UNIVERIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos

Maria das Vitórias Vieira Almeida de Sá

Orientador: Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior

Natal, dezembro de 2006.

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM

Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para a obtenção do título de Doutor.

Orientanda: Maria das Vitórias Vieira Almeida de Sá

Orientador: Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos Marcelo, Marcela e Pedro.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me permitir realizar esse trabalho.

Em especial ao professor Hélio Scatena, pela valiosa orientação, empenho, inestimável dedicação, amizade e estímulo. Por quem tenho grande admiração, meu especial agradecimento.

Ao professor Djalma Ribeiro, pela amizade e apoio incondicional.

Ao Departamento de Engenharia da UFRN, na pessoa do professor Leonardo Framarion, pelo apoio na finalização da tese.

Aos colegas de Departamento, em especial professor Marcos Lacerda, pelo apoio recebido na conclusão da tese.

Ao Sr. Francisco Braz (Chico) do Laboratório de Materiais de Construção da UFRN, pela dedicação e presteza durante a realização dos ensaios de caracterização dos materiais e confecção dos corpos-de-prova.

Aos amigos de sempre: Renata, Nonato, Rita, Aramir, Douglas e Evelyn, pelo apoio e carinho.

A minha sobrinha e colega de doutorado, Ana Cecília, pela amizade, carinho e apoio.

Aos amidos da UnP: Maurílio e Hênio Tinôco, pelo incentivo, troca de experiência, amizade e convivência.

A Diana, pela amizade, valiosas discussões sobre concreto e ardentes discussões sobre eletroquímica.

A minha mãe, Noêmia Vieira, e aos meus irmãos: Antônio, Margarida, Zuila, Conceição, Rosário, Socorro, Neto, Dinarte e José, pela paciência e compreensão da minha ausência durante os anos de doutoramento.

A meu amado Marcelo, cujas valiosas contribuições e apoio incondicional no decorrer da tese não são possíveis de enumerar. Muito obrigada pela compreensão, paciência e incansável dedicação.

A todos que direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho, meu reconhecimento.

SÁ, Maria das Vitórias Vieira Almeida. "Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos". Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Área de concentração: Compósito, Natal, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior

RESUMO

A construção civil é um dos maiores consumidores de matérias-primas naturais, sendo o concreto considerado hoje, o material mais utilizado em todo o mundo. Esse acentuado consumo de recursos naturais tem gerado preocupação com a preservação do meio ambiente, motivado vários estudos relativos à utilização de resíduos, que possam substituir, na sua totalidade ou parcialmente, com desempenho satisfatório, alguns materiais, como, por exemplo, o agregado, diminuindo assim o impacto ambiental causado pelos resíduos gerados. Pesquisas têm sido realizadas, buscando conhecer e melhorar a microestrutura do concreto, bem como conhecer o mecanismo de corrosão das armaduras. Nesse contexto, esse trabalho foi desenvolvido visando conhecer a influência da substituição da areia natural pelo pó de pedra, quanto à resistência mecânica, à microestrutura e quanto à sua durabilidade. Para obtenção dos parâmetros eletroquímicos, foi feita uma adaptação do método eletroquímico galvanostático ao estudo da corrosão das armaduras. Foram produzidos concretos com categorias de 20 MPa e 40 MPa, contendo areia natural, e concretos de mesma categoria, contendo pó de pedra, em substituição da areia natural, e os aditivos: nitrito de sódio e cloreto de sódio. Devido a utilização do rejeito pó de pedra, foi feita a avaliação do risco ambiental do mesmo. Os resultados indicam que os concretos de categoria 20 MPa apresentam melhor desempenho do que o concreto contendo areia natural, sendo viável a sua substituição. Para a categoria de 40 MPa, o melhor desempenho é o do concreto contendo areia natural. A adaptação da técnica eletroquímica galvanostática ao estudo da corrosão das armaduras, mostrou-se válida para obtenção dos parâmetros eletroquímicos com grau de confiança alto, considerando-se o número de graus de liberdade.

Palavras-chaves: Concreto; pó de pedra; microestrutura; corrosão das armaduras.

ABSTRACT

The construction industry is one of the largest consumers of natural raw materials, and concrete is considered today the most used material wide. This accentuated consumption of natural resources has generated concern with the preservation of the environment, and has motivated various studies related to the use of residues, which can partially or entirely substitute, with satisfactory performance, some materials such as the aggregate, and in so doing, decrease the impact on the environment caused by the produced residues. Research has been done to better understand and improve the microstructure of concrete, as well as to understand the mechanism of corrosion in reinforced steel. In this context, this work was developed aiming at discovering the influence of the substitution of natural sand by artificial sand, with regard to mechanical resistance, microstructure, and durability. To obtain the electrochemical parameters, an adaptation was made to the galvanostatic electrochemical method to study the corrosion in reinforced steel. Concretes of categories 20 MPa and 40 MPa were produced, containing natural sand, and concretes of the same categories were produced with artificial sand substituting the natural sand, and with the addition of sodium nitrate and sodium chloride. Due to the use of rock dust reject (artificial sand), an evaluation was made of its environmental risk. The results indicate that the concretes of category 20 MPa present a better performance than the concrete made with natural sand, thus making it a viable substitute. For the category 40 MPa, the better performance is from the concrete containing natural sand. The adaptation of the galvanostatic electrochemical technique to the study of the corrosion of reinforced steel within concrete proved to be valid for obtaining electrochemical parameters with a high degree of reliability, considering the number of degrees of freedom.

Key words: Concrete; artificial sand; microstructure; electrochemical method..

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA		
DEDI	CATÓRIA	
AGRA	ADECIMENTOS	
RESU	МО	
ABST	RACT	
SUMÁ	KRIO	
LISTA	A DE FIGURAS	
LISTA	A DE TABELAS	
LISTA	A DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	
1	INTRODUÇÃO	21
2	ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	27
2.1	INTRODUÇÃO	27
2.2	NOÇÕES BÁSICAS DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA	29
2.2.1	Reações eletroquímicas	29
2.2.2	Definição de eletrodo	31
2.2.3	Potencial de eletrodo	31
2.2.4	Eletrodo de referência	33
2.2.5	Potencial de equilíbrio	33

2.3	CINÉTICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS	35
2.3.1	Polarização de Eletrodo	35
2.3.2	Polarização por ativação	36
2.3.3	Polarização por concentração	39
2.3.4	Polarização de resistência	40
2.4	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA ANÁLISE DE CORROSÃO DA ARMADURA	41
2.4.1	Curvas de polarização	42
2.4.2	Adaptação do método galvanostático ao estudo da corrosão das armaduras	48
2.4.3	Obtenção dos parâmetros a partir da medida experimental	54
3	INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO NA SUA DURABILIDADE	56
3.1	INTRODUÇÃO	56
3.2	ESTRUTURA DO CONCRETO	59
3.2.1	Agregado	60
3.2.2	Cimento Portland	62
3.2.3	Pasta de cimento	62
3.2.4	Zona de transição entre a pasta e o agregado	65
3.2.5	Os vazios do concreto	67
3.3	MATERIAIS UTILIZADOS PARA MELHORAR O DESEMPENHO	
	DO CONCRETO	69

3.3.2	Superplastificantes	69
3.3.3	Inibidores de corrosão	69
3.3.4	Aditivos minerais	71
3.3.5	Pó de pedra	73
3.3.6	Fibras e polímeros	75
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	76
4.1	INTRODUÇÃO	76
4.2	MATERIAIS UTILIZADOS	79
4.2.1	Cimento	79
4.2.2	Areia	80
4.2.3	Pó de pedra	81
4.2.4	Agregado graúdo	84
4.2.5	Aditivo Superplastificante	85
4.2.6	Adições incorporadas ao concreto	85
4.2.7	Água de amassamento do concreto	86
4.2.8	Barras de aço	86
4.3	PROPORCIONAMENTO DOS MATERIAIS	87
4.3.1	Planejamento dos ensaios	87
4.3.2	Moldagem, adensamento e cura dos corpos-de-prova de concreto	88
4.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO	90
4.4.1	Ensaio de abatimento do tronco de cone	90

4.4.2	Ensaio de resistência á compressão	91
4.4.3	Análise da microestrutura do concreto	91
4.5	ENSAIO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO DO AÇO DO CONCRETO	92
4.5.1	Geometria e dimensões dos corpos-de-prova	92
4.5.2	Metodologia utilizada para monitoração eletroquímica da corrosão do aço em concreto através do método galvanóstático	95
4.6	INTERVALOS DE CONFIANÇA	98
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	100
5.1	AVALIAÇÃO DO RISCO ANBIENTAL DO PÓ DE PEDRA	100
5.1.1	Lixiviação do pó de pedra	101
5.1.2	Solubilização do pó de pedra	101
5.2.	RESISTÊNCIA Á COMPRESSÃO	103
5.3	ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO	107
5.4	AVALIAÇÃO DAS MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS	120
6	CONCLUSÕES	
REFERÊNCIAS		131
	LISTA DE FIGURAS	
Figura 1	Esquema simplificado da célula de corrosão (CEB 152, 1984).	28
Figura 2	Estrutura da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).	31
Figura 3	Esquema da semicélula (metal em meio aquoso contendo íons do próprio metal) mostrando o potencial de eletrodo – E (TANAKA, 1979).	32

