).

Sabendo que as características de desenvolvimento de corrosão são influenciadas pela composição dos concretos, suas propriedades físicas e químicas e o meio ambiente onde está inserido, esta pesquisa avaliará o fenômeno da corrosão através da análise da composição da solução dos poros na interação iônica e do comportamento eletroquímico em concretos com adições de subprodutos pozolânicos, visando contribuir com o estudo de durabilidade frente à corrosão.

## **1.1 JUSTIFICATIVA**

O concreto apresenta características adequadas para incorporar subprodutos como os materiais pozolânicos, que hoje são misturadas já na produção do cimento. Além de

auxiliar na preservação ambiental ao aproveitar resíduos, o concreto pode apresentar melhorias em algumas características diante destas utilizações (CERVO, 2001; JOZIC; ZELIC, 2006; BATTAGIN; BATTAGIN, 2010).

As adições pozolânicas reagem com o hidróxido de cálcio (CH) formado na reação de hidratação do cimento, um dos compostos responsáveis pela alta alcalinidade da solução do poro. Ao reagir com o CH há a formação de silicato de cálcio hidratado, cuja função é a de garantir a resistência do concreto. Em consequência, a matriz cimentícia irá possuir maior resistência, menor pH e menor porosidade; (PAGE; VENNESLAND, 1983; CERVO, 2001; DALRI, 2002; DALMOLIN, 2011; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014)).

Cimentos com altos teores de adições pozolânicas, como é o caso do CP IV, com teores de pozolana entre 15% e 50%, de acordo com a NBR 5736 (ABNT, 1999), tendem a possuir valores de pH inferiores aos concretos com cimentos de baixos teores, como o CP V.

Uma das características positivas das adições está relacionada aos efeitos físicos. Há uma diminuição da dimensão do poro atribuída à hidratação secundária do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e também devida à diminuição do tamanho das partículas. Promove-se, assim, uma dificuldade de penetração de água, e uma maior resistência ao ingresso de agentes agressivos (KULAKOWSKI; PEREIRA; DALMOLIN, 2009; TRINDADE, 2011; LIU *et al.*, 2014)

A redução da alcalinidade faz com que o meio técnico se mostre preocupado com relação à durabilidade das estruturas que possuam altos teores de adições minerais, justamente por causa do possível efeito negativo causado pela redução do pH na formação dos filmes de passivação e, conseqüentemente, na redução da resistência à corrosão das armaduras (CARMONA, 2005).

Além disso, em estruturas de concreto armado, ao diminuir a reserva alcalina, o desempenho frente à carbonatação é reduzido, efeito este que pode se sobrepor ao refinamento dos poros para elevadas relações a/c, levando a um período de iniciação da corrosão menor (KULAKOWSKI; PEREIRA; DALMOLIN, 2009; RIBEIRO, 2009; PEREIRA; MONTEIRO, 2011).

Ainda tratando de estruturas de concreto armado, o pH influencia na qualidade do filme de passivação que envolve a armadura e na condutividade elétrica do concreto. A redução do pH, como ocorre no processo de carbonatação, favorece à despassivação da

armadura (ANDRADE, 1993; GHODS *et al.*, 2009; SILVA, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Entretanto, em estudos de caracterização *insitu* dos filmes de passivação formados sobre o aço em ambientes alcalinos que simulavam as soluções do poro encontradas em concreto (MANCIO, 2008; MANCIO *et al.*, 2009), observou-se que pequenas reduções no pH da solução do poro (como ocorre ao se utilizar adições minerais), desde que associadas também a uma redução da força iônica da solução, podem dar origem a filmes de passivação de melhor qualidade, contribuindo assim para o aumento da resistência à corrosão do material. A força iônica, uma medida da concentração total dos íons da solução, determina a condutividade elétrica da solução e tem um papel importante no mecanismo de formação dos filmes de passivação.

## **1.2 OBJETIVOS**

Os objetivos da pesquisa foram divididos em objetivo geral e objetivos específicos, listados a seguir.

### **1.2.1 Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo geral a avaliação da influência do pH e da força iônica da solução dos poros na resistência à corrosão em concretos armados produzidos com substituições parciais do cimento por cinza volante e sílica ativa.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos são:

- Estudar a composição da solução dos poros de pastas de cimento com diferentes teores de substituições parciais do cimento por pozolanas;
- Avaliar a evolução da composição da solução dos poros em distintas idades de cura;
- Quantificar o pH e a força iônica para as soluções dos poros analisadas;
- Avaliar o comportamento à corrosão do concreto armado para as diferentes soluções dos poros;
- Caracterizar o impacto das diferentes soluções dos poros e composições do concreto na resistência elétrica.

### **1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA**

A dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos, o primeiro capítulo apresenta a introdução ao tema, sua relevância, os objetivos a que esta pesquisa se propõe e as delimitações do trabalho. No segundo capítulo são abordados os conceitos necessários ao desenvolvimento desta pesquisa, destacando as estruturas de concreto armado e seus meios de deterioração, assim como uma contextualização ao assunto. O capítulo terceiro, intitulado programa experimental, apresenta todos os ensaios realizados, assim como as normas que os norteiam, detalhando os processos e a confecção das amostras. A apresentação, análise e discussão dos resultados são expostas no quarto capítulo. Por fim, o quinto capítulo apresenta as conclusões alcançadas com o desenvolvimento deste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

### **1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO**

Com os objetivos do estudo definidos, e para que possam ser definidos parâmetros de comparação com outras pesquisas, foram traçados os contornos que limitam esta pesquisa.

- a) Tipo de cimento – como um dos objetivos deste trabalho é avaliar a substituição parcial do cimento por sílica ativa e cinza volante, decidiu-se trabalhar com cimento CP V – alta resistência inicial, por se tratar de um material com menor teor de adição;
- b) Substituições – as amostras foram confeccionadas com substituições parciais do cimento, em massa, por cinza volante, nos teores de 25%, 50% e 75%, e por sílica ativa, nos teores de 5% e 10%;
- c) Relação a/agl – fixou-se a relação água/aglomerante em 0,65, para haver maior facilidade de extração da solução dos poros.

Sendo assim, esta pesquisa fica delimitada a estes aspectos, podendo servir como sugestões para trabalhos posteriores o estudo de variáveis não avaliadas por este.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Objetivando o embasamento da pesquisa, são abordadas as estruturas de concreto armado de cimento Portland, bem como seu comportamento com adições minerais e variações de composição química. No subitem seguinte são introduzidos os efeitos deletérios da corrosão e os impactos desta nas estruturas. A seguir, abordam-se as técnicas eletroquímicas a serem utilizadas na pesquisa e, por fim, expõem-se os meios de investigação da solução dos poros, apresentando dois métodos para sua obtenção.

### 2.1 CONCRETO ARMADO

#### 2.1.1 Cimento Portland

O cimento Portland é um ligante hidráulico obtido do clínquer (formado por silicatos, aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio, a partir de rochas calcárias e argilosas), em conjunto com o sulfato de cálcio, podendo possuir diversas adições minerais (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

As espécies químicas constituintes do cimento Portland são indicadas na Tabela 1, juntamente com os dados da sua solubilidade.

**Tabela 1 – Composição mineralógica do cimento Portland sem adições.**

Espécies químicas	Composição em óxidos	Representação	Taxa de reação de hidratação
Alita Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	$\alpha - C_3S$	Moderado
Belita Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	$\beta - C_2S$	Baixa
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	$C_3A$	Elevada
Ferroaluminato tetracálcico	Série (x=0-1) $Ca_3(Al_xFe_{1-x})_2O_5O$	$C_4AF(x = 0,5)$	Aumenta com a relação Al/Fe
Cal livre Óxido de cálcio	CaO	C	Lenta
Gipsita ou Anidrita	$CaSO_4.2H_2O$ ou $CaSO_4$	$\bar{C}\bar{S}H_2$ ou $\bar{C}\bar{S}$	Moderado

Fonte: Mindess (2003); Cincotto (2011); Nonat (2014)

O clínquer é constituído, principalmente, por 40% a 65% de  $C_3S$ , responsável pela resistência mecânica dos concretos nas primeiras idades, e cerca de 10% a 20% de belita ( $C_2S$ ), responsável pela resistência mecânica nas idades avançadas, pois apresenta taxa de hidratação lenta. O componente aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) constitui de 2% a 8% do clínquer

e, por ser mais reativo, hidrata-se com velocidade mais rápida do que os silicatos, sendo responsável pela pega do cimento; enquanto que o  $C_4AF$ , presente na proporção de 8% a 10% da massa do clínquer, tem papel na resistência química ao ataque de sulfatos. A cal livre é prejudicial em teores superiores a 2%, visto que teores elevados indicam que a combinação dos óxidos não foi completa. Os sulfatos alcalinos estão presentes nas matérias-primas ricas em elementos alcalinos (potássio e sódio) e sulfatos (BATTAGIN, 2011; NONAT, 2014; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A taxa de hidratação dos componentes do cimento é apresentada na Figura 1.

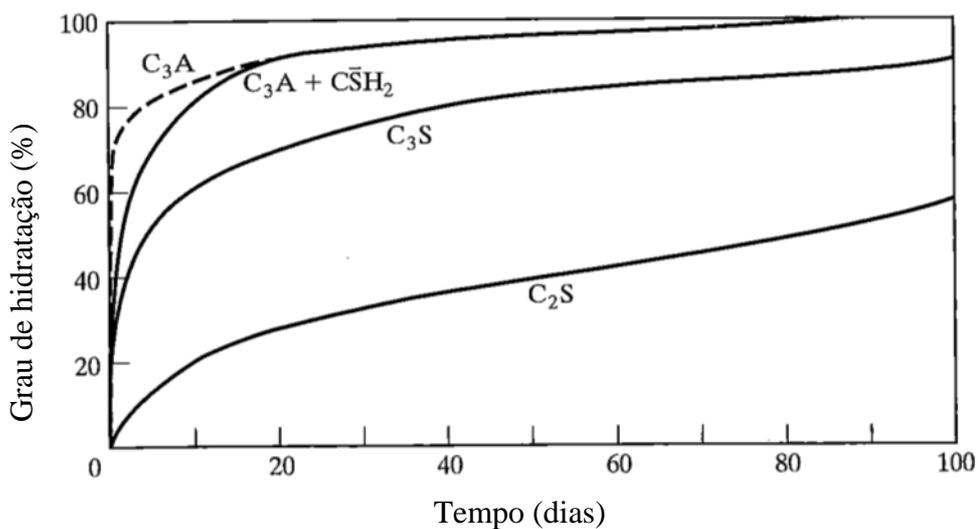


Figura 1 – Grau de hidratação dos componentes do cimento.

Fonte: Mindess (2003)

Conforme pode ser visto na Figura 1, o  $C_3A$  e o  $C_3S$  são mais reativos que o  $C_2S$ . A taxa de hidratação é verificada para cimentos do tipo Portland sem adições, podendo haver alterações conforme o tipo do cimento (MINDESS, 2003).

A hidratação dos silicatos,  $C_2S$  e  $C_3S$ , nas reações de hidratação do cimento, originam silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência mecânica, e hidróxido de cálcio (CH), um composto menos desejável mas que auxilia na manutenção da elevada alcalinidade do concreto (MEHTA; MONTEIRO, 2014; NONAT, 2014)

O sulfato de cálcio é um produto adicionado na etapa final da fabricação do cimento Portland e é encontrado sob forma de gipsita ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) e anidrita ( $CaSO_4$ ) (NONAT, 2014). Sua função na mistura do cimento é aumentar o tempo de endurecimento do clínquer moído (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010). Segundo Battagin (2011), o retardamento

da pega da pasta de cimento é possível, pois há formação de uma camada pouco solúvel de etringita sobre a superfície do  $C_3A$ , com isso a penetração de água é postergada junto com as reações de hidratação do  $C_3A$ . Todo esse processo é viável com 3,5% a 4,5% de adição no cimento Portland (NEVILLE; BROOKS, 2013).

O mercado brasileiro dispõe de alguns tipos de cimentos normatizados e suas composições estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Caracterização dos cimentos Portland.**

Sigla	Cimento Portland	Adição	Teor (%)	Norma
CPI	Cimento Portland Comum	-	-	
CP I-S	Cimento Portland Comum com Adição	Escória ou material pozolânico ou material carbonático	1-5%	NBR 5732-91
CP II-E	Cimento Portland Composto com Escoria	Escória Material carbonático	6 a 34% 0 a 10%	
CP II-Z	Cimento Portland Composto com Pozolana	Material pozolânico Material carbonático	6 a 14% 0 a 10%	NBR 11578 -97
CP II-F	Cimento Portland Composto com Fíler	Material carbonático	6 a 10%	
CP III	Cimento Portland de Alto-Forno	Escória de alto-forno Material carbonático	35 a 70% 0 a 5%	NBR 5735-91
CP III-RS	Cimento Portland de Alto-Forno Resistente a Sulfatos	Escória de alto-forno Material carbonático	60 e 70% 0 a 5%	NBR 5737-92
CP IV	Cimento Portland Pozolânico	Material pozolânico	15 a 50%	NBR 5736-99
CP IV-RS	Cimento Portland Pozolânico Resistente a Sulfatos	Material pozolânico	25 e 40%	NBR 5737-92
CP V-ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	Material Carbonático	0 a 5%	NBR 5733-91

Fonte: Feito pelo autor

### 2.1.2 Adições minerais e reação pozolânica

Adições minerais como a gipsita, escórias de alto-forno, alguns materiais pozolânicos, como a cinza volante, e materiais carbonáticos são matérias-primas misturadas ao clínquer na fase de moagem, outras adições minerais, como a sílica ativa e o metacaulim, não são previamente misturados ao cimento e sim incorporados ao concreto durante a sua produção, como um insumo a mais do concreto. As adições minerais, ricas em sílica, reagem

com o hidróxido de cálcio, sendo este comportamento chamado de reação pozolânica. Esses materiais melhoram características do concreto, auxiliando na preservação do ambiente ao aproveitar resíduos, diminuindo extrações de matéria-prima e emissões de gases de efeito estufa (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A utilização de cimentos com adições minerais em teores elevados e a consequente redução da reserva alcalina causada pelo consumo de hidróxidos na reação pozolânica, possivelmente afetando negativamente a passivação da armadura e a resistência à corrosão, durante muito tempo foi motivo de preocupação no meio técnico (CARMONA, 2005).

Segundo Cervo (2001), as pozolanas como a cinza volante e a cinza de casca de arroz possibilitam obter concretos de menor custo, pela obtenção desses a um preço mais baixo e pela substituição parcial do cimento. Há ainda a questão ambiental benéfica ao se incorporar subprodutos industriais como a cinza volante e a escória de alto forno.

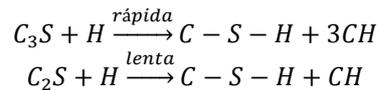
Conforme descrição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), em sua norma C 125-15,

Pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas que, quando finamente divididos e na presença da água, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

As adições minerais pozolânicas estão associadas aos efeitos químicos de reação lenta com o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , (CH), originando silicato de cálcio hidratado,  $\text{CaO.SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ , (C-S-H), crescendo resistência à pasta de cimento e diminuindo a alcalinidade da solução dos poros (SILVA, 2010; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014). Já os efeitos físicos são as alterações da microestrutura e da zona de transição, onde as adições finamente divididas incorporadas ao concreto interferem na movimentação das moléculas de água em relação aos sólidos da mistura, diminuindo as zonas de transição, preenchendo os vazios deixados pelas partículas de cimento, melhorando a distribuição dos tamanhos dos poros, interferindo no crescimento dos cristais, aumentando a resistência e a resistividade elétrica do concreto e diminuindo a permeabilidade do sistema. A somatória desses efeitos repercute na melhora da zona de transição, aumentando o desempenho mecânico e a durabilidade do concreto frente a ambientes agressivos, apesar de promover redução da alcalinidade (DAL MOLIN, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

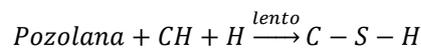
Na reação dos silicatos de cálcio com a água há formação de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio, conforme a Equação 1. Já a reação pozolânica é representada pela Equação 2, apontando que a pozolana reage com o hidróxido de cálcio formado na reação de hidratação do cimento com água, resultando em uma formação lenta e adicional de silicato de cálcio hidratado.

Cimento Portland



**Equação 1**

Cimento Portland Pozolânico



**Equação 2**

Cervo (2001) verificou que com o aumento no teor de pozolana, a condutividade elétrica da solução dos poros diminui, devido ao maior consumo de CH, formando C-S-H adicional, e ao maior refinamento dos poros.

Com o aumento da proporção de substituição de cimento por pozolana há um decréscimo da concentração de íons hidroxilas da solução, do valor de pH e redução da porcentagem total disponível de cátions alcalinos da solução (PAGE; VENNESLAND, 1983).

Oliveira e Agopyn (2000) verificaram que cimentos Portland comuns possuem concentração de  $Ca^{2+}$  mais elevada, estando na faixa de equilíbrio com o C-S-H de maior relação Ca/Si, enquanto que cimentos com escória apresentam menor relação Ca/Si e concentração de  $Ca^{2+}$  reduzida. Em misturas com adições de sílica ativa há uma baixa relação Ca/Si do C-S-H formado, resultando em um esgotamento dos álcalis por adsorção nos silicatos de cálcio hidratados (DIAMOND, 1983; SHEHATA; THOMAS; BLESZYNSKI, 1999).

### 2.1.3 Porosidade

A pasta de cimento hidratada contém espaços que influenciam nos vazios capilares e na água interlamelar.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), os vazios capilares são os espaços não ocupados pelo cimento ou pelos produtos de sua hidratação. A dimensão desses poros varia de acordo com a relação a/c. Com um baixo valor de relação a/c os vazios possuem entre 10 e 50 nm; já em altas relações a/c, e nas primeiras idades de hidratação, o vazios podem ser

maiores, na faixa de 3 e 5  $\mu\text{m}$ . Dependendo da umidade do ambiente e da porosidade, esses poros são capazes de reter uma grande quantidade de água.

Para Bagheri *et al.* (2013), o uso de sílica ativa aumenta a demanda de água em relação à mistura de controle. Já com o emprego de cinza volante, a demanda de água é diminuída devido à variedade de tamanhos dos grãos, permitindo um melhor empacotamento das partículas, reduzindo a porosidade e a necessidade de água para preencher os poros.

Os espaços interlamelares estão associados à estrutura do C-S-H, região entre as lamelas, formadas durante a reação dos silicatos, à medida que o grau de hidratação avança. Nesses poros sugere-se que exista uma camada monomolecular de água entre as lamelas, fortemente aderida pelas forças de Van der Waals, por meio das pontes de hidrogênio. Esta água é liberada com umidade relativa abaixo de 11% e por tensões localizadas entre as lamelas, proporcionando deformações permanentes e retração do C-S-H (ISAIA, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014). De acordo com Powers<sup>2</sup> (1958) *apud* Mehta e Monteiro (2014), o espaço interlamelar na estrutura do C-S-H é de 18Å e corresponde a 28% da porosidade no C-S-H sólido.

Em estudo realizado por Liu *et al.* (2014), sobre a distribuição do tamanho dos poros de amostras com substituição do cimento por cinza volante nas proporções de 15% e 30%, foi verificado que os valores superiores de substituição conduziram a dimensões do poro inferiores às demais amostras. Atribui-se este fato à forte atividade pozolânica da cinza volante e à hidratação secundária do silicato de cálcio hidratado.

A diminuição da porosidade conduz a uma menor permeabilidade do concreto a fluidos, decorrente da alteração da microestrutura da pasta. As ações físicas e químicas reduzem a permeabilidade (TRINDADE, 2011).

A distribuição do tamanho dos poros também deve ser levada em conta, visto que para uma mesma porosidade, uma quantidade maior de poros menores resulta em uma maior resistência (NEVILLE, 1997).

Como afirmado por Liu *et al.* (2014), a reação pozolânica promove uma maior resistência ao ingresso de água no interior do concreto.

---

<sup>2</sup> POWER, T.C., **The Physical Structure and Engineering Properties of Concrete**, Bulletin 90, Portland Cement Association, Skokie, IL, 1958.

### 2.1.4 Composição da solução dos poros

A solução aquosa dos poros da pasta de cimento contém uma elevada concentração de íons dissolvidos e atua como eletrólito (CARINO, 1999).

Esta solução é originada pela água empregada na mistura dos materiais cimentícios, associada à dissolução e hidratação do cimento, contendo em sua maioria íons de caráter alcalino. A quantidade e as características da solução dependem da relação a/c, do tipo e da composição do cimento, da presença e da composição das adições minerais, do grau de hidratação, além das interações com o meio externo (KULAKOWSKI, 2002).

O concreto contém substâncias que garantem uma característica básica à fase aquosa, tais como o  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  e o  $\text{KOH}$ , tendo a fase aquosa uma alta concentração de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (TUUTTI, 1982). Para Moragues, Macias e Andrade (1987), há interação das diferentes espécies de equilíbrio presentes no poro, sendo que as primeiras idades após a mistura a solução é saturada em hidróxidos.

A concentração dos íons presentes na solução é alterada com o tempo de hidratação do cimento, como apresenta a Figura 2. Após algumas horas da hidratação do cimento, a solução apresenta acréscimo das bases alcalinas,  $\text{KOH}$  e  $\text{NaOH}$ , e um decréscimo da concentração de hidróxido de cálcio (menos solúvel), ao ponto de se tornar desprezível a longo prazo, ficando a solução do poro composta por hidróxidos alcalinos, na qual a concentração é controlada pelos álcalis do cimento (MINDESS, 2003; BAROGHELBOUNY, CAPRA e LAURENS, 2014).

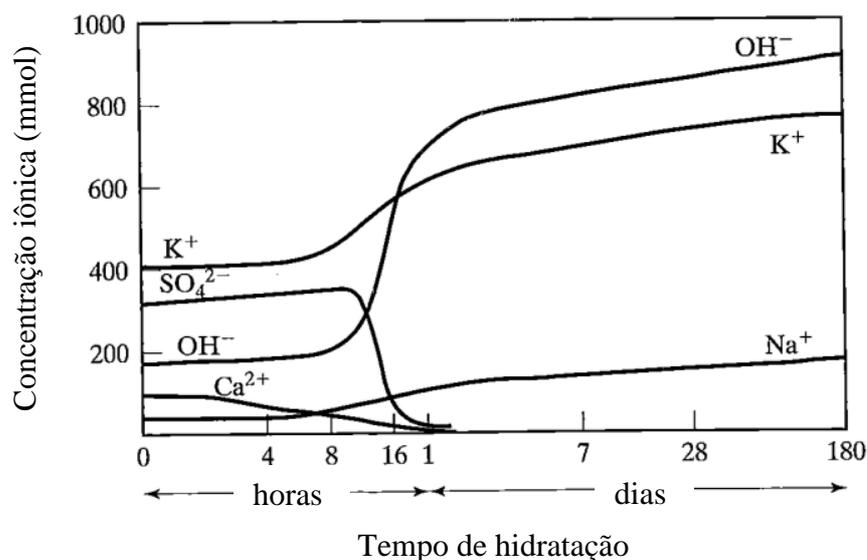


Figura 2 – Concentração iônica x Tempo de hidratação.

Fonte: Mindess (2003)

Em análise realizada por Dal Ri (2002), a composição da solução aquosa dos poros é alterada com substituições do cimento por pozolanas, reduzindo o teor de clínquer no material cimentício. Essas misturas com substituições no teor de pozolana entre 25% e 50% apresentam menor teor de equivalente alcalino do que misturas sem substituições.

O consumo de CH pelas pozolanas pouco afeta a alcalinidade da solução, pois o controle do pH é regido, em primeira instância, pela presença de hidróxido de sódio e de potássio, em seguida pelo hidróxido de cálcio, conferindo um pH da ordem de 12,5 a 14 à fase líquida (SHEHATA, THOMAS e BLESZYNSKI, 1999; OLIVEIRA e AGOPYAN, 2000; LONGUET *et al*<sup>3</sup>, 1973 *apud* OLIVEIRA, 2007b, SILVA, 2010; FIGUEIREDO e MEIRA, 2013). Com baixo teor de álcalis do cimento, aproximadamente 0,1 M de hidróxidos alcalinos, o pH é próximo de 13; já com alta concentração de álcalis no cimento, excedendo os 0,5 M, o pH é maior que 13,5 (MINDESS, 2003).

Com adições minerais, como as pozolanas, a alcalinidade da solução do poro é alterada de acordo com a composição química da adição utilizada. Na Tabela 3 apresenta-se a alteração da composição das soluções dos poros para misturas com e sem substituições parciais do cimento por adições minerais.

Tabela 3 – Caracterização da solução do poro.

Autor	Adição (%)					Idade cura (dias)	pH	Teor (mmol/l)		
	Ref.	Sílica Ativa	Cinza Volante	Cinza de casca de arroz	Escória			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
(DAL RI, 2002)	100						13,11	26,08	99,48	5,03
	50		50			91	12,66	13,04	32,05	4,38
	50			50			12,18	14,78	24,61	3,53
	30				70		12,86	43,91	61,02	4,75
(CERVO, 2001)	100						13,27	38	212	39
	75		25				13,21	18	101	9
	50		50			91	13,05	14	84	10
	75			25			12,98	10	69	11
	50			50			12,97	3	22	10
(DIAMOND, 1981)	100	8					12,97	0,6	1	0,5
	70		30			30		141	223	1,2
								104	157	0,7

Fonte: Diamond (1981); Cervo (2001); Dal Ri (2002)

Cabe lembrar que os valores do pH variam conforme uma escala logarítmica com base 10. Assim, uma variação **unitária** no valor do pH (variando, por exemplo, de 13 para 12)

<sup>3</sup> LONGUET, P.; BURGLEN, L. M.; ZELWER, A. **La Phase Liquide du Ciment Hydraté**. Revue du Matériaux de Construction, Paris, n. 767, p. 34-41, 1973.

representa uma redução de **dez vezes** na concentração de  $\text{OH}^-$  da solução. Como observado na Tabela 3, as maiores concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  estão nas soluções dos poros nas quais não há substituição parcial do cimento, sendo que com a substituição parcial do cimento, a concentração desses álcalis diminui. Para Kulakowski (2002), este fenômeno é explicado pela incorporação destes íons na estrutura de C-S-H durante a reação pozolânica.

#### 2.1.4.1 Soluções dos poros no concreto com Cinza Volante

Conforme demonstra Shehata, Thomas e Bleszynski (1999), quando cinzas volantes são usadas como substituição parcial do cimento Portland, a concentração de íons alcalinos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e íons hidroxilas  $\text{OH}^-$  diminuem significativamente na solução dos poros. Pu *et al.* (2012) comprovaram que a cinza volante tem influência sobre o pH da solução dos poros. Verificou-se também que para concretos carbonatados, a concentração de íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  tende a diminuir quando há uma substituição de 15%. Desse modo, o acréscimo de cinza volante à mistura conduz a uma menor disponibilização de íons alcalinos e, portanto, a um decréscimo no valor do pH.

Em trabalho realizado por Dal Ri (2002), observou-se uma redução no pH, de 7% a 2%, para misturas com adição. A menor redução no pH ocorreu com misturas contendo escória de alto forno, ao comparar-se com cinza de casca de arroz e cinza volante.

Em estudo realizado por Barneyback e Diamond (1981), foi analisada a substituição parcial do cimento por 30% de cinza volante, com duas cinzas volantes distintas, e determinado o pH da solução dos poros nas diversas idades de cura. A Figura 3 apresenta as alterações nos valores de pH em função da idade de cura para os três materiais avaliados.

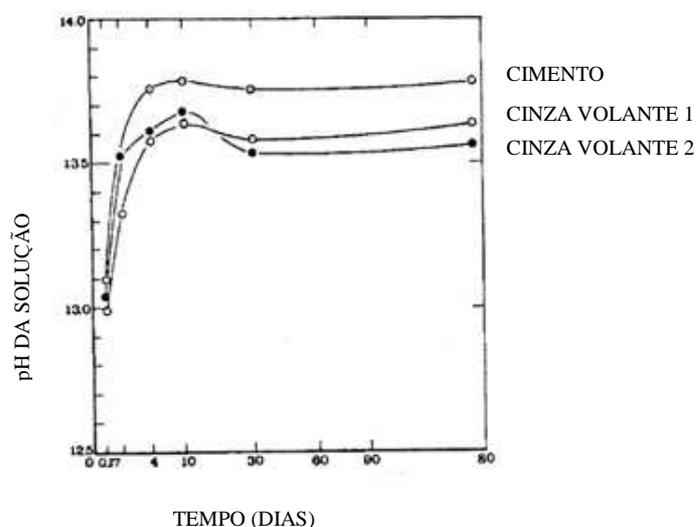


Figura 3 – Influência da cinza volante sobre o pH da solução em diferentes idades de cura.

Fonte: Barneyback e Diamond (1981)

Para Diamond (1983), adições de cinza volante na mistura do concreto diminuem o pH em alguns décimos em relação ao concreto sem adições.

#### 2.1.4.2 Soluções dos poros no concreto com Sílica Ativa

Em estudo realizado por Kulakowski (2002), em concretos com adições de 10% e 20% de sílica ativa, ocorreu uma diminuição média do valor do pH em 6%. À medida que aumenta o teor de adição de sílica ativa, diminui a concentração de álcalis no meio aquoso, sendo estes íons incorporados na estrutura de C-S-H. Para Byfors (1987), a maior redução do pH alcançada foi com adição de 20% de sílica ativa.

Zhang e GjØrv (1991) verificaram que, para pastas de cimento com substituição de 16% de cimento por sílica ativa, a redução do pH da solução dos poros não ultrapassa 12,7.

A Figura 4 apresenta o resultado da pesquisa realizado por Page e Vennesland (1983), em que se avaliaram os diversos valores de pH para misturas com variação da porcentagem de substituições em diferentes tempos de cura.

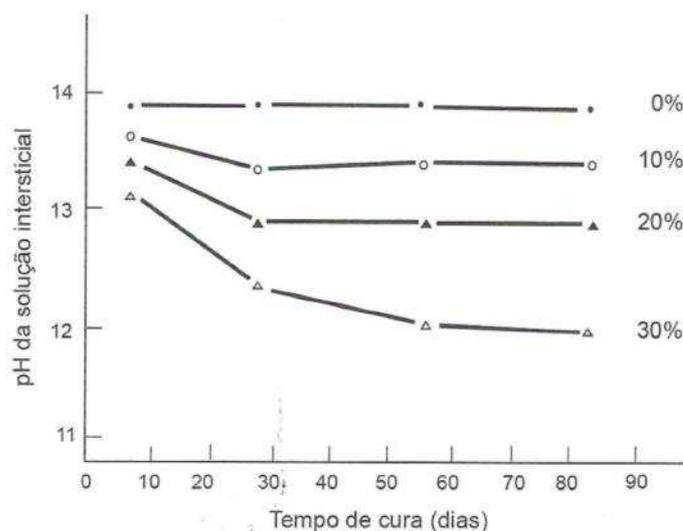


Figura 4 – Influência da sílica ativa sobre o pH da pasta de cimento em diferentes idades de cura.

Fonte: Page e Vennesland (1983)

## 2.2 CORROSÃO DAS ARMADURAS

### 2.2.1 Conceito Básico

Entende-se a corrosão como um processo de deterioração dos materiais pela ação do meio, abrangendo materiais metálicos e não metálicos, seja por reação química ou eletroquímica (HELENE, 1986).

Os metais encontram-se na natureza na forma de óxidos. Para extração e beneficiamento do metal é necessário processo de redução com introdução de energia. O processo de corrosão é o inverso da industrialização, o aço perde energia naturalmente para o meio, sendo este processo conhecido como oxidação (ANDRADE, 1992; DUTRA; NUNES, 2011). Tem-se, então, uma reação espontânea ocorrendo na superfície do aço. Caso não se conte com o emprego de mecanismos protetores, a destruição completa do material metálico ocorrerá (GENTIL, 1996).

A reação química se dá por via seca, com formação de uma película de óxido, que se processa de forma lenta e sem provocar deterioração substancial das superfícies metálicas. Já a corrosão eletroquímica ocorre em meio aquoso, também chamado de eletrólito, com formação de uma pilha ou célula de corrosão por diferença de potencial entre trechos da superfície do aço (CASCUDO, 1997). A formação de uma pilha eletroquímica advém do transporte dos elétrons da região mais eletronegativa para a menos eletronegativa. As pilhas apresentam os componentes a seguir relacionados (GENTIL, 1996; HELENE, 1986; CASCUDO, 1997; BROOMFIELD, 2007; DUTRA; NUNES, 2011; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014):

- Ânodo: nesta região há perda de elétrons (reação de oxidação ou dissolução do metal), que se movem para o cátodo;
- Cátodo: região que sofre redução na presença de oxigênio, água e elétrons oriundos do ânodo;
- Eletrólito: condutor líquido onde há circulação iônica;
- Circuito elétrico: ligação metálica por onde escoam os elétrons liberados pelo ânodo.