Figura 4	Polarização anódica e catódica de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).	35
Figura 5	Ilustração da barreira energética, apresentado o significado do coeficiente de transferência - (PANOSSIAN, 1993a).	37
Figura 6	Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos (WOLYNEC, 2003).	43
Figura 7	Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico, sendo E_e = potencial de equilíbrio e i_o = densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).	44
Figura 8	Curva típica de polarização potenciodinâmica do aço em solução alcalina (aço passivado) (BENTUR et al., 1997).	45
Figura 9	Curva de Tafel experimental da polarização do concreto de referência para o eletrodo de referência Ag/AgCl. Potencial (mV) versus logaritmo da densidade da corrente (A.cm-2) (ARAÚJO, 2006).	46
Figura 10	Gráfico característico das curvas de Tafel obtidas para um corpo de prova de concreto de velocidades de varreduras diversas (DA LUZ, 2005).	47
Figura 11	Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC 2003).	48
Figura 12	Circuito elétrico mínimo análogo ao aço imerso em concreto.	49
Figura 13	Transiente de corrente aplicado nos experimentos.	50
Figura 14	U(t) versus t é a curva calculada com os parâmetros citados.	54
Figura 15	Macroestrutura do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).	59
Figura 16	Zona de transição de um concreto de baixa resistência (17,5 MPa), onde AG é o agregado e CH é o hidróxido de cálcio hidratado (AITCIN, 2000).	60
Figura 17	Microestrutura do concreto (MORANVILLE-REGOURD, 1992).	63
Figura 18	Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita (MEHTA e MONTEIRO (1994).	64
Figura 19	Representação esquemática da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado (MEHTA e MONTEIRO, 1994).	65
Figura 20	Cristais de Ca(OH) ₂ na zona de transição visualizados por microscópio eletrônico de varredura (MEHTA e MONTEIRO, 1994).	66

Figura 21	Resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias, adaptada de (MENOSSI et al. 2004).	74
Figura 22	Esquema simplificado dos ensaios realizados.	78
Figura 23	(a) Corpo-de-prova utilizado no ensaio de medidas galvanostáticas; (b) Vista do corte $A-A^{\prime}$.	93
Figura 24	Célula eletroquímica.do arranjo experimental.	95
Figura 25	Equipamento de medida e célula eletroquímica utilizada na realização das medias galvanostáticas.	97
Figura 26	Resistência à compressão do concreto de categoria 20 MPa e 40 MPa em função do traço.	104
Figura 27	Micrografia destacando a vista geral do concreto TPN20, ilustrando a fase agregado e a pasta de cimento.	108
Figura 28	Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.	109
Figura 29	Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA40.	109
Figura 30	Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TP40.	110
Figura 31	Micrografia ilustrando a fissura existente entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.	111
Figura 32	Análise espectroscópica realizada no ponto A ilustrado na figura 31, referente ao concreto TA20.	111
Figura 33	Micrografia ilustrando a interface agregado e pasta de cimento do concreto TA20.	113
Figura 34	Micrografia ilustrando a interface agregado e pasta de cimento do concreto TPN20.	114
Figura 35	Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição e a presença de cristais de etringita e silicato de cálcio hidratado do concreto TA20.	115
Figura 36	Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição e a presença de cristais de etringita e silicato de cálcio hidratado do concreto TP40.	116
Figura 37	Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição do concreto TA20.	117
Figura 38	Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição do concreto TA40.	117
Figura 39	Micrografia Ilustrando a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.	118

Figura 40	Micrografia ilustrando a matriz da pasta de cimento do concreto TP40.	119
Figura 41	Medida galvanóstática realizada em dois corpos-de-prova de mesma composição.	120
Figura 42	Evidência da correlação entre R ₁ +R ₂ e 1/ _{icorr} .	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características químicas do cimento CP-II Z 32 RS.	79
Tabela 2	Características físicas e mecânicas do cimento Portland CP-II Z 32 RS.	80
Tabela 3	Características físicas da areia.	81
Tabela 4	Características físicas do pó de pedra.	82
Tabela 5	Análise química do pó de pedra.	83
Tabela 6	Características físicas do agregado graúdo.	84
Tabela 7	Características do aditivo superplastificante.	85
Tabela 8	Traços utilizados para produção dos concretos.	88
Tabela 9	Teor de constituintes lixiviados do pó de pedra.	101
Tabela 10	Teor de constituintes solubilizados.	102
Tabela 11	Elementos químicos encontrados na microanálise realizadas nas amostras de concreto.	112
Tabela 12	Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da medida experimental.	123
Tabela 13	Comparações entre os concretos através de intervalos de confiança.	126

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A Área da superfície do eletrodo de trabalho

a Constante empírica de Tafel

ABCP Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACI American Concrete Institute

a/c Relação água/cimento

AG Energia livre química

b Constante empírica de Tafel

C Capacitância

C Capacitor

C₃A Aluminato tricálcico

C₂S Silicato dicálcico

C₃S Silicato tricálcico

C₄AF Ferro aluminato tetracálcico

Ca(OH)₂ Hidróxido de Cálcio

Ca(NO₂)₂ Nitrito de cálcio

C_{dc} Capacitância da dupla camada

CEB Comitê Euro-Internacioanl du Béton

C-H Hidróxido de cálcio

C-S-H Silicato de cálcio hidratado

CPIIF32 Cimento Portland composto com filler de resistência 32 MPa

CPIIZ32RS Cimento Portland composto com pozolana de resistência 32 MPa e

resistente a sulfato

ddp Diferença de potencial

E Potencial de eletrodo

E_{corr} Potencial de corrosão

E₀ Potencial de equilíbrio

E_i Potencial inicial

E.R. Eletrodo de referência

E.T. Eletrodo de trabalho

F Constante de Faraday

f_{ck} Resistência característica à compressão axial

HNO₃ Ácido nítrico

i Densidade de corrente

i₀ Densidade de corrente de troca

i_{0a} Densidade de corrente de troca para a reação anódica

i_{0c} Densidade de corrente de troca para a reação catódica

I_T Corrente total relacionada à transferência de carga

I_{tc} Corrente relacionada à transferência de carga

I_{tm} Corrente total relacionada à transferência de massa

i₁ Corrente que passa pelo capacitor

I₂ Corrente que passa pelo concreto

j Número complexo

K₂Cr₂O₇ Dicromato de potássio

MEV Microscopia eletrônica de varredura

n Número de elétrons transferidos por espécie

n Número de dados

N Número de dados experimentais obtidos

NaCl Cloreto de sódio

NaOH Hidróxido de sódio

NaNO₂ Nitrito de sódio

q Carga elétrica

q1 Carga acumulada no capacitor

R Resistência

R Constante dos gases

R₁ Resistência elétrica a passagem de corrente devido ao concreto

Resistência elétrica devido à dificuldade de transferência de carga entre o

concreto e o eletrodo

Re Resistência elétrica

R_p Resistência de polarização

R_{tc} Resistência de transferência de carga

R₂ Resistência Ôhmica

s Desvio padrão da amostra

s² Variância da amostra

sx² Estimador de variância

t Tempo

t Parâmetro da distribuição de student

T Temperatura absoluta

TA20 Traço de concreto contendo areia, com resistência de 20 MPa

TP20 Traço de concreto contendo pó de pedra, com resistência de 20 MPa

TPN20 Traço de concreto contendo pó de pedra e nitrito de sódio, com resistência

de 20 MPa

TPS20 Traço de concreto contendo pó de pedra e cloreto de sódio, com resistência

de 20 MPa.

TA40 Traço de concreto contendo areia, com resistência de 40 MPa.

TP40 Traço de concreto contendo pó de pedra, com resistência de 40 MPa.

TPN40 Traço de concreto contendo pó de pedra e nitrito de sódio, com resistência

de 40 MPa.

TPS40 Traço de concreto contendo pó de pedra e cloreto de sódio, com resistência

de 40 MPa.

UFRN Universidade Federal do Rio Grande do Norte

U_(t) Diferença de potencial em função do tempo

Uj,_{obs} Potenciais observados

Uj,cal Potenciais calculados

x Variável

x Média amostral

? Sobrepotencial ou sobretensão

?_a Sobrepotencial para a reação anódica

?c Sobrepotencial para a reação catódica

?^A Polarização por ativação

? ^C	Polarização por concentração
? ^R	Polarização de resistência
? ^X	Polarização de cristalização
α	Fator de transferência ou simetria
α_a	Fator de transferência anódico
α_c	Fator de transferência catódico
1- α	Grau de confiança
μ	Média populacional
s	Desvio padrão da população
s^2	Variância populacional
λ	Taxa de corrente
τ	Constante de tempo do circuito
ф	Potencial elétrico

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento e desenvolvimento da população mundial, o consumo de recursos naturais e de energia tem crescido de forma acentuada, gerando preocupação em relação à preservação do meio ambiente.

A construção civil é um dos maiores consumidores de matérias-primas naturais. De acordo com SJÖSTRÖM (2000), é um dos setores que maior vulto na sociedade, chegando a contribuir com cerca de 25% do PIB (no Brasil, este valor corresponde a 14,5%, segundo FIESP, citado por JOHN (2000)). Com o grande déficit habitacional no Brasil, o mercado da construção civil tem aumentado significativamente nos últimos anos, e como conseqüência tem-se o aumento da extração de recursos naturais e a geração de resíduos. A reciclagem é a melhor alternativa para reduzir o impacto ambiental com o consumo de matéria prima e a geração de resíduos.

O concreto de cimento Portland é hoje o material mais utilizado na construção civil. Apresenta como vantagens a facilidade de execução e possibilidade de moldagem nas formas mais variadas, aliadas a um custo relativamente baixo e um desempenho mecânico bastante satisfatório. Apesar de muito utilizado ainda é necessário muito estudo científico para se entender a relação entre a sua microestrutura e a influência nas suas propriedades, principalmente quando se trata da sua durabilidade.

O concreto tem uma estrutura altamente heterogênea e complexa, portanto, as relações estrutura-propriedade, úteis para o entendimento e controle das propriedades dos materiais, não podem ser facilmente aplicáveis ao concreto. Devido a sua estrutura, os métodos analíticos da ciência dos materiais e da mecânica dos sólidos, que funcionam muito bem em materiais relativamente homogêneos e muito menos complexos como o aço, os plásticos e as cerâmicas, não se mostram muito efetivos com o concreto (METHA e MONTEIRO, 1994).

O concreto é o principal material utilizado pela indústria da construção e apresenta um potencial enorme para absorver materiais alternativos provenientes de rejeitos industriais e resíduos de construção, como: aglomerante, adição, finos ou agregados (SWAMY et al., 1986, MALHOTRA et al., 1987; CINCOTTO, 1990; METHA e MONTEIRO, 1994; GONÇALVES, 2000; GEYER, 2001; LEITE, 2001). De acordo com

SBRIGHT NETO (2000), a produção mundial anual de concreto é da ordem de 6,5 milhões de toneladas, ou seja, pode ser considerado como um dos produtos mais consumidos pela humanidade (cada habitante consome em média 1t de concreto por ano).

De acordo com SWAMY (1986), a revolução tecnológica e o crescimento populacional têm resultado em um grande consumo de recursos energéticos e de materiais não renováveis, e como consequência, a produção de grandes quantidades de resíduos poluentes. Após a revolução industrial, afirma GEYER (2001), a produção de resíduos cresceu de forma acentuada, tendo em vista a fabricação de equipamentos e a procura de mais conforto e melhoria do padrão de vida da população. A produção de resíduo passou a ser, após a era industrial, parâmetro para medição do estágio de desenvolvimento econômico, isto é, quanto mais resíduo se produzisse, mais elevado seria o padrão de vida de uma comunidade.

O despertar da humanidade para a preservação do meio ambiente aconteceu após a Conferência de Estocolmo, em 1972. Nela foi estabelecido a Declaração dos Direitos do Meio Ambiente (ABREU e CARNEIRO, 1994). Desde a década de 80, com o despertar da consciência ecológica, experiências têm sido realizadas em vários países para descobrir alternativas técnicas de aproveitamento e utilização de resíduos.

Dentre os resíduos industriais está o pó de pedra, gerado a partir da britagem de rochas. Segundo NUGENT (1979), o pó de pedra já é utilizado há muitos anos em diversos países, entre eles os Estados Unidos e Canadá. POSSAN et al., citando RODRIGUES (2002), afirmam que em diversos países europeus, nos Estados Unidos e na África do Sul, o pó de pedra já é utilizado em larga escala. Sendo utilizado em concretos, blocos de concreto, pré-moldados de concreto, concreto compactado com rolo e base e sub-base asfáltica.

De acordo com ANDRIOLO (2005), no Brasil a utilização do pó de pedra aconteceu a partir da década de 80, com base em estudos técnicos realizados na hidrelétrica de Itaipu, que evidenciava vantagens, técnicas e econômicas. O autor afirma que outros estudos foram aprofundados pelos engenheiros da Construtora Norberto Odebrecht quando da construção da barragem de Capanda em Angola, resultando na utilização do pó de pedra no CCR (concreto compactado com rolo) na citada barragem. Hoje, em São Paulo, o pó de pedra já está sendo utilizado na produção de concretos de resistência normal e alta. Na

região metropolitana de São Paulo a utilização de agregado miúdo proveniente de leito de rio fica cada vez mais complicada, as fontes de areia natural estão localizadas a distâncias em torno de 120 km, por conseqüência da extinção das reservas naturais mais próximas. Segundo SILVA et al.(2004), as concreteiras do Distrito Federal não fabricam mais concretos com 100% de areia natural de rio devido ao custo elevado de sua dragagem e transporte, e por questões ambientais, relacionadas a sustentabilidade.

A retirada de areia de um rio agride a sua calha natural, leva a um aumento da vazão da água e acelera o ritmo de erosão das margens. Quanto ao pó de pedra, quando não possuem destinação definida, é estocado ao ar livre, nos pátios das pedreiras sujeitas à ação de intempéries, podendo gerar danos ambientais como: poluição atmosférica, assoreamento de rios e leitos d'água, além de contaminação pelo material lixiviado nas áreas de drenagem, gerando um enorme impacto ambiental.

No Rio Grande do Norte o pó de pedra é utilizado por algumas concreteiras, como parte do agregado miúdo, na produção de concretos convencionais, sendo usado também em usinas de asfalto para produção de concreto asfáltico de petróleo (CAP). Não existem, entretanto, trabalhos de pesquisa envolvendo o desempenho do pó de pedra utilizado no RN.

Para que um produto seja aceito no mercado, sem restrições, é necessário conhecer muito bem o seu comportamento físico, químico e potencial de utilização. No caso de resíduos é preciso avaliar também a possibilidade de impactos que possam ser causados, tais como: contaminações químicas da água ou solo, geração de poluição quando do seu beneficiamento, entre outros (PERA, 1996).

A estrutura do concreto não é uma propriedade estática, pois a pasta de cimento e a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento continuam a se modificar com o tempo, logo a resistência e outras propriedades do concreto dependem dos produtos de hidratação do cimento, que continuam a se formar por muitos anos (METHA e MONTEIRO, 1994).

A resistência à compressão axial do concreto, é sem dúvida a propriedade mais valorizada pelos engenheiros projetistas. A resistência de um material é definida como a capacidade deste resistir à tensão sem ruptura (METHA e MONTEIRO, 1994). No projeto de estruturas de concreto a resistência é especificada, isto porque, comparada a maioria das

propriedades, a resistência é relativamente fácil de ser ensaiada. A resistência à compressão aos 28 dias, determinada através de um ensaio padrão de compressão axial, é aceita universalmente como um índice geral da resistência à compressão.

O desenvolvimento do concreto está muito relacionado com o estudo da sua microestrutura, o que permite uma melhor caracterização das diferentes fases existentes no concreto e de cada constituinte, possibilitando fazer correlações entre a sua resistência e a durabilidade.

Quanto à durabilidade das estruturas de concreto, a grande preocupação é a corrosão das armaduras. Existem várias técnicas eletroquímicas para se avaliar o processo corrosivo do aço imerso no concreto. Nos ensaios usuais, tendo como base as curvas de polarização, a equação de Butler-Volmer é utilizada para obtenção dos parâmetros eletroquímicos. Nessa equação, a resistência à transferência de carga é o somatório da resistência elétrica do concreto e do eletrólito, ou seja, considera-se apenas uma resistência. Entretanto, nem sempre a resistência elétrica do concreto somada à resistência do eletrólito são pequenas. Nesse estudo se faz a proposta de medir separadamente as duas resistências.

Nesse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido visando contribuir para o conhecimento sobre a substituição da areia natural pelo pó de pedra, produzido no Rio Grande do Norte, devido ao grande volume de rejeito gerado e ainda não utilizado, estudando a sua influência no comportamento do concreto em relação a três aspectos distintos: resistência à compressão axial, microestrutura e durabilidade frente à corrosão das armaduras. Nesse último, validando a adaptação do método eletroquímico proposto nessa pesquisa.

Nesse trabalho foi feita uma adaptação do método eletroquímico galvanostático, substituindo o método potenciostático, bastante utilizado nas curvas de polarização. A adoção desse método teve como objetivo identificar os parâmetros eletroquímicos, possíveis de se obter em virtude da utilização de métodos matemáticos não lineares, o que não era possível com o método potenciostático. O modelo proposto nesse trabalho para a obtenção da corrente de corrosão é de máxima simplicidade. Com ele é possível separar as resistências do concreto da resistência de transferência de carga, podendo com isso, se avaliar melhor os processos anticorrosivos, físico e químico.

A presente pesquisa tem como objetivo geral avaliar a viabilidade técnica da substituição da areia natural pelo pó de pedra, na produção de concretos convencionais e de alta resistência.

Como objetivos específicos, têm-se:

- Analisar o desempenho de concretos de categoria 20 MPa e 40 MPa, com a substituição total de areia natural por pó de pedra, quanto a resistência à compressão axial, a microestrutura e durabilidade frente e a corrosão das armaduras (análise através de medidas eletroquímicas);
- Propor a adaptação do método eletroquímico galvanostático ao estudo da corrosão das armaduras, para obtenção dos parâmetros medidos próximo à dupla camada elétrica.
- Validar a proposta de adaptação do método galvanostático na realização das medidas eletroquímicas à corrosão das armaduras.
- A presente tese está estruturada em seis capítulos, conforme descrito a seguir.

O segundo capítulo apresenta uma sucinta revisão sobre o estudo da corrosão em concreto armado através de métodos eletroquímicos, com ênfase nas curvas de polarização e na adaptação do método galvanostático utilizado nesta pesquisa, bem como na obtenção dos parâmetros a partir da medida experimental.

No terceiro capítulo abordam-se a influência da microestrutura do concreto na sua durabilidade.

O quarto capítulo apresenta o programa experimental, onde são apresentados os materiais utilizados na pesquisa, sua caracterização e a metodologia utilizada nos ensaios realizados.

No quinto capítulo encontram-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos no programa experimental.

Finalmente, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões da pesquisa e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO ATRAVÉS DE MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

2.1 INTRODUÇÃO

A corrosão do aço embutido no concreto está fundamentada nos princípios da corrosão eletroquímica. Esta ocorre como resultado da formação de uma pilha eletroquímica, com reações de oxidação, reações de redução e a circulação de íons através de um eletrólito, formando-se sobre a superfície do metal zonas anódicas (reação de oxidação) e zonas catódicas (reação de redução) (HELENE, 1993).

Dentro do concreto, o aço está protegido do fenômeno de corrosão devido à presença de uma capa protetora de caráter passivador, que envolve essa armadura. Essa película é a chamada proteção química, descrita pela AMERICAN CONCRETE INSTITUTE – ACI (1990). A película compacta e contínua, que se forma espontaneamente é constituída de um filme de óxidos estáveis e aderentes à superfície do metal mesmo na presença de umidade (ANDRADE, 1992).

VIEIRA (2003), citando CASTRO et al (1988), afirma que a proteção ao aço se deve à natureza alcalina da solução presente nos poros, responsável por manter a armadura passivada enquanto o concreto apresentar uma qualidade adequada, sem fissurar ou sofrer ações de agentes agressivos externos. O hidróxido de cálcio formado na hidratação dos silicatos de cálcio (C3S e C2S) presentes no concreto e, principalmente, os hidróxidos de sódio e potássio, originários dos álcalis do cimento, conferem ao concreto um pH alcalino, o qual mantém-se na faixa de 12,5 a 13,5.