A Figura 5 ilustra as reações químicas ocorridas na zona anódica e catódica do material metálico, representando uma pilha eletroquímica.

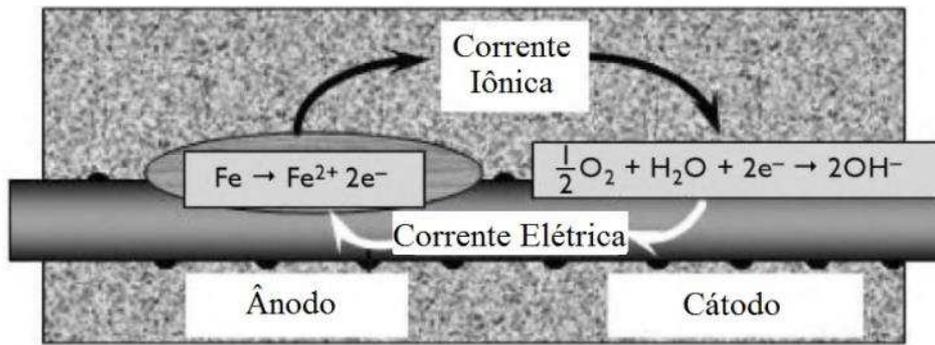


Figura 5 – Representação de uma pilha eletroquímica da corrosão da armadura no concreto.

Fonte: Broomfield (2007)

### 2.2.2 Corrosão do aço em estruturas de concreto armado

Em concretos contendo metais embutidos, a deterioração é atribuída principalmente pela corrosão do metal. Os danos causados no concreto armado são manifestados na forma de expansão, fissuração e lascamento do concreto. Já os danos estruturais estão associados ao aço com a perda de aderência entre aço e concreto e a perda de seção transversal da barra de aço, comprometendo sua capacidade de suporte de cargas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O progresso da corrosão é influenciado pela resistividade do concreto e pela continuidade de suprimento de oxigênio e água. Porém, a condição de umidade do concreto controla a resistividade. Quando o concreto apresenta aspecto fissurado, há maior acesso de água e oxigênio, juntamente com agentes agressivos como gás carbônico e íons cloreto (NEVILLE, 1997).

Para Gentil (1996), a aeração diferencial do concreto armado possibilita a formação de macropilhas eletroquímicas. As regiões menos aeradas são as áreas anódicas, já as mais aeradas são as zonas catódicas.

No ânodo, átomos de ferro perdem elétrons que passam para o concreto como íons ferrosos ( $Fe^{+2}$ ). Os elétrons fluem através da barra para a região catódica, onde se combinam com a água e o oxigênio do concreto para formar íons hidroxilas  $OH^{-}$ . Para manter a neutralidade elétrica, os íons ferrosos migram através dos poros da pasta para o cátodo, onde se combinam com os íons  $OH^{-}$  para formar o óxido de ferro hidratado. Assim, quando a barra entra em corrosão, existe um fluxo de elétrons através da barra e o fluxo de íons através do concreto (CARINO, 1999).

Os produtos de corrosão são de diferentes tipos e formados em etapas diferentes, sendo estes (GÉNIN *et al.*, 1996, 2001; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014):

- formação de hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ );
- formação de um produto de corrosão verde;
- formação de ferridrita ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
- formação de outros óxidos avermelhados, escuros e expansivos (goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )).

O acúmulo do material de corrosão sobre a superfície da região catódica ocasionará um aumento de volume da armadura. Nesta região há formação de tensões de expansão ocasionando fissuras no concreto (FIGUEIREDO; MEIRA, 2013; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A corrosão nas estruturas de concreto armado compromete sua durabilidade, abreviando a vida útil da estrutura, causando perda de desempenho.

A definição de vida útil é comumente estabelecida como o período no qual a estrutura deve cumprir seu objetivo projetado de uso sem requisitar manutenções corretivas, apenas as manutenções preventivas já previstas na fase de projeto (HELENE, 1993).

Para Medeiros, Andrade e Helene (2011), o fim da vida útil de projeto ocorre quando acontece a despassivação da armadura, correspondendo ao período necessário para que a frente de carbonatação ou de cloretos atinja a armadura.

Este período de tempo em que a estrutura desempenha sua função sem necessitar de reparo pode ser dividido em três fases distintas, como apresenta Figueiredo e Meira (2013), no modelo adaptado de Tuutti (1982) para a corrosão das armaduras (Figura 11). Segundo este modelo, o prazo de iniciação é a etapa de penetração dos agentes agressivos, a propagação seria quando o processo de corrosão eletroquímica está em desenvolvimento, considerando-se ainda que entre esses dois períodos há um momento onde ocorre a despassivação da armadura.

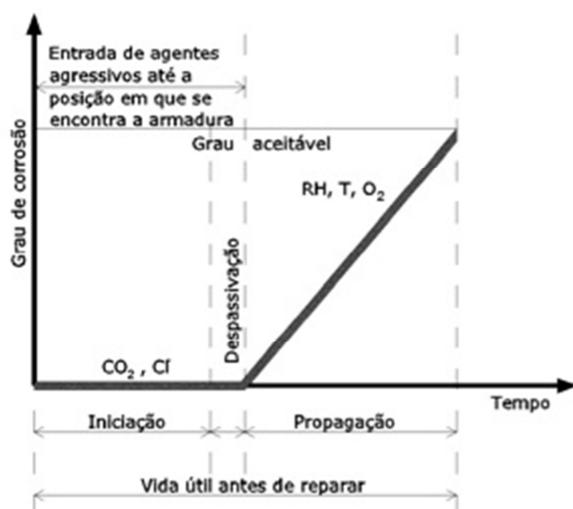


Figura 6 – Modelo de Tuutti para a corrosão de armaduras – modelo ajustado.

Fonte: Figueiredo e Meira (2013) adaptado de Tuutti (1982)

A deterioração do aço pode ser decorrente do ingresso de dióxido de carbono ou por íons cloreto; a seguir são esclarecidas esses dois processos de iniciação.

#### 2.2.2.1 Carbonatação

Carbonatação é um processo que ocorre na solução dos poros do concreto, não sendo prejudicial a este. Em alguns casos, pode até mesmo ser benéfico, pois reduz a porosidade e forma uma camada protetora na superfície do concreto (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014).

Os compostos alcalinos, como o hidróxido de potássio (KOH), o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) são consumidos pela reação de carbonatação, formando um gel de sílica (SiO<sub>2</sub>) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Os silicatos alcalinos também são passíveis de carbonatação (SCHRÖDER e SMOLCZYK<sup>4</sup>, 1969 *apud* KULAKOWSKI, 2002; HUET *et al.*, 2005).

A Equação 3 apresenta a reação simplificada do dióxido de carbono com o hidróxido de cálcio na solução dos poros do concreto.



Com a precipitação do CaCO<sub>3</sub>, o pH situa-se numa faixa que varia de 8,3 a 9 em temperatura ambiente, o que resulta em uma alteração química da película passivadora do aço.

<sup>4</sup> SCHRÖDER, F.; SMOLCZYK, H.G. **Carbonation and protection against steel corrosion**. In.: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., 1968, Tokyo. Proceedings... Tokyo: 1969. 4v., v.4, p. 188-198. (Part IV)

Com esta descaracterização do filme, o aço corrói de forma generalizada (CASCUDO; CARASEK, 2011).

Quando adições pozolânicas são adicionadas à mistura do concreto, elas reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio, reduzindo a reserva alcalina, que possui papel importante para a resistência à carbonatação, deixando o concreto vulnerável a este tipo de agressão (FIGUEIREDO; MEIRA, 2013).

A água presente nos poros da pasta de cimento, em maior ou menor grau, desempenha um papel essencial na carbonatação, bloqueando os poros e, conseqüentemente, impedindo a difusão de  $\text{CO}_2$ , tornando o poro capilar saturado, portanto inacessível à carbonatação nas idades iniciais. À medida que se desenvolve a hidratação do cimento, a quantidade de água disponível na solução dos poros é reduzida, tornando o concreto mais poroso, disponibilizando espaços para o processo de carbonatação (GARCIA-LODEIRO *et al.*, 2014). Este fenômeno é aumentado em concretos porosos com elevada relação a/c (KULAKOWSKI, 2002).

Em estudo de carbonatação acelerada com concentração de  $\text{CO}_2$  de 5%, Pu *et al.* (2012) verificaram que o pH da solução dos poros diminuiu drasticamente nos primeiros 15 dias, após o pH estabilizou, com variação de 5% aos 28 dias. Esta relativa estabilização é decorrente da conversão de carbonato para bicarbonato.

#### 2.2.2.2 Ação dos íons cloreto

A corrosão por íons cloreto,  $\text{Cl}^-$ , é frequentemente apontada como um dos mais sérios processos deteriorativos que sofre o concreto armado. Este agente agressivo em ambiente natural está presente em atmosfera marinha e no uso de sais de degelo (FIGUEIREDO, 2011).

Ao penetrar no concreto os íons  $\text{Cl}^-$  reagem com o  $\text{Fe}^{2+}$ , formando  $\text{FeCl}_2$ . A área anódica tem sua acidez aumentada pela liberação de  $\text{H}^+$  e seu potencial mais negativo. Já na região catódica, há formação de  $\text{OH}^-$  e elevação do pH. Os íons hidroxilas reagem em meio aerado com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , formando hidróxido ferroso que se depositaram na superfície do aço (CASCUDO, 1997; DUTRA; NUNES, 2011; FIGUEIREDO; MEIRA, 2013).

Os cloretos quando penetram no concreto se acumulam ao redor da armadura. O filme de passivação rompe e conduz à corrosão. (GHODS *et al.*, 2011). O desenvolvimento do ataque ao metal é localizado, em forma de cavidades na superfície do aço (pites). A Figura

7 representa o efeito dos íons cloreto na ruptura pontual da película passivadora e o início do processo corrosivo.

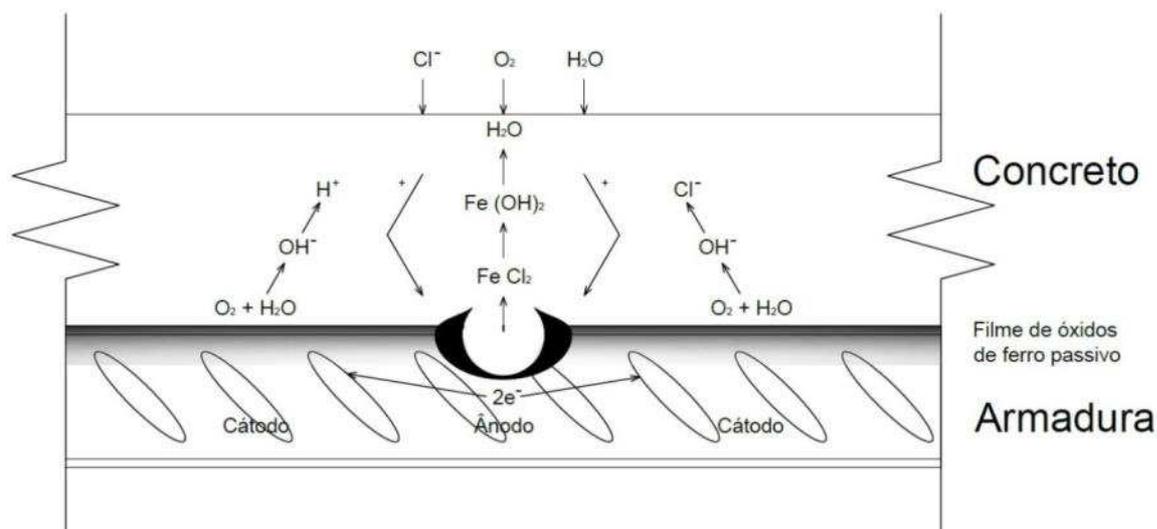


Figura 7 – Formação de pite de corrosão pela ação dos cloretos.

Fonte: Treadway<sup>5</sup> (1988) *apud* Figueiredo e Meira (2013)

Dependendo da relação  $Cl^-/OH^-$ , tem-se que o filme de passivação é destruído mesmo com valores de pH superiores a 11,5. Quando a concentração de cloretos livres é elevada para a relação  $Cl^-/OH^-$  de aproximadamente 0,6, considerada um nível crítico, o aço não está mais protegido contra a corrosão, porque o filme de passivação do ferro se torna permeável nessas condições (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Ainda assim, a NBR 12655 limita o teor máxima da concentração de íons cloreto no concreto endurecido entre 0,15 e 0,40 sobre a massa de cimento.

A formação de  $OH^-$  na região catódica eleva o pH, reduzindo a possibilidade de ataques nesta superfície. Para que as reações não cessem, é necessário que os íons cloreto estejam sempre disponíveis, para manter ou aumentar a relação  $Cl^-/OH^-$  acima do valor crítico (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014).

### 2.2.3 Passivação

Em um ambiente altamente alcalino e com adequado potencial eletroquímico, há formação de uma fina camada na superfície do aço, apresentando elevada resistência ôhmica, com taxa de corrosão desprezível, inibindo o acesso de oxigênio, umidade e agentes

<sup>5</sup> TREADAWAY, K. **Corrosion Period**. In: SCHIESSL, P. (Ed.) *Corrosion of Steel n Concrete*. New York: RILEM/ Chapman and Hall, p. 56-69, 1988.

agressivos à superfície do aço, o protegendo e dificultando a dissolução do ferro (FIGUEIREDO; MEIRA, 2013).

Uma rápida e extensa reação eletroquímica resulta na formação de uma fina camada de óxidos transparentes e aderente ao aço, passivando-o e protegendo-o (POURBAIX<sup>6</sup>, 1987 *apud* FIGUEIREDO; MEIRA, 2013).

Conforme Mancio (2008), o filme de passivação do aço é formado por duas camadas de óxidos, sendo a camada interna formada por Fe-II ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) e a camada externa formada por Fe-III, principalmente na forma  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma\text{-FeOOH}$ , dependendo do pH da solução.

Gunay *et al.* (2013) sugerem a existência de uma terceira camada, com a camada interna (junto ao aço) também formada por Fe-II (FeO), uma camada intermediária que assemelhava-se a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a camada externa composta por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cabe ressaltar que a fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a qual se encontra num estágio final de oxidação, também foi identificada no estudo de Mancio (2008) durante a formação da camada externa dos filmes de passivação, a qual encontra-se num estado mais oxidado (Fe-III).

A alteração da quantidade dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $(\text{SO}_4)^{2-}$  pode afetar os óxidos do filme de passivação da armadura, sendo o hidróxido de cálcio um composto de grande relevância na formação do filme de passivação (GHODS *et al.*, 2009).

Conforme estudo de Poursae e Hansson (2007), a estabilização da formação dos filmes de passivação, e a consequente estabilização das taxas de corrosão medidas, ocorre em um período de até sete dias, aproximadamente.

#### 2.2.4 Efeito do pH

A fase líquida do concreto apresenta tipicamente pH entre 12,5 e 13,3, favorecendo a formação de um filme de passivação, compacto e aderente à superfície da armadura (ACI 222R, 2001), e possivelmente superior conforme o teor de álcalis do cimento (TAYLOR, 1997).

Havendo um desequilíbrio no sistema por algum evento externo, o pH do concreto junto ao aço pode ser reduzido a menos de 11,5, possivelmente levando à deterioração do filme de passivação do aço e conduzindo a processos corrosivos (PEREIRA; MONTEIRO, 2011; MEHTA; MONTEIRO, 2014).

---

<sup>6</sup> POURBAIX. M, *Lecciones de corrosion electroquímica*. 3 ed. Brussels: CEBELCOR, 1974. 644 p.

Pozolanas reagem com o CH, reduzindo a concentração de hidróxidos da solução dos poros, modificando os equilíbrios químicos e podendo trazer consequências para o pH do líquido intersticial, reduzindo também a condutividade elétrica da solução (ANDRADE, 1993; BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014). Segundo Silva (2010), esta diminuição do pH não alcança valores críticos para despassivação da armadura.

Em análise realizada por Huet *et al.*, (2005), em curvas de polarização em simulações da solução do poro, a transformação de corrosão passiva para ativa pode ocorrer entre os valores de pH de 8,3 e 9,4.

Tem-se que substituições parciais do cimento por sílica ativa diminuem o pH da solução dos poros. Em valores de até 10% de substituição, a diminuição do pH, em geral, não altera a passividade do aço no interior do concreto (BAROGHEL-BOUNY; CAPRA; LAURENS, 2014). O diagrama de Pourbaix (Figura 8) apresenta graficamente as reações a 25°C com 1 atm de pressão entre o metal e a água, em condições de equilíbrio do ferro em função do pH e diferentes valores do potencial de corrosão. O eixo da ordenada representa o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio ( $E_H$ ) e o eixo das abscissas representa o pH.

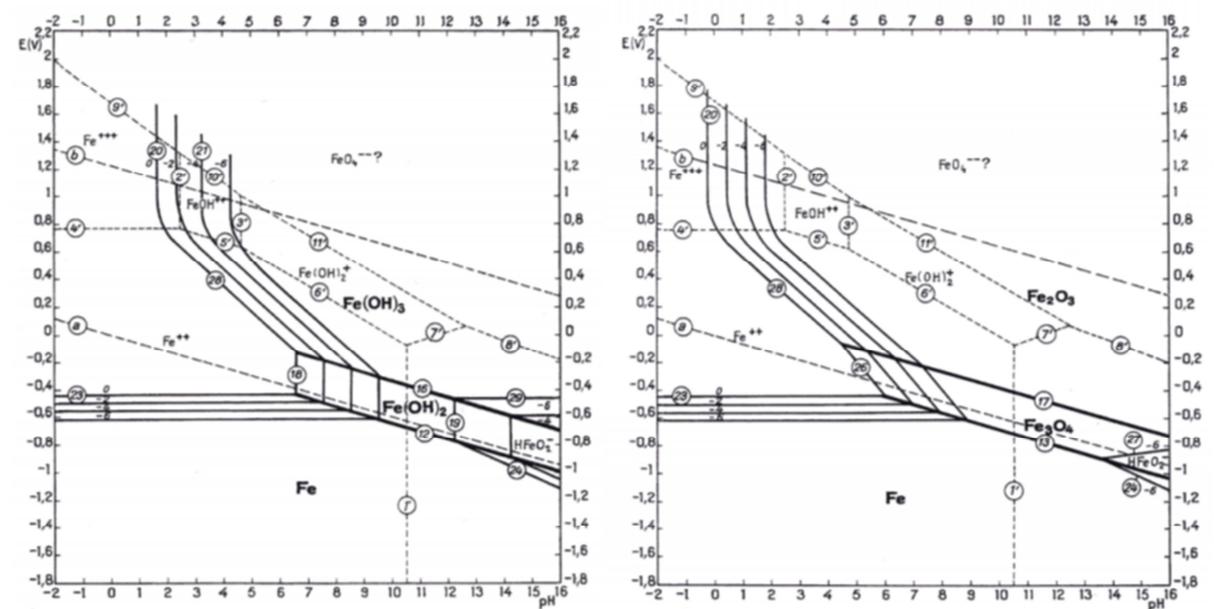


Figura 8 – Faixas de equilíbrio do potencial-pH.

Fonte: Pourbaix<sup>7</sup> (1966) *apud* Mancio (2008)

Neste diagrama, pode-se observar uma região de imunidade (Fe), uma região de passivação (representada pelos óxidos e hidróxidos de Fe) e regiões de corrosão

<sup>7</sup> POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution**. Oxford; 1966, New York, Pergamon Press.

caracterizadas pela formação de espécies solúveis (como  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  e  $\text{HFeO}_2^-$ ). Na zona de imunidade o aço não corrói, independente do meio ser alcalino, neutro ou ácido. A zona passivada é determinada pela formação da película passivadora oferecida ao metal. (HELENE, 1989; ANDRADE<sup>8</sup>, 1988 *apud* FIGUEIREDO; MEIRA, 2013).

### 2.2.5 Força Iônica

Eletrólitos são soluções que, por possuir íons dissolvidos, conduzem eletricidade. Pode-se distinguir esses eletrólitos pelo seu grau de ionização, entre fortes e fracos, sendo que eletrólitos fracos não conduzem eletricidade tão bem quanto uma solução de um eletrólito forte. A solução dos poros dos concretos, por ser formada, em sua maioria, por hidróxidos alcalinos, é considerada um eletrólito forte (SKOOG *et al.*, 2006).

O efeito de eletrólitos é altamente dependente das cargas dos participantes da solução. Quando as espécies envolvidas são neutras o efeito de equilíbrio da solução é independente da concentração do eletrólito. Mas em soluções iônicas, o efeito do eletrólito é regido pela carga de cada um dos elementos envolvidos (SKOOG *et al.*, 2006).

A força iônica é uma medida da concentração total dos íons da solução, levando-se em consideração os efeitos de interação dos íons presentes nesta solução (ATKINS; PAULA, 2010; HARRIS, 2012). Devido à solução dos poros ser muito concentrada, a influência da força iônica não pode ser desprezada (ANDRADE, 1993).

Esta propriedade é uma quantificação exata do equilíbrio químico que envolve o comportamento dos cátions e ânions (SANTANA, 2013). Assim, pode-se correlacionar diretamente com a condutividade do eletrólito (SKOOG *et al.*, 2006).

Para Santana (2013), esta propriedade é definida como a metade da soma dos termos obtidos pela multiplicação da molaridade de cada espécie iônica presente na solução, pelo quadrado de sua valência, conforme demonstrado na Equação 4, sendo função da concentração e da carga dos íons, onde são considerados todos os íons presentes na solução, por meio de concentração analítica (HUET *et al.*, 2005). A força iônica não possui unidade por ser uma medida do potencial elétrico da solução (ATKINS; PAULA, 2010)

$$IS = \frac{1}{2} \sum_1^n Z_i^2 C_i$$

IS = força iônica

**Equação 4**

---

<sup>8</sup> ANDRADE, C. **Manual Inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras**, Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, Madrid, 1988.

$C_i$  = concentração molar (mol/l)

$Z_i$  = carga

A força iônica também desempenha um papel importante no comportamento da corrosão do aço carbono em ambientes alcalinos, uma vez que o efeito do pH sobre a formação dos filmes de passivação depende do valor da força iônica da solução (MANCIO, 2008).

A Tabela 4 complementa os dados apresentados na Tabela 3, acrescentando as influências dos teores das composições nos valores de força iônica.

**Tabela 4 – Variação do pH com consequências na força iônica**

Autores	Teores (mol/l)				pH	IS
	OH <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		
(DAL RI, 2002)	0,015	14,78	24,61	3,525	12,18	0,026875
	0,046	13,04	32,05	4,375	12,66	0,031359
	0,072	43,91	61,02	4,754	12,86	0,062001
	0,129	26,08	99,48	5,025	13,11	0,072805
(CERVO, 2001)	0,093	3	22	10	12,97	0,032506
	0,093	0,6	1	0,5	12,97	0,001806
	0,095	10	69	11	12,98	0,061504
	0,112	14	84	10	13,05	0,068989
	0,162	18	101	9	13,21	0,077449
	0,186	38	212	39	13,27	0,202932
(PU <i>et al.</i> , 2012)	0,056	0,85	500	1,5	12,75	0,253473
	0,071	1,5	1000	2	12,85	0,50478

Fonte: Cervo (2001); Dal Ri (2002) e Qi Pu *et al.* (2012)

Em estudo realizado por Mancio *et al.* (2008), foi analisado o comportamento da resistência de polarização (explicado no item 2.3.2) do aço carbono, com alterações da força iônica e do pH de soluções dos poros reproduzidas em laboratório. As Figura 9 e Figura 10 apresentam os resultados obtidos. A Figura 9 ilustra uma maior probabilidade de corrosão, quando o pH é diminuído e a força iônica (ou *ionic strength*, IS) é mantida constante em  $10^{-1}$ .

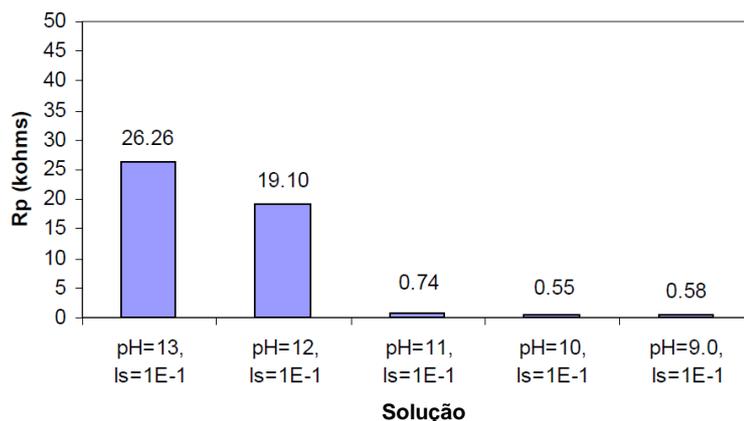


Figura 9 – Resistência de polarização com variação do pH e com força iônica constante.

Fonte: Mancio *et al.* (2009)

Já a Figura 10 ilustra um comportamento diferente do apontado na Figura 9, ao variar o pH junto com a força iônica, a resistência de polarização aumentou significativamente quando o pH foi reduzido de 13 para 11.

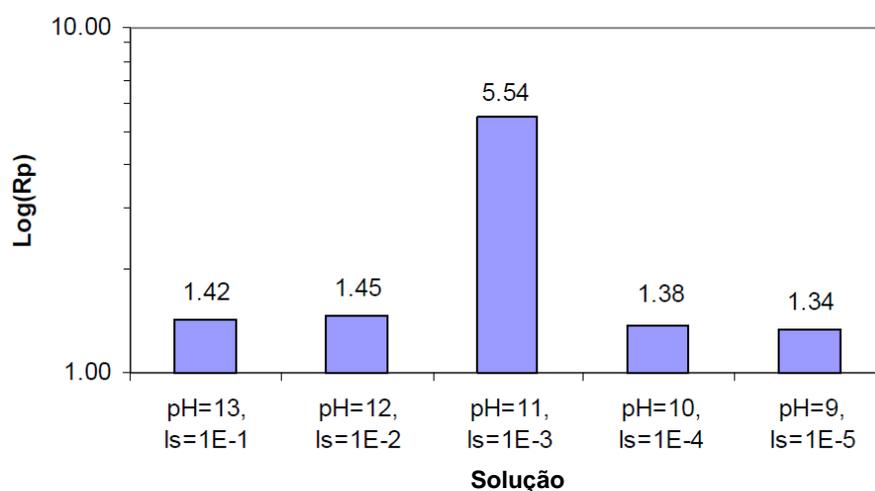


Figura 10 – Resistência de polarização com variação do pH e da força iônica .

Fonte: Mancio *et al.* (2009)

Para Mancio *et al.*, (2009), este comportamento deve-se provavelmente ao fato de que alguns hidróxidos de ferro, por exemplo o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , atingem a solubilidade mínima com  $\text{pH}=11$ , levando à formação de um filme de passivação sobre o aço mais estável. Outra ação que pode estar ocorrendo é que com uma força iônica da solução inferior, a condutividade elétrica do meio é reduzida, facilitando a formação do filme próximo à superfície do aço, visto que os íons formados ( $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{OH}^-$ , por exemplo) têm sua mobilidade reduzida nestas condições.

## 2.3 TÉCNICAS DE DIAGNÓSTICO

A maioria dos ensaios não destrutivos para avaliação da corrosão possibilitam descrever o estado de integridade do aço, a gravidade da corrosão e possuem praticidade de aplicação (CASCUDO, 1997; RILEM TC 154-EMC, 2000).

### 2.3.1 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica é considerada como um parâmetro importante na corrosão de estruturas de concreto armado. Atua como um controlador da função eletroquímica e é considerada uma avaliação semiquantitativa da corrosão, porém esta método de avaliação não utiliza a técnica eletroquímica. É relacionada, com os íons dissolvidos na fase líquida do concreto, com a capacidade deste meio em transportar correntes elétricas, com dependência do teor de umidade, da permeabilidade e do grau de ionização do concreto. Determina-se esta grandeza pela diferença de potenciais na superfície do concreto causada pela indução de uma pequena corrente elétrica (CASCUDO, 1997; RILEM TC 154-EMC, 2000; ASTM G57-06, 2012; MEHTA e MONTEIRO, 2014)

Para concretos com mais e maiores poros, com maior grau de conectividade e alta relação a/c, a resistividade é baixa (RILEM TC 154-EMC, 2000).

Em presença de pouco eletrólito, em avançado grau de hidratação ou quando há adições minerais, a resistividade do sistema é aumentada e a velocidade de corrosão é reduzida (RILEM TC 154-EMC, 2000; WRITING e MOHAMAD, 2003). Dessa forma, em ambientes de baixa umidade a corrosão é dificultada, já com alta umidade o processo é acelerado. A velocidade de corrosão será máxima quando a umidade for alta, porém sem saturar os poros, havendo facilidade de acesso ao oxigênio à armadura e com a resistividade extremamente baixa (FIGUEIREDO e MEIRA, 2013).

Com a quantificação da resistividade, é possível localizar zonas favoráveis à corrosão, nesta região há menor valor, desta forma, agentes agressivos acessam com facilidade o concreto (RILEM TC 154-EMC, 2000). A Tabela 5 apresenta os riscos de corrosão associados à resistividade do concreto.

**Tabela 5 – Risco de corrosão associado à resistividade de concreto.**

Resistividade do concreto ( $\Omega$ m)	Risco de corrosão
<100	Alto
100 - 500	Moderado
500 – 1000	Baixo
>1000	Desprezível

Fonte: RILEM TC 154-EMC (2000)

Com um acompanhamento da evolução da resistividade, pode-se correlacionar os dados como a velocidade de corrosão e estimar a vida útil residual da estrutura (ANDRADE, 1992).

Para Hoppe (2005), adições de cinza de casca de arroz (CCA) no concreto influenciam no aumento da resistividade, independente da relação a/c. Isto se deve às alterações na estrutura dos poros e composição da solução dos poros.

Os valores da resistividade apresentados na RILEM TC 154-EMC (2000) condizem com os resultados alcançados por Lübeck (2008), onde concretos com adições de escória nos teores entre 50% e 70%, mantidos em câmara úmida até 28 dias, apresentaram resistividade entre 455  $\Omega.m$  e 702  $\Omega.m$ .

A Tabela 6 ilustra os valores usuais de resistividade preconizados na RILEM TC 154-EMC (2000) para concretos com e sem adições, de acordo com o ambiente.

**Tabela 6 – Valores de referência para resistividade elétrica do concreto.**

Ambiente	Resistividade do concreto ( $\Omega.m$ )	
	Cimento Portland sem adição	Adição de escória de alto forno (>65%) ou cinza volante (>25%) ou sílica ativa (>5%)
Muito úmido, submerso, zona de respingo, sala de cura	50 - 200	300 - 1000
Externo, exposto	100 - 400	500 - 2000
Externo, abrigo, revestido, hidrofobizado (20°C/UR 80%), não carbonatado	200 - 500	1000 - 4000
Externo, abrigo, revestido, hidrofobizado (20°C/UR 80%), carbonatado	$\geq 1000$	2000 - $\geq 6000$
Interno carbonatado (20°C/UR 50%)	$\geq 3000$	4000 - $\geq 10000$

Fonte: RILEM TC 154-EMC (2000)

A carbonatação reduz a quantidade de íons disponíveis e colmata os poros do concreto, dificultando o transporte de corrente elétrica. Quando o concreto é penetrado por íons cloreto, a resistividade é reduzida (RILEM TC 154-EMC, 2000).

### 2.3.2 Resistência de polarização

A técnica de resistência de polarização ( $R_p$ ) representa a inércia que um sistema possui em desenvolver o processo corrosivo. Baseia-se em parâmetros para inferir a taxa ou velocidade de corrosão, monitorando-se uma peça de concreto armado de modo não destrutivo (CASCUDO, 1997).

Este método auxilia na avaliação da atual condição de corrosão da armadura em estrutura de concreto armado, na discriminação da zona corroída da não corroída (RILEM TC

154-EMC, 2004). Sendo que, quanto maior for a resistência de polarização, menos intensa será a velocidade de corrosão (CASCUDO, 1997).

Com esta técnica não é possível informar a velocidade que se dá o processo corrosivo, pois fornece a taxa de corrosão instantânea. Apenas com um monitoramento ao longo do tempo que será possível realizar uma média de perda de aço. A Tabela 7 apresenta valores de referência quanto à densidade de corrente  $i_{corr}$  e a perda de seção anual do aço ( $V_{corr}$ ) (RILEM TC 154-EMC, 2004; ELSENER, 2005).

**Tabela 7 – Intervalo dos valores da corrente de corrosão relacionados com a vida útil da armadura.**

$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/ano)	Nível de corrosão
$\leq 0,1$	$\leq 0,001$	Desprezível
0,1 – 0,5	0,001 – 0,005	Baixo
0,5 – 1	0,005 – 0,01	Moderado
$\geq 1$	$\geq 0,01$	Alto

$i_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão

$V_{corr}$  = Taxa de corrosão instantânea

Fonte: RILEM TC 154-EMC (2004)

Este processo envolve a medição da mudança no potencial do circuito aberto da célula eletrolítica, quando uma corrente externa é aplicada. Para uma perturbação sobre o potencial do circuito aberto, é aplicada uma pequena tensão ( $\Delta E$ ), obtendo-se como resposta um fluxo de corrente ( $\Delta i$ ). A taxa  $\Delta E / \Delta i$  fornece a resistência de polarização (MANCIO, 2008; RILEM TC 154-EMC, 2004; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

A resistência de polarização é relacionada com a densidade de corrente de corrosão de metais ( $i_{corr}$ ), que pode ser definido pela Equação 5, conforme ASTM G59-97 (2014).

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

**Equação 5**

Onde:

$i_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ );

B = constante de Stern-Geary (mV);

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

A constante de Stern-Geary é determinada pelas curvas de Tafel, provenientes das curvas de polarização anódicas e catódicas, para determinação de B. Considera-se o valor constante 26 mV para o aço em estado ativo de corrosão e 52 mV quando o aço está em estado passivo (CASCUDO, 1997; BROOMFIELD, 2007; ARAUJO e PANOSSIAN, 2010;

BERTOLINI, 2013). Na Tabela 8 são apresentados valores característicos de referência da resistência de polarização para o aço no concreto armado.

**Tabela 8 – Resistência de polarização típica do aço no concreto.**

Taxa de corrosão	Resistência de polarização $R_p$ ( $k\Omega.cm^2$ )
Muito alta	$0,25 < R_p < 2,5$
Alta	$2,5 < R_p < 25$
Baixa/ moderada	$25 < R_p < 250$
Passiva	$R_p > 250$

Fonte: Adaptada Mehta e Monteiro (2014)

### 2.3.3 Potencial de corrosão

O potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) consiste em medir a diferença de potencial entre o aço embutido no concreto e um eletrodo de referência em contato com a superfície do concreto. O potencial registrado pode ser indicado como a probabilidade de ocorrência de corrosão. A Tabela 9 ilustra as probabilidades de corrosão em virtude do potencial de corrosão medido com o sulfato de cobre com eletrodo de referência (RILEM TC 154-EMC, 2003; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

**Tabela 9 – Critérios para corrosão do aço no concreto.**

Potencial medido (mV)	Probabilidade de corrosão
$> -200$	Pequeno, menos de 10%
$-200 < E_{corr} < -350$	Incerta
$< -350$	Alta, mais que 90%

Fonte: ASTM C876 (2009)

Quanto mais negativa for a tensão medida, maior será a quantidade de elétrons liberados pela armadura, caracterizando uma alta probabilidade que a corrosão tenha sido iniciada (CARINO, 1999). O procedimento de ensaio é descrito pela ASTM C876 (2009).

Conforme estudo realizado por Medeiros *et al.* (2013), esta ferramenta pode ser importante para detectar alterações no estado do aço, confirmando ser um método prático de inspeção e avaliação das condições de uma estrutura de concreto armado.

Este método não deve ser utilizado isoladamente e devem ser tomadas precauções quanto à interpretação dos resultados, considerando-se que há fatores que podem distorcer os potenciais medidos, como o grau de umidade no concreto, o teor de oxigênio próximo à armadura, microfissuras e correntes parasitas, que conduzem a uma avaliação imprecisa, sendo que podem, por exemplo, ocorrer potenciais mais eletronegativos sem despolarizar a armadura (ACI 222R, 2001; ASTM C879, 2009; MEHTA e MONTEIRO, 2014). A Tabela

10 apresenta as diferentes condições físicas do concreto com a variação do potencial de corrosão, valores com o sulfato de cobre como eletrodo de referência.

**Tabela 10 – Critérios baseados na medida do potencial para avaliação da corrosão do aço no concreto.**

Condição	Potencial de corrosão (mV)
Saturado em água, concreto sem oxigênio	-900 – -1000
Molhado, concreto contaminado com cloretos	-400 – -600
Úmido, concreto sem cloretos	100 – -200
Úmido, concreto carbonatado	100 – -400
Seco, concreto carbonatado	200 – 0
Seco, sem carbonatação ou cloretos	200 – 0

Fonte: (RILEM TC 154-EMC, 2003)

## 2.4 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DO PORO DE PASTAS ENDURECIDAS

A extração e análise da solução dos poros objetiva obter informações de sua composição, dos tipos de íons presentes e do pH, abrangendo informações que são aplicadas a estudos vinculados à hidratação do cimento, reação álcali-agregado e corrosão das armaduras (BARNEYBACK; DIAMOND, 1981).

A seguir são apresentados dois métodos de coleta de informações da composição da solução do poro: método da água de equilíbrio e extração sob pressão.

### 2.4.1 Água de Equilíbrio

Este método de análise é adequado para estudo comparativo, pois apresenta sensibilidade para evidenciar diferenças entre as amostras, consistindo em um procedimento simples e prático quando comparado com a extração sob pressão.

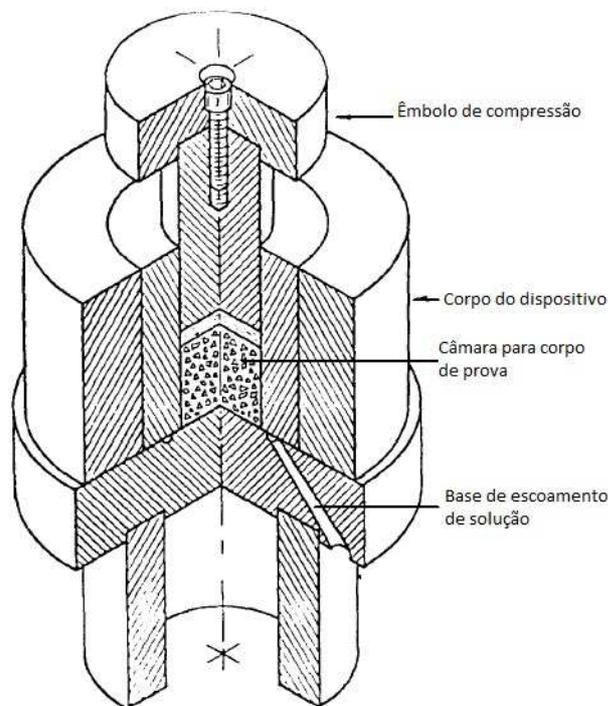
Conforme estudo de Oliveira e Agopyan (2000), a água de equilíbrio mostrou-se adequada ao estudo quando se objetiva a análise comparativa entre água do poro dos cimentos com adição e sem adição, apresentando sensibilidade para evidenciar a diferença entre os materiais. Em análise estatística, entretanto, constatou-se uma diferença significativa entre o pH da água extraída sob pressão e o pH da água de equilíbrio.

O método consiste em manter imersos os corpos de prova em água deionizada e previamente fervida, com pH 6,5, em ambiente com atmosfera de nitrogênio em temperatura ambiente de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . A relação entre a massa do corpo de prova e volume de água é constante em 1g para 5ml. O pH deve ser medido semanalmente com papel indicador até que 3 medidas consecutivas sejam constantes. Para tal procedimento há necessidade de um tempo de imersão entre 28 e 35 dias (OLIVEIRA e AGOPYAN, 2000).

### 2.4.2 Extração sob pressão

Esta técnica consiste em aplicar uma carga através do pistão de um aparato cilíndrico metálico que confina o corpo de prova de pasta de cimento, a uma velocidade constante de pressão de 2,8 MPa/s até uma tensão máxima de 550 MPa. Esta carga atua expulsando a solução dos poros, drenando o fluido para o fundo do sistema para coleta posterior com uma seringa plástica. Garante-se assim que o líquido não entre em contato com o ar, para não ocorrer carbonatação da solução (PAGE; VENNESLAND, 1983; BARNEYBACK e DIAMOND, 1981; KULAKOWSKI, 2002).

A Figura 11 apresenta o esquema simplificado do aparato para extrair a solução dos poros de corpos de prova cilíndricos.



**Figura 11 – Esquema simplificado da extratora da fase líquida dos poros.**

Fonte: Adaptado de Barneyback; Diamond (1981)

A concentração de álcalis não é afetada pela tensão empregada para a extração da água dos poros (DUCHESNE e BÉRUBÉ<sup>9</sup>, 1994 *apud* KULAKOWSKI, 2002).

Este método se mostra adequado quando a finalidade é obter a solução concentração dos íons constituintes na solução dos poros, mostra-se ainda adequado para investigar a influência da idade na concentração dos íons, pois se tem a quantidade exata para a idade preterida.

<sup>9</sup> DUCHESNE, J.; BÉRUBÉ, M.A. **Evaluation of the Validity of the Pore Solution Expression Method From Hardened Cement and Mortars.** *Cement and Concrete Research*, v.24, n.3, p.456-462, 1994.



### **3 PROGRAMA EXPERIMENTAL**

Tendo em vista os objetivos propostos, foi elaborado e desenvolvido o programa experimental descrito a seguir. São apresentados neste capítulo, o planejamento dos ensaios, a caracterização dos materiais utilizados, a descrição da proporção dos materiais e o detalhamento dos métodos utilizados para execução do programa experimental, apontando as normas e os documentos técnicos definidos como de referência para tal.

#### **3.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO**

O programa experimental seguiu a sequência de duas etapas independentes estabelecidas no diagrama apresentado na Figura 12, de modo a permitir o alcance dos objetivos propostos para este trabalho. As etapas são detalhadas, após a apresentação do diagrama.

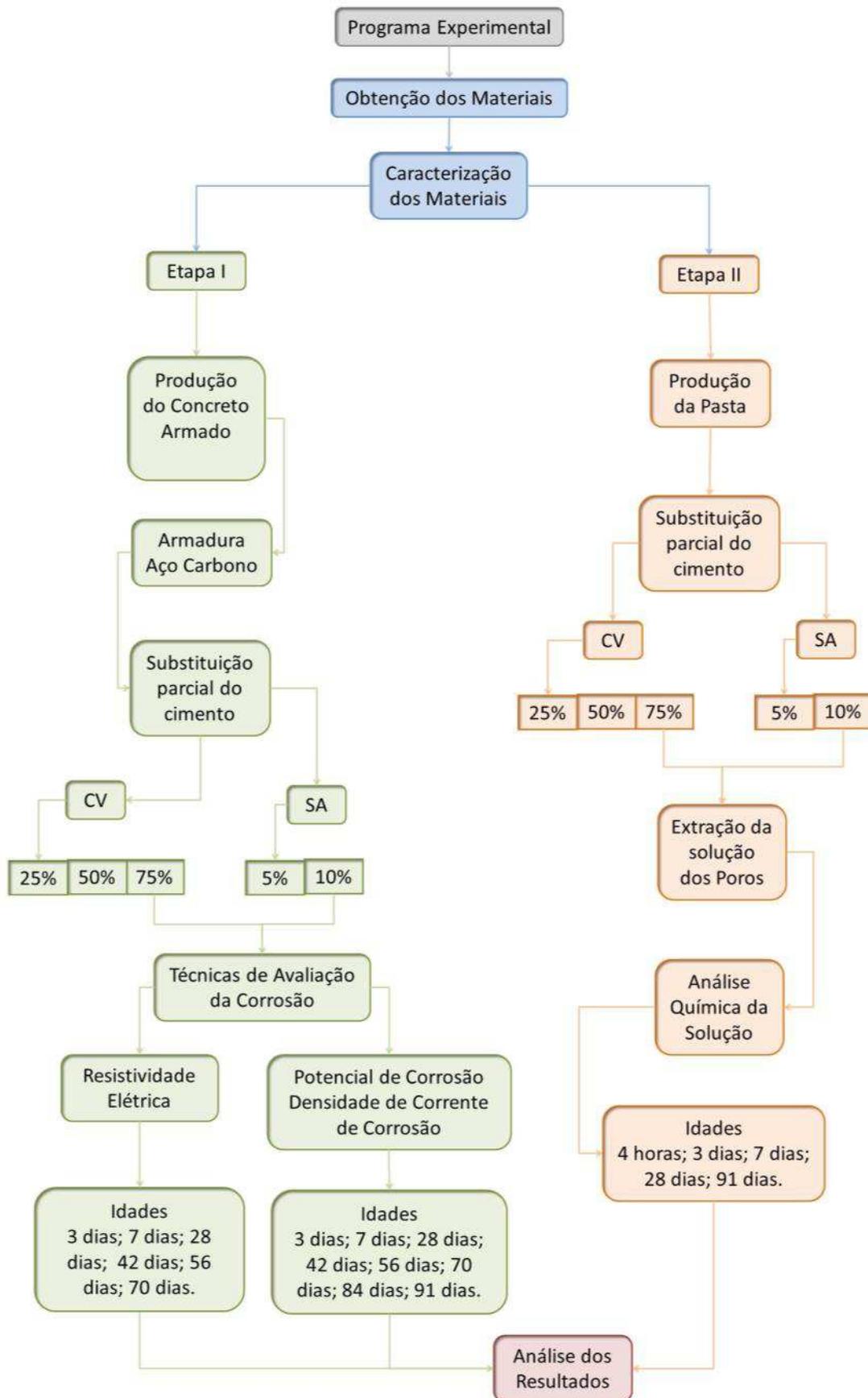


Figura 12 – Etapas do programa experimental

### Etapa I

Esta etapa avaliou o comportamento eletroquímico do aço no concreto além da resistividade do concreto com substituição parcial do cimento por cinza volante e sílica ativa. A Tabela 11 apresenta detalhes do programa experimental desta etapa.

**Tabela 11 – Programa experimental etapa I.**

Mistura	Teor de substituição do cimento		Corpos de prova		Ensaio de avaliação da corrosão	
	Cinza Volante	Sílica Ativa	Cilíndricos	Prismáticos	Resistividade	Potencial de corrosão Densidade de corrente de corrosão
REF.	0%	0%	4	2	2	2
25%CV	25%	0%	4	2	2	2
50%CV	50%	0%	4	2	2	2
75%CV	75%	0%	4	2	2	2
5%SA	0%	5%	4	2	2	2
10%SA	0%	10%	4	2	2	2

Os corpos de prova prismáticos (blocos) foram confeccionados com concreto armado, analisando-se o comportamento do potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão. Já através das amostras cilíndricas, analisou-se a evolução da resistividade, com concretos sem armadura. Todas as análises foram feitas nas idades de 3, 7, 28, 42, 56, 70, 84 e 91 dias.

Para cada traço de concreto, foram moldados dois corpos de prova cilíndricos para determinação da resistência à compressão axial aos 28 dias.

### Etapa II

Para a análise da solução dos poros, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de pastas com e sem substituições parciais do cimento por cinza volante e sílica ativa, para extrair as soluções para posterior análise química. A Tabela 12 apresenta o programa experimental desta etapa.

Tabela 12 - Programa experimental etapa II

Mistura	Teor de substituição do cimento		Corpos de prova	Elementos químicos analisados em cada idade				
	Cinza Volante	Sílica Ativa		4 horas	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF.	0%	0%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
25%CV	25%	0%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
50%CV	50%	0%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
75%CV	75%	0%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
5%SA	0%	5%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>
10%SA	0%	10%	18	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> ; Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> ; K <sup>+</sup> e OH <sup>-</sup>

Para a extração da solução após 4 horas de cura, confeccionou-se 10 corpos de prova cilíndricos de dimensão Ø50 mm x 100 mm, pois a análise de (SO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> demandava maior quantidade de solução. Os demais corpos de prova possuíam a dimensão de Ø40 mm x 80 mm, sendo analisadas duas amostras para cada idade, pois a quantidade extraída era suficiente para as análises. O método de extração está apresentado no item 3.4.3.

### 3.1.1 Variáveis de Resposta

Para alcançar os objetivos propostos, optou-se pela realização de ensaios que possibilitaram o conhecimento das seguintes variáveis de resposta:

#### Etapa I

- Resistividade elétrica;
- Densidade de corrente de corrosão;
- Potencial de corrosão;
- Resistência de polarização linear.

#### Etapa II

- Composição química e pH da solução dos poros;
- Força iônica da solução dos poros.

### 3.1.2 Fatores de Controle

Os fatores de controle com seus níveis variáveis e fixos foram estabelecidos com o intuito de avaliar a influência que exercem nas variáveis respostas, sendo estes:

Fatores com níveis variáveis:

- Substituição do cimento por cinza volante em massa nos teores de 0%, 25%, 50% e 75%;
- Substituição do cimento por sílica ativa em massa nos teores de 0%, 5% e 10%;
- Idade de cura para análise, de 4 horas, 3 dias, 7 dias, 28 dias e 91 dias

Os Fatores fixos são:

- Tipo de cimento: CPV-ARI;
- Relação a/c = 0,65;
- Armadura CA-50 Ø 12,5mm.

### 3.1.3 Análise Estatística dos Resultados

O programa experimental utilizou uma análise estatística a fim de enriquecer a interpretação dos resultados. Para isto, os resultados foram analisados através de análise de variância (ANOVA), para obter o grau de significância dos dados.

## 3.2 MATERIAIS

Neste item são apresentados os materiais utilizados para produção das amostras estudadas, materiais estes que são encontrados na região metropolitana de Porto Alegre.

### 3.2.1 Cimento

O cimento utilizado nesta pesquisa foi do tipo Portland de alta resistência inicial, CPV-ARI. A escolha deste material se deu por conter pouca quantidade de adições e apresentar um teor elevado de  $C_3S$  e, conseqüentemente, maior disponibilidade de CH disponível para as reações pozolânicas. A composição química do cimento foi obtida no ensaio de fluorescência de raios X de forma quantitativa, conforme apresentado na Tabela 13, juntamente com a perda ao fogo.

**Tabela 13 – Propriedades química e físicas do cimento**

Composição química	Teores (%)
Óxido de Alumínio ( $Al_2O_3$ )	3,479
Dióxido de Silício ( $SiO_2$ )	14,197
Oxido de Ferro ( $Fe_2O_3$ )	2,38
Óxido de cálcio ( $CaO$ )	55,687
Óxido de magnésio ( $MgO$ )	3,691
Trióxido de enxofre ( $SO_3$ )	2,026
Óxido de sódio ( $Na_2O$ )	0,477
Óxido de potássio ( $K_2O$ )	0,718
Perda ao Fogo	3,35

### 3.2.2 Cinza volante

A cinza volante utilizada nesta pesquisa foi proveniente da queima de carvão mineral, removido no precipitador eletrostático de uma empresa da cidade de Guaíba/RS, sendo este material comumente utilizado por concreteiras da região metropolitana de Porto Alegre do Rio Grande do Sul.

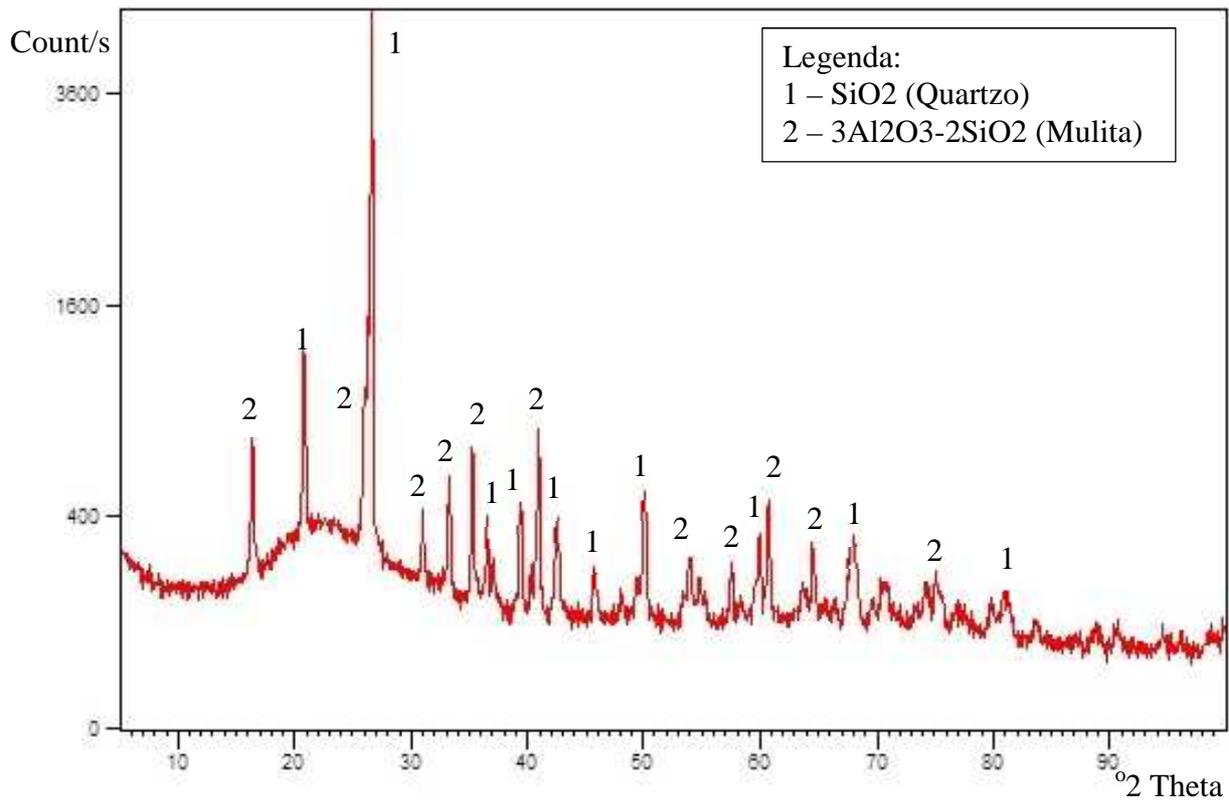
Para a obtenção da massa específica foi utilizado o método prescrito pela norma ABNT NBR NM 23:2001, sendo realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), cujo resultado foi de  $2,01 \text{ g/cm}^3$ . Quanto à perda ao fogo, a cinza volante apresenta perda de 2,71%.

A composição química da cinza foi obtida no ensaio de fluorescência de raios X de forma qualitativa, conforme apresentado na Tabela 14.

**Tabela 14 – Composição química da Cinza Volante.**

Composição química	Teores
Si	>50%
Al, Fe, K	$5\% < x < 50\%$
Ca, Ti, Ba, S, Zr, Y, Rb, Sr, Zn	< 5%

A caracterização mineralógica da cinza volante foi realizada pelo método de difração de raios X, no Laboratório de difração de raios X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). compara este fim, utilizou-se um equipamento que emprega radiação  $CuK\alpha$ , corrente de 30 mA e tensão de 35 kV, e o resultado é apresentado na Figura 13.



**Figura 13 - Difratoograma de raios X da cinza volante.**

O resultado da análise de difratograma de raios X mostra que a cinza volante apresenta fases amorfas e alguns picos cristalinos, estes referentes à ocorrência de quartzo e mulita.

A distribuição granulométrica da cinza volante realizada com granulometria a laser no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS, com a técnica de difração a laser em via seca, está apresentada na Tabela 15 e Figura 14.

**Tabela 15 – Diâmetros equivalente da cinza volante.**

Características físicas	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )
Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada	<5,45
Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada	22,46
Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada	49,54

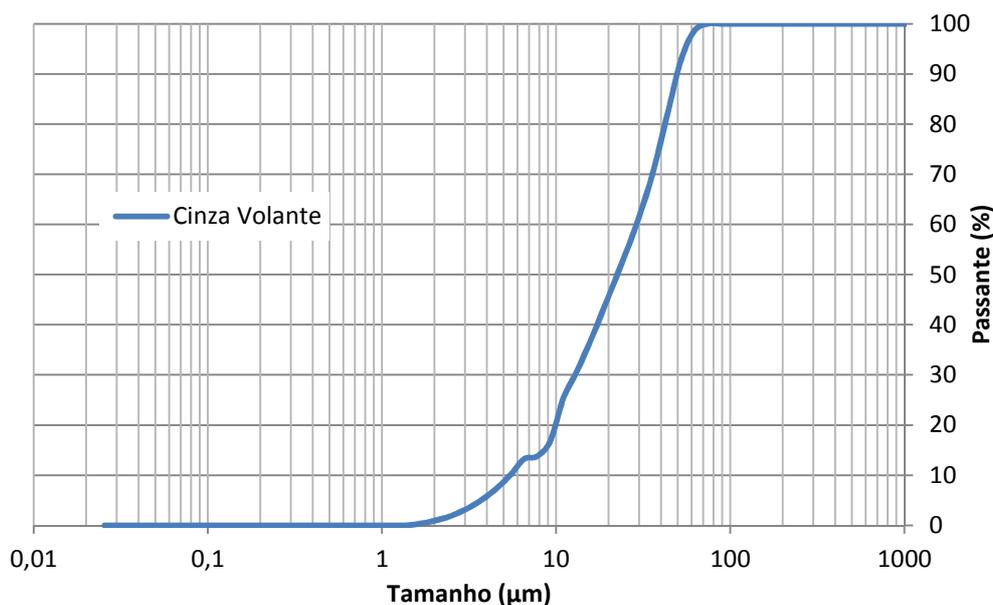


Figura 14 – Distribuição granulométrica da cinza volante

### 3.2.3 Sílica Ativa

A sílica ativa utilizada é proveniente da produção de silício metálico, do tipo não densificada e apresenta coloração cinza clara.

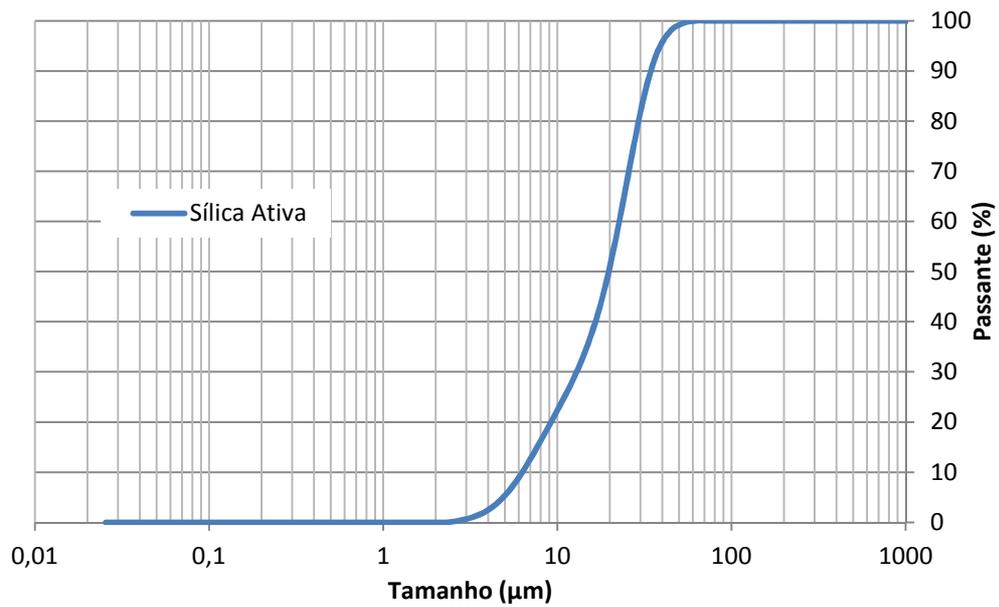
Para a obtenção da massa específica foi utilizado o método prescrito pela norma ABNT NBR NM 23:2001, sendo realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), cujo resultado foi  $2,09 \text{ g/cm}^3$ . Quanto à perda ao fogo, a sílica ativa apresentou perda de 2,40%.

A composição química obtida no ensaio de fluorescência de raios X de forma qualitativa é apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 – Composição química da sílica ativa.

Composição química	Teores
Si	>50%
K	$5\% < x < 50\%$
Ca, S, Fe	< 5%

A distribuição granulométrica foi realizada no laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMAT) da UNISINOS pela técnica de difração a laser em via úmida, com solução de hexametáfosfato de sódio (5%), com 60 segundos de ultrassom na potência de 40 Watts. A Figura 15 e Tabela 17 apresentam os resultados.



**Figura 15 – Distribuição granulométrica da sílica ativa.**

**Tabela 17 – Diâmetros equivalente da sílica ativa.**

Características físicas	Diâmetro (µm)
Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada	<6,29
Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada	19,71
Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada	34,38

Salienta-se que o diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada informado na Tabela 17 representa uma dimensão elevada em relação as dimensões da apresentadas na bibliografia, sugere-se refazer esta análise.

A caracterização mineralógica foi realizada pelo método de difração de raios X, pelo mesmo equipamento do laboratório utilizado para caracterizar a cinza volante. A Figura 16 apresenta o difratograma de raios-x, onde é possível perceber que o material apresenta-se quase que completamente amorfo, com apenas um pico cristalino de carbetto de silício.

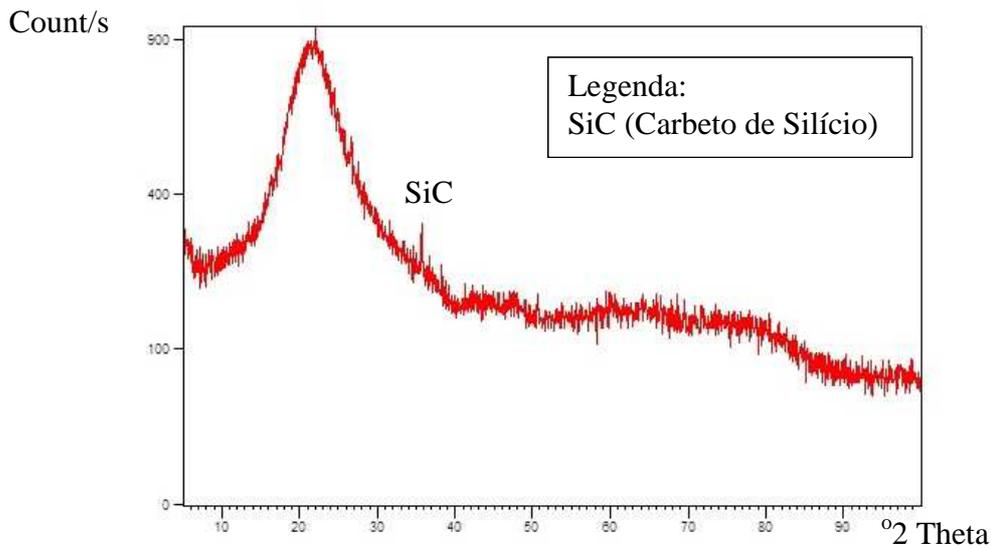


Figura 16 – Difratoograma de raios X da sílica ativa.

### 3.2.4 Agregado graúdo

O agregado graúdo britado utilizado neste trabalho foi de origem basáltica extraído na localidade de Campo Bom/RS.

Foram realizados ensaios de determinação da distribuição granulométrica e massa específica, conforme métodos prescritos pelas normas ABNT NBR NM 248:2003 e ABNT NBR NM 53:2009, no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Análise granulométrica do agregado graúdo.

Peneira # mm	Retida (%)	Retida Acumulada (%)
19	0	0
12,5	1	1
9,5	11	12
6,3	32	44
4,8	29	73
2,4	25	98
1,2	0	98
0,6	0	98
0,3	0	98
0,15	0	98
<0,15	2	100
DMC (mm)		12,5
Módulo de Finura		5,75
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )		2,67

DMC = Dimensão máxima característica

Conforme citado na Tabela 18, a dimensão máxima verificada na amostra foi de 12,5 mm, com módulo de finura de 5,75 e massa específica de 2,67 g/cm<sup>3</sup>, a classificação conforme NBR 7211, o agregado graúdo se enquadra na zona granulométrica 4,75/12,5.