Além da proteção química, o concreto também proporciona a proteção da armadura através do cobrimento, barreira física, que limita a entrada dos agentes agressivos que desencadeiam o processo corrosivo, como também o acesso dos elementos básicos necessários à formação da célula eletroquímica, quais sejam a água e o oxigênio. Essa proteção acontece quando o cobrimento de concreto é de alta qualidade e garante por impermeabilidade a proteção do aço (HELENE, 1993).

A armadura pode perder a proteção dada pelo concreto, quando ocorre a sua despassivação, através da ação de elementos agressivos que atuam sobre o concreto, reduzindo a alcalinidade ou quebrando a película protetora (HELENE, 1993). A AMERICAN CONCRETE INSTITUTE (1990) apresenta o cloreto (Cl-) como o

contaminante do concreto mais documentado na literatura que ocasiona a corrosão das armaduras. A perda da proteção à armadura também pode se dar devido à diminuição da alcalinidade do concreto, ocasionada pela penetração do dióxido de carbono (CO2).

Segundo NEVILLE (1997), a ação do CO2 pode acontecer mesmo em ambientes cuja concentração de gás no ar seja muito baixa, cerca de 0,03% em volume, considerando este um teor representativo do ambiente rural. Nos casos das grandes cidades pode-se chegar até 0,3 %. FIGUEIREDO (1994) afirma que os íons cloretos e a carbonatação do concreto sãos os principais iniciadores da corrosão.

Na célula de corrosão do concreto a armadura funciona como um eletrodo misto, onde ocorre reações anódicas e catódicas, em que a solução contida nos poros do concreto atua como o eletrólito (COMITÊ EURO-INTERNACIONAL DU BÉTON - CEB 152, 1984). Qualquer diferença de potencial entre as zonas anódicas e catódicas acarreta o aparecimento de corrente elétrica e, dependendo da magnitude dessa corrente e do acesso de oxigênio, haverá ou não corrosão da armadura. Na figura 1 está ilustrado um esquema simplificado da célula de corrosão eletroquímica em concreto armado.

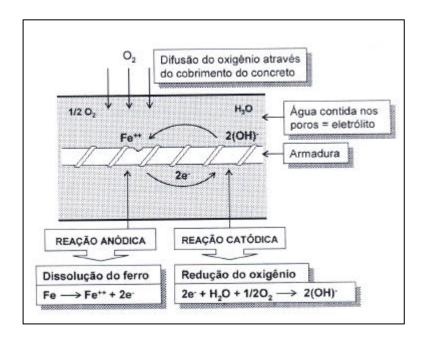


Figura 1 - Esquema simplificado da célula de corrosão (CEB 152, 1984).

A problemática da corrosão das armaduras nas estruturas de concreto tem sido motivo de estudo de diversos pesquisadores (TUUTTI, 1982; HELENE, 1993; FIGUEIREDO, 1994; BAUER, 1995; ISAIA, 1995; MONTEIRO, 1996; CASCUDO,

2000; BARRETO, 2003; RIBEIRO, 2006; entre outros), portanto, já existe uma revisão bibliográfica bastante significativa sobre o assunto.

Na corrosão das armaduras, o eletrólito apresenta características de resistividade elétrica bastante elevada, em relação aos eletrólitos típicos, em virtude da influência da rede de poros da microestrutura do concreto. Portanto, faz-se necessário entender o mecanismo eletroquímico a que o aço imerso no concreto está submetido, considerando quais são as variáveis que interferem na transferência de carga elétrica na célula eletroquímica.

Dentro desde contexto, este capítulo tem como proposta realizar uma revisão bibliográfica sucinta sobre os fundamentos da corrosão eletroquímica, objetivando a compreensão do processo eletroquímico da corrosão das armaduras, em termos conceituais, de forma a propiciar o entendimento da escolha do método eletroquímico proposto na realização deste trabalho.

2.2 NOÇÕES BÁSICAS DA CORROSÃO ELETROQUÍMICA

2.2.1 Reações eletroquímicas

Uma reação é considerada eletroquímica quando estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos. Na maioria das reações que se manifestam na superfície do eletrodo ocorre a passagem de corrente, configurando-se uma reação eletroquímica. Assim, as reações básicas responsáveis pela corrosão são de natureza eletroquímica (WOLYNEC, 2003).

A espontaneidade de uma reação química é explicada termodinamicamente através da análise das variações de entalpia e entropia, estando ela associada à variação da energia livre Gibbs (? G), que pode ser expressa em função dos seus produtos e reagentes, como pode ser visto na equação que se segue (WOLYNEC, 2003).

Para uma reação do tipo:

$$aA + bB + \dots \rightarrow mM + nN + \dots \tag{2.1}$$

A variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = (m? G_M + n? G_N + ...) - (a? G_A + b? G_B + ...)$$
 (2.2)

Onde:

?G é a variação da energia livre química de uma reação; $?G_M$ e $?G_{N...}$, a variação da energia livre química dos reagentes e $?G_A$ e $?G_{B,...}$ a variação da energia livre química dos produtos.

Quando a energia livre dos produtos for menor que a energia livre dos reagentes, condição em que a variação de energia livre, ΔG, assume um valor negativo, a reação se dará de forma espontânea no sentido dos reagentes para os produtos. Portanto observa-se que a grandeza determinante para explicar a ocorrência de uma reação, é uma combinação da variação da entalpia da reação com a variação de entropia (PAGE, 1988).

Considere uma reação eletroquímica do tipo:

$$aA + bB + \dots + ze \rightarrow mM + nN + \dots$$
 (2.3)

Nesta reação, a espontaneidade do equilíbrio não é mais determinada por ΔG , pois nas reações eletroquímicas, onde há transferência de cargas elétricas, a energia livre, G, possuirá também uma energia elétrica, qø, ou seja, o trabalho elétrico necessário para a transferência ou redistribuição de cargas. Assim a variação de energia total livre será dada pela equação que se segue (WOLYNEC, 2003):

$$\Delta G_{\rm el} = \Delta G + q. \ \Delta \emptyset \tag{2.4}$$

Onde:

 ΔG_{el} é a variação de energia livre eletroquímica, ΔG a variação de energia livre química, q. $\Delta \emptyset$ o trabalho elétrico, $\Delta \emptyset$ a diferença de potencial elétrico e q a carga elétrica.

2.2.2 Definição de eletrodo

Quando um metal é mergulhado em uma solução aquosa, inicia-se a dissolução do metal, com a formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal, cria-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário. Os elétrons carregam

eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução (WOLYNEC, 2003). Esta situação de equilíbrio é caracterizada pela formação da dupla camada elétrica. Na figura 2 está apresentada a estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica. Nesta configuração observa-se a presença da dupla camada de Helmholtz (HDL), que se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman (GCL), na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrômetro. Um substrato condutor que forma uma dupla camada elétrica é chamado de eletrodo.

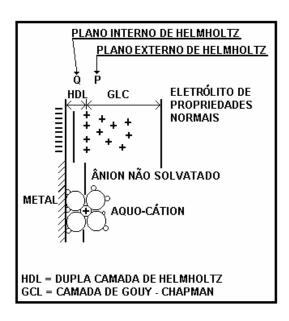


Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

2.2.3 Potencial de eletrodo

O exame da dupla camada elétrica mostra que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial (ddp) se estabelece entre o metal e a solução. Conceitualmente essa ddp é obtida como sendo o potencial de eletrodo (E). Sua magnitude depende das características do eletrodo imerso em um certo eletrólito, ou seja, do sistema em consideração (WOLYNEC, 2003). Na figura 3 está ilustrado o potencial de eletrodo formado em uma semicélula constituída de metal em meio aquoso contendo íons do próprio metal.

O potencial de eletrodo é a diferença de potencial entre o metal e uma solução, através de uma dupla camada elétrica (PAGE, 1988).

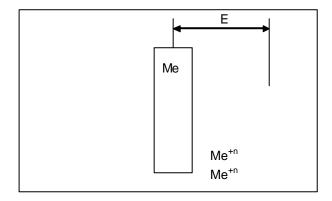


Figura 3 - Esquema da semicélula (metal em meio aquoso contendo íons do próprio metal) mostrando o potencial de eletrodo – E (TANAKA, 1979).

Devido à diferença de potencial (ddp) estabelece-se, na interface metal solução, uma separação de cargas elétricas, e conseqüentemente um campo elétrico que dificulta a dissolução metálica e ao mesmo tempo atrai, para junto da interface moléculas ou íons polarizados. A situação descrita ocorre até que o campo elétrico criado através da interface impeça a saída de mais átomos do metal, atingindo-se um estado de equilíbrio dinâmico e uma diferença de potencial, após o estabelecimento do equilíbrio, chamada de potencial de equilíbrio ou reversível (Ee) (BOCKRIS, 1973).

Devido à inviabilidade de se realizar a medida direta de uma ddp entre um metal e uma solução qualquer, faz-se uso de um eletrodo de referência na determinação do potencial de eletrodo. Qualquer que seja o sistema de medida adotado, a medida do valor absoluto da ddp implicará em imergir na solução um terminal condutor que irá dar origem a um outro eletrodo (HANSSON, 1984; PANOSSIAN, 1993; TANAKA, 1979 e WOLYNEC, 2003). Portanto, realiza-se a medida de uma diferença de potencial com relação a um eletrodo de referência com potencial conhecido.

2.2.4 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência adequado é aquele que tem uma interface incapaz de sofrer alterações de potencial, pois se trata de um eletrodo reversível, mesmo que haja imposição externa de uma ddp e sobre o qual se verificar, permanentemente, o estado de equilíbrio de uma determinada reação.