### 3.2.5 Agregado miúdo

O agregado miúdo utilizado neste estudo foi uma areia natural de origem quartzosa extraída na localidade de Esteio/RS.

Foram realizados ensaios de análise granulométrica e massa específica, conforme métodos prescritos pelas normas ABNT NBR NM 52:2009 e ABNT NBR NM 248:2003, no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19 – Análise granulométrica do agregado miúdo.**

Peneira # mm	Retida (%)	Retida Acumulada (%)
6,3	0	0
4,8	1	1
2,4	4	5
1,2	9	14
0,6	33	47
0,3	20	67
0,15	31	98
<0,15	2	100
DMC (mm)		2,4
Módulo de Finura		2,32
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )		2,63

DMC = Dimensão máxima característica

Conforme citado na Tabela 19, a dimensão máxima verificada na amostra foi de 2,4 mm, com módulo de finura de 2,32 e massa específica de 2,63 g/cm<sup>3</sup>, a classificação conforme NBR 7211, o agregado miúdo se enquadra na zona utilizável.

### 3.2.6 Armadura

Para avaliar o comportamento eletroquímico do concreto armado utilizou-se o aço carbono CA50 de diâmetro nominal igual a 12,5. O comprimento de cada peça foi de 32 cm.

A Tabela 20 apresenta os teores máximos da composição química, conforme estipulado na norma ABNT NBR 8965:1985.

**Tabela 20 – Composição química dos aços.**

Aço	%C	%Mn	%Si	%P	%S
CA-50	0,35	1,5	0,5	0,05	0,05

Fonte: (ABNT NBR 8965:1985)

As barras de aço, antes de inseridas no concreto, passaram por limpeza com escovas de aço, de maneira a retirar as oxidações superficiais. As barras ainda passaram por limpeza com acetona e álcool para remoção de graxas e sujeiras superficiais.

### **3.3 PROPORCIONAMENTO DOS MATERIAIS**

#### **3.3.1 Produção dos concretos**

Para a obtenção dos traços e o proporcionamento dos materiais constituintes do concreto, utilizou-se o método de dosagem desenvolvido por (HELENE e TERZIAN, 1992) e atualizado por Helene e Tutikian (2011).

Em todos os traços, adotou-se como parâmetro constante o teor de argamassa, fixado em 55%. E relação a/c em 0,65, relação máxima segundo a ABNT NBR 6118:2014, pois, segundo Kulakowski (2002), para retirar quantidade suficiente da solução dos poros para todas as análises pelo método apresentado no capítulo 3.4.3, a relação a/c deve ser próxima de 0,7.

Com a relação água/cimento fixada em 0,65, ajustou-se a relação água/materiais secos (H), onde se variou o volume de areia a fim de alcançar a consistência desejada de 60 mm  $\pm$  10 mm pelo abatimento de tronco cone.

Como já apresentado nos fatores de controle, variou-se as substituições do cimento por cinza volante nos teores: 25%, 50% e 75% e por sílica ativa nos teores: 5% e 10%. Em todos os traços, o volume de aglomerante foi mantido constante, sendo que estes teores correspondem ao volume de aglomerante substituído por cinza volante ou sílica ativa.

Os traços unitários em massa utilizados nesta pesquisa são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Traços unitários utilizados na pesquisa

Mistura	Quantidade de cimento em massa (kg)	Quantidade de substituição em massa (kg)		Quantidade em massa		
		Cinza Volante	Sílica Ativa	Areia	Brita	Água/aglomerante
REF.	1	-	-	2,1	2,5	0,65
25%CV	0,84	0,16	-	2,1	2,5	0,65
50%CV	0,68	0,32	-	2,1	2,5	0,65
75%CV	0,51	0,48	-	2,1	2,5	0,65
5%SA	0,97	-	0,03	2,1	2,5	0,65
10%SA	0,93	-	0,067	2,1	2,5	0,65

### 3.3.1.1 Moldagem

Para a realização dos ensaios eletroquímicos moldaram-se dois corpos de prova prismáticos para cada traço, de dimensão 100 mm de altura, 260 mm de largura e 260 mm de comprimento, com uma barra de aço carbono inserida no concreto, além de corpos de prova cilíndricos. A Figura 17 apresenta a geometria das fôrmas com cotas em milímetros.

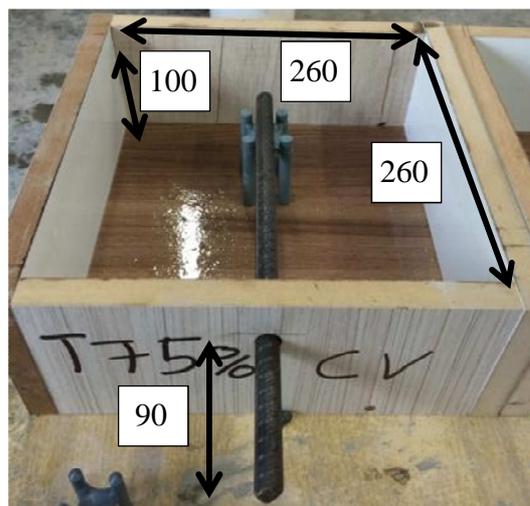


Figura 17 – Fôrma para ensaio do GECOR

A armadura possui 320 mm de comprimento, sendo que 90 mm foram mantidos fora do concreto. Para garantir o posicionamento e o cobrimento superior de 25 mm, utilizou-se espaçador plástico de 60 mm, sendo a armadura posicionada no centro do prisma.

Foram utilizados moldes com esta geometria, pois, como está apresentado no item 3.4.1.1, o equipamento demanda área mínima para seu contato com o concreto e deve haver armadura exposta para possibilitar o contato com o eletrodo de trabalho.

Já os corpos de prova cilíndricos de diâmetro 100 mm e 200 mm de altura não possuem armadura, sendo dois para ensaio de resistividade e dois para determinar a resistência à compressão do concreto aos 28 dias.

Optou-se por utilizar corpos de prova cilíndricos para o ensaio de resistividade pela disponibilidade das fôrmas e por terem comprimento e área de contato na direção longitudinal que atendem a distância mínima de 4 vezes a distância entre eixos dos eletrodos do equipamento de medição da resistividade (GOWERS; MILLARD, 1999; JORDANI *et al.*, 2015).

A mistura dos materiais foi realizada em uma betoneira de eixo vertical com capacidade de aproximadamente 70 litros, previamente imprimada com argamassa na mesma proporção do traço referência.

Foram colocados os materiais na betoneira em movimento, seguindo a sequência especificada abaixo:

- 1) 100% da brita + 33% da água (33 segundos);
- 2) 100% do cimento + 100% da pozolana + 33% da água (1,50 minutos);
- 3) 100% da areia + 34% da água (2,50 minutos)

O adensamento da mistura dentro das fôrmas prismáticas se deu por vibração com o auxílio da mesa vibratória, fixando um tempo de vibração de 30 segundos, garantindo um melhor preenchimento do concreto, minimizando os vazios em seu interior. Já os corpos de prova cilíndricos foram adensados conforme especificado na ABNT NBR 5738:2015.

O abatimento foi realizado em todas as misturas, seguindo as prescrições da ABNT NBR NM 67:1998, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22 – Abatimento das misturas**

Mistura	Abatimento (mm)
REF.	60
25%CV	10
50%CV	30
75%CV	40
5%SA	80
10%SA	30

#### 3.3.1.2 Cura

Com o objetivo de atingir as propriedades esperadas para determinação da resistência à compressão e padronizações para ensaios de avaliação da corrosão, é de grande importância que o processo de cura seja igual para todas as amostras.

Depois de concluída a concretagem das fôrmas, os corpos de provas foram cobertos com placa de vidro, com o objetivo de evitar perdas de água de amassamento da

mistura para o meio por evaporação, por 24 horas. Após, os corpos de prova foram desmoldados e encaminhados para o ambiente de cura.

Os corpos de provas submetidos ao ensaio de compressão axial seguiram o procedimento de cura conforme a ABNT NBR 9479:2006, onde permaneceram em ambiente de cura até a idade de ensaio.

As amostras cilíndricas para avaliar a resistividade foram armazenadas em sala climatizada com temperatura média de 20 °C e umidade relativa próxima de 75% até a idade final. Todas as determinações foram realizadas dentro desta sala, para não haver influência da umidade externa nos corpos de prova.

Já os prismas foram mantidos em 3 dias de cura em ambiente padronizado conforme a ABNT NBR 9479:2006. Após, as amostras foram transportadas ao local de ensaio e armazenadas em ambiente laboratorial, a fim de evitar a saturação dos poros do concreto, liberando o acesso ao oxigênio.

### 3.3.2 Produção das pastas

O proporcionamento das pastas foi realizado tomando-se os teores de substituição apresentados nos fatores de controle. A relação água/aglomerante foi fixada, pois é um fator fixo de controle, seguindo parâmetros indicados em bibliografia. Os dados de proporcionamento em massa são apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23 – Traços unitários dos materiais constituintes das pastas**

Mistura	Quantidade de cimento em massa (kg)	Quantidade de substituição em massa (kg)		Quantidades em massa (kg) Água/aglomerante
		Cinza Volante	Sílica Ativa	
REF.	1	-	-	
25%CV	0,84	0,16	-	
50%CV	0,68	0,32	-	
75%CV	0,51	0,48	-	0,65
5%SA	0,97	-	0,03	
10%SA	0,93	-	0,067	

Como apresentado no item 3.3.1, a mesma relação água/aglomerante dos concretos foi utilizada nas pastas, mantendo a mesma quantidade de solução dos poros nas misturas.

### 3.3.2.1 Moldagem

Os corpos de prova possuíam 40 mm de diâmetro e 80 mm de altura, porém, para as amostras obterem esta altura, as fôrmas deviam ter altura superior ao estipulado, dado que devido à elevada relação água/aglomerante, o volume da amostra retrai pela perda de água por evaporação. Por isto, confeccionou-se fôrmas metálicas com altura de 100 mm. Foi verificado que, ao desformar as amostras, após 24 horas da moldagem, que os cilindros possuíam altura próxima ao pretendido. O processo de adensamento foi eliminado, pois a mistura apresentava aspecto líquido, com alta fluidez.

### 3.3.2.2 Cura

Após a moldagem dos corpos de prova, os moldes foram cobertos com placa de vidro, com o objetivo de evitar perdas de água da mistura por evaporação. Após um período de 4 horas, os moldes foram armazenados em câmara úmida. A desforma se deu após 24 horas da moldagem, então as amostras foram embaladas em filmes plásticos e inseridas em sacos plásticos para evitar qualquer interação com o ambiente externo. Depois de embaladas, as amostras foram novamente armazenadas em câmara úmida até a idade de ensaio.

## 3.4 MÉTODOS

### 3.4.1 Ensaios de avaliação da corrosão

Neste item são apresentados os equipamentos utilizados e os métodos de ensaio para determinação da resistividade, densidade de corrente de corrosão e potencial de corrosão.

#### 3.4.1.1 Potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão

Para o monitoramento dos parâmetros de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão, utilizou-se métodos não destrutivos com o auxílio do equipamento GECOR 8, fabricado pela NDT James Instruments Ltda e disponibilizado pelo Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais (LEME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com os ensaios realizados neste mesmo laboratório.

Este equipamento foi desenvolvido para a medição da taxa de corrosão da armadura do concreto armado por meio de técnica galvanostática e trabalha com a aplicação de uma pequena corrente na armadura, verificando a alteração do potencial elétrico.

O GECOR 8 é composto por uma unidade central e três tipos de sensores (sensor A, B e C), conforme apresentado na Figura 18. Na unidade central está localizada a fonte de energia, os comandos, a tela de leitura dos resultados e as conexões de entrada e saída. O sensor A é utilizado para verificações da densidade de corrente e potencial de corrosão; o

sensor B para ensaios de resistividade do concreto; e o sensor C é utilizado para ensaios em estruturas submersas. Todos os sensores possuem como eletrodo de referência cobre (Cu)/sulfato de cobre saturado ( $\text{CuSO}_4$ ). Para garantir uma boa conexão elétrica, os sensores são assentados na superfície do concreto sobre esponja úmida.



**Figura 18 – Equipamento GECOR 8**

**Fonte: (MODESTI, 2014)**

O eletrodo de referência é preparado com sulfato de cobre e saturado em água deionizada. Esta solução é inserida nos reservatórios de cada sensor e consumida durante o ensaio, necessitando controlar periodicamente o nível da solução para que as medições não sejam prejudicadas.

O sensor A possui diâmetro de 260 mm e é composto por dois anéis de aço inoxidável de diâmetros diferentes, conforme apresentado na Figura 19. O círculo interno trabalha como contra-eletrodo e o externo age como anel de confinamento, permitindo o confinamento do sistema. No centro do contra-eletrodo há um eletrodo de referência e entre o anel externo e interno há dois eletrodos referência auxiliares que garantem o confinamento da leitura.

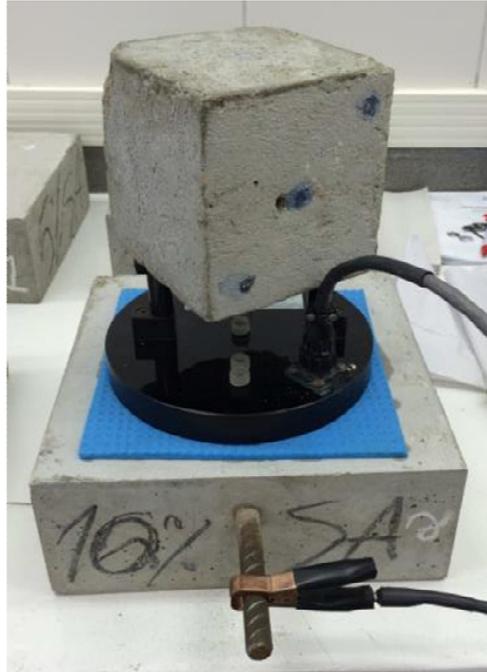


**Figura 19 – Sensor A**

**Fonte: (MODESTI, 2014)**

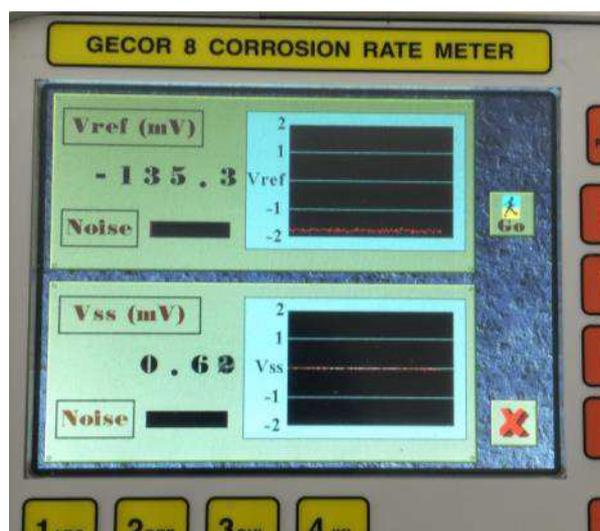
O GECOR 8 permite obter diversos resultados do comportamento eletroquímico do concreto armado. Com o Sensor A é possível determinar o potencial e a densidade de corrente de corrosão. Para tanto, utilizou-se o método “*aerial structures*” ajustado no equipamento, visto que as peças de concreto armado não estavam armazenadas em local saturado de umidade. Todo o procedimento de ensaio foi realizado de acordo com as recomendações da RILEM TC 154-EMC (2003, 2004).

O arranjo de polarização proporcionado pelo GECOR 8 permite que o contra-eletrodo aplique uma pequena corrente na região limitada pelo anel de confinamento. Para que o arranjo esteja completo, deve-se fechar o circuito elétrico: o Sensor A é posicionado sobre uma esponja umedecida, a parte exposta da armadura é limpa com lixa para remoção de produtos de corrosão que possam obstruir o contato elétrico e o conector tipo “jacaré” é conectado na armadura, fechando o circuito elétrico. Como apresentado na Figura 20, deve-se posicionar o Sensor A com os eletrodos auxiliares alinhados com a armadura. Como recomendação do fabricante, deve-se aplicar pressão constante sobre o Sensor A, a fim de minimizar ruídos na leitura e evitar a movimentação do sensor. Desta maneira utilizou-se um bloco de concreto de 4,241 kg.



**Figura 20 – Sensor posicionados para realização do ensaio**

O sensor A necessita de um tempo para atingir o equilíbrio elétrico do sistema, a fim de monitorar, minimizar e equalizar os ruídos que possam interferir nas medições. A não equalização dos ruídos pode resultar em densidades de corrente imprecisas, caso as medições tenham sido prematuramente tomadas (BUNGEY; MILLARD; GRANTHAM, 2006). A Figura 21 apresenta o procedimento padrão do equipamento de controle dos ruídos. O sistema está apto a iniciar a polarização do aço quando as linhas dos gráficos estão horizontais.



**Figura 21 – Tela de análise de ruídos do GECOR 8**

Ao iniciar a polarização, tem-se o tempo de 100 s para ajuste do confinamento. Os resultados da densidade de corrente, potencial de corrosão, resistência elétrica e resistividade

do concreto são apresentados na tela da unidade principal. Utilizaram-se os valores de densidade de corrente e potencial de corrosão, os demais foram descartados. A Figura 22 exibe as telas com os resultados das medições.



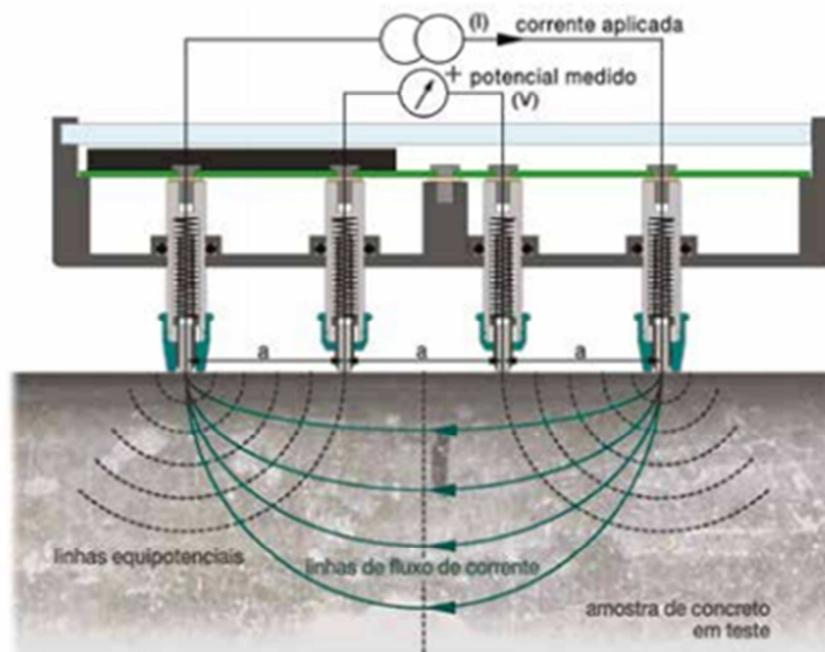
**Figura 22 – Tela com resultados (a) densidade de corrente, (b) potencial de corrosão**

Para obter o resultado da resistência de polarização, utilizou-se o valor da constante de Stern-Geary (B) de 52 mV, pois as amostras de concreto armado foram verificadas no estado passivo, ou seja, sem apresentar sinais de corrosão do aço.

Os sensores B e C não foram utilizados neste trabalho, considerando-se que a resistividade foi determinada pelo método exposto no item 3.4.1.2 e que as amostras não estavam em condição submersa.

#### 3.4.1.2 Resistividade

Para esta análise, seguiu-se o método prescrito pela ASTM G57, seguindo o princípio de Wenner, também chamado de método dos quatro eletrodos, que consiste em quatro sondas espaçadas igualmente em linha reta, pressionadas na superfície do concreto. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS, com o equipamento modelo Resipod, fabricante Proceq. Este equipamento segue o espaçamento das sondas de medição de 50 mm, onde os dois pontos externos induzem a uma corrente alternada com frequência de 40Hz e tensão aplicada de 38V, e os dois internos medem a queda do potencial elétrico. A Figura 23 ilustra a configuração das quatro sondas de medição.



**Figura 23 – Configuração das quatro sondas de medição da resistividade do concreto**

**Fonte: (PROCEQ, 2015)**

A resposta da medição fornecida pelo ensaio é dada pela resistência elétrica calculada a partir taxa de tensão e corrente convertida em resistividade pela Equação 6.

$$\rho = 2 \times \pi \times a \times R$$

**Equação 6**

Onde:

$\rho$  = Resistividade elétrica (k $\Omega$ cm);

$a$  = Espaçamento entre sondas (cm);

$R$  = Resistência elétrica (k $\Omega$ ).

O procedimento adotado foi baseado no manual do equipamento, onde para efetuar as medições, mergulham-se os contatos das sondas em água, de modo a encher os reservatórios, a fim de umedecer a superfície do concreto para todas as amostras, mantendo um padrão de umidade da superfície do material.

Com o propósito de estabelecer um padrão de leituras, executaram-se duas medições em cada amostra para cada idade em pontos específicos, sendo uma oposta a outra, e tendo como base o mesmo local.

### 3.4.2 Ensaio de resistência à compressão axial

O ensaio de compressão axial foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS, aos 28 dias de idade dos concretos, seguindo as recomendações da norma ABNT NBR 5739:2007. A prensa utilizada nos ensaios foi da marca CONTROLS, com carregamento de compressão de acionamento hidráulico e 2000kN de capacidade de carga.

Todos os corpos de prova tiveram suas bases regularizadas com retífica, conforme ABNT NBR 5738:2015, a fim de garantir que as superfícies estivessem planas e perpendiculares ao eixo longitudinal da amostra.

### 3.4.3 Extração da solução dos poros

A extração da solução aquosa dos poros na idade de 4 horas foi realizada de forma manual com auxílio de manta geotêxtil, pois neste momento a solidificação não era total.

Já as extrações das idades 3, 7, 28 e 91 dias foram realizadas em equipamento similar ao proposto por Barneyback e Diamond (1981), utilizado por Kulakowski (2002), seguindo o método discutido no item 2.4.2.

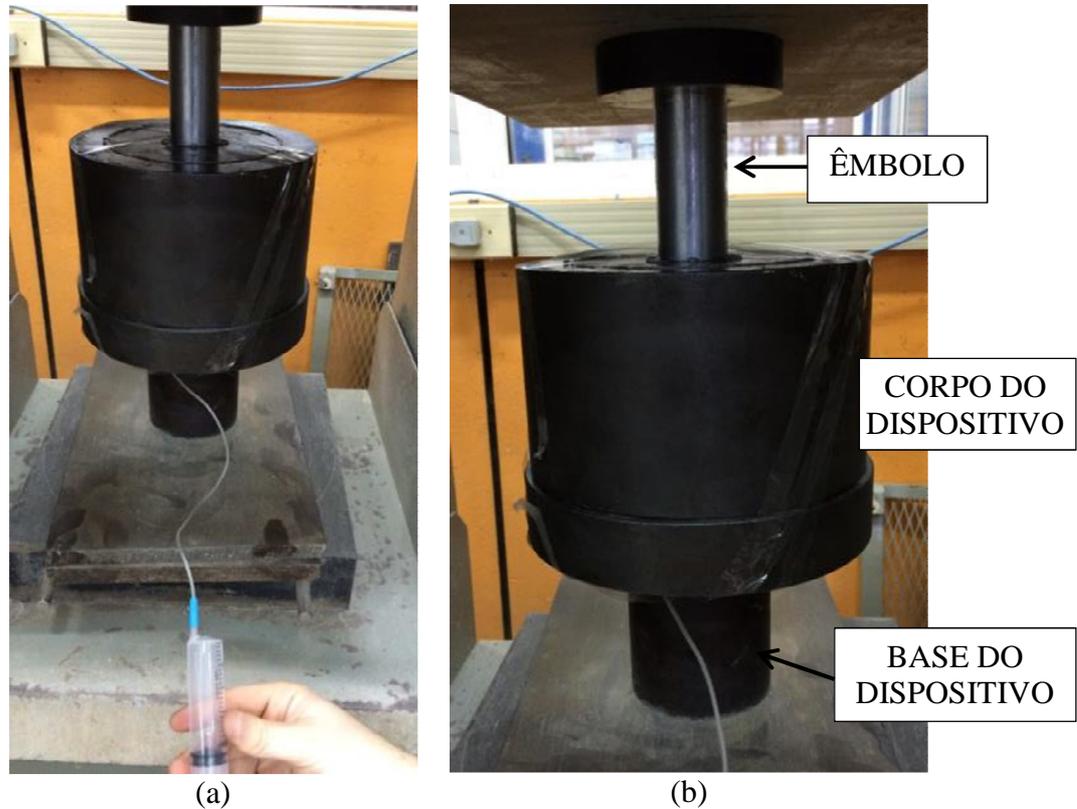
Utilizaram-se corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento nas proporções já apresentadas no item 3.3.2, nas dimensões de 40 mm x 80 mm. Para correção das irregularidades devidas à perda de água, todas as amostras foram retificadas.

Para lubrificar o aparato de extração, utilizou-se vaselina sólida, pois conforme Kulakowski (2002) este material não oferece risco de contaminação da solução extraída.

Para a aplicação da carga necessária para extração, utilizou-se a prensa hidráulica CONTROLS, do Laboratório de Materiais de Construção (LMC) da UNISINOS, com aplicação de carga manual. Por motivos de segurança, optou-se por limitar a tensão em 300 MPa, mesmo o equipamento sendo projetado para 450 MPa. Esta tensão definida e aplicada nas amostras originou uma quantidade de solução extraída suficiente para todas as análises.

Na Figura 24 é apresentado o dispositivo de extração acoplado na prensa hidráulica para aplicação da carga de extração da solução dos poros. A Figura 24a demonstra o sistema de coleta com a agulha tipo “*butterfly*” acoplada no dreno da base de escoamento de solução e na seringa descartável estéril. Optou-se pela utilização destes materiais visando diminuir o contato com o ar, minimizando a carbonatação da solução alcalina. Após a coleta,

a seringa era vedada com filme plástico, de modo que não houvesse contato com o ar para, então, armazenar as amostras em geladeira até o momento das análises.



**Figura 24 – (a) Vista do dispositivo de extração com a seringa descartável estéril para coleta. (b) Vista do dispositivo de extração posicionado na prensa hidráulica.**

A altura do corpo de prova antes de ser submetido às tensões de confinamento é apresentada na Figura 25a, com altura de 86,88 mm. Já na Figura 25b, é registrada a altura do corpo de prova após ser submetido às tensões de extração, com altura de 79,32 mm.



**Figura 25 – (a) Altura do corpo de prova antes da extração. (b) Altura do corpo de prova após extração.**

#### 3.4.4 Análise dos íons e medidas de pH das soluções dos poros

As análises da concentração de íons  $(SO_4)^{2-}$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Na^+$  das amostras coletadas foram realizadas no Laboratório Central Analítica da Universidade FEEVALE. Os

métodos empregados para analisar as concentrações dos íons, com os padrões utilizados para a curva de calibração, são dispostos na Tabela 24. Foram feitas diluições em função de uma concentração estimada por uma curva de calibração com concentrações conhecidas. A concentração obtida de cada do íon  $\text{Ca}^{2+}$  corresponde à média de três pontos, enquanto que para os demais íons as leituras da média foram com amostras duplas.

**Tabela 24 – Método empregado para cada íon**

Parâmetro	Método	Padrão
Sulfato $[(\text{SO}_4)^{2-}]$	Cromatografia iônica de ânions	Sulfato de sódio
Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Espectrofotometria de absorção atômica de chama	Cloreto de cálcio
Potássio ( $\text{K}^+$ )	Fotometria de chama	Cloreto de potássio
Sódio ( $\text{Na}^+$ )	Fotometria de chama	Cloreto de sódio

Para as análises da concentração de cálcio pelo método de absorção atômica de chama, utilizaram-se os parâmetros apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25 – Parâmetros de cada método utilizado**

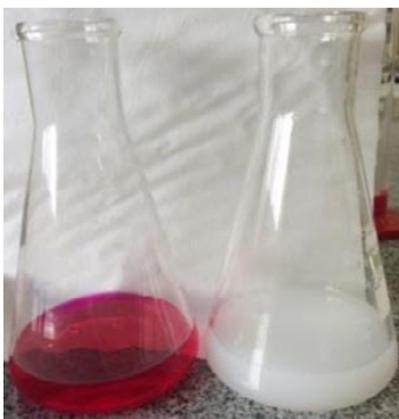
Parâmetro de ensaio	
Lâmpada	10-12 mA
Chama	Azul oxidante
Padrões	Cloreto de cálcio 1; 2 e 5 ppm
Diluição	20x a 40x

Nas soluções das amostras com substituição parcial do cimento por sílica ativa, foi detectada a precipitação de cristais de carbonato, onde se fez necessário dissolver estes cristais para não afetar a confiabilidade dos resultados. Para isto, a amostra foi acidificada com HCl 6N. Ainda para evitar a ionização da solução da amostra a ser submetida à leitura de íons  $\text{Ca}^{2+}$ , foi adicionado 5 ml de  $\text{SrCl}_2$ . Nas amostras submetidas à leitura de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , adicionou-se 10 ml de LiCl (1%) (KULAKOWSKI, 2002).

As análises da concentração de íons  $\text{OH}^-$  das amostras coletadas foram realizadas no Laboratório de Análise Ambiental da UNISINOS, com o emprego de titulação pelo método de titulometria volumétrica por neutralização. Neste procedimento, neutralizam-se os íons  $\text{OH}^-$  com um ácido de concentração conhecida.

Para neutralizar a solução alcalina extraída dos poros, empregou-se ácido clorídrico (HCl) com concentração de 0,0102N. Como indicador químico utilizou-se uma solução alcóolica de fenolftaleína a 1% (em massa). Este indicador, quando em pH alcalino, apresenta coloração vermelho-carmim; e em pH inferior a 9 apresenta aparência incolor. Adicionou-se 3 ml de solução fenolftaleína em 0,5 ml da amostra extraída, completando a diluição com 50 ml de água deionizada.

Ao trocar a cor da solução de vermelho-carmim para incolor, tem-se o volume de ácido consumido na titulação para neutralizar o volume de 0,5 ml diluído da solução, pois a água deionizada e a fenolftaleína são neutras. O controle da neutralização ocorre de forma visual. A Figura 26 apresenta o aspecto da solução antes do processo de titulação, com coloração vermelho-carmim, e após neutralização, branco.



**Figura 26 – Solução antes e após neutralização**

Com o volume consumido de ácido, pode-se determinar a concentração em moles por litros de  $\text{OH}^-$  da solução neutralizada pela Equação 7.

$$n^{\circ} \text{ moles de } \text{OH}^- = \frac{(N \times V_{ac} \times V_i)}{(\text{massa atômica de } \text{OH}^-)} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$N$  = concentração do ácido em Normal;

$V_{ac}$  = volume consumido de ácido para neutralizar a solução;

$V_i$  = volume da amostra titulada (volume diluído).

A partir da concentração de íons  $\text{OH}^-$  obtida com a Equação 7, pode-se alcançar o pH da solução estudada com a Equação 8.

$$pH = -\log\left(\frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}\right) \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$[\text{OH}^-]$  = concentração de íons  $\text{OH}^-$  em mol/litro.

A força iônica foi calculada conforme Equação 4 apresentada no item 2.2.5.

### 3.4.5 Análise de variância dos dados

Com o intento de assimilar a influência estatística das variáveis investigadas (o teor de substituição e o tempo) sobre os efeitos nas variáveis de respostas (resistividade,

potencial de corrosão, resistência de polarização, pH e força iônica), foram realizados testes de Análise de Variância (ANOVA). Os testes foram realizados para dois fatores, com e sem repetição.

Ressalta-se que as análises foram realizadas com *software Statistic*, versão de demonstração, o qual apresenta os resultados em uma tabela, sendo que a coluna SS representa a somatória dos quadrados, GL é o número de graus de liberdade e MS é a média dos quadrados. O resultado da razão é exposto na coluna F, onde se quantifica o grau de atribuição de variância na variável explicada, ou parâmetro, causado por um dos fatores analisados. Este resultado se origina da razão entre a variância de um parâmetro e a variância esperada se o parâmetro e o fator estiverem correlacionados. Quanto maior for o valor F, maior será a relação existente entre o parâmetro e o fator. O valor-p expressa o nível de significância, ou seja, a probabilidade da correlação entre a variável explicada e o fator ser ao acaso. Sempre que o valor-p apresentar resultado inferior ao erro do experimento (neste estudo o erro é de 1%), existe indicativos que o fator exerça influência estatística sobre o parâmetro, ainda assim, quanto menor este valor, maior o indício de que a correlação não seja casualidade.

O software atribui efeito estatístico significativo ao fator sobre o parâmetro, quando os resultados da linha da tabela estiverem na coloração vermelha.

## 4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados para cada variável de resposta, em forma de tabelas e gráficos para facilitar a visualização. De modo complementar, analisam-se os resultados de modo comparativo com os indicativos da bibliografia consultada.

### 4.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

A verificação da resistência à compressão axial (MPa) dos concretos utilizados neste estudo serve apenas como caracterização, portanto investigou-se apenas a resistência aos 28 dias. A Figura 27 ilustra os resultados obtidos para os diferentes traços propostos.

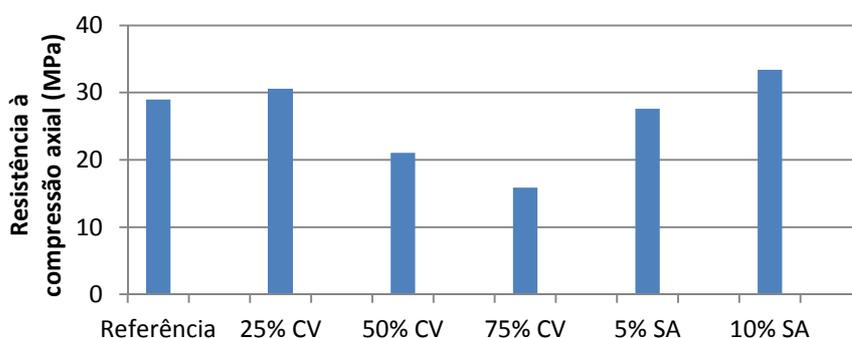


Figura 27 – Evolução da resistência à compressão axial dos concretos

Nas amostras com substituição parcial do cimento por cinza volante, nota-se um ganho de 5% de resistência na amostra com 25%. Com o aumento da substituição ocorre diminuição da resistência, na amostra de 50% a perda é de 27,5%, no concreto com substituição parcial de 75%, a diminuição de resistência é maior, cerca de 45%.

Já nos concretos com substituição parcial por sílica ativa, as diferenças entre o concreto sem substituição foram menores, com 5% de sílica ativa a perda de resistência foi de 4,86%, já no concreto com 10% de substituição, houve um ganho de resistência de 15,21%. Estes resultados condizem com os obtidos no trabalho de Cervo (2001). Este ganho com o aumento do teor de adição pode ser assimilado ao elevado teor de Si em comparação a cinza volante e à finura mais alta da sílica ativa (efeito fíler).

Este comportamento já era esperado, pois no estudo desenvolvido por Bagheri *et al.* (2013), concretos com adições de até 10% de sílica ativa, a resistência tende a aumentar em todas as idades. Já misturas com cinza volante de até 30% de substituição, as resistências destes concretos são menores. Este comportamento evidenciado nos concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante também foi observado em estudo realizado

por Nochaiya; Wongkeo; Chaipanich (2010). Hannesson *et al.* (2012) contribuem com este resultado, pois em seu estudo, observaram um ganho de resistência até o teor de 40%, ao elevar o teor de substituição, a resistência apresenta comportamento diferente, com queda desta variável resistência. Nos teores elevados, a mistura se aproxima à quantidade limite de CaO, motivo pelo qual há diminuição da resistência.

Para Hoppe Filho (2008), a substituição parcial do cimento por cinza volante reduz a resistência à compressão da pasta, por ocasionar à uma maior porosidade da matriz. Ainda, a porosidade do sistema independe do teor de cinza volante, dependendo apenas da hidratação do cimento.

## 4.2 ANÁLISE QUÍMICA DA SOLUÇÃO DOS POROS

Os resultados da concentração iônica dos compostos químicos das soluções dos poros de cada mistura para cada idade são apresentados nos itens: “Determinação do pH” e “Análise do teor dos íons da solução”. Os resultados da interação iônica são dispostos no item Força Iônica.

### 4.2.1 Análise do teor dos íons da solução dos poros

A Tabela 26 apresenta de forma discriminada as concentrações dos íons encontrados nas análises das soluções dos poros nas idades de 4 horas, 3, 7, 28 e 91 dias.

Tabela 26 – Análise da solução aquosa dos poros

Mistura	Idade	Concentração (mMol/l)				
		OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
REFERÊNCIA	4 horas	171	53,271	190,865	43,454	83,521
	3 dias	428	8,633	9,463	66,464	-
	7 dias	480	5,040	254,487	71,640	-
	28 dias	399	10,854	264,717	63,680	-
	91 dias	435	13,025	201,799	80,209	-
25% CV	4 horas	102	10,255	265,996	38,930	63,922
	3 dias	384	1,123	25,449	42,715	-
	7 dias	369	6,537	215,994	42,715	-
	28 dias	300	1,198	243,489	28,099	-
	91 dias	279	11,203	181,849	42,323	-
50% CV	4 horas	132	13,698	126,476	38,365	67,642
	3 dias	327	8,134	137,090	40,409	-
	7 dias	300	5,464	137,090	39,583	-
	28 dias	273	3,443	139,648	36,538	-
	91 dias	207	12,850	282,173	39,887	-
75% CV	4 horas	108	2,645	120,210	23,315	51,908
	3 dias	234	4,541	124,174	31,579	-
	7 dias	258	10,180	125,965	33,928	-
	28 dias	180	1,772	53,583	14,920	-
	91 dias	165	25,263	139,648	19,574	-

(continuação)

Mistura	Idade	Concentração (mMol/l)				
		OH <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
5% SA	4 horas	168	15,295	234,153	39,887	84,099
	3 dias	288	9,032	109,915	42,367	-
	7 dias	201	7,261	175,135	21,140	-
	28 dias	207	28,944	45,079	38,017	-
	91 dias	180	3,294	17,648	42,628	-
10% SA	4 horas	165	14,646	583,146	42,062	93,899
	3 dias	201	1,871	121,744	39,235	-
	7 dias	135	8,184	87,664	25,316	-
	28 dias	99	7,311	107,422	15,964	-
	91 dias	42	14,222	56,780	15,833	-

Para todos os traços estudados as concentrações dos íons se comportaram de formas distintas entre as soluções dos poros de idade e teor de substituições diferentes. Na Tabela 26, pode-se observar claramente a drástica redução ocorrida na concentração de íons OH<sup>-</sup> em função dos teores crescentes de cinza volante e sílica ativa utilizados. Para a amostra de referência, por exemplo, aos 91 dias a concentração de OH<sup>-</sup> é de 435 mMol/l, enquanto na amostra com 75% de cinza volante este teor cai para 165 mMol/l, e na amostra com 10% de sílica ativa esta concentração baixa para apenas 42 mMol/l, uma redução superior a 10 vezes.

Percebe-se que apenas nas soluções na idade de 4 horas foi possível analisar a concentração de sulfatos, pois a quantidade de solução coletada nas demais idades não foi suficiente para análise.

Por meio dos valores apresentados na Tabela 26, elaborou-se gráficos da evolução dos íons de cada mistura no decorrer do tempo, Figura 28 à Figura 33.

A Figura 28 apresenta a concentração dos íons da solução referência, sem adição, no decorrer do tempo.

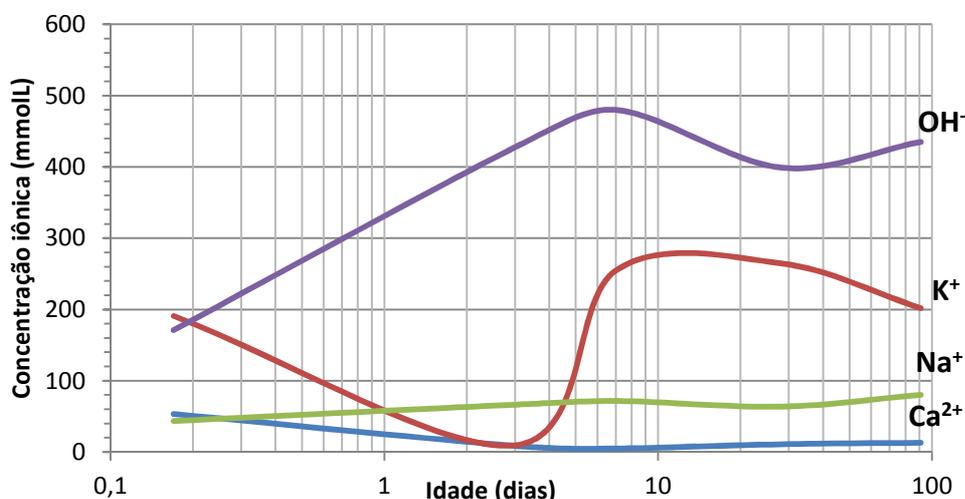


Figura 28 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução referência.

Observa-se semelhança na evolução dos íons ao comportamento proposto por Mindess (2003), onde os íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  aumentam sua concentração e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  diminuem.

Ao contrário dos íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que seguem a mesma evolução de concentração, recriando o mesmo comportamento de evolução, os íons  $\text{K}^+$  apresentam tendência parecida ao proposto por Mindess (2003), porém, com concentrações menores e uma excessiva baixa aos 3 dias, após há retorno do crescimento.

Este comportamento distinto dos íons potássio em relação ao modelo de Mindess (2003) pode ser decorrente ao cimento utilizado ser diferente. Pois este mesmo comportamento aos 3 dias também ocorre na solução com 25%CV. Nas demais soluções presume-se que há um discreto aumento da concentração de potássio aos 3 dias, decorrente dos elevados teores de cinza volante, que podem estar repondo o potássio consumido nas reações de hidratação do cimento.

A Figura 29 a Figura 33 ilustram a concentração dos íons das soluções com substituição parcial do cimento no decorrer do tempo.

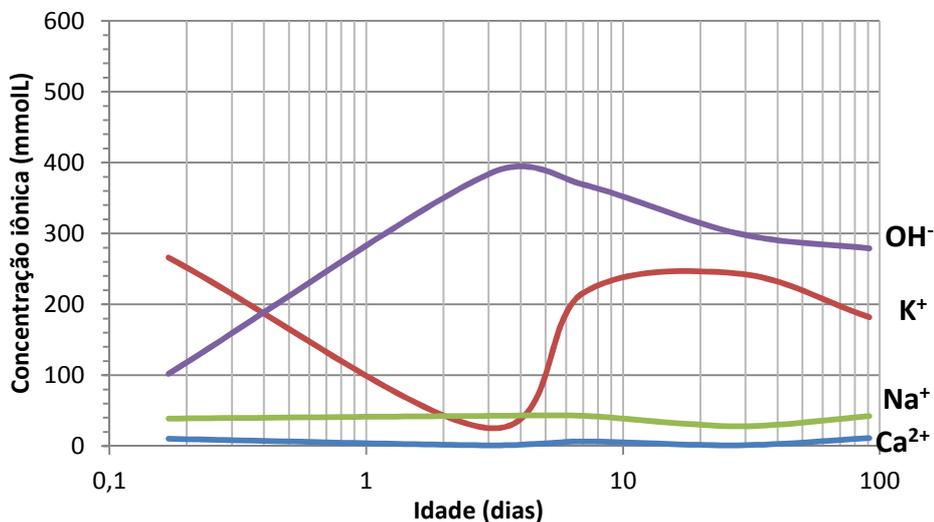


Figura 29 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 25%CV.

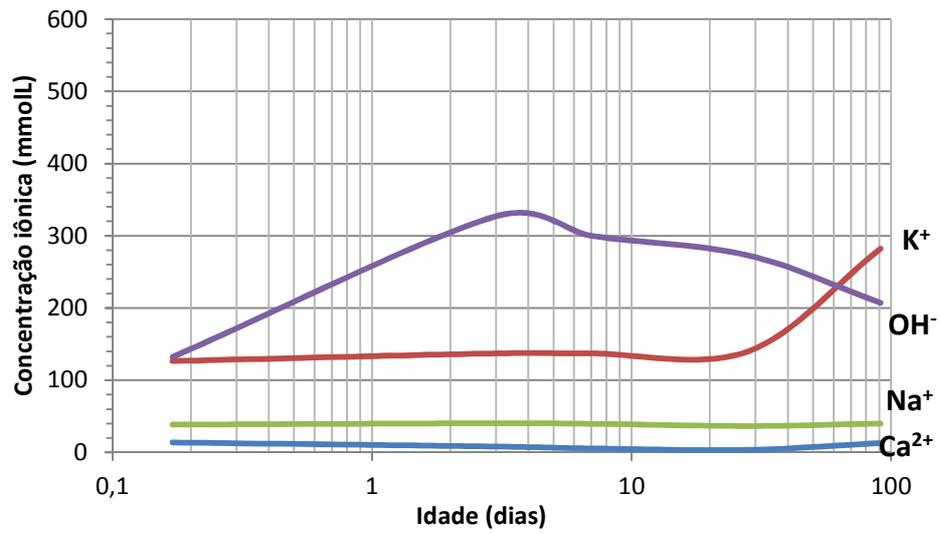


Figura 30 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 50% CV.

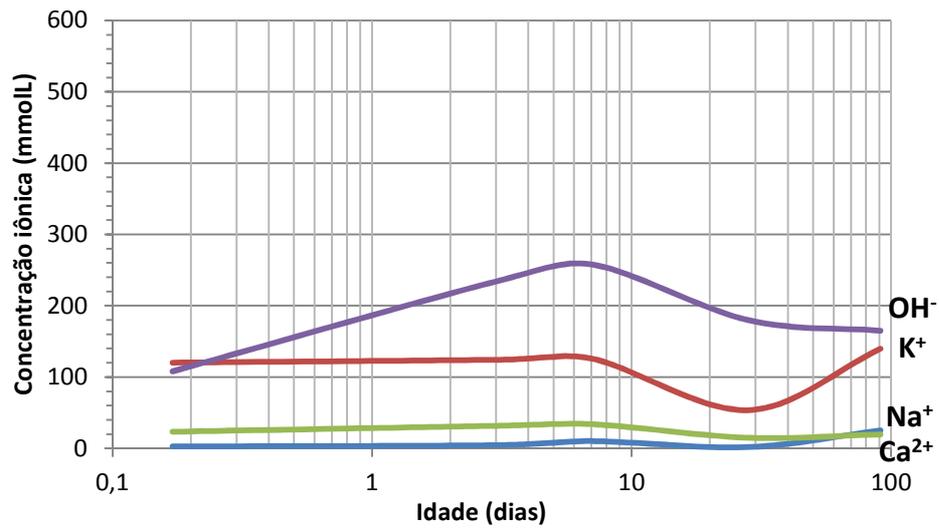


Figura 31 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 75% CV.

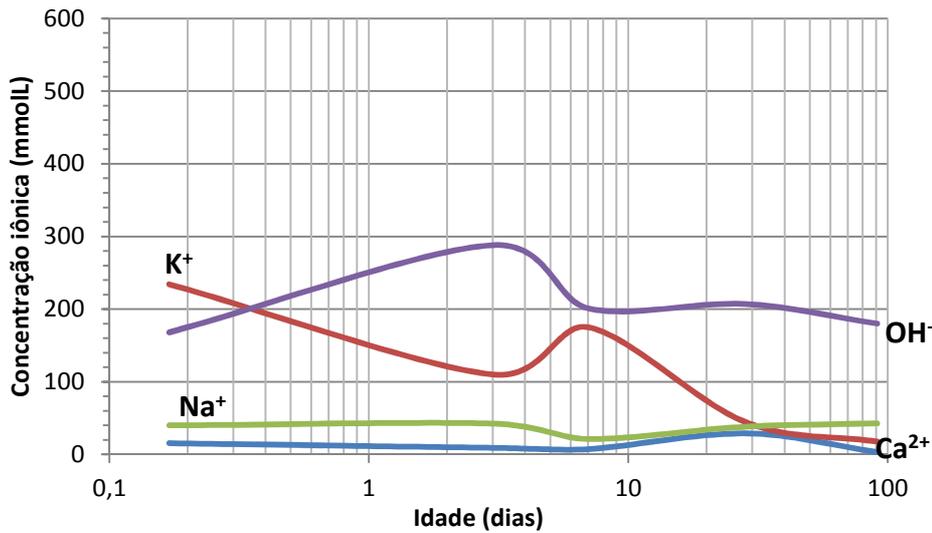


Figura 32 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 5%SA.

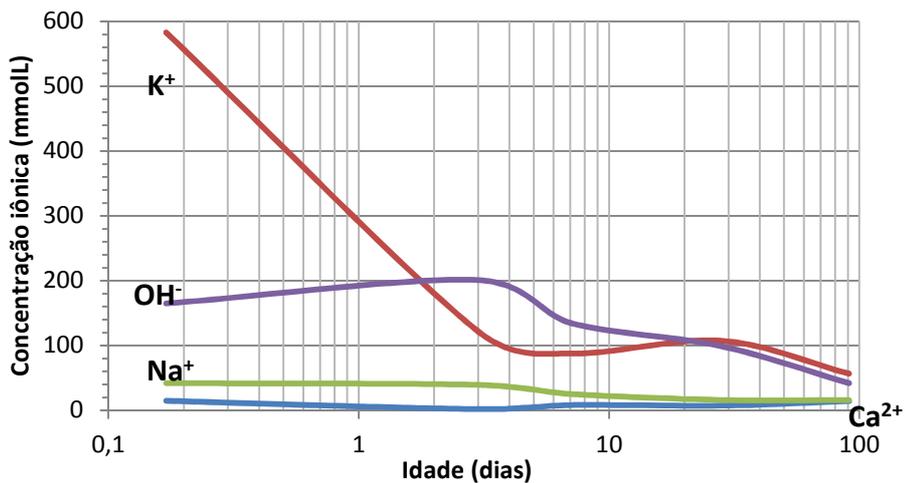


Figura 33 – Concentração iônica x Tempo de hidratação-solução 10%SA.

Na análise dos resultados da quantificação do teor de íons presentes na solução aquosa dos poros, nas amostras contendo substituições parciais do cimento por cinza volante e sílica ativa, constata-se alterações na composição das soluções, devido à redução no teor de clínquer no material cimentício.

No estudo de Cervo (2001), com os teores de substituição do cimento por cinza volante e sílica ativa, estas adições reduziram a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  se comparados à mistura referência, sem substituições. Deve-se ter cautela quanto esta afirmação, pois este comportamento não é observado em todas as soluções, considerando que a evolução destes íons não respeita proporcionalmente a diminuição da quantidade de cimento em cada mistura.

Nas misturas avaliadas, esta alteração na concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{OH}^-$ , quando comparados à idade da solução, os teores de substituição e o material de adição reforçam o estudo de Cervo (2001). Segundo Shi, Stegeman e Caldwell (1998), a composição da solução pode alterar a concentração de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$ , com a incorporação de cinza volante.

A redução do potássio quando se adiciona sílica ativa deve-se ao provável consumo de íons hidroxilas associados ao  $\text{K}^+$  ou pela combinação ao C-S-H (HONG; GLASSER, 1999).

Com o consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  na reação pozolânica, advinda das adições de sílica ativa e cinza volante, há uma maior liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  para manter o equilíbrio iônico (KULAKOWSKI, 2002). Este comportamento também foi verificado nos resultados encontrados.

Estas misturas com substituições no teor de pozolana entre 25% e 75% de cinza volante, 5% e 10% de sílica ativa, apresentam menor teor de equivalente alcalino do que misturas sem substituições.

O valor do pH está atrelado diretamente à alteração dos íons sódio, potássio e em segundo plano ao cálcio, pois à medida que o pH diminui, a concentração de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  apresenta tendência maior de queda. Todavia, o sódio apresenta pequena variação em comparação aos demais íons. Este fato já era previsto pela bibliografia, a qual reitera que o consumo de CH pelas pozolanas pouco afeta a alcalinidade da solução.

#### 4.2.2 Determinação do pH

Os resultados dos pH das misturas obtidas nas diversas idades são expostos na Tabela 27, sendo estes os valores médios de duas leituras para cada amostra. Estas medidas foram obtidas através do método de titulação descrito no item 3.4.4.

**Tabela 27 – Resultados de pH das diferentes misturas para as idades determinadas**

Mistura	4 horas	3 dias	7 dias	28 dias	91 dias
REF.	13,23	13,63	13,68	13,60	13,64
25%CV	13,01	13,58	13,57	13,48	13,45
50%CV	13,12	13,51	13,48	13,44	13,32
75%CV	13,03	13,37	13,41	13,26	13,22
5%SA	13,23	13,46	13,30	13,32	13,26
10%SA	13,22	13,30	13,13	13,00	12,62

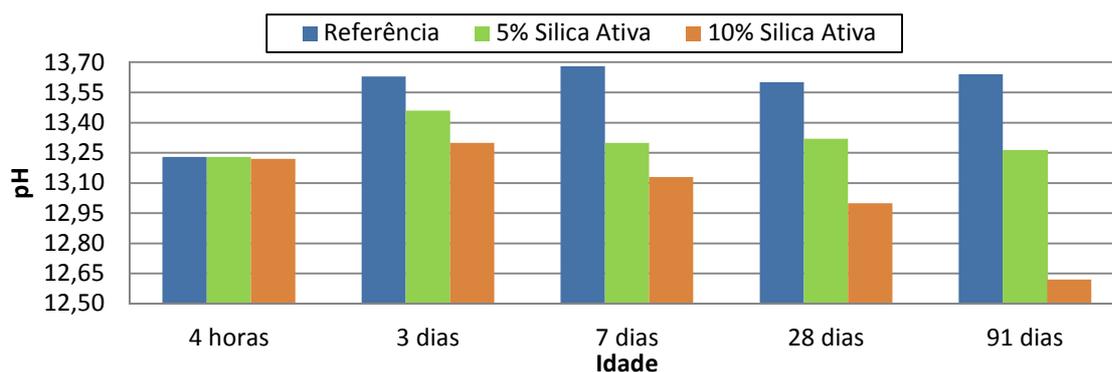
Observam-se pequenas, mas consistentes, alterações nos valores quando comparados à idade da solução, bem como o teor de substituição e o material de substituição

com a mistura referência. Conforme mostrado anteriormente (na Equação 8), cabe lembrar que os valores do pH variam conforme uma escala logarítmica. Assim, uma variação unitária no valor do pH (variando, por exemplo, de 13,6 para 12,6 como ocorre aos 28 dias para o traço 10% SA, em comparação com o REF) corresponde a uma redução de dez vezes na concentração de íons  $\text{OH}^-$  da solução, como discutido em maior detalhe no item a seguir.

Não se pode comparar os resultados entre as pozolanas; deve-se comparar os comportamentos separadamente, pois, além de possuírem proporções de substituições distintos, são observadas velocidades de reações diferentes.

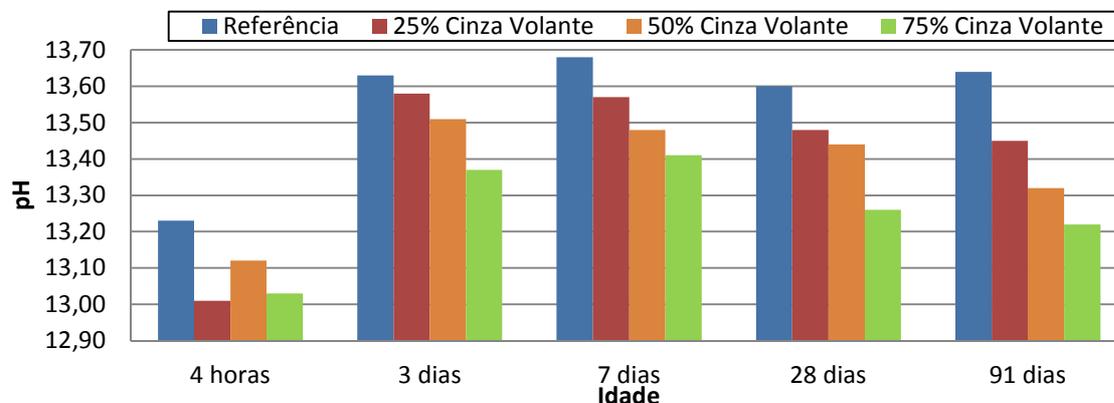
Para melhor interpretação dos resultados, os valores obtidos foram organizados nos gráficos ilustrados nas Figura 34 e Figura 35.

Através da Figura 34 se pode perceber as alterações do pH nas misturas com sílica ativa no decorrer do tempo.



**Figura 34 – Evolução do pH das pastas com substituição parcial do cimento por sílica ativa nas diversas idades**

Na Figura 35 pode-se perceber as alterações do pH nas misturas com cinza volante no decorrer do tempo.



**Figura 35 – Evolução do pH das pastas com substituição parcial do cimento por cinza volante nas diversas idades**

Como esperado, nota-se um aumento do pH nas primeiras idades analisadas, entre 4 horas e 3 dias, de todas as misturas. Tal variação deve-se ao fato que, às 4 horas, o cimento ainda está se dissolvendo e apenas as reações de hidratação dos aluminatos estão ocorrendo, enquanto aos 3 dias a hidratação dos silicatos já se iniciou, pois a alcalinidade da solução é mais elevada.

Passadas 4 horas da mistura, percebe-se uma redução no valor do pH para as amostras com cinza volante, em comparação com o traço de referência, principalmente devida à redução do consumo de cimento e à reduzida reatividade da cinza. Por outro lado, neste momento as amostras com sílica ativa apresentam pH semelhante ao traço de referência, o que é consistente com a pequena redução no consumo de cimento destas amostras e com a maior reatividade na sílica ativa.

Na idade de 3 dias, em todas as misturas com substituição parcial do cimento, o pH encontra-se inferior ao valor referência. Este comportamento é consistente com o início das reações pozolânicas, onde há um consumo dos hidróxidos provenientes da hidratação do cimento, mas também devido ao menor teor de cimento nas misturas com adições. Outro fato que reforça que a reação pozolânica depende da ocorrência da hidratação dos silicatos, é que aos 3 dias, há um pico máximo nos valores do pH em todas as misturas com adições minerais, após há uma consistente redução do pH destas misturas ao longo do tempo.

A mistura utilizada como referência, sem substituição do cimento por pozolanas, obteve nas primeiras idades, entre 4 horas e 3 dias, um acentuado aumento do pH, sendo que, após esta idade, o pH praticamente não sofre alteração até os 91 dias.

Após os 3 dias é que a diferença no teor de substituição irá provocar influência no valor do pH, sendo que a mistura com maior teor de substituição, em cada tipo de adição mineral, obteve menor valor de pH em todas as idades, já a mistura com menor teor, obteve maior pH. Este comportamento já era esperado, pois há diminuição da quantidade de cimento, todavia, há um maior consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas.

Evidencia-se, ainda, que ao término do período de análises, aos 91 dias, as soluções 10%SA e 75%CV apresentaram os menores valores de pH em relação à amostra referência e em relação às misturas de mesmo material de substituição (com menores teores).

Os valores de pH com substituição parcial do cimento por sílica ativa encontrados neste estudo condizem com os resultados obtidos por Page e Vennesland (1983), Byfors

(1987), Zhang e Gjørsv (1991), Cervo (2001) e Kulakowski (2002), que são apresentados na Tabela 28.

**Tabela 28 – Resultados dos valores de pH encontrados na literatura para adições de cinza volante**

Autor	Teor de sílica ativa (%)	Idade (dias)	pH
(PAGE; VENNESLAND, 1983b)	0	35	13,92
	0	70	13,9
	10	35	13,28
	10	70	13,31
(BYFORS, 1987)	0	98	13,39
	10	98	12,98
	20	98	12,68
(ZHANG; GJØRV, 1991)	0	550	13,7
	8	550	13,5
	16	550	13,2
(CERVO, 2001a)	0	91	12,56
	8	91	12,29
(KULAKOWSKI, 2002)	0	28	13,93
	10	28	12,8
	20	28	12,32

Os valores de pH com substituição parcial do cimento por cinza volante encontrados neste estudo condizem com os resultados obtidos por Cervo (2001), Moreno (2006) e Pu *et al.* (2012), que são apresentados na Tabela 29

**Tabela 29 – Resultados dos valores de pH encontrados na literatura para adições de cinza volante**

Autor	Teor de cinza volante (%)	Idade (dias)	pH
(CERVO, 2001a)	0	91	12,56
	25	91	12,46
	50	91	12,14
(Moreno, 2006)	0	30	12,9
	20	30	13,2
	35	30	13,1
	50	30	12,9
(Pu <i>et al.</i> , 2012)	0	28	13,4
	15	28	13,2
	35	28	13,0

Tem-se, então, que com o aumento progressivo do teor de substituição de cimento por sílica ativa e cinza volante há um decréscimo da concentração de íons hidroxilas da solução, há uma redução da porcentagem total de cátions alcalinos da solução a partir dos 3 dias de idade, para todas as soluções analisadas.

Os testes de Análise de Variância (ANOVA) estão apresentados nas Tabela 30 e Tabela 31. Foram realizados testes de ANOVA para dois fatores, sem repetição, utilizando os resultados de pH para todas as misturas.

A Tabela 30 apresenta ANOVA da relação das variáveis investigadas dos concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante.

**Tabela 30 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de pH**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	2903,593	1	2903,593	1144900	0,000000
Teor de Substituição (%)	0,215	3	0,072	28	0,000065
Idade (dias)	0,036	3	0,012	5	0,031210
Erro	0,023	9	0,003		

Salienta-se que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado indica que as variáveis têm influência estatística significativa. Tem-se, então, que o teor de substituição e a idade têm influência significativa no pH dos concretos com substituição parcial por cinza volante. Além disso, os baixos resultados para o valor-p, menor que 0,05 nas variáveis teor de substituição e idade, indicam que há significância entre o teor de substituição, idade e o pH com 95% de confiança.

A Tabela 31 apresenta a ANOVA da relação das variáveis investigadas dos concretos com substituição parcial do cimento por sílica ativa.

**Tabela 31 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de pH**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	2131,734	1	2131,734	89266,50	0,000000
Teor de Adição (%)	0,782	2	0,391	16,36	0,003719
Idade (dias)	0,133	3	0,044	1,86	0,236903
Erro	0,143	6	0,024		

Salienta-se que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado indica que as variáveis têm influência estatística significativa. Tem-se, então, que o teor de substituição tem influência significativa no pH dos concretos com substituição parcial por sílica ativa. Além disso, o baixo resultado para o valor-p, menor que 0,05 na variável teor de substituição, indica que há significância entre o teor de substituição e o pH com 95% de confiança.

Porém, em relação ao fator idade, em função do valor F calculado ser menor que o F tabelado, sendo possível afirmar que este não apresenta influência estatística significativa

sobre os valores de pH. Além do mais, o alto resultado para o valor-p, maior que 0,05, o que indica que as variações no pH com a idade são decorrentes de erros do experimental. Porém, esta não influência estatística pode estar atrelada a grande queda dos valores com a evolução do tempo.

### 4.2.3 Força Iônica

Com a visível alteração da concentração dos íons presentes nas soluções dos poros nas diferentes idades e com os diferentes teores de substituição de cimento, verificada no item 4.2.1, a Tabela 32 apresenta as quantificações da força iônica dos íons atuantes nestas soluções, calculada conforme apresentado no item 2.2.5.

**Tabela 32 – Análise da força iônica da solução aquosa dos poros**

<b>Mistura</b>	<b>4 horas</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>28 dias</b>	<b>91 dias</b>
REF.	476,24	268,98	413,14	385,41	384,55
25%CV	351,82	228,33	326,93	288,19	273,99
50%CV	311,10	268,52	249,27	231,48	290,23
75%CV	234,87	203,96	229,31	127,79	212,64
5%SA	419,81	238,21	213,16	202,93	126,72
10%SA	612,19	184,73	140,36	125,81	85,75

Pode-se notar que à medida que evoluem as reações de hidratação do cimento e as reações pozolânicas, a força diminui.

Nas misturas referência, 25%CV e 75%CV, há queda do valor entre as 4 horas e 3 dias, após o valor é elevado aos 7 dias, e volta a diminuir após este momento. Este comportamento pode ser explicado pelo início das reações de hidratação dos silicatos após as 4 horas; após os 3 dias, presume-se a ação das reações pozolânicas na mistura, que segue até a última análise aos 91 dias.