Convencionou-se, definir um eletrodo de referência padrão, o eletrodo cujo potencial seja zero, o eletrodo padrão de hidrogênio, que consiste em uma barra de platina platinizada imersa numa solução ácida padrão saturada com H2 (1mol.dm-3 de H+).

Na prática, devido à sua complexidade, o eletrodo padrão de hidrogênio raramente é utilizado. Sendo utilizados em seu lugar os eletrodos de referência secundários, tais como: o eletrodo de calomelano, o eletrodo de prata-cloreto de prata e o eletrodo de cobresulfato de cobre (WOLYNEC, 2003).

2.2.5 Potencial de equilíbrio

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica procede, tanto no sentido de oxidação como no de redução, com a mesma velocidade io (densidade de corrente de troca) e que, através dessa camada, se estabelece um potencial de equilíbrio (Ee) característico dessa reação (WOLYNEC, 2003). Pode-se então afirmar que o potencial de equilíbrio é um potencial de eletrodo que reflete uma situação estacionária, na qual não há corrosão. Enquanto o sistema mantiver as mesmas condições de temperatura e concentração da solução, a dupla camada permanecerá no seu potencial de equilíbrio (BARD, 1980; PANOSSIAN, 1993).

Nestas condições, a Equação 2.5 procede tanto no sentido de oxidação (dissolução anódica) como de redução (deposição catódica) com velocidades iguais, sem haver ao longo do tempo, variação na concentração dos íons metálicos no eletrólito (PANOSSIAN, 1993).

Me
$$\xrightarrow{oxi}$$
 Me^{Z+} + ze (2.5)

Onde:

Me é o metal, z é o número de elétrons envolvidos na reação, sendo e o elétron.

Na prática são poucos os eletrodos capazes de estar em equilíbrio. Contudo, o conceito de potencial de equilíbrio é estendido a qualquer reação eletroquímica como

sendo o potencial que o eletrodo assumiria se apenas essa reação fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica (WOLYNEC, 2003).

Nernst demonstrou que, para uma situação de equilíbrio em que o potencial é função das concentrações dos reagentes e produtos da reação eletroquímica, ou seja, para a equação do tipo 2.5, o potencial é função da pureza do metal e da concentração do íon no meio aquoso, segundo a equação (WOLYNEC, 2003):

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}}$$
 ou (2.6)

$$E_{e} = E_{e}^{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\left[Me^{z+}\right]}{\left[Me\right]}$$
 (2.7)

A equação de Nernst possibilita a determinação de qualquer potencial de equilíbrio, desde que sejam conhecidos os potenciais de eletrodo padrão (Eo) e as concentrações das espécies envolvidas. Esta poderá ser expressa para fins práticos da seguinte maneira:

Ee =
$$E_e^0 + \frac{0,0592}{z} log[Me^{z+}]$$
 (2.8)

Os potenciais de eletrodo padrão das diferentes reações eletroquímicas constituem uma série eletroquímica, cujos valores foram obtidos através de medidas experimentais. A série eletroquímica das principais reações eletroquímicas a 25oC são apresentadas na literatura em forma de tabela (PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 1996; SHACKELFORD, 1996; WOLYNEC, 2003).

2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

2.3.1 Polarização de Eletrodo

Quando por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo) este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu polarização. As condições de equilíbrio não são mais mantidas.

A medida da polarização em relação ao potencial de equilíbrio é chamada de sobretensão ou sobrepotencial (η) , Assim, se o potencial resultante da polarização for E e o potencial de equilíbrio Ee, então:

$$\eta = E - Ee \tag{2.9}$$

Para η positivo tem-se uma polarização anódica (η a) e para η negativo uma polarização catódica (η c). Na figura 4 está a ilustração da polarização anódica e catódica de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).

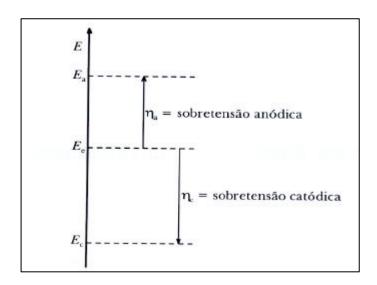


Figura 4 – Polarização anódica e catódica de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).

Quando uma amostra metálica apresenta corrosão eletroquímica, ela assume um potencial onde a taxa de corrosão do anodo é igual a taxa de redução do catodo, caracterizando a pilha ou célula eletroquímica de corrosão. Este potencial é conhecido como potencial de corrosão, Ecorr (NOGUEIRA et al., 1990).

Quando do emprego de técnicas eletroquímicas para o estudo da corrosão, tem-se como potencial inicial um potencial próximo ao potencial de corrosão e aplica-se sobretensões através da imposição de potenciais externos (HACK, 1986; ANDRADE, 1988; BAUER, 1990; HELENE, 1993; ALMEIDA, 1996; CASCUDO, 2000; BARRETO, 2003; NÓBREGA, 2004; RIBEIRO, 2006), entre outros.

Desta forma, a equação 2.9 assume a seguinte configuração:

$$\eta = E - Ecorr \tag{2.10}$$

A polarização de um eletrodo pode se dar de três maneiras: polarização por ativação (ηA), polarização por concentração (ηC), e polarização de resistência (ηR), como pode ser visto a seguir.

2.3.2 Polarização por ativação

Quando ocorre uma polarização, a configuração da variação de energia livre eletroquímica na interface metal-solução, correspondente às condições de equilíbrio, sofre uma alteração, conduzindo a um equilíbrio entre as barreiras energéticas dos processos anódico e catódico (WOLYNEC, 2003).

A polarização por ativação (ηA) está relacionada com a energia de ativação necessária para que as reações de eletrodo (anódicas e catódicas) ocorram a uma dada velocidade e é o resultado imediato da barreira de energia na interface do eletrodo. Ela está associada à etapa lenta de transferência de carga (GONZÁLES, 1985; FELIU, 1990).

Para a polarização por ativação, a equação que relaciona a sobretensão aplicada $\eta(\eta a \text{ ou } \eta c)$ com a densidade de corrente resultante i (ia ou ic) é a equação de Butler-Volmer, também conhecida como equação geral da cinética de eletrodo, que é expressa por:

$$i = i_0 \left\{ e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-a)n f?} \right\}$$
 (2.11)

Onde:

i é a densidade de corrente, i0 é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência ou de simetria, n é o número de elétrons transferidos por espécie e η é o sobrepotencial.

Sendo: f = F/RT , F é a constante de Faraday, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Na equação 2.11 o α é definido como a relação entre a distância da interface metal/eletrólito até o topo da barreira energética e a espessura de toda a dupla camada elétrica.

Na figura 5 está ilustrada a barreira energética de um sistema metal eletrólito e o significado de α .

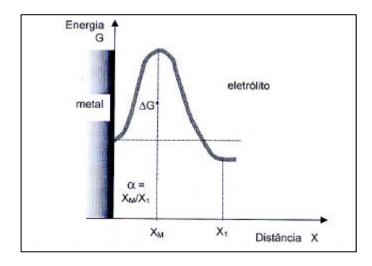


Figura 5. Ilustração da barreira energética, apresentado o significado do coeficiente de transferência - α (PANOSSIAN, 1993a).

De acordo com BOCKRIS & REDDY (1970), a Equação 2.11 apresenta a corrente resultante linearmente relacionada ao sobrepotencial para uma extensão de potencial pequena, perto do potencial de equilíbrio Ee (? = 0 para i = i0).

A equação de Butler-Volmer é bastante complexa e não permite que η seja expresso em função de i de modo analítico. No entanto, ela pode ser simplificada para valores de sobretensão maiores do que 30 mV. Quando se tem η < -100 mV, o segundo termo da equação 2.11 torna-se desprezível em relação ao primeiro, reduzindo a equação de Butler-Volmer a uma equação conhecida como equação de Tafel (WOLYNEC, 2003).

$$\eta = a + b \ln i \tag{2.12}$$

Sendo a e b constantes empíricas, que representam as inclinações ou declives de Tafel, os seguintes valores:

$$a = \left(\frac{2,3RT}{\alpha nF}\right) \log i_0 \qquad b = -\left(\frac{2,3RT}{\alpha nF}\right) \log i$$
 (2.13)

No sistema corrosivo os processos anódicos e catódicos devem ser considerados. Quando há duas ou mais reações de transferência de carga parcial envolvidas, deve-se aplicar o princípio da aditividade. Tal princípio consiste na soma algébrica das densidades de correntes para os dois pares de reações redox (anódica e catódica), sendo cada uma delas representada por uma equação de Butler-Volmer (PRUCKNER, 2001):

$$i = i_{0a} \left\{ e^{\left(-a_{a} n f?_{a}\right)} - e^{\left(1-a_{a}\right) n f?_{a}} \right\}$$
 (2.14)

$$i = i_{0c} \left\{ e^{(-a_c n f?_c)} - e^{(1-a_c) n f?_c} \right\}$$
 (2.15)

Onde:

 i_{0a} é a densidade de corrente de troca para reação anódica, i_{0c} é a densidade de corrente de troca para reação catódica, α_a é o coeficiente de transferência anódico, α_c é o coeficiente de transferência catódico, η_a é o sobrepotencial para reação anódica e η_c é o sobrepotencial para reação catódica.

Para o sistema de corrosão do aço imerso no concreto, a relação corrente-potencial em algumas regiões de potenciais é bastante complexa. Isto reflete em inclinações de Tafel distorcidas, devido às contribuições da alta resistência do concreto e um lento processo de difusão (PRUCKNER 2001).

Fazendo-se referência à distorção devido à alta resistência do concreto, a maneira de se corrigir tal distorção é considerar a parcela da densidade de corrente relacionada à queda ôhmica. A queda ôhmica pode ser definida como sendo a diferença entre o potencial medido e o potencial aplicado, causada pela resistência elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (TANAKA, 1979).

BOZZINI (2000) apresenta a expressão que representa a parcela referente à queda ôhmica:

$$i = {\eta \over R_{\Omega} A}$$
 (2.16)

Onde:

 R_{Ω} é a resistência do eletrólito entre os eletrodos de referência e de trabalho e A é a área da superfície do eletrodo de trabalho.

Para se obter o valor da corrente total do processo eletroquímico deve-se levar em consideração todas as contribuições de corrente que dizem respeito à transferência de carga, transferência de massa (difusão) e queda ôhmica. A equação 2.17 apresenta a todas as contribuições de corrente.

$$\mathbf{i}_{\mathrm{T}} = \mathbf{i}_{\mathrm{tc}} + \mathbf{i}_{\mathrm{tm}} + \mathbf{i}_{\Omega} \tag{2.17}$$

Onde:

 i_T é a corrente total relacionada à transferência de carga, itc é a corrente relacionada à transferência de carga, itm é acorrente relacionada à transferência de massa e $i\Omega$ a corrente relacionada à queda ôhmica.

Nas reações de oxidação do aço do concreto a corrente de corrosão será determinada pelo valor da corrente de troca da reação anódica, ioa (PRUCKNER, 2001).

Tanto a equação de Butler-Volmer, quanto à equação de Tafel, derivam da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação, situada dentro da dupla camada elétrica. Neste caso, a sobretensão considerada nessas equações é chamada de sobretensão de ativação e a polarização dita polarização de ativação (WOLYNEC, 2003).

2.3.3 Polarização por concentração

A polarização por concentração (ηC) representa a variação de potencial em conseqüência da variação de concentração da espécie eletroquimicamente ativa, oxidada ou reduzida face a passagem de corrente elétrica (TANAKA, 1979).

Um exemplo de polarização por concentração da espécie eletroquímica na vizinhança imediata do eletrodo ocorre com a corrosão da armadura no concreto, especificamente na reação do catodo, que é a redução de oxigênio. Sendo o oxigênio a espécie eletroquímica consumida na reação catódica, tem-se que a sua taxa de difusão através do concreto até alcançar a armadura (na zona anódica) determina a velocidade de

corrosão do sistema e assim as reações catódicas são tidas como controladoras do processo eletroquímico (ROSENBERG et al., 1989).

2.3.4 Polarização de resistência

Quando se polariza um eletrodo, envolvido por uma película, de modo a se ter uma corrente resultante ia ou ic, inevitavelmente, ter-se-á uma queda de potencial através da película, pois nenhuma película tem resistividade elétrica nula. A sobretensão total fica então aumentada desse valor, que é designado por sobretensão de resistência (ηR) ou polarização de resistência (WOLYNEC, 2003).

Também chamada de polarização ôhmica, tem origem em qualquer queda de potencial entre a superfície do eletrodo e a ponta do eletrodo de referência que se utiliza na medida de potencial de eletrodo, produzindo um erro iR na vizinhança imediata do eletrodo. Esse erro é tanto maior quanto mais afastada estiver a ponta do eletrodo de referência da superfície do eletrodo (WOLYNEC, 2003).

CASCUDO (2000), citando FERNANDEZ (1984) e FELIU (1988), afirma que a polarização ôhmica pode ser causada pela formação de películas ou precipitados sobre a superfície metálica, que se oponham de certa maneira a passagem de corrente. Muitos eletrodos se recobrem de películas delgadas de resistência relativamente elevada, por exemplo, películas de óxidos. Em casos extremos, de formação de películas dielétricas de óxidos, essa polarização pode elevar-se a várias centenas de Volts. A película de solução na imediata vizinhança do eletrodo pode apresentar também uma considerável resistência ao fluxo de corrente. A polarização ôhmica incrementa-se linearmente com a densidade de corrente.

No caso do concreto, a resistência R é bastante influenciada pela quantidade de eletrólito existente.

Pode-se citar também como polarização de eletrodo, a polarização de cristalização, que é realizada através do processo de eletrodeposição. Esta representada por ηX (WOLYNEC, 2003).

Assim, pode-se então afirmar que a sobretensão total num eletrodo metálico é dada por:

$$\eta = \eta^A + \eta^C + \eta^R + \eta^X \tag{2.18}$$

Dependendo das condições, apenas uma sobretensão é significativa, as demais sendo desprezíveis. No entanto, sob certas condições as contribuições de dois ou mais tipos de sobretensões podem ser equivalentes e, nesse caso, a separação das contribuições pode ser bastante difícil (WOLYNEC, 2003).

Para o caso da corrosão das armaduras, ocorrem essencialmente polarizações por resistência e por concentração (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE – ACI, 1990). Quando o concreto encontra-se com pouco eletrólito, ou seja, pouco úmido, o controle será anódico por resistência, e quando existe muito eletrólito, concreto bastante úmido, o controle será catódico por difusão do oxigênio. Estando o concreto parcialmente úmido ocorrem simultaneamente as duas polarizações (CASCUDO, 2000). Na prática, a polarização do eletrodo é a combinação das polarizações por concentração, ativação e queda ôhmica (TANAKA, 1979).

Segundo CASCUDO (2000), citando PANOSSIAN (1993a), para a polarização por concentração e polarização por resistência, as equações de Butler-Volmer e Tafel não se aplicam.

2.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS PARA ANÁLISE DE CORROSÃO DA ARMADURA

As técnicas eletroquímicas, para avaliação da corrosão das armaduras de concreto, vêm sendo amplamente utilizadas desde a década de 70. Elas fornecem informações como: a velocidade instantânea de corrosão em qualquer momento do ensaio, possibilitando caracterizar a evolução do ensaio com o tempo; avaliação da corrosão da armadura em condições mais próximas da realidade e determinação da velocidade do ataque em períodos relativamente curtos. Tendo como vantagem a possibilidade de utilizar técnicas não destrutivas (GONZALES, 1989).

NEPOMUCENO (1992) afirma que as técnicas eletroquímicas são bastante atrativas, por permitirem interpretar as variáveis que intervêm no processo eletroquímico no momento que se desenvolve o fenômeno.

Diversas técnicas eletroquímicas utilizadas na avaliação da corrosão das armaduras das estruturas de concreto são referenciadas na bibliografia (GONZALES, 1989; SEHGAL, 1992; HELENE, 1993; CIGNA e ROCCHINI, 1993; CASCUDO, 1997; GOWERS e MILARD, 1999; PRUKNER, 2001; VIEIRA, 2003, entre outros) tais como potencial de eletrodo, resistência de polarização, impedância eletroquímica, curvas de polarização e ruídos eletroquímicos.

As técnicas de potencial de eletrodo e resistência de polarização são técnicas bastante utilizadas na inspeção de estruturas de concreto em campo, enquanto que as técnicas de impedância eletroquímica, curvas de polarização e ruídos eletroquímicos de uso restrito em laboratório.

Neste trabalho serão apresentadas apenas as técnicas relacionadas aos parâmetros avaliados no programa experimental, seja de forma direta ou servindo de subsídio na explicação da escolha do método eletroquímico utilizado na pesquisa, quais sejam: a técnica de curva de polarização e o método galvanostático.

Segundo WOLYNEC (2003), muitas técnicas eletroquímicas derivam das curvas de polarização, utilizadas na medida da taxa de corrosão, tais como os declives de Tafel, resistência de polarização e outros.

2.4.1 Curvas de polarização

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (i). As curvas que se obtém são chamadas curvas de polarização. A figura 6 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, onde ia assume valores positivos e ic assume valores negativos (WOLYNEC, 2003).

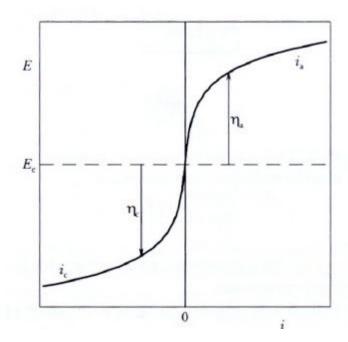


Figura 6 – Curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos (WOLYNEC, 2003).

Sendo a equação de Tafel, de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E versus log |i|. A vantagem desse diagrama está em que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel é reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives da reta, enquanto a densidade de corrente troca b, é o intercepto das retas do eixo de log |i| passando pelo potencial de equilíbrio Ee (? = 0 para i = i0) (WOLYNEC, 2003). A figura 7 apresenta as curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítimico.

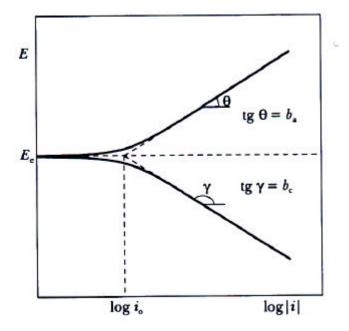


Figura 7 – Curvas de polarização anódica (ia) e catódica (ic) num diagrama monologarítmico, sendo Ee o potencial de equilíbrio e io a densidade de corrente de troca (WOLYNEC, 2003).

A avaliação do fenômeno de corrosão feita por curvas de polarização tem como base a aplicação de um estímulo externo, uma sobretensão ou sobrecorrente, a um sistema com o registro da alteração correspondente da corrente ou do potencial. Este ensaio pode ser executado através de um potenciostato que permite controlar o potencial com variação anódica ou catódica a uma velocidade constante - voltametria de varredura ou variando em degraus sucessivos - voltametria de passo (MATOS, 1990).

O levantamento de curvas de polarização foi uma das primeiras técnicas eletroquímicas a ser efetivamente empregada em corpos de prova de aço embutido no concreto. Isto aconteceu em 1959, através dos pesquisadores KAESCHE, BAÜMEL E ENGELL, citados por ANDRADE e GONZALES (1978). É uma técnica bastante utilizada na eletroquímica clássica, mas sua utilização em estudos da corrosão do aço no concreto ainda é relativamente restrita.