Nas soluções com substituição parcial do cimento com cinza volante, a força iônica diminui com o aumento do teor de substituição. Já quando o cimento é substituído parcialmente por sílica ativa, a diminuição da força iônica só é observada a partir do terceiro dia.

A Tabela 33 ilustra esta relação da força iônica com o pH das soluções.

Tabela 33 – Análise da força iônica (IS) com o pH da solução aquosa dos poros

Mistura	4 horas		3 dias		7 dias		28 dias		91 dias	
	IS	pH	IS	pH	IS	pH	IS	pH	IS	pH
REF.	476,24	13,23	268,98	13,63	413,14	13,68	385,41	13,60	384,55	13,64
25%CV	351,82	13,01	228,33	13,58	326,93	13,57	288,19	13,48	273,99	13,45
50%CV	311,10	13,12	268,52	13,51	249,27	13,48	231,48	13,44	290,23	13,32
75%CV	234,87	13,03	203,96	13,37	229,31	13,41	127,79	13,26	212,64	13,22
5%SA	419,81	13,23	238,21	13,46	213,16	13,30	202,93	13,32	126,72	13,26
10%SA	612,19	13,22	184,73	13,30	140,36	13,13	125,81	13,00	85,75	12,62

IS = Força Iônica

As soluções 5%SA e 10%SA em 4 horas obtiveram resultados distintos aos demais. Este comportamento apresentado pelas amostras pode estar associado a hidratação dos silicatos que pode não ter ocorrido ainda neste momento.

Na amostra 5%SA, na análise às 4 horas, houve leve queda da força iônica em relação ao referênciã, de 12%, porém, sem surtir efeito no pH. Na solução 10%SA às 4 horas, o comportamento foi distinto ao observado nos demais, pois o valor do pH apresentou uma leve baixa, porém a força iônica aumentou consideravelmente. Nas próximas análises, aos 3 dias, a força iônica e o pH seguiram tendência similar às demais soluções.

Este comportamento da alteração do pH com a força iônica também é observado nos estudos de Ceruo (2001), Dalri (2002) e Pu *et al.* (2012), que corroboram a tendência observada neste estudo.

Os resultados da Análise de Variância (ANOVA) são apresentados na Tabela 34 e Tabela 35. Foram realizados testes de ANOVA para dois fatores, sem repetição, utilizando os resultados de força iônica para todas as misturas.

Tabela 34 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de Força Iônica

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	1,180869	1	1,180869	708,8477	0,000000
Teor de Adição (%)	0,058433	3	0,019478	11,6920	0,001854
Idade (dias)	0,007839	3	0,002613	1,5685	0,263760
Erro	0,014993	9	0,001666		

Tabela 35 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de Força Iônica

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	0,639300	1	0,639300	199,5462	0,000008
Teor de Adição (%)	0,112337	2	0,056169	17,5321	0,003119
Idade (dias)	0,005028	3	0,001676	0,5231	0,682123
Erro	0,019223	6	0,003204		

Salienta-se, que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado, ele indica que as variáveis têm significativa influência estatística. Tem-se, então, que o teor de substituição tem influência estatística na a força iônica dos concretos com substituição parcial do cimento. Além disso, o baixo resultado para o valor-p, menor que 0,05 na variável teor de substituição, indica que há significância entre o teor de substituição e a força iônica com 95% de confiança.

Porém, o fator idade, em função do valor F calculado ser menor que o F tabelado, não apresenta influência estatística significativa sobre os valores de força iônica. Além do mais, o alto resultado para o valor-p, maior que 0,05, indica que as variações na força iônica com a idade são decorrentes de erros do programa experimental. Porém está não influência estatística pode ser decorrente a grande queda com a evolução do tempo, acarretando em resultados estatísticos dúbios.

### **4.3 ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA CORROSÃO**

#### **4.3.1 Resistividade Elétrica**

Os resultados de resistividade elétrica obtidos neste estudo estão ilustrados na Figura 36 e Tabela 36, apresentando a evolução da resistividade de todas as amostras com a idade. Ainda, elucida o risco de corrosão, segundo critérios de avaliação quanto à probabilidade de corrosão (ver Tabela 5). Estes resultados são decorrentes da média aritmética de duas medições em dois corpos de prova irmãos.

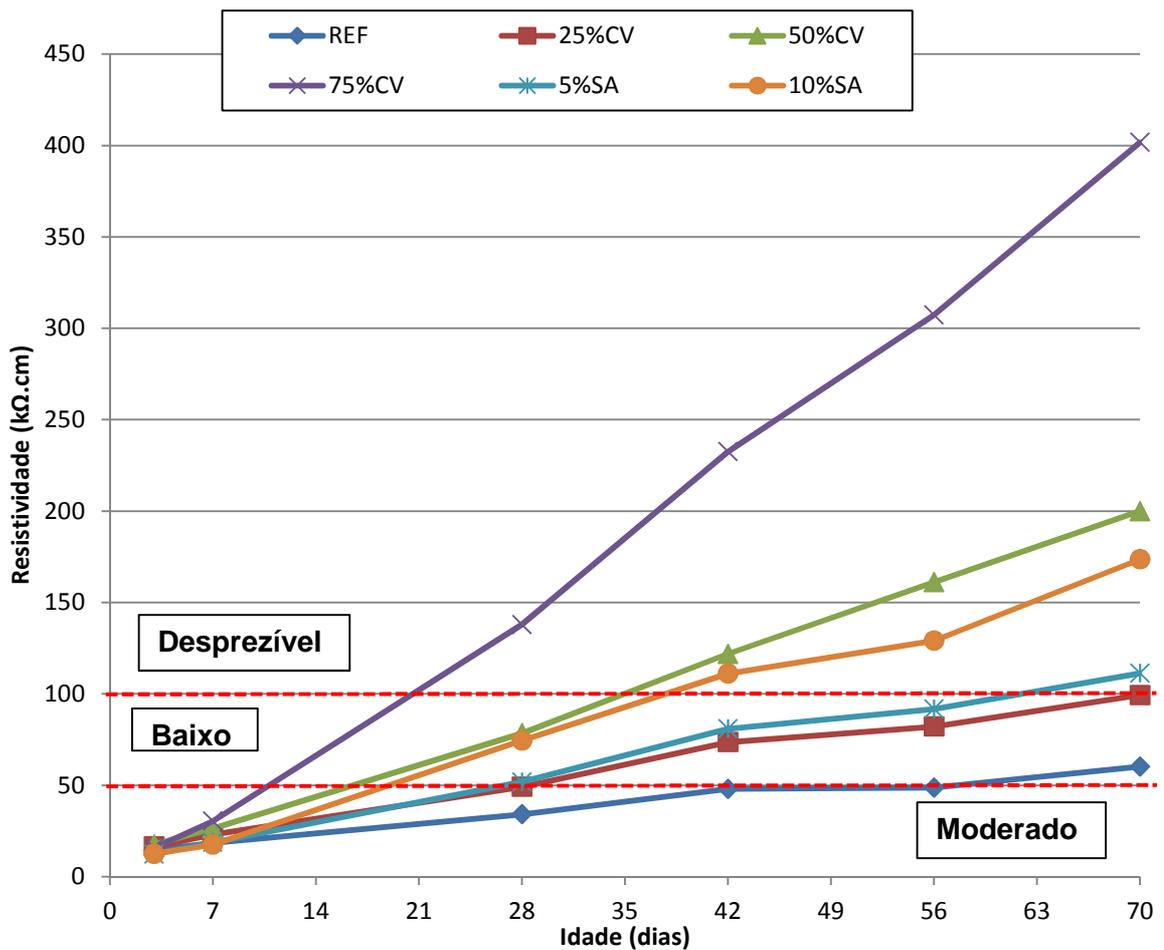


Figura 36 – Evolução da resistividade para todas as misturas

Tabela 36 – Resultados da resistividade

Mistura	3 dias	7 dias	28 dias	42 dias	56 dias	70 dias
REF.	14,45	18,5	34,05	48	48,7	60,2
25%CV	16,4	23,025	49,075	73,55	82,125	99,3
50%CV	17,6	26,4	78,4	121,87	161,05	199,92
75%CV	15,775	30,4	137,875	232,5	307,25	401,75
5%SA	12,3	18,725	51,8	80,9	91,675	111,3
10%SA	12,5	17,5	74,425	111,075	129,1	173,6

Salienta-se que para todas as leituras seguiu-se o método exposto no item 3.4.1.2 e foram realizadas em ambiente com temperatura e umidade controladas, não havendo saturação dos poros.

Por restrições experimentais, as medições se deram até os 70 dias, após esta data as leituras da evolução da resistividade nos corpos de prova não foram possíveis.

Dos dados obtidos, constata-se, em todas as misturas, que há um crescimento na resistividade elétrica à medida que o grau de hidratação do concreto aumenta, reflexo da evolução das reações de hidratação.

Nas primeiras idades, até os 7 dias, todas as misturas apresentam risco moderado de corrosão, após esta data o risco diminui para baixo e desprezível, sucessivamente, nas amostras com substituições. A amostra referência alcançou o risco baixo após os 63 dias, mantendo até os 70 dias. Caracterizando assim, que nas primeiras idades, o concreto é mais susceptível ao ingresso de agentes agressivos em seu interior. À medida que se sucedem as reações de hidratação do cimento a vulnerabilidade do concreto diminui.

A amostra referência apresenta menor desempenho em comparação às misturas com substituição parcial do cimento, todavia, com risco baixo de corrosão, caracterizado uma influência positiva das substituições por cinza volante e sílica ativa frente à resistividade elétrica. Todas as misturas com substituição parcial do cimento apresentam aos 70 dias risco desprezível à corrosão, com valores de resistividade superiores a 100 k $\Omega$ .cm.

Estes resultados condizem com a bibliografia, onde a velocidade de corrosão será intensa quando a umidade do concreto for alta e a resistividade baixa, cenário encontrado nas primeiras idades. Já em presença de pouco eletrólito, em avançado grau de hidratação ou quando há adições minerais, o valor da resistividade elétrica será maior, panorama encontrado com o crescimento da idade.

Observa-se que a amostra 75%CV apresenta desempenho muito superior aos demais corpos de prova analisados, alcançando aos 70 dias de idade valor de 402 k $\Omega$ .cm. Aos 70 dias a mistura 75%CV finalizou com melhor desempenho, seguido da mistura 50%CV e a 10%SA frente às demais misturas, demonstrando que os altos teores de substituição parcial do cimento por cinza volante e sílica ativa são benéficos em relação à resistividade.

Comparando as misturas 75%CV, 50%CV e 10%SA, na idade de 70 dias, com a referência, verifica-se que estes concretos apresentam melhora de valor de 567,36%, 232,06% e 188,37%, respectivamente.

Ao comparar apenas as misturas contendo sílica ativa com as amostras de referência, a amostra 10%SA apresentou desempenho superior ao 5%SA e à referência, constatando benefícios aos concretos quanto ao ganho de resistividade elétrica.

Os resultados encontrados condizem com a bibliografia estudada, de acordo com Abreu (1998), Gastaldini *et al.* (2009) e Cervo, (2001), onde as substituições parciais do

cimento influenciam no incremento da resistividade elétrica superficial do concreto e na melhora da resistência à corrosão a longo prazo. Os referidos autores comentam que há uma provável densificação da matriz provocada pela redução dos poros, oriunda das reações pozolânicas, reduzindo a permeabilidade do concreto e a condutividade elétrica. Outra possível razão para este aumento da resistividade é a alteração da solução dos poros gerada pelas adições, onde pode haver um consumo de CH com a formação adicional de C-S-H (GASTALDINI *et al.*, 2009, GHOSH, TRAN, 2015, MANERA e VENNESLAND e BERTOLINI, 2015).

O baixo valor da resistividade, com pouca distinção entre concretos nas primeiras idades, é decorrente do grau de saturação do concreto, havendo nesse período inicial grande quantidade de umidade nos poros. À medida que se sucedem as reações de hidratação no concreto, os produtos de hidratação ocupam estes espaços e a umidade é reduzida, resultando em um acréscimo da resistividade. Este efeito químico e físico é visualizado nos concretos com substituições, onde há potencialização desses efeitos resultando em maiores valores de resistividade.

Foram realizados testes de Análise de Variância (ANOVA), sendo os resultados apresentados nas Tabela 37 e Tabela 38, para dois fatores, com repetição, utilizando os resultados de resistividade elétrica para todas as misturas em todas as idades.

**Tabela 37 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de resistividade elétrica**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	254724,2	1	254724,2	18800,87	0,00
Teor de Adição (%)	92631,0	3	30877,0	2278,99	0,00
Idade (dias)	263148,3	3	87716,1	6474,21	0,00
Teor de adição x Idade	154258,1	9	17139,8	1265,07	0,00
Erro	216,8	16	13,5		

**Tabela 38 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e da idade nas medições de resistividade**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	77473,40	1	77473,40	5128,994	0,000000
Teor de Adição (%)	8581,80	2	4290,90	284,072	0,000000
Idade (dias)	64537,05	3	21512,35	1424,188	0,000000
Teor de adição x Idade	14887,39	6	2481,23	164,266	0,000000
Erro	181,26	12	15,10		

Salienta-se que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado, ele indica que as variáveis têm significativa influência estatística. Tem-se, então, que o teor de

substituição e a idade têm influência estatística na resistividade elétrica dos concretos com substituição parcial. Além disso, os baixos resultados para o valor-p, menor que 0,05 nas variáveis teor de substituição e idade, indicam que há significância entre o teor de substituição, idade e a resistividade elétrica com 95% de confiança.

#### 4.3.2 Potencial de Corrosão

Os resultados da evolução do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) no decorrer do tempo estão ilustrados na Figura 37 e na Figura 38, inclusive se faz ainda uma associação dos dados com a probabilidade de ocorrência de corrosão, com base nos limites estabelecidos na Tabela 9, p.51.

Salienta-se que os valores apresentados são decorrentes da média aritmética das leituras em dois corpos de prova irmãos, onde, até os 28 dias, fez-se uma medição em cada amostra; após esta data, a fim de obter mais dados sobre cada concreto, realizou-se três medições em cada exemplar. Com estas medições foi possível calcular a média e o desvio padrão entre as amostras.

A Figura 37 corresponde aos resultados das misturas com e sem substituição parcial do cimento por cinza volante com o sulfato de cobre como eletrodo de referência.

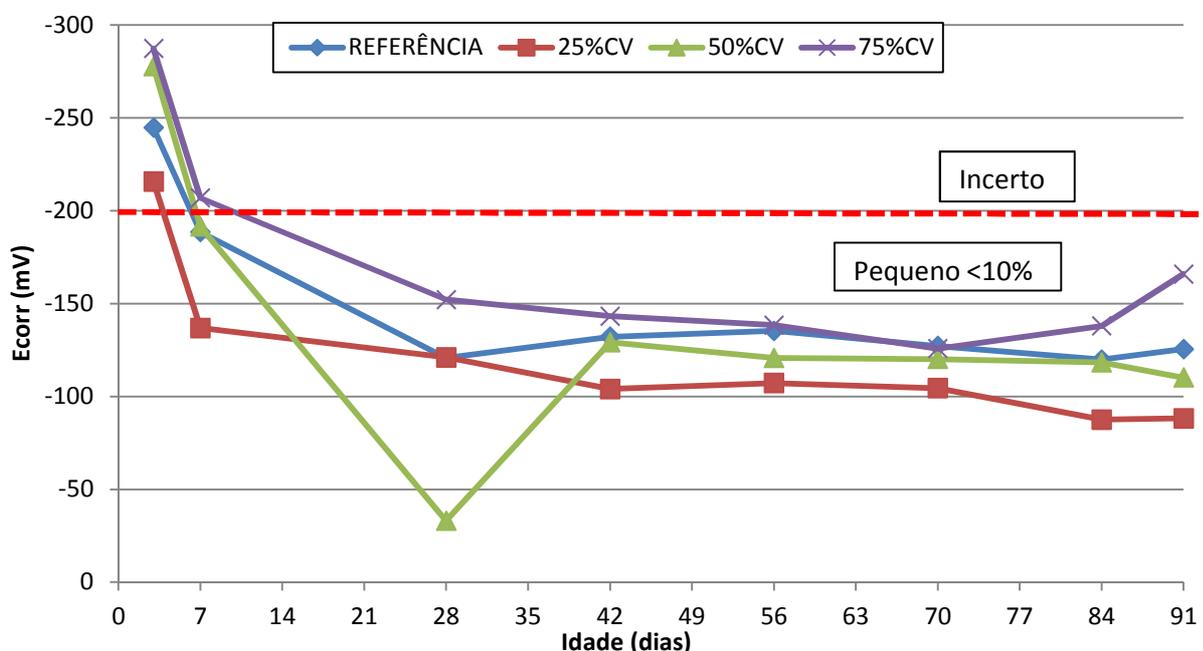


Figura 37 – Evolução da potencial de corrosão para os teores cinza volante

Observa-se um comportamento similar para todas as amostras, sendo que até os 7 dias, a probabilidade de corrosão era incerta. Com a progressão das reações de hidratação do

cimento até os 28 dias, o risco de corrosão passou a ser pequeno. Salienta-se uma tendência de estabilização do potencial dos 42 dias até os 91 dias, demonstrando sistemas passivos.

Ao se atentar no comportamento distinto da amostra 50%CV aos 28 dias, há um pico no potencial, atingindo valor de -33 mV, distinguindo-se dos demais concretos. Após esta ocorrência, aos 42 dias, os resultados apresentam pouca variação. Atribui esta distorção ao erro de medição do equipamento conferida pelo aparecimento de microfissuras. Após este ocorrido, alterou-se o modo de medição para concretos fissurados, e os resultados se igualaram à tendência das demais amostras.

Percebe-se uma propensão de melhor desempenho da amostra 25%CV, seguido da 50%CV, ao comparar com a amostra referência. A amostra 75%CV obteve em todas as leituras valores inferiores aos demais concretos. Este comportamento é observado em todo o período analisado.

Os concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante, nos teores 25% e 50%, responderam como os resultados obtidos por Oliveira (2007), ou seja, melhoram o desempenho do potencial de corrosão quando comparados ao concreto sem substituições.

A Figura 38 corresponde aos resultados das misturas com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa com o sulfato de cobre como eletrodo de referência.

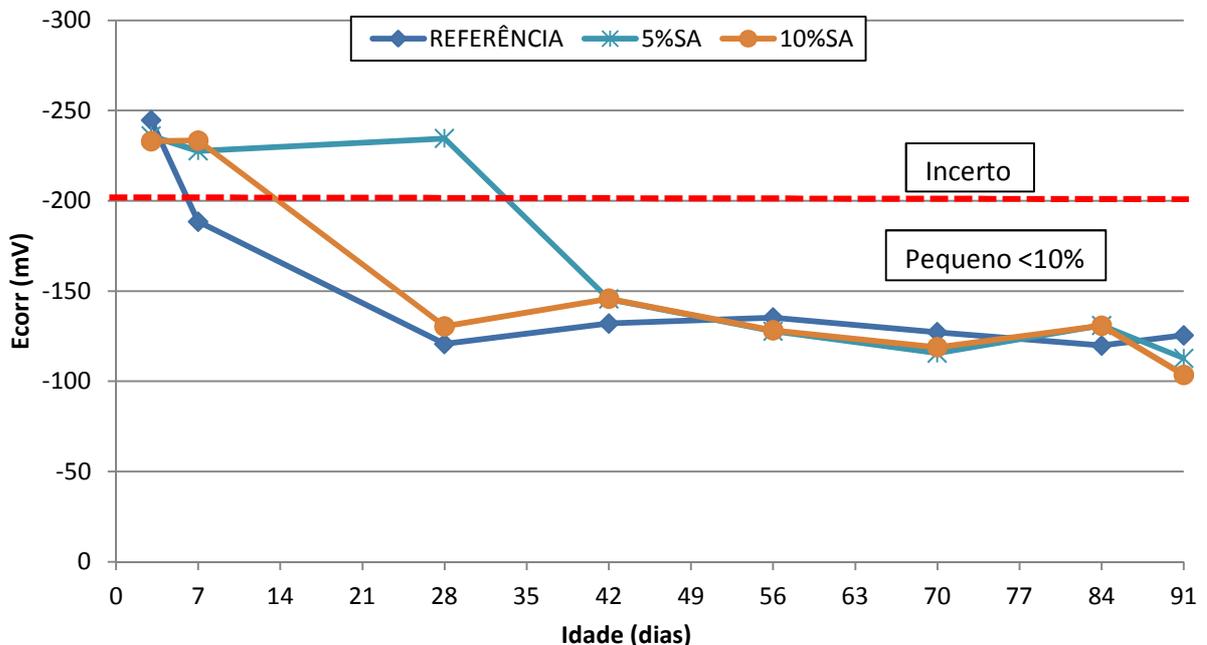


Figura 38 – Evolução do potencial de corrosão para os teores sílica ativa

Há desigualdade nos resultados das primeiras idades, onde a amostra 5%SA apresenta potencial de corrosão na faixa dos -230 mV até os 28 dias, após esta leitura, há inclinação brusca para a faixa dos -130 mV, onde segue até os 91 dias. A amostra 10%SA apresenta inclinação entre as leituras das idades de 7 e 28 dias, com -230 mV até os 7 dias, e aos 28 dias seu potencial se enquadrava na faixa dos -130 mV, mantendo-se nesta região até os 91 dias.

O resultado distinto da amostra 5%SA aos 28 dias em relação aos demais concretos pode ser condicionado a um erro de medição, ocorrido pelo aparecimento de microfissuras, resultando em distorção deste resultado. Conforme já citado, ao alterar o modo de medição para concretos fissurados, os resultados seguintes apresentaram regularidade e semelhança com os resultados dos demais concretos.

Nas primeiras idades, até os 7 dias, as amostras referência e 10%SA apresentam risco de corrosão incerto, já aos 28 dias o risco passou a ser pequeno. A amostra 5%SA, apresentou risco pequeno de corrosão após 28 dias.

Evidencia-se pouca diferença entre todas as amostras a partir dos 42 dias, seguindo este comportamento até os 91 dias. Os valores das amostras com substituição parcial do cimento por sílica ativa obtiveram pouca melhora quanto ao potencial de corrosão, em comparação ao concreto sem substituição, a partir dos 56 dias, finalizando o estudo aos 91 dias, com o mesmo comportamento.

Estes comportamentos das probabilidades de corrosão foram similares para todas as amostras. Suspeita-se que as tensões mais negativas nas primeiras idades são decorrentes da maior quantidade de elétrons disponíveis na solução e maior umidade no concreto. Tem-se que o aço se encontra em provável estado passivo, sem indícios de início ou processo corrosivo na armadura.

Com a finalidade de identificar a importância estatística das variáveis investigadas, teor de substituição e idade, assim como para quantificar os seus efeitos na variável resposta (potencial de corrosão) foram realizados testes de Análise de Variância (ANOVA), sendo os resultados apresentados nas Tabela 39 e Tabela 40. Foram realizados testes de ANOVA para dois fatores, com repetição, utilizando os resultados de potencial de corrosão para todas as misturas.

A Tabela 39 apresenta a ANOVA da relação das variáveis investigadas dos concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante.

**Tabela 39 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de potencial de corrosão**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	837674,7	1	837674,7	734,6405	0,000000
Teor de Adição (%)	18481,4	3	6160,5	5,4027	0,009244
Idade (dias)	130932,6	3	43644,2	38,2759	0,000000
Teor de adição x Idade	12387,3	9	1376,4	1,2071	0,355324
Erro	18244,0	16	1140,3		

Salienta-se, que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado, ele indica que as variáveis têm significativa influência estatística. Tem-se então, que o teor de substituição e a idade tem influência estatística no potencial de corrosão dos concretos com substituição parcial. Além disso, os baixos resultados para o valor-p, menor que 0,05 nas variáveis teor de substituição e idade, indicam que há significância entre o teor de substituição, idade e o potencial de corrosão com 95% de confiança.

A Tabela 40 apresenta a ANOVA da relação das variáveis investigadas dos concretos com substituição parcial do cimento por sílica ativa.

**Tabela 40 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e do tempo nas medições de potencial de corrosão**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	775712,3	1	775712,3	610,6679	0,000000
Teor de Adição (%)	6991,3	2	3495,6	2,7519	0,103824
Idade (dias)	59432,7	3	19810,9	15,5958	0,000193
Teor de adição x Idade	18361,7	6	3060,3	2,4092	0,091878
Erro	15243,2	12	1270,3		

Salienta-se, que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado, ele indica que as variáveis têm significativa influência estatística. Tem-se então, que a idade tem influência estatística no potencial de corrosão dos concretos com substituição parcial. Além disso, os baixos resultados para o valor-p, menor que 0,05 na variável idade, indicam que há significância entre o teor de substituição, idade e o potencial de corrosão com 95% de confiança.

Porém, o fator teor de substituição em função do valor F calculado ser menor que o F tabelado, sendo possível afirmar que este não apresenta influência estatística significativa sobre os valores de força iônica. Além do mais, o alto resultado para o valor-p, maior que 0,05, indicam que as variações no potencial de corrosão com o teor de substituição são decorrentes de erros do programa experimental e do acaso.

### 4.3.3 Resistência de Polarização

Com o intuito de inferir a resistência de polarização, acompanhou-se a evolução da densidade de corrente a ser relacionada com esta variável, visto que o equipamento utilizado não informa diretamente o valor de  $R_p$ .

Realizou-se até os 28 dias uma leitura em cada um dos corpos de prova irmãos, porém, com o propósito de obter mais informações sobre cada concreto, efetuou-se três medições em cada amostra. Os resultados das leituras do  $i_{corr}$  nas idades 3, 7, 28 e 91 dias são apresentados na Tabela 41, sendo expostos ainda os resultados da  $R_p$ .

Para alcançar as resistências de polarização de cada amostra, utilizou-se a Equação 5, p.50. Utilizou-se como resultado final a média de cada corpo de prova. Para isso, fez-se primeiro o desvio das leituras do  $i_{corr}$ , sendo que caso esse valor excedesse 0,06 era descartado o valor mais discrepante. Assim sendo, calculou-se a  $R_p$  para cada  $i_{corr}$ , para então obter a média das resistências de polarização.

**Tabela 41 – Resultados parciais do  $i_{corr}$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e  $R_p$  ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )**

Mistura	3 dias		7 dias		28 dias		91 dias		Rp médio
	$i_{corr}$	$R_p$	$i_{corr}$	$R_p$	$i_{corr}$	$R_p$	$i_{corr}$	$R_p$	
REFERÊNCIA 1	0,94	55	1,04	50	1,2	433	0,16	325	283
							0,26	200	
							0,16	325	
REFERÊNCIA 2	0,58	67	0,76	68	0,06	867	0,12	433	285
							0,22	236	
							0,28	186	
25%CV1	0,80	65	0,36	144	0,12	433	0,1	520	477
25%CV2	0,90	58	0,26	200	0,08	650	0,12	433	585
							0,08	650	
50%CV 1	0,86	60	0,26	200	0,04	1300	0,10	520	423
							0,16	325	
50%CV 2	0,70	74	0,18	289	0,10	520	0,12	433	433
							0,12	433	
75%CV 1	0,80	65	0,56	93	0,12	433	0,16	325	307
							0,18	289	
75%CV 2	0,1,34	39	0,20	260	0,04	1300	0,16	325	325
							0,16	325	
5%SA 1	0,26	200	0,68	76	0,06	867	0,14	371	402
							0,12	433	
5%SA 2	0,34	153	0,54	96	0,06	867	0,14	371	371
							0,14	371	
10%SA 1	0,28	186	0,30	173	0,20	260	0,08	650	585
							0,10	520	
10%SA 2	0,08	650	0,14	371	0,18	289	0,14	371	402
							0,12	433	

Com os resultados das resistências de polarização, formularam-se gráficos a fim de ilustrar a evolução deste parâmetro no decorrer do tempo. A Figura 39 corresponde aos resultados das amostras com e sem substituição parcial do cimento por cinza volante.

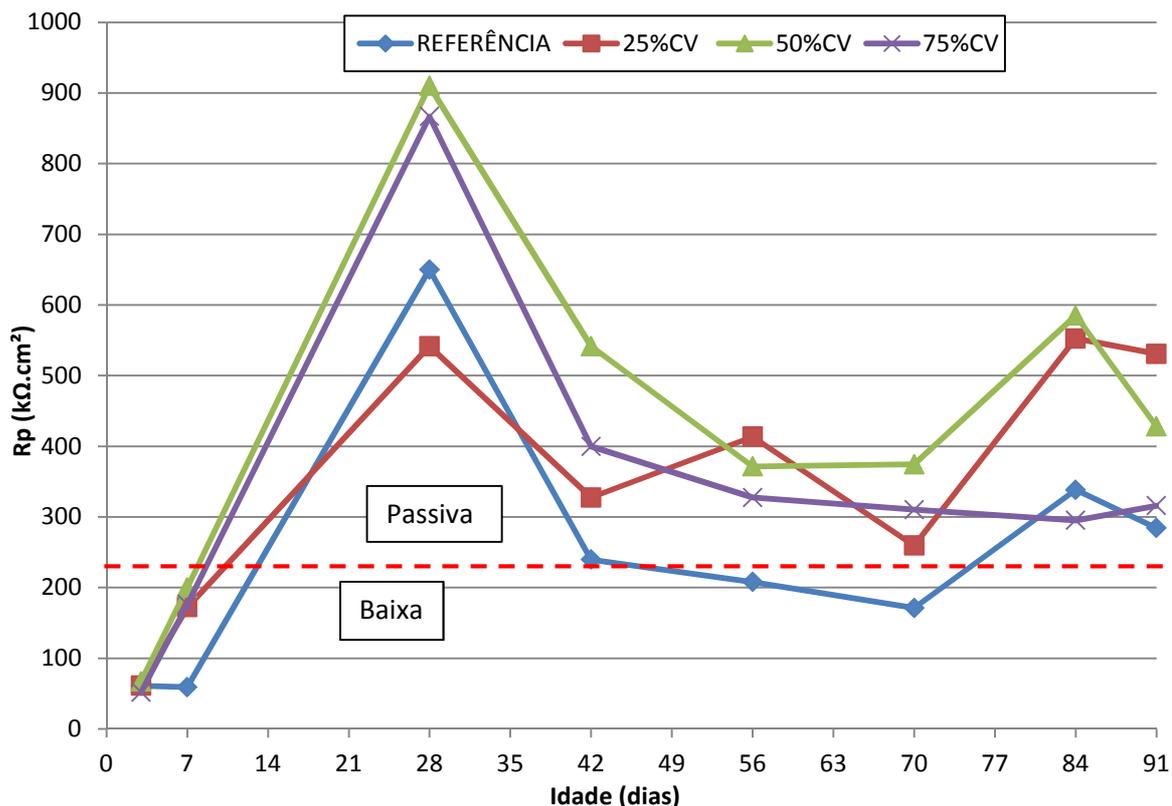


Figura 39 – Evolução da resistência de polarização para os teores cinza volante

Observa-se que nas primeiras idades, os concretos apresentaram baixas resistências de polarização, com risco baixo de corrosão, até aproximadamente os 14 dias, após os valores são elevados para a faixa passiva. Aos 28 dias há uma elevação geral dos resultados, com posterior queda aos 42 dias, seguindo nesta faixa com pouca variação do comportamento até os 91 dias.

Em grande parte do período de realização das análises a amostra referência apresenta patamares de  $R_p$  inferiores aos concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante. Apenas aos 28 dias que a amostra 25%CV se comporta de maneira inferior aos demais concretos.

Na primeira leitura, aos 3 dias, não houve distinção entre os resultados das amostras. Já aos 7 dias, ocorre disparidade entre os resultados dos concretos com e sem substituições, nas amostras com substituições há elevação proporcional da  $R_p$ , ao contrário da amostra referência, que se mantém pouco alterada, para então seguir tendência dos demais concretos. Esta alteração tardia, pode ser influência do pH, como apontado por Moreno *et al.*, (2004), em solução do poro com pH 13,9, há uma vagarosa alteração da  $R_p$ , no entanto, em soluções com pH 12,5 a alteração ocorre nas primeiras horas.

Ao término das análises, aos 91 dias, os resultados apresentaram comportamento conforme o esperado, onde o concreto sem substituição do cimento obteve  $R_p$  inferior às misturas 25%CV e 50%CV. Já a amostra 75%CV, obteve pior desempenho entre os concretos com substituição, porém ainda superior a amostra de referência. As misturas 25%CV e 50%CV obtiveram resultados similares, apresentando-se como positivos esses teores quanto a preservação da passivação da armadura. A amostra 75%CV, mesmo apresentando  $R_p$  superior ao referência, estende-se que esta proporção deva ser melhor analisada.