Uma curva de polarização anódica para uma armadura em meio alcalino é apresentada na figura 8. Em potenciais fortemente negativos, referenciados como potenciais de ativação, a taxa de corrosão aumenta rapidamente com o desenvolvimento de

potenciais mais positivos (pontos 1 e 2) e repentinamente decresce como aumento de potencial devido à formação de óxido de ferro. O potencial no qual isso ocorre é conhecido como potencial passivo primário, e denominado Epp, na curva (pontos 2 e 3). Então, para uma grande faixa de potenciais, a armadura é corroída a uma taxa desprezível (pontos 3 e 4) e esta é a região de armadura passivada. Para potenciais mais elevados, ocorre a quebra da água para produzir oxigênio e graves corrosões podem ocorrer devido à perda de passividade (ponto 5). O potencial no qual isso ocorre é chamado potencial transpassivo, denominado Etp na curva (BENTUR et al, 1997).

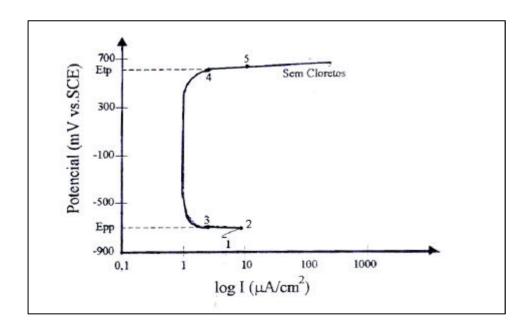


Figura 8 – Curva típica de polarização potenciodinâmica do aço em solução alcalina (aço passivado) (BENTUR et al., 1997).

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003). A figura 9 exemplifica o comportamento experimental de uma curva de polarização do aço imerso no concreto.

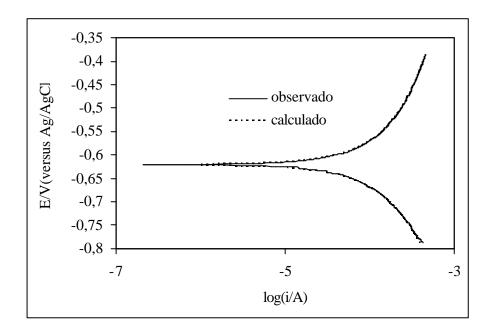


Figura 9 - Curva de Tafel experimental da polarização do concreto de referência para o eletrodo de referência Ag/AgCl. Potencial (mV) versus logaritmo da densidade da corrente (A.cm⁻²) (ARAÚJO, 2006).

As curvas de polarização experimentais apresentam limitações por serem dependentes do sentido em que é feito o levantamento; da velocidade de varredura no método potenciocinético ou potenciodinâmico, do tempo e do incremento do potencial no método potenciostático. As razões para o efeito da velocidade de varredura ou do valor do tempo sobre as curvas de polarização experimentais podem ser buscadas no comportamento da dupla camada elétrica frente à aplicação de uma carga elétrica (WOLYNEC, 2003).

Em pesquisa realizada por DA LUZ (2005), os ensaios de polarização foram realizados varrendo-se o potencial numa faixa de -1,0 V a -0,2 V com velocidades de varredura de 1, 5, 25 e 125 mV/s. Antes do início da polarização, condicionou-se o potencial inicial da medida por 5 minutos, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade das medidas. A figura 10 ilustra um gráfico característico das curvas de Tafel onde foram aplicadas as velocidades citadas acima.

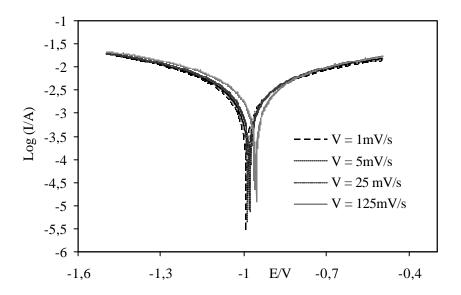


Figura 10 – Gráfico característico das curvas de Tafel obtidas para um corpo de prova de concreto de velocidades de varreduras diversas (DA LUZ, 2005).

A armadura do concreto pode formar um filme de óxido misto, filme passivante, sobre sua superfície dando uma característica de filme cerâmico. Segundo TRASATTI (1990), durante a realização de um ensaio voltamétrico a superfície de estudo é oxidada e reduzida reversivelmente durante um mecanismo envolvendo troca de espécies eletroativas com a solução. Assim, a carga voltamétrica é a medida do número de locais capazes de trocar espécies com a solução. A carga voltamétrica depende da velocidade de varredura do potencial e do pH da solução.

A dependência da carga em relação à velocidade é atribuída à existência de regiões da superfície menos acessíveis às espécies eletroativas, estas camadas tornam-se progressivamente excluídas quando a velocidade da reação é intensificada. Podendo-se concluir que o filme cerâmico é composto de duas camadas: uma interna e outra externa

que se alternam quando da realização dos ensaios voltamétricos; isto faz com que as curvas não sejam reprodutíveis (TRASATTI, 1990).

Um condicionamento do eletrodo no potencial inicial da medida por um período de tempo permite que se obtenham medidas voltamétricas reprodutíveis, pois garante que a leitura do ensaio voltamétrico será realizada no mesmo ponto, ou seja, na mesma camada (TRASATTI, 1990).

McMULLEN e KACHERMAN (1959), citados por WOLYNEC (2003), propuseram que uma interface metal-eletrólito pode ser representada por um circuito elétrico equivalente como o circuito apresentado na figura 11.

Onde:

 R_{e} é a resistência elétrica do eletrólito; R_{p} é a resistência de polarização e C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica.

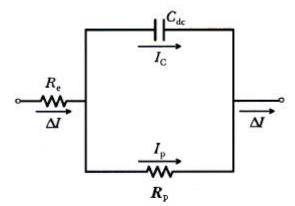


Figura 11 – Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC 2003).

A resistência Re é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também designada por resistência faradaica ou resistência de reação.

2.4.2 Adaptação do método galvanostático ao estudo da corrosão das armaduras

Neste item será apresentado o método eletroquímico proposto na realização das medidas eletroquímicas deste trabalho.

O modelo proposto é simples, mas representa bem o circuito elétrico análogo a um eletrodo de aço embutido em concreto. Este deve ser constituído de pelo menos três componentes: a) uma resistência para representar a resistência elétrica à passagem de corrente devida ao concreto $-R_1$, b) uma resistência que corresponde à dificuldade da transferência de carga entre o concreto e o eletrodo $-R_2$ e c) um capacitor em paralelo à resistência à transferência de carga que representa a dupla camada elétrica que se forma entre o aço e o concreto - C. O circuito descrito é representado esquematicamente na figura 12.

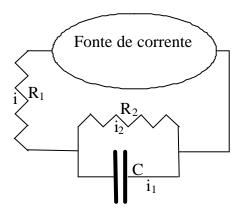


Figura 12 – Circuito elétrico mínimo análogo ao aço imerso em concreto.

A resistência R deve ser determinada, pois o concreto, mesmo úmido, apresenta uma alta resistência elétrica causada pela espessura de cobrimento que deve ter para proteger o aço. Deve-se acrescentar que o concreto não é bom condutor elétrico a não ser quando está umedecido e que tem em seus poros solução de eletrólitos condutores, porém somente uma fração de seus poros está conectada entre si.

A resistência à transferência de carga elétrica, R₂, que está relacionada à taxa de corrosão, e finalmente o circuito teria uma grande deficiência na sua representação se não tivesse um capacitor, C, em paralelo com a resistência à transferência de carga.

A bibliografia cita apenas um valor de resistência específica, também conhecida como resistividade elétrica. Não havendo referência entre a influência de cada resistência separadamente, no processo de transferência de carga elétrica. De acordo com HELENE (1986), o concreto úmido comporta-se como um semicondutor, com resistividade da ordem de 10² O.m, enquanto que seco em estufa pode ser considerado isolante elétrico, com resistividade da ordem de 10⁷ O.m. Parâmetros como teor de umidade, permeabilidade e

grau de ionização do eletrólito do concreto são os principais responsáveis pela resistividade oferecida pelo concreto à passagem de corrente elétrica.

Como a resistência do concreto pode ser da mesma ordem da resistência à transferência de carga e não se conhece o valor de ambas separadamente, é importante que se separe as duas. Deste modo, o circuito descrito pela figura 1.12 é o mais simples possível e que permite a separação das duas resistências.

O método potenciostático, bastante referenciado na bibliografia, poderia perfeitamente ser usado para este estudo, isto é, um potencial controlado poderia ser aplicado à célula e ser lida a corrente elétrica em função do tempo. No método galvanostático aplica-se uma corrente controlada, como aquela representada na figura 1.12, e mede-se a diferença de potencial em função do tempo.

Para este tipo de estudo, o método galvanostático apresenta vantagem pelo fato de se poder usar eficientemente instrumentação de menor custo sem programa de computador de qualidade. Ressalta-se ainda como vantagem, e de grande importância quanto à escolha de utilização do método galvanostático, o seguinte aspecto: como não se conhece o potencial de corrosão, pode se aplicar uma corrente, próxima à corrente nula que o circuito será conduzido a um potencial próximo ao potencial de equilíbrio, permitindo-se conhecer os parâmetros da medida junto à dupla camada elétrica. Além disso, torna-se simples fazer um condicionamento no eletrodo para a carga elétrica do capacitor equivalente ser reprodutível. A figura 13 indica como a corrente deve ser aplicada em função do tempo.

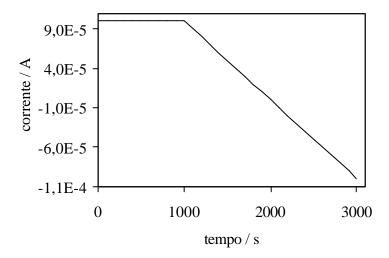


Figura 13 – Transiente de corrente aplicado nos experimentos.