Vale salientar que ao longo de boa parte do período de estudo, a amostra referência se comportou de maneira inferior a todas as outras amostras. Acredita-se que há uma melhora de desempenho quanto a utilização de cinza volante na substituição parcial do cimento.

A Figura 40 corresponde aos resultados das amostras com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa.

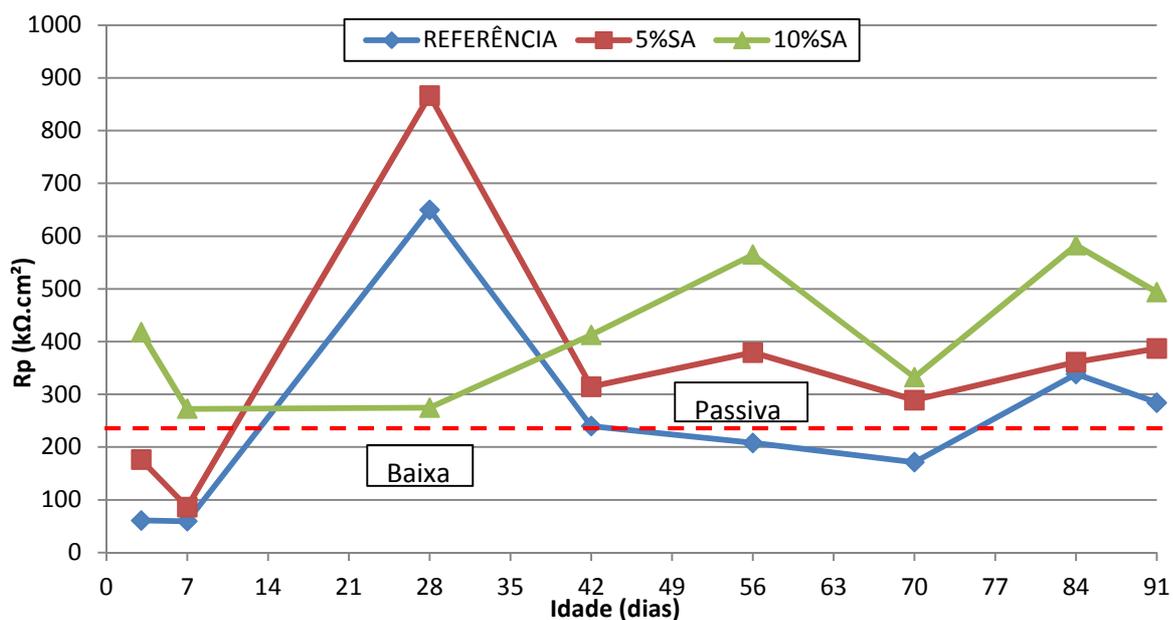


Figura 40 – Evolução da resistência de polarização para os teores sílica ativa

As amostras com substituição parcial do cimento por sílica ativa apresentaram comportamento nas primeiras idades bem definidos e distintos. A amostra 5%SA e 10%SA apresentam diferença de 62,8% e 76,8%, respectivamente, em relação à referência aos 3 dias, aos 7 dias a relação está em 40% e 76%, respectivamente.

Aos 28 dias, as amostras referência e 5%SA apresentaram comportamento similar aos resultados das substituições com cinza volante ilustradas na Figura 39, porém a amostra

10%SA, obteve resultado distinto. Todavia, na leitura aos 42 dias e nas seguintes, até o término do estudo, os concretos manifestaram comportamentos similares com poucas variações.

Nas primeiras idades de 3 e 7 dias, observa-se um risco de corrosão baixo, à medida que sucedem as reações de hidratação do cimento a probabilidade de corrosão declina para níveis de passivação, e assim se mantém até o término do período do trabalho.

A amostra referência apresenta leve declínio da qualidade de proteção, passando da zona passiva para a região de baixo risco de corrosão aos 42 dias e mantendo até os 70 dias, terminando o estudo na zona passiva. Tens que esta amostra há maior suscetibilidade de corrosão entre as amostras analisadas.

Vale salientar que ao longo do período de estudo, as amostras com substituição parcial do cimento por sílica ativa apresentam tendência de desempenho melhor quanto à concretos sem substituições.

Estes resultados encontrados são similares aos obtidos por Türkmen, Gavgali e Gül (2003), que apontaram que a densidade de corrente de corrosão é menor em concretos com adições de sílica ativa. Os resultados de Jiang e Liu; Ye (2004) também corroboram com as informações alcançadas.

Com base nos resultados obtidos, suspeita-se que as armaduras de todos os concretos penduram no estado passivo em todo o período estudado. Presume-se que nos primeiros dias, o concreto armado apresenta probabilidade maior de corrosão, pois neste período está ocorrendo à formação do filme de passivação sobre a superfície do aço.

Percebe-se uma propensão das pozolanas na influência positiva do desempenho a proteção da corrosão, independentemente do tipo de pozolana e do seu teor de utilização. Estes resultados complementam o estudo de Oliveira (2007) no qual se notou que as adições são capazes de melhorar o desempenho dos concretos frente a corrosão, com resistência de polarização superior ao concreto sem substituição. Ainda observa que o efeito diminutivo do valor do pH parece não ter significância quanto a perda da proteção contra a corrosão.

Com a finalidade de identificar a importância estatística das variáveis investigadas, teor de substituição e idade, assim como para quantificar os seus efeitos na variável resposta, densidade de corrente e resistência de polarização, foram realizados testes de Análise de Variância (ANOVA), sendo os resultados apresentados nas Tabela 42 e na

Tabela 43. Foram realizados testes de ANOVA para dois fatores, com repetição, utilizando os resultados de densidade de corrente e resistência de polarização para todas as misturas.

A Tabela 42 apresenta resultados da ANOVA para a relação das variáveis investigadas dos concretos com substituição parcial do cimento por cinza volante para com a densidade de corrente.

**Tabela 42 – Análise de Variância da relação do teor de adição de cinza volante e da idade nas medições de densidade de corrente**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	1,236378	1	1,236378	268,2312	0,000000
Teor de Adição (%)	0,055909	3	0,018636	4,0432	0,025680
Idade (dias)	0,815859	3	0,271953	59,0000	0,000000
Teor de adição x Idade	0,111003	9	0,012334	2,6758	0,041279
Erro	0,073750	16	0,004609		

Na Tabela 43 é apresentado o resultado da ANOVA para a relação da densidade de corrente com variáveis investigadas dos concretos com substituições do cimento por sílica ativa.

**Tabela 43 – Análise de Variância da relação do teor de adição de sílica ativa e do tempo nas medições de densidade de corrente**

ANOVA, 95% de confiança.					
	SS	GL	MS	F	Valor-p
Interação	0,633750	1	0,633750	314,2562	0,000000
Teor de Adição (%)	0,115975	2	0,057988	28,7541	0,000026
Idade (dias)	0,232417	3	0,077472	38,4160	0,000002
Teor de adição x Idade	0,133058	6	0,022176	10,9966	0,000280
Erro	0,024200	12	0,002017		

Salienta-se, que quando o valor F calculado ser maior que o F tabelado, ele indica que as variáveis tem significativa influência estatística. Tem-se então, que o teor de substituição e a idade tem influência estatística na densidade de corrente de corrosão dos concretos com substituição parcial do cimento. Além disso, os baixos resultados para o valor-p, menor que 0,05 nas variáveis teor de substituição e idade, indicam que há significância entre o teor de substituição, idade e o potencial de corrosão com 95% de confiança.

Não se fez ANOVA para os resultados de resistência de polarização, pois estes resultados são dependentes das informações da densidade de corrente, como os resultados da densidade de corrente são significativos para as variáveis analisadas, tem-se que as resistências de polarização também serão significativas.

#### 4.4 POTENCIAL DE CORROSÃO X PH

Tendo o potencial de corrosão das amostras com os valores de pH das soluções dos poros, procura-se relacionar os resultados com a condição de equilíbrio do aço de cada amostra. A Tabela 44 apresenta a alteração do pH, do  $E_{corr}$  (V) em função do desenvolvimento da idade.

**Tabela 44 – Potencial de corrosão (V) x pH**

Mistura	3 dias		7 dias		28 dias		91 dias	
	$E_{corr}$	pH	$E_{corr}$	pH	$E_{corr}$	pH	$E_{corr}$	pH
REFERÊNCIA	-0,245	13,63	-0,188	13,68	-0,121	13,6	-0,125	13,64
25%CV	-0,216	13,58	-0,137	13,57	-0,121	13,48	-0,088	13,45
50%CV	-0,278	13,51	-0,191	13,48	-0,033	13,44	-0,110	13,32
75%CV	-0,287	13,37	-0,207	13,41	-0,152	13,26	-0,166	13,22
5%SA	-0,236	13,46	-0,228	13,3	-0,235	13,32	-0,113	13,26
10%SA	-0,233	13,3	-0,233	13,13	-0,130	13,00	-0,104	12,62

Tendo como base o diagrama de Pourbaix (ver Figura 8, p.44), juntamente com os resultados do pH das soluções analisadas e com o potencial de corrosão do concreto armado, buscou-se relacionar os resultados para melhor estimar a faixa de equilíbrio que se encontram as amostras. A Figura 41 apresenta a faixa que se encontram as armaduras no diagrama de Pourbaix aos 91 dias de idade. Para isto, teve-se que converter os resultados do potencial obtidos com o eletrodo de sulfato de cobre para o eletrodo padrão de hidrogênio.

As linhas tracejas vermelhas na vertical, referem-se a faixa dos pH encontrados nas soluções analisadas em todas as idades, as linhas horizontais tracejadas vermelhas indicam os potenciais de corrosão das amostras em todo o período de análise. A área formada pelo retângulo azul compreende a zonas de equilíbrio das armaduras.

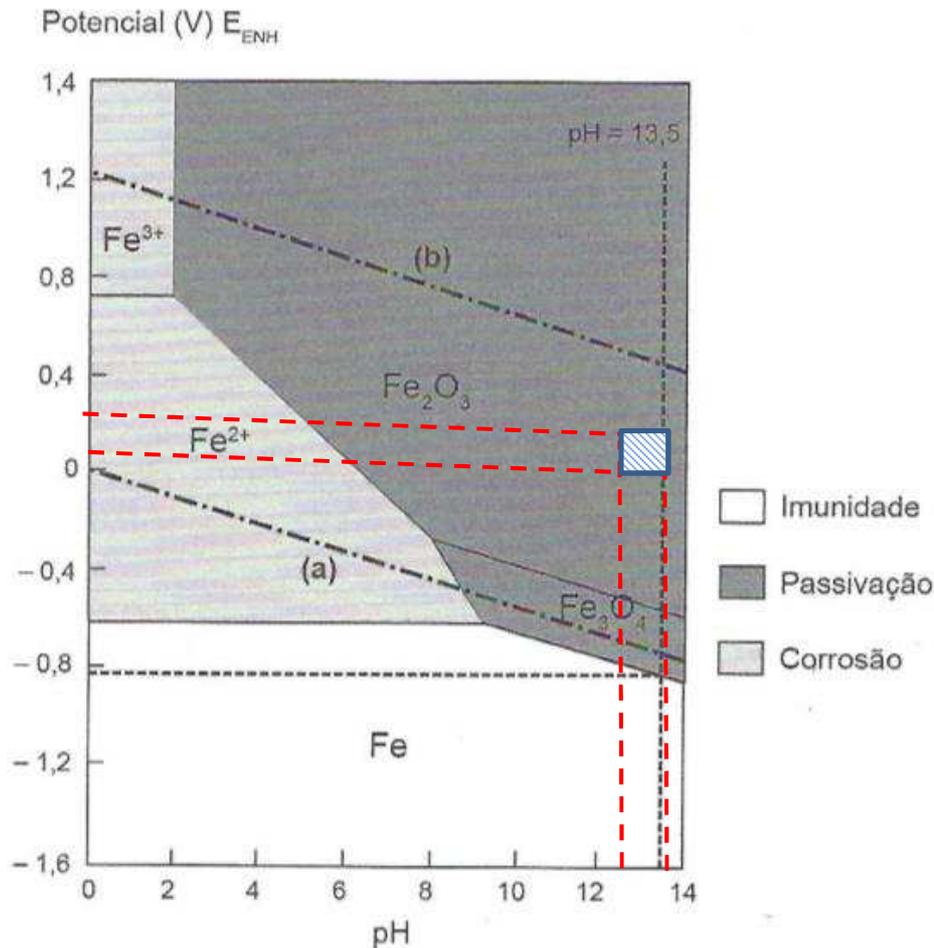


Figura 41 – Faixas de equilíbrio do potencial-pH das armaduras analisadas.

Fonte: Baroghel-Bouny, Capra e Laurens (2014)

Salienta-se que esta relação é apenas uma tendência de aproximação, pois os diagramas de Pourbaix representam apenas as condições termodinamicamente mais estáveis (sem levar a cinética das reações em consideração) e foram desenvolvidos para amostras puras de Fe em condições ideais e em eletrólitos sem a presença de outros íons que não  $H^+$ ,  $OH^-$  e as espécies solúveis de Fe. Além disso, as amostras submetidas ao ensaio não se encontravam em temperatura de  $25^\circ C$ .

Os valores de pH variam entre 13,63 a 12,62 e o potencial de corrosão está entre -0,281 e -0,027. Ao cruzar estas informações no diagrama, percebe-se que as amostras se enquadram na zona de passivação.

As informações dos concretos com substituição parcial do cimento por sílica ativa corroborando com Baroghel-Bouny, Capra e Laurens (2014), que em misturas que não ultrapassem os 10% de substituição do cimento com sílica ativa, a passividade do aço no interior do concreto não é alterada.

#### 4.5 RELAÇÃO ENTRE RESISTIVIDADE ELÉTRICA, RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO, FORÇA IÔNICA E PH

Para correlacionar a resistência de polarização e a resistividade elétrica com a evolução do pH e da força iônica das diversas misturas, comparando os concretos com e sem substituições parciais do cimento por cinza volante e sílica ativa, são expostas os resultados na Figura 42 até a Figura 49. As associações dos concretos com substituição parcial do cimento cinza volante são apresentadas na Figura 42 à Figura 45 e os resultados das relações das misturas com sílica ativa são apresentados nas Figura 46 até a Figura 49.

Nestas figuras as relações são expressas no eixo vertical esquerdo pela resistência de polarização, junto com os valores máximos, mínimos e médio, no eixo vertical direito com o desenvolvimento da resistividade elétrica, já o eixo horizontal, é exposta a progressão da força iônica de cada mistura de modo decrescente, da esquerda para direita, apresentando ainda o pH e a concentração de OH<sup>-</sup> de cada concreto.

A Figura 42 ilustra a correlação dos resultados aos 3 dias de idade.

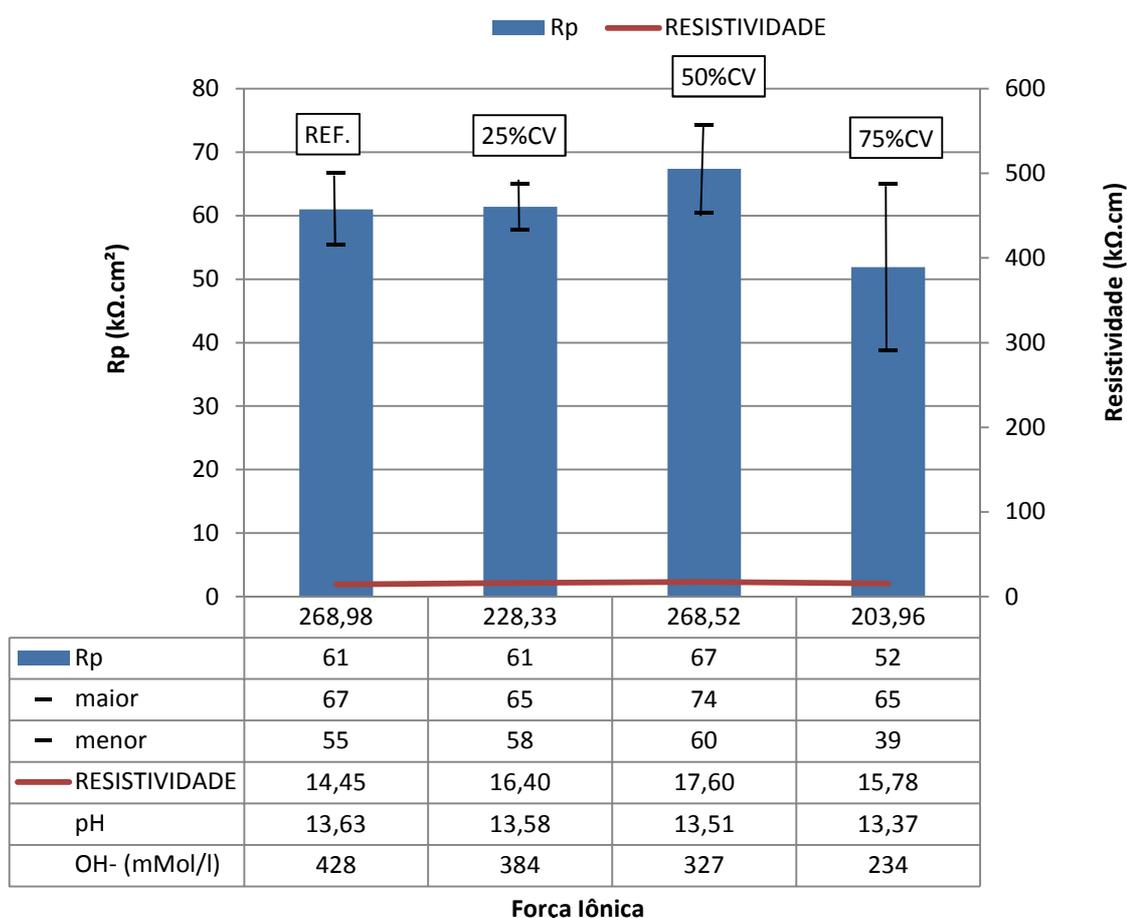


Figura 42 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 3 dias

Observa-se nesta primeira idade que há apenas uma pequena variação da resistência de polarização com a elevação do teor de cinza volante, ainda assim dentro da margem de erro, enquanto a resistividade elétrica mantém-se basicamente constante. Em relação à variação do pH e da força iônica, observa-se que o pH manteve-se praticamente estável entre os traços 0% e 25% (em 13,6) e sofreu uma pequena queda quando o teor de CV foi aumentado para 50%. Entretanto, nesta idade, a amostra com 50% CV apresentou um pequeno acréscimo na sua força iônica, igualando-o ao traço de referência. Como destacado por Poursaee e Hansson (2007), nesta idade o filme de passivação ainda pode estar em processo de estabilização, e, devido à baixa reatividade da cinza volante, não se observam diferenças significativas entre as amostras. Um comportamento bem distinto foi observado nesta mesma idade para as amostras com sílica ativa, muito mais reativa, como será mostrado posteriormente.

A Figura 43 ilustra a correlação dos resultados aos 7 dias de idade de cura.

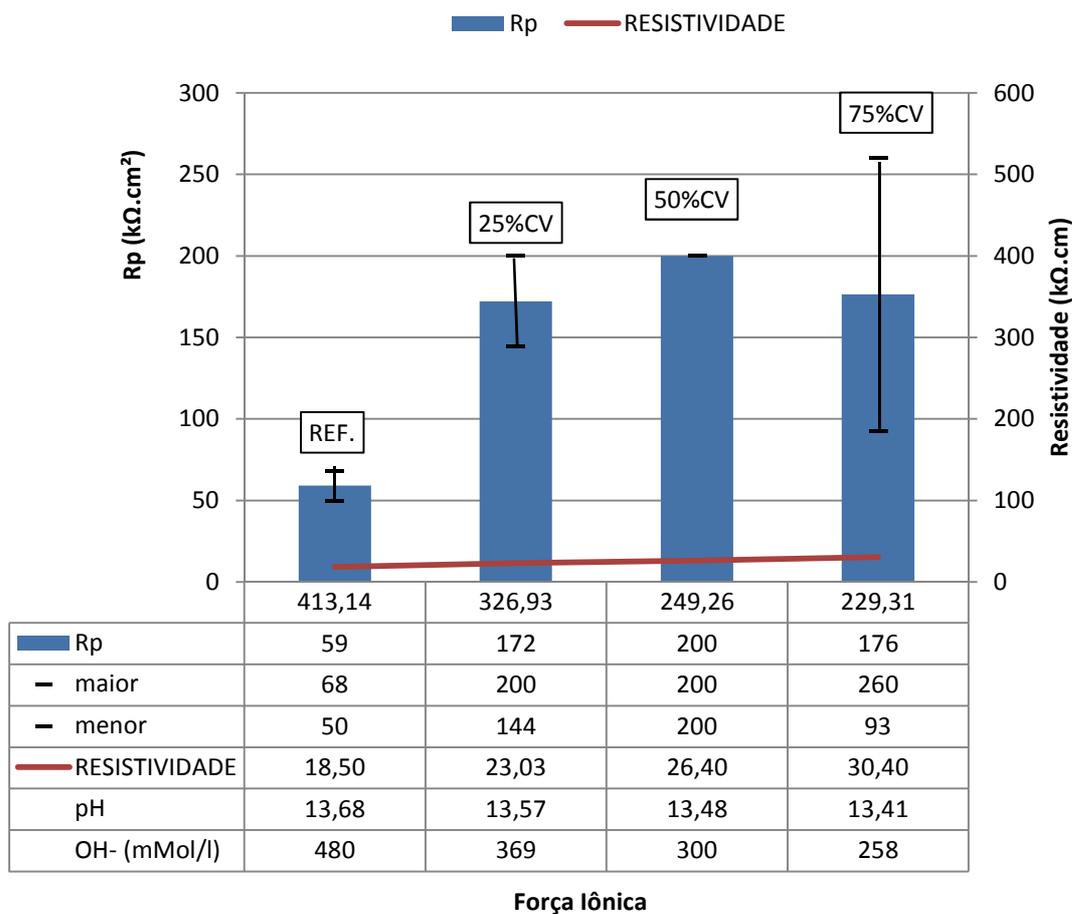


Figura 43 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 7 dias

Aqui, aos 7 dias, já há comportamentos bem distintos entre as misturas com e sem substituição. Com a diminuição expressiva da força iônica (reduzida de 413,14 para 229,31), acompanhada da redução do pH (com a concentração de  $\text{OH}^-$  caindo de 480 mMol/l para 258 mMol/l), há uma clara elevação da resistência de polarização ( $R_p$ ) do concreto, elevando de 59  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  para 176  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , apesar da resistividade elétrica manter-se baixa nesta idade para todos os traços. Este aumento na resistência à corrosão pode ser explicado pela formação de um filme de passivação de melhor qualidade, não “apesar de” mas justamente por causa da redução do pH e da força iônica, como verificado por Mancio (2008) e Mancio et al (2009). Conforme estes estudos, esta melhoria dos filmes de passivação formados deve-se à diminuição da solubilidade dos óxidos e hidróxidos de ferro, associados à diminuição da condutividade elétrica da solução em virtude da redução da força iônica, diminuindo a mobilidade dos íons  $\text{Fe}^{++}$  e  $\text{OH}^-$  e, conseqüentemente, possibilitando a formação de um filme fino e estável próximo à superfície do aço.

Estes resultados até os 7 dias, corroboram ainda com Poursae e Hansson (2007), cujos resultados apontam que dentro dos 7 dias de cura há formação total do filme de passivação para haver uma proteção efetiva do aço à corrosão.

A Figura 44 ilustra a correlação entre resultados aos 28 dias de idade de cura.

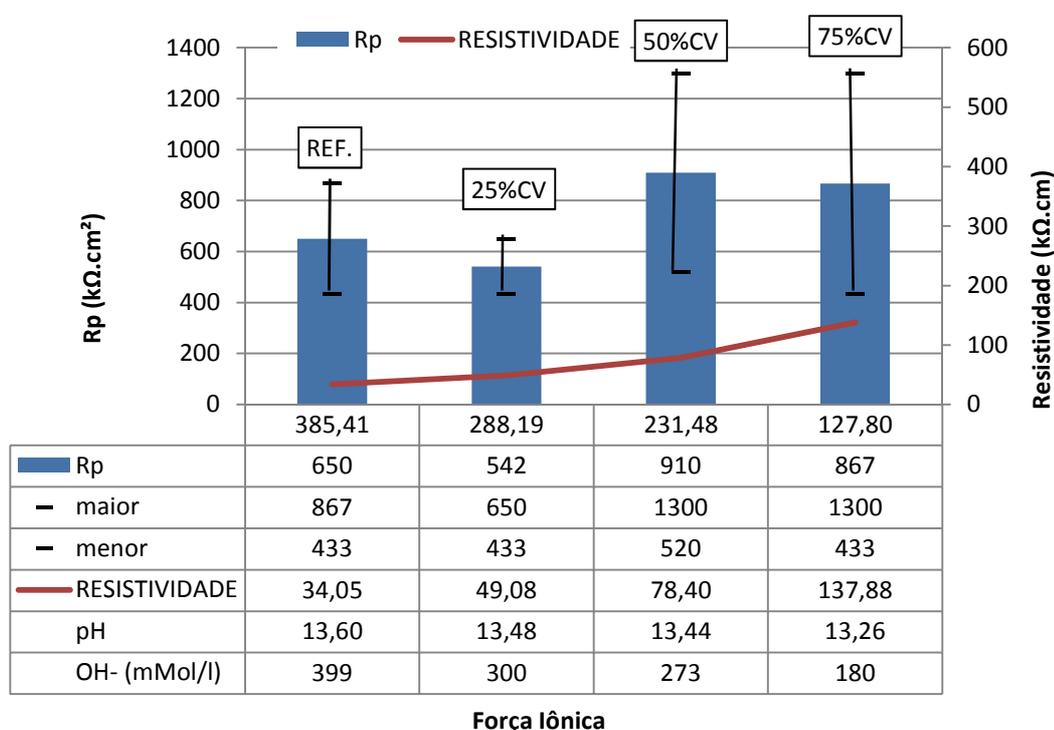


Figura 44 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 28 dias

Nesta idade de cura do concreto, a força iônica e o pH das soluções dos poros com substituições parciais do cimento mantem tendência de queda em relação a solução sem substituição, e a resistividade elétrica passa a apresentar um aumento significativo com o aumento do teor de CV utilizado. Entretanto, observa-se também uma elevada variabilidade nos resultados de resistência de polarização medidos. Continua-se observando uma elevação do valor de Rp para os concretos com 50% e 75% de CV, principalmente nos valores potenciais medidos.

Em estudo de Ferraro e Nanni (2012), a absorção do concreto decresce consideravelmente entre as idades de 7 e 28 dias, resultados que corroboram com o efeito da resistividade elétrica sobre a proteção do aço. Assim, neste momento há maior influência física na proteção da armadura.

A Figura 45 ilustra a correlação dos diversos resultados aos 91 dias de idade de cura, apenas os resultados da resistividade que são aos 70 dias.

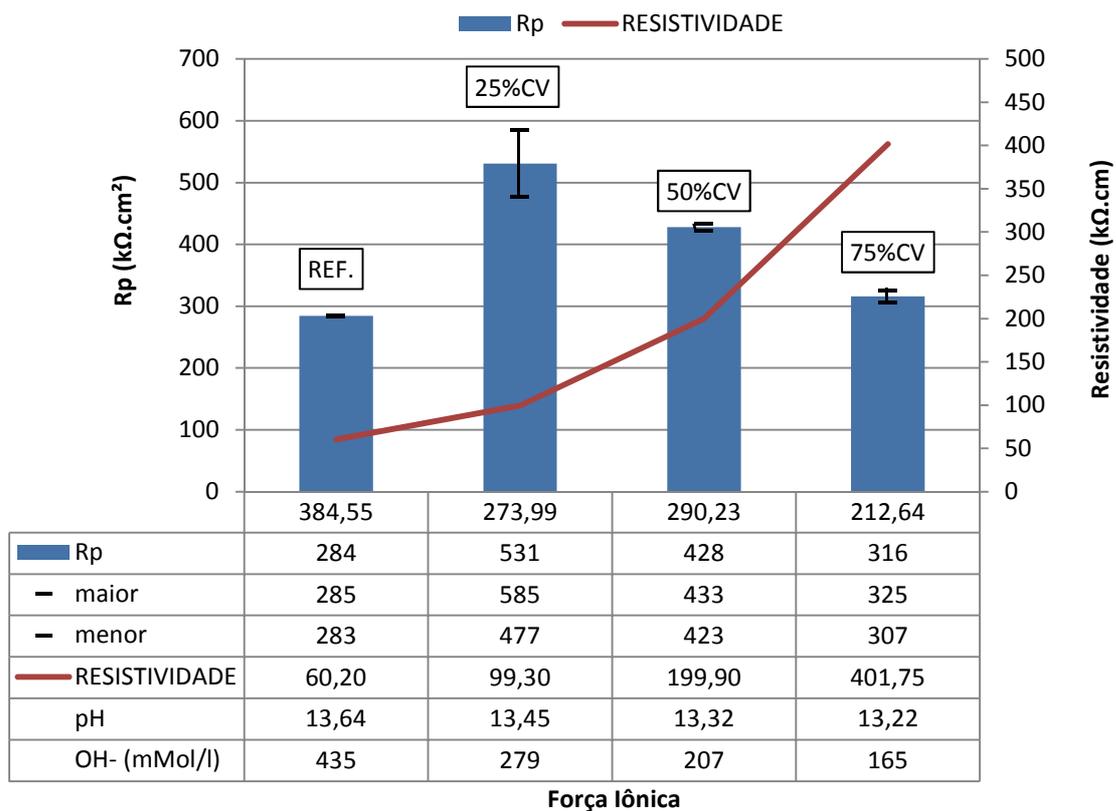


Figura 45 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com cinza volante aos 91 dias

Aos 91 dias, percebe-se inicialmente uma tendência de estabilização da força iônica entre os concretos com diferentes teores de CV. Entre 25% e 50%, por exemplo, é

verificado um aumento da força iônica, acompanhado de uma redução da resistência de polarização do concreto. Entretanto, não está claro porque o traço com 75% de CV apresentou  $R_p$  apenas superior ao traço de referência, visto que houve, inclusive, um crescimento considerável na resistividade elétrica do concreto.

Não se pode deixar de considerar uma parcela do efeito químico sobre a resistividade, onde alterações da solução dos poros geradas pelas reações pozolânicas, podem ocasionar aumento da resistividade (GASTALDINI *et al.*, 2009, GHOSH e TRAN, 2015; MANERA, VENNESLAND e BERTOLINI, 2015).

Na Figura 46 é ilustrada a comparação dos resultados aos 3 dias de idade de cura para os concretos com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa.

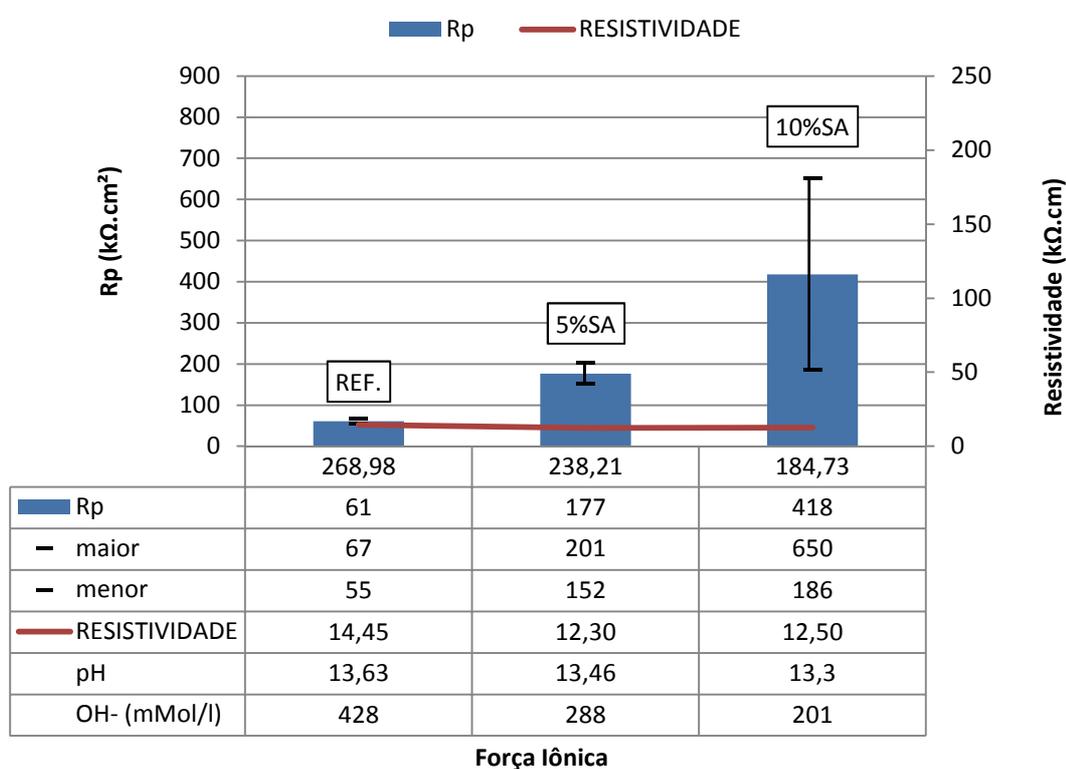


Figura 46 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 3 dias

Aqui, para o caso da sílica ativa, já aos 3 dias (assim como foi observado aos 7 dias para a cinza volante) percebe-se bem o efeito da redução do pH e da força iônica no aumento significativo da resistência de polarização do concreto, mesmo quando a resistividade elétrica do material mantém-se basicamente constante. Deste modo, como o

acréscimo do Rp claramente não pode ser explicado por melhorias na resistividade, ele deve necessariamente ser atribuído à formação de um filme de passivação de melhor qualidade.

O comportamento da resistividade elétrica para os concretos com substituição parcial do cimento por sílica ativa parece se igualar ao apresentado nesta idade nas amostras com cinza volante. Caracteriza-se assim, a não influência deste parâmetro na proteção à corrosão nestas idades.

Visualiza-se um aumento proporcional da resistência de polarização em função do declínio da força iônica (que passou de 268,98 a 184,73) e do pH (com a concentração de OH<sup>-</sup> indo de 428 mMol/l a 201 mMol/l), apresentando um aumento da Rp em 190% para o traço com 5% SA, e de 585% para a amostra 10%SA.

A Figura 47 ilustra a correlação da comparação dos diversos resultados aos 7 dias de idade de cura para os concretos com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa.

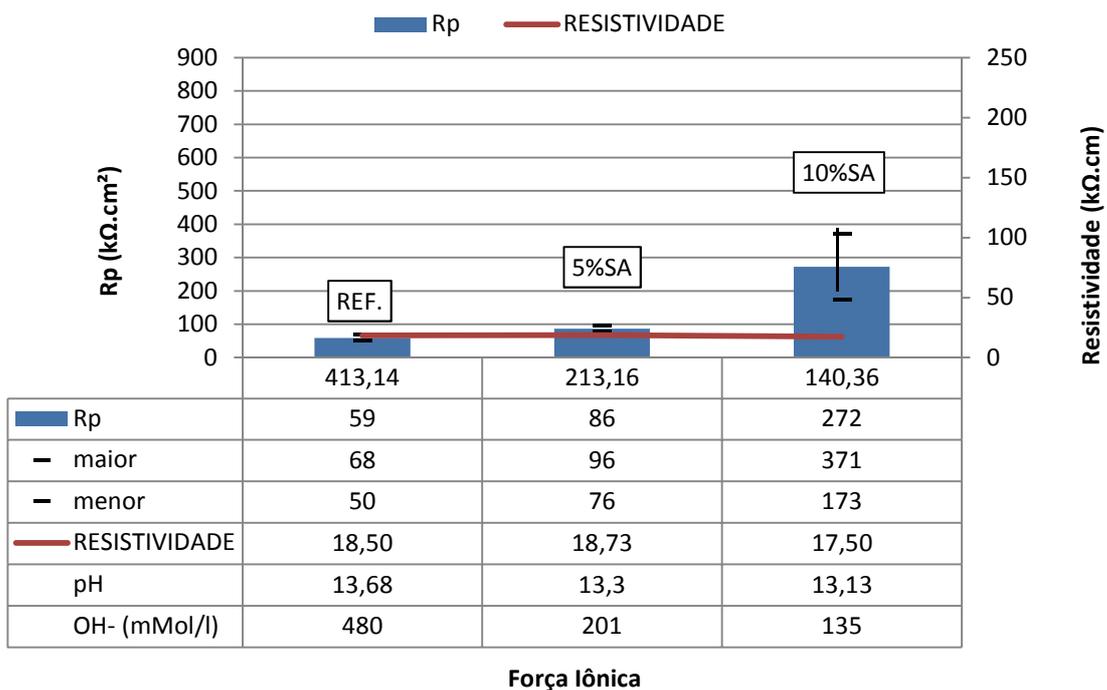


Figura 47 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 7 dias

Aos 7 dias, percebe-se comportamento similar ao observado aos 3 dias, com aumento da resistência de polarização com a redução do pH e da força iônica. A resistência de polarização apresenta leve aumento na amostra 5%SA (na ordem de 46%, mas abaixo do esperado), enquanto a amostra 10%SA eleva sua resistência de polarização em 361%, enquanto que o pH

e força iônica diminuem. Neste caso, a força iônica passou de 413,14 a 140,36, enquanto a concentração de OH baixou de 480 mMol/l para 135 mMol/l.

A Figura 48 ilustra os resultados aos 28 dias de idade para os concretos com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa.

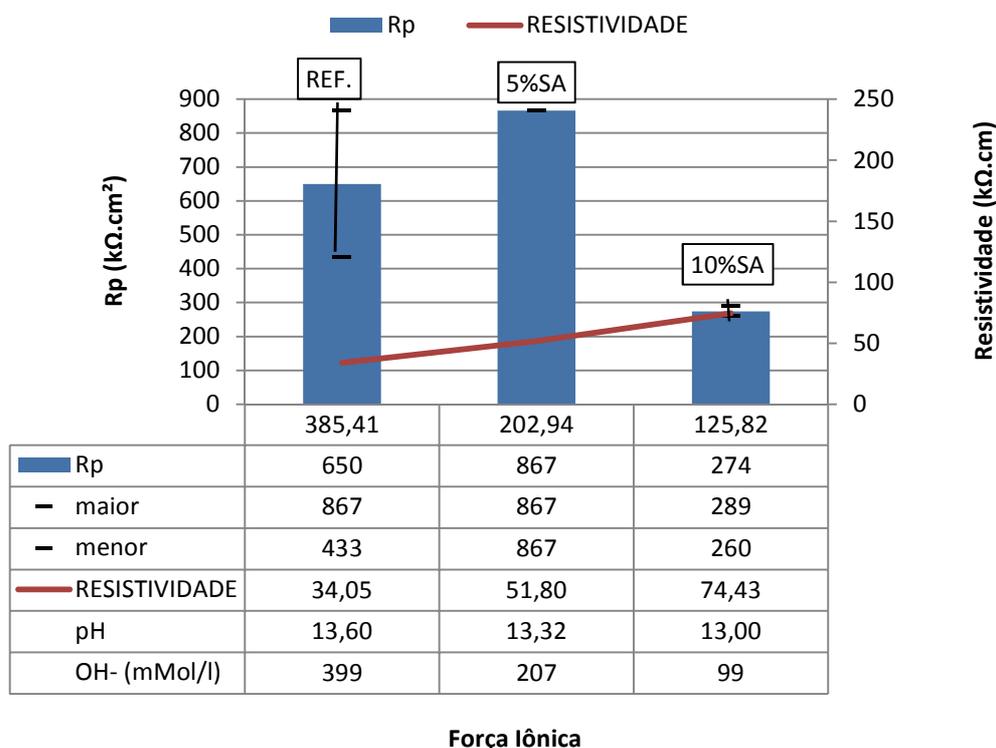


Figura 48 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 28 dias

Nesta idade, o concreto com 5% de SA apresenta um resultado esperado, consistente com as observações anteriores, enquanto a amostra com 10% de SA apresenta um comportamento anômalo. De fato, ao se analisar a evolução dos resultados de Rp ao longo do tempo, conforme apresentado anteriormente na Figura 40, onde pode-se perceber que a amostra 10% SA apresentou Rp superior aos demais traços em todas as idades testadas, com exceção deste ponto aos 28 dias, o que reforça a possibilidade de ter ocorrido algum erro de medição nesta idade. Como pode ser visto nesta mesma figura, os ensaios realizados aos 42 dias, por exemplo, mostram uma clara tendência de crescimento da resistência de polarização com o aumento do teor de sílica ativa.

Quanto à resistividade elétrica, nesta idade já se observa um aumento claro neste parâmetro em função do aumento no teor de sílica ativa utilizado.

Na Figura 49 é exposta a correlação dos resultados aos 91 dias de idade para os concretos com e sem substituição parcial do cimento por sílica ativa, porém os resultados da resistividade são aos 70 dias.

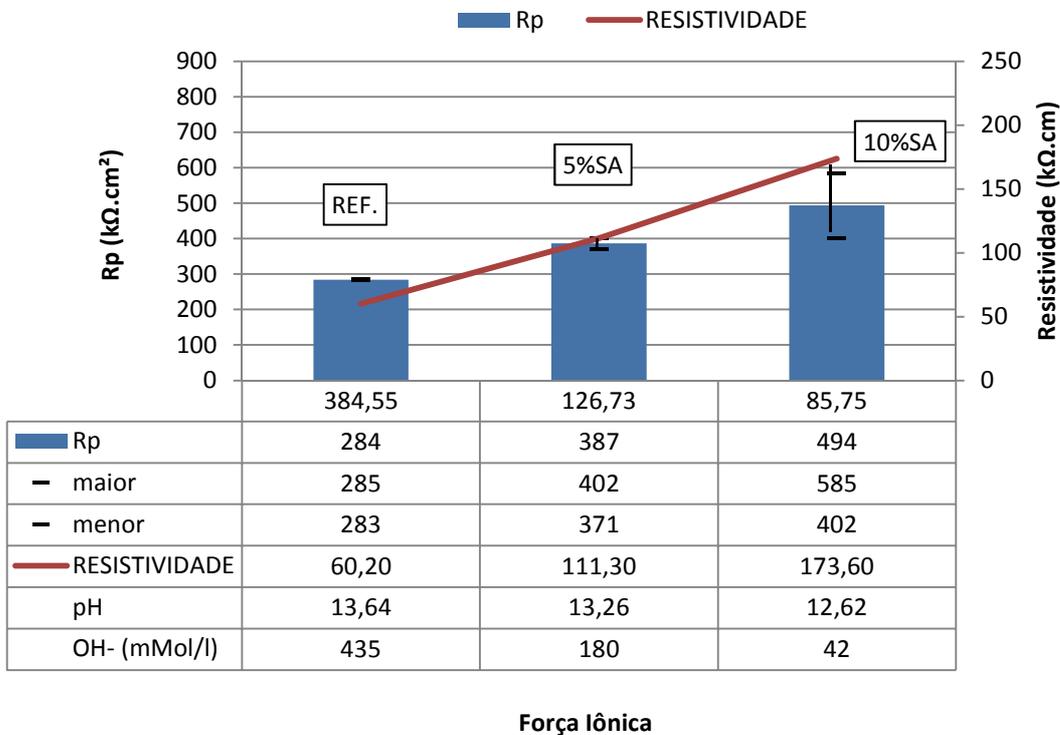


Figura 49 – Correlação da resistência de polarização e resistividade com o pH e força iônica para as misturas com sílica ativa aos 91 dias

Aos 91 dias, as amostras com sílica ativa possuem valores de pH e força iônica decrescidos em relação à referência e também entre os diferentes teores utilizados, enquanto a resistência de polarização aumenta, acompanhada também do crescimento da resistividade elétrica dos concretos com sílica ativa.

Este resultado é consistente com as observações feitas até então, sendo que, devido ao crescimento expressivo da resistividade elétrica, é possível que o efeito da redução da corrente iônica através do eletrólito esteja se somando ao efeito do filme de passivação formado nas primeiras idades, como observado nos gráficos apresentados para as primeiras idades (até 7 dias).

## 5 CONCLUSÃO

A seguir são apresentadas as considerações finais do trabalho, respondendo aos objetivos propostos. Posteriormente são feitas sugestões para trabalhos futuros, que surgiram de observações na condução do trabalho.

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando a revisão bibliográfica, a análise e discussão dos resultados, são apresentadas as considerações finais, conforme segue.

Quanto à **influência da evolução da idade de cura e dos teores de substituições parciais do cimento por cinza volante e por sílica ativa na composição das soluções dos poros**:

De acordo com os teores analisados, foi observada influência significativa da quantidade de substituição do cimento por cinza volante e sílica ativa sobre a diminuição do pH em relação à solução sem adições minerais.

Quanto à concentração química das soluções sem substituição, observa-se tendência de evolução similar ao previsto por Mindess (2003), com diminuição da concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$ , e aumento dos íons potássio aos 91 dias. Tem-se então, que com o aumento progressivo do teor de substituição de cimento por sílica ativa, até 10% ou cinza volante até 75%, há um consistente decréscimo da concentração de íons  $\text{OH}^-$  da solução. Sendo neste teor máximo, a maior redução do pH nas idades analisadas.

Nos resultados do pH nas idades de 3, 7, 28 e 91 dias para as soluções com substituições parciais do cimento por cinza volante ou de sílica ativa, são observados que, à medida que aumenta o teor de substituição o valor de pH diminui.

Após os 3 dias, nas misturas com substituição, o pH decresce com o tempo, à medida que sucedem as reações pozolânicas. Ao contrário da mistura sem substituição, onde o valor do pH se mantém inalterado.

Quando o cimento é substituído na mistura pelas pozolanas estudadas, o comportamento dos íons não é proporcional à diminuição do cimento, há atuação diferente das reações pozolânicas sobre a concentração iônica de cada teor.

Quanto à **evolução da força iônica das soluções**, são retratadas as seguintes considerações:

Nota-se que com a evolução das reações de hidratação do cimento e das reações pozolânicas, a força iônica é alterada. Quando não há substituição do cimento, nos primeiros dias até os 7 dias, há elevado grau de hidratação e tendência de comportamento indefinido da força iônica. Já aos 28 dias, pode-se visualizar que a hidratação do cimento já está bem definida, pois até os 91 dias, a força iônica se mantém inalterada.

No momento em que há substituição do cimento por cinza volante ou por sílica ativa, não há estabilização da força iônica até os 91 dias. Verifica-se que às 4 horas a força iônica tem seu valor máximo, após ocorre seu decréscimo até a última análise, aos 91 dias.

Em relação ao **comportamento à corrosão dos concretos analisados**, são feitas as seguintes considerações:

Percebe-se maior vulnerabilidade do concreto nos primeiros dias, até os 7 dias todos os concretos analisados apresentavam risco baixo de corrosão, ao passar do tempo até os 91 dias, o risco diminui.

Nos primeiros dias há grande concentração de íons solúveis no eletrólito, caracterizando maior risco à corrosão, visto que neste período a força iônica é elevada.

Entende-se que todos os teores de substituições do cimento analisados são positivos, pois apresentaram melhor desempenho e menor vulnerabilidade à corrosão.

Deve-se analisar com cuidado os resultados do equipamento GECOR, pois há grande variação nos resultados, para lograr de maior fidelidade do comportamento eletroquímico do concreto armado.

No que se refere ao enquadramento da **relação dos potenciais de corrosão com os pH analisados**, pode-se fazer as seguintes considerações:

Como este estudo focou no comportamento passivo dos concretos, os valores de potencial de corrosão e pH obtido enquadram-se, como esperado, na região de passivação apresentada pelos diagramas de Pourbaix.

Quanto à **relação do pH e da força iônica com a resistência de polarização**, são expostas as seguintes considerações:

Visualiza-se maior influência nas primeiras idades, até o sétimo dia, quando o filme de passivação está sendo formado e atingindo sua estabilização. Nestes instantes, observou-se comportamento claro do aumento da resistência de polarização quando o pH e a força iônica são reduzidos por causa da substituição parcial de cimento por adições minerais.

Observa-se ainda que as adições pozolânicas não só reduzem a concentração de  $\text{OH}^-$  como reduzem toda a concentração alcalina da solução, rebaixando assim o pH e a força iônica da solução.

Desta forma, é possível afirmar, para as condições de contorno deste trabalho, que a medida de pH da solução dos poros e a resistividade elétrica não explicam por si só o desempenho à corrosão do concreto armado, pois de maneira geral existe uma forte influência da força iônica na qualidade do filme de passivação da armadura.

## **5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Tendo em vista os resultados obtidos e a possibilidade de ampliá-los, pode-se sugerir algumas orientações para trabalhos futuros:

- a) Determinar a composição da solução dos poros quando há ocorrência de corrosão;
- b) Verificar se qual a alteração da Força iônica quando o concreto apresenta processo de corrosão;
- c) Verificar se com consumo das hidroxilas, qual a intensidade da carbonatação nestes concretos;
- d) Verificar qual a intensidade de corrosão por íons cloreto com a queda do pH por adição de pozolanas.
- e) Realizar estudo similar com substituição parcial do cimento por sílica ativa com teores superiores a 10%.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. G. **Efeitos das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998. Dissertação de Mestrado.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **ACI 222R. Protection of metals in concrete against corrosion**. ACI Committee Reports, 2001.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM C876. Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete**. ASTM International, 2009.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM G57. Test Method for Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method**. : ASTM International, 2012.

AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. **ASTM G59. Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**. ASTM International, 2014.

ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. **Cement and Concrete Research**, maio. 1993. v. 23, n. 3, p. 724–742.

ANDRADE, M. C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: Pini, 1992.

ARAUJO, A.; PANOSSIAN, Z. Durabilidade de estruturas de concreto em ambiente marinho: estudo de caso. **INTERCORR**, 2010.

ARAUJO, V. R. B. S. *et al.* Estudo de prospecção do concreto verde. **Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica**, 2013. v. 6, p. 106–114.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9479** - argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2006.

\_\_\_\_\_. **NM NBR 52** - agregado miúdo: determinação de massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NM NBR 53** - agregados - determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

\_\_\_\_\_. **NM NBR 248** - agregado graúdo: determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2009.

\_\_\_\_\_. **NBR 8965** - barras de aço CA 42 S com características soldabilidade destinada a armaduras para concreto armado - especificação. Rio de Janeiro, 1985.

\_\_\_\_\_. **NM NBR 23** - cimento Portland e outros materiais em pó - determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

\_\_\_\_\_. **NBR 5732** - cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5733** - cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5735** - cimento Portland de alta forno. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 5736** - cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1999.

\_\_\_\_\_. **NBR 5737** - cimento Portland resistentes a sulfatos. Rio de Janeiro, 1992.

\_\_\_\_\_. **NBR 11578** - cimento Portland composto - especificação. Rio de Janeiro, 1997.

\_\_\_\_\_. **NBR 5738** - concreto: procedimentos para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NM NBR 67** - concreto: determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro, 1998.

\_\_\_\_\_. **NBR 5739** - concreto: ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

\_\_\_\_\_. **NBR 6118** - projeto de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

\_\_\_\_\_. **NBR 12655** - concreto de cimento Portland - preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimentos.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: 2010. v. 1.

BAGHERI, A. *et al.* Comparing the performance of fine fly ash and silica fume in enhancing the properties of concretes containing fly ash. **Construction and Building Materials**, out. 2013. v. 47, p. 1402–1408.

BARNEYBACK, R. S.; DIAMOND, S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, mar. 1981. v. 11, n. 2, p. 279–285.

BAROGHEL-BOUNY, V.; CAPRA, B.; LAURENS, S. Durabilidade das armaduras e do concreto de cobrimento. **Durabilidade do concreto**. São Paulo: Jean-Pierre Olliver e Angélique Vichot, 2014, p. 255–326.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2011, v. 1p. 185–232.

BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. O cimento Portland no Brasil. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2010, v. 1p. 761–791.

BERTOLINI, L. **Corrosion of steel in concrete prevention, diagnosis, repair**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013.

BROOMFIELD, J. P. **Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair**. 2nd ed ed. London ; New York: Taylor & Francis, 2007.

BUNGEY, J. H.; MILLARD, S. G.; GRANTHAM, M. **Testing of concrete in structures**. 4th ed ed. London ; New York: Taylor & Francis, 2006.

BYFORS, K. Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste. **Cement and Concrete Research**, jan. 1987. v. 17, n. 1, p. 115–130.

CARINO, N. J. Nondestructive techniques to investigate corrosion status in concrete structures. **Journal of performance of constructed facilities**, [S.l.], 1999.

CARMONA, T. G. **Modelo de previsão da desp passivação das armaduras em estruturas de concreto sujeitas à carbonatação**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005. Dissertação de Mestrado.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo; Goiânia, GO: Pini ; Editora UFMG, 1997.

CASCUDO, O.; CARASEK, H. Ação da carbonatação no concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 849–887.

CERVO, T. C. **Influência da finura e do teor de pozolana na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2001a. Dissertação de Mestrado.

CINCOTTO, M. A. Reação de hidratação e pozolânicas. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2011, v. 1p. 381–415.

COSTA, E. B. DA *et al.* Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente Construído**, jun. 2013. v. 13, n. 2, p. 75–86.

DALMOLIN, D. C. C. Adições Minerais. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 261–311.

DALRI, M. **Efeitos da adição de cal hidratada em concretos em altos teores de adição mineral na penetração de cloretos e na solução aquosa dos poros do concreto**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2002. Dissertação de Mestrado.

DIAMOND, S. Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes. **Cement and Concrete Research**, maio. 1981. v. 11, n. 3, p. 383–394.

DIAMOND, S. Effects of Microsilica (Silica Fume) on Pore-Solution Chemistry of Cement Pastes. **Journal of the American Ceramic Society**, maio. 1983. v. 66, n. 5, p. C–82–C–84.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. DE P. **Proteção Catódica: técnicas de combate à corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: ABRACO, 2011.

ELSENER, B. Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law. **Corrosion Science**, dez. 2005. v. 47, n. 12, p. 3019–3033.

FERRARO, R. M.; NANNI, A. Effect of off-white rice husk ash on strength, porosity, conductivity and corrosion resistance of white concrete. **Construction and Building Materials**, jun. 2012. v. 31, p. 220–225.

FIGUEIREDO, E. J. P. Ação dos cloretos no concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 887–902.

FIGUEIREDO, E. J. P.; MEIRA, G. R. **Corrosão das armaduras de concreto**. [S.l.]: ALCONPAT Internacional, 2013.

GARCIA-LODEIRO, I. *et al.* A statistical approach to the study of concrete carbonation. **Materiales de Construcción**, 30 mar. 2014. v. 64, n. 313, p. e001.

GASTALDINI, A. L. G. *et al.* Influence of the use of rice husk ash on the electrical resistivity of concrete: A technical and economic feasibility study. **Construction and Building Materials**, nov. 2009. v. 23, n. 11, p. 3411–3419.

GÉNIN, J.-M. R. *et al.* On the stoichiometry and pourbaix diagram of Fe(II)-Fe(III) hydroxy-sulphate or sulphate-containing green rust 2: An electrochemical and Mössbauer spectroscopy study. **Corrosion Science**, out. 1996. v. 38, n. 10, p. 1751–1762.

GÉNIN, J.-M. R. *et al.* Structure and stability of the Fe(II)–Fe(III) green rust “fougerite” mineral and its potential for reducing pollutants in soil solutions. **Applied Geochemistry**, abr. 2001. v. 16, n. 5, p. 559–570.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 1996.

GHODS, P. *et al.* The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. **Cement and Concrete Composites**, jan. 2009. v. 31, n. 1, p. 2–11.

GHODS, P. *et al.* XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties. **Applied Surface Science**, mar. 2011. v. 257, n. 10, p. 4669–4677.

GHOSH, P.; TRAN, Q. Correlation Between Bulk and Surface Resistivity of Concrete. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, mar. 2015. v. 9, n. 1, p. 119–132.

GOWERS, K. R.; MILLARD, S. G. Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion Severity of Steel Using Wenner Technique. **ACI Materials Journal**, 1999. v. 96, n. 5.

GUNAY, H. B. *et al.* Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. **Applied Surface Science**, jun. 2013. v. 274, p. 195–202.

HANNESSON, G. *et al.* The influence of high volume of fly ash and slag on the compressive strength of self-consolidating concrete. **Construction and Building Materials**, maio. 2012. v. 30, p. 161–168.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Grupo Gen - LTC, 2012.

HELENE, P. **Corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Pini, 1986.

HELENE, P. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1993. Tese de Doutorado.

HELENE, P. R. L.; TUTIKIAN, B. Dosagem dos Concretos de Cimento Portland. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2011, v. 1p. 415–452.

HELENE, P.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle do concreto**. São Paulo: Pini, 1992.

HONG, S.-Y.; GLASSER, F. P. Alkali binding in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, dez. 1999. v. 29, n. 12, p. 1893–1903.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008. Tese de Doutorado.

HOPPE, T. F. **Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2005. Dissertação de Mestrado.

HUET, B. *et al.* Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**, out. 2005. v. 51, n. 1, p. 172–180.

ISAIA, G. C. A água no concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ª. ed. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 311 – 347.

JIANG, L.; LIU, Z.; YE, Y. Durability of concrete incorporating large volumes of low-quality fly ash. **Cement and Concrete Research**, ago. 2004. v. 34, n. 8, p. 1467–1469.

JORDANI, B. *et al.* Influência da geometria do corpo de prova no ensaio de resistividade elétrica em concreto. **Anais do 11º Congresso Internacional sobre Patologia e Recuperação de Estruturas**, 2015.

JOZIC, D.; ZELIC, J. The effect of fly ash on cement hydration in aqueous suspensions. **Journal Ceramics**, 2006.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. Tese de Doutorado.

KULAKOWSKI, M. P.; PEREIRA, F. M.; MOLIN, D. C. C. D. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete. **Construction and Building Materials**, mar. 2009. v. 23, n. 3, p. 1189–1195.

LEWIS, G. N.; RANDALL, M. THE ACTIVITY COEFFICIENT OF STRONG ELECTROLYTES. <sup>1</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, maio. 1921. v. 43, n. 5, p. 1112–1154.

LIMA, J. A. R. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para as mudanças climáticas**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010. Tese de Doutorado.

LIU, J. *et al.* Permeation Properties and Pore Structure of Surface Layer of Fly Ash Concrete. **Materials**, 30 maio. 2014. v. 7, n. 6, p. 4282–4296.

LÜBECK, A. **Resistividade elétrica de concreto de cimentos portland branco e elevados teores de escória de alto forno**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2008. Dissertação de Mestrado.

MANCIO, M. **Electrochemical and in-situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic (SERS) study of passive films formed on low-carbon steel in highly alkaline environments**. Berkeley: University of California, 2008. Tese de Doutorado.

MANCIO, M. *et al.* **Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of microcomposite steel in simulated concrete pore solutions**. Berkeley: University of California, 2008.

MANCIO, M. *et al.* Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance of 9% Cr Microcomposite steel in highly alkaline environments. **Journal ASTM International**, 2009. v. 6, n. 5.

MANERA, M.; VENNESLAND, Ø.; BERTOLINI, L. Effect of silica fume on the initiation of chloride induced corrosion in reinforced concrete. **RILEM Newsletter**, 2015.

MEDEIROS, M. H. F. *et al.* Inspection of buildings in Rio de Janeiro-Brazil: Proving the grater tendency of corrosion at the base of reinforced concrete columns using potential corrosion technique. **American Journal of Engineering Research**, 2013. v. 2, p. 102–112.

MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. DE O.; HELENE, P. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1p. 773–808.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2<sup>o</sup>. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MINDESS, S. **Concrete**. 2nd ed ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.

MODESTI, G. **Métodos não destrutivos para investigação de corrosão em concreto armado**. 2014. 111 f. Monografia (Graduação) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2014.

MORAGUES, A.; MACIAS, A.; ANDRADE, C. Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. **Cement and Concrete Research**, mar. 1987. v. 17, n. 2, p. 173–182.

MORENO, E. I. Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación. **Revista Académica de la FI-UADY**, de agosto de. 2006. p. 5–12.

MORENO, M. *et al.* Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. **Corrosion Science**, nov. 2004. v. 46, n. 11, p. 2681–2699.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2º. ed. Porto Alegre: Ruy Alberto Cremonini, 2013.

NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; CHAIPANICH, A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement–fly ash–silica fume concrete. **Fuel**, mar. 2010. v. 89, n. 3, p. 768–774.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. **Durabilidade do concreto**. Sao Paulo: IBRACON, 2014, p. 17–40.

OLIVEIRA, A. M. **Avaliação do desempenho de concreto com adições minerais quanto à corrosão das armaduras induzida por cloretos**. Goiânia: Universidade Federal da Goiás, 2007a.

OLIVEIRA, C. A. DE S. **Avaliação microestrutural e comportamento físico e mecânico de concretos de alto desempenho produzidos com metacaulim**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2007b. Tese de Doutorado.

OLIVEIRA, C. T. A.; AGOPYAN, V. Estudo da água do poro de pastas de cimento de escória pelo método da água de equilíbrio. **Estudo da água do poro de pastas de cimento de escória pelo método da água de equilíbrio**, 2000. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP.

PAGE, C. L.; VENNESLAND, O. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. 1983. p. 7.

PAGE, C. L.; VENNESLAND, Ø. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. **Matériaux et Constructions**, jan. 1983b. v. 16, n. 1, p. 19–25.

PEREIRA, V. C. DE O.; MONTEIRO, E. C. B. Avaliação da capacidade de proteção de adições minerais em relação à corrosão de armaduras à corrosão de armaduras devido à carbonatação. **Construindo**, 2011. v. 3, p. 12–16.

POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. **Cement and Concrete Research**, jul. 2007. v. 37, n. 7, p. 1127–1133.

PROCEQ. **Instrução de Operação**. PROCEQ. RESIPOD. 2015.

PU, Q. *et al.* Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. **Construction and Building Materials**, mar. 2012. v. 28, n. 1, p. 519–524.

RIBEIRO, P. H. L. C. **Realcalinização eletroquímica de estruturas de concreto armado carbonatadas inseridas no meio urbano - influência de características da estrutura no comportamento do tratamento**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2009. Dissertação de Mestrado.

RILEM TC 154-EMC. Recommendations: Test methods for on site measurement of resistivity of concrete. **Materials and Structures**, 2000. v. 33, p. 603–611.

RILEM TC 154-EMC. Recommendations: Half-cell potential measurements – Potential mapping on reinforced concrete structures. **Materials and Structures**, 2003. v. 36, p. 461–471.

RILEM TC 154-EMC. Recommendations: Test methods for on-site corrosion rate measurement of polarization resistance method. **Materials and Structures**, 2004. v. 37, p. 623–643.

SANTANA, G. P. **Equilíbrio Químico**. Manaus: UFAM, 2013.

SANTOS, W. J. *et al.* Prescrições para construções de edificações residenciais multifamiliares com base nas patologias identificadas na cidade de Viçosa-MG. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, 2014. v. 6, n. 2, p. 104–123.

SHEHATA, M. H.; THOMAS, M. D. A.; BLESZYNSKI, R. F. The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes. **Cement and Concrete Research**, dez. 1999. v. 29, n. 12, p. 1915–1920.

SHI, C.; STEGEMAN, J. A.; CALDWELL, R. J. Effect of Supplementary Cementing Materials on the Specific Conductivity of Pore Solution and Its Implications on the Rapid Chloride Permeability Test (AASHTO T277 and ASTM C1202) Results. **ACI Materials Journal**, 1998. v. 95, n. 4.

SILVA, M. G. Cimentos Portland com adições minerais. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Geraldo C. Isaia, 2010, v. 1p. 791–825.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd ed ed. London: T. Telford, 1997.

TRINDADE, G. H. **Durabilidade do concreto co cinza de casca de arroz natural sem moagem: mitigação da reação álcali-silica e penetração de cloretos**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2011. Dissertação de Mestrado.

TÜRKMEN, İ.; GAVGALI, M.; GÜL, R. Influence of mineral admixtures on the mechanical properties and corrosion of steel embedded in high strength concrete. **Materials Letters**, abr. 2003. v. 57, n. 13-14, p. 2037–2043.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

WRITING, D. A.; MOHAMAD, N. A. Electrical resistivity of concrete-a literature review. **R&D Serial**, 2003. 2457.

ZHANG, M.-H.; GJØRV, O. E. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. **Cement and Concrete Research**, set. 1991. v. 21, n. 5, p. 800–808.