Para o circuito representado na Figura 12, aplicam-se as leis de Kirchhoff: a) para os nós e b) para as malhas. Para o nó tem-se:

$$i(t) = i_1(t) + i_2(t)$$
 (2.19)

Sendo i a corrente que chega ao nó e i e i são as correntes que saem do nó. A corrente i passa pelo capacitor e i passa pela resistência à transferência de carga. No outro nó a relação entre as correntes é a mesma. Têm-se duas malhas e para uma delas:

$$R_2 i_2(t) - \frac{1}{C} \int_0^t i_1(t') dt' = 0 \text{ ou } R_2 i_2(t) - \frac{q_1(t)}{C} = 0$$
 (2.20)

Onde q₁ é a carga acumulada no capacitor até o instante t.

Para a outra malha, tem-se:

$$U(t) = R_1 i(t) + R_2 i_2(t)$$
 (2.21)

Na equação (2.21), U(t) é a diferença de potencial que será medida como função do tempo. Como o intervalo de corrente a ser aplicado é pequeno, pode-se considerar que os componentes não variam em função do tempo.

Aqui cabe escrever a equação da corrente em função do tempo, representada pela Figura 12, que será usada na medida eletroquímica da corrente de corrosão:

$$\mathbf{i}(\mathbf{t}) = \mathbf{i}_0 + \mathbf{I} \mathbf{t} \tag{2.22}$$

Na equação (2.22), *I* representa a taxa de corrente, isto é, como a corrente varia com o tempo. Poder-se-ia escolher uma outra equação para representar a corrente, entretanto não é necessário, pois em cada ensaio pode-se variar tanto a taxa de corrente como a corrente inicial, D, e além disso é mais fácil trabalhar com uma relação mais simples.

Ao se colocar <u>i</u> como função de i e de <u>i</u>, a partir da equação (2.19) e substituir na equação (2.20), pode-se encontrar:

$$R_2 i_1 + \frac{q_1}{C} = R_2 i \tag{2.23}$$

Sabendo-se que $i_1 = \frac{dq_1}{dt}$ e que i e dada pela equação (2.22), após substituição na equação (2.23), tem-se:

$$\frac{\mathrm{d}q_1(t)}{\mathrm{d}t} + \frac{q_1(t)}{t} = R_2(i_0 + \mathbf{1}t)$$
 (2.24)

Na equação (2.24), τ é a constante de tempo do circuito e é igual a R_2C . A solução da equação diferencial (2.24) pode ser encontrada pelo método da transformada de Laplace. Após a transformação de ambos os lados da equação (2.24), têm-se:

$$sq_1(s) - q_1(0) + \frac{q_1(s)}{t} = \frac{i_0}{s} + \frac{1}{s^2}$$
 (2.25)

Na equação (2.25), s significa o espaço recíproco de t e $q_1(0)$ a carga acumulada no capacitor após o condicionamento. Rearranjando a equação (2.25), encontra-se:

$$q_1(s+a) = q_1(0) + \frac{i_0}{s} + \frac{1}{s^2}$$
 (2.26)

Na equação (2.25), fez-se a substituição $a = \frac{1}{t}$ para se chegar a (2.26). Deixando somente q_1 do lado esquerdo da equação (2.26), obtém-se:

$$q_1 = \frac{q_1(0)s^2 + i_0s + \mathbf{I}}{s^2(s+a)}$$
 (2.27)

Após expandir $\sqrt[4]{s^2(s-a)}$ em frações parciais, a equação (2.27) deve ser escrita como:

$$q_1(s) = \frac{R_2C(i_0 - \mathbf{1}R_2C)}{s} + \frac{\mathbf{1}R_2C}{s^2} + \frac{q_1(0) - R_2C(i_0 - \mathbf{1}R_2C)}{s + \mathbf{1/d}}$$
(2.28)

Aplicando-se a transformada inversa de Laplace na equação (2.28), encontra-se $q_1(t)$:

$$q_1(t) = R_2C(i_0 - IR_2C) + IR_2Ct + [q_1(0) - R_2C(i_0 - IR_2C)]e^{-\frac{1}{d}}$$
 (2.29)

A corrente i₁ pode ser encontrada a partir da equação (2.29).

$$i_1(t) = IR_2C - \frac{[q_1(0) - R_2C(i_0 - IR_2C)]e^{-t/d}}{R_2C}$$
(2.30)

Necessita-se ainda da corrente i2. Ela pode ser obtida usando-se a equação (2.20).

$$i_2 = i_0 - \mathbf{I}R_2C + \mathbf{I}t + \left[\frac{q_1(0)}{R_2C} - i_0 + \mathbf{I}R_2C\right]e^{-t/d}$$
 (2.31)

Usa-se a equação (2.21) para encontrar U(t).

$$U(t) = Ri_0 + R\mathbf{I} t - R_2^2 \mathbf{I} C + \left[\frac{q_1(0)}{C} - R_2 i_0 + \mathbf{I} R_2^2 C \right] e^{-t/d}$$
 (2.32)

Onde $R=R_1+R_2$.

Pode-se substituir, na equação (2.32), a corrente controlada pelo tempo. Como $i=i_0+\lambda t$, tem-se que:

$$t = \frac{i - i_0}{I}$$
 e assim

$$U(i) = -R_{2}^{2} \mathbf{I} C + Ri + \left[\frac{q_{1}(0)}{\mathbf{d}} - R_{2} i_{0} + R_{2}^{2} \mathbf{I} C \right] e^{-i_{0} / ld}$$
 (2.33)

Na Figura 14 estão apresentados os resultados de U(t) versus t para determinados parâmetros: $R_1=1~\Omega$; $R_2=10~\Omega$; C=10~Farad; $i_0=-10mA$; $\lambda=-1x10^{-4}A/s$; $E_{corr}=-0.5V$ e $q_1(0)=1x10^{-3}C$.

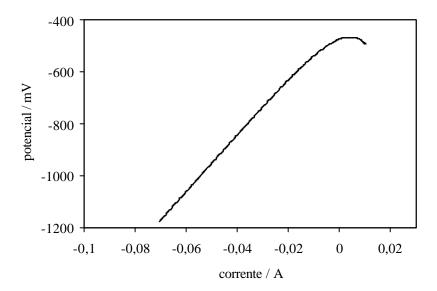


Figura 14 – U(t) versus t é a curva calculada com os parâmetros citados.

Os parâmetros podem ser encontrados a partir dos coeficientes lineares de uma curva de tendência de terceiro grau.

2.4.3 Obtenção dos parâmetros a partir da medida experimental

Para se comparar a equação 2.33 com os dados observados é necessário que se ajuste os seguintes parâmetros: R_1 , R_2 , C e $q_1(0)$. Esse ajuste não é tão simples, uma vez que R_2 e C se encontram no expoente e isso implica em um ajuste não linear dos parâmetros.

Os métodos não lineares de ajuste de curvas se iniciam com uma primeira atribuição dos valores dos parâmetros feita pelo pesquisador. Dentre os métodos não lineares foi escolhido o simplex, por ser robusto e não necessitar que fosse calculada a derivada da função que se quer minimizar.

Os valores ótimos dos parâmetros são aqueles que minimizam o seguinte produto interno:

$$F[x] = \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{U_{j,obs} - U_{j,calc}}{U_{j,obs}} \right)^{2}$$
 (2.34)

Na equação 2.34, [x] é um vetor que representa o conjunto dos parâmetros. Assim x_1 é o resistor R_1 , x_2 é o resistor R_2 , x_3 é o capacitor e x_4 é a carga elétrica inicial. N é o número dos dados obtidos, regra geral entre 300 e 700. $U_{j,obs}$ e $U_{j,calc}$ são os potenciais observados e calculados pela equação 2.33, respectivamente.

O próprio método gera um novo conjunto de parâmetros em cada iteração e procura o caminho que faz $F[R_1, R_2, C e q_1(0)]$ ser mínimo (BARROS NETO, 2003).

O modelo proposto neste trabalho para a obtenção da corrente de corrosão é de máxima simplicidade. Com ele é possível separar as resistências do concreto da resistência de transferência de carga.

3 INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO NA SUA DURABILIDADE

3.1 INTRODUÇÃO

A durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como a sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, isto é, o concreto durável conservará a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização quando exposto ao seu meio ambiente (AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - ACI, 1990).

De acordo com METHA e MONTEIRO (1994), até meados da década de 90 a principal preocupação entre os engenheiros civis em relação ao concreto era com a sua resistência à compressão axial. Propriedades de durabilidade não eram levadas em consideração, exceto em obras especiais.

Hoje a realidade é bem diferente, pois além da preocupação com a durabilidade dos concretos em cada ambiente, como determina a nova NBR-6118, que entrou em vigor em 2003, é necessário produzir concretos para atender características específicas aos ambientes onde serão expostos. Além de levar em conta também o desenvolvimento sustentável, procurando preservar o meio ambiente incorporando ao concreto materiais alternativos como os resíduos industriais.

Para NEVILLE (2001) uma estrutura de concreto é durável quando ela apresenta desempenho contínuo satisfatório, para as finalidades para a qual foi projetada, isto é, que manterá sua resistência e condições normais de serviço durante a vida útil especificada ou esperada.

Conforme a NBR 6118 (2003), entende-se por vida útil de projeto o período de tempo durante o qual as características das estruturas de concreto são mantidas sem exigir medidas extras de manutenção e reparo, isto é, é após esse período que começa a efetiva deterioração da estrutura, com o aparecimento de sinais visíveis como: produtos de corrosão da armadura, desagregação do concreto e fissuras.

De acordo com FIGUEREDO (1994), os processos que podem levar à redução da durabilidade do concreto armado são muitos e altamente complexos sendo, na maioria das

vezes, dependentes da concepção estrutural escolhida durante o projeto, das características e composição do concreto, da qualidade de execução, do meio ambiente, da forma de uso e da política de conservação.

METHA e BURROWS (2001), em relato sobre a história da industria do concreto no século XX, apontam como causa da degradação prematura das estruturas de concreto a busca crescente por resistências mais elevadas, que resultou na violação da regra básica da ciência dos materiais, que relaciona fissuração e durabilidade.

Nos últimos anos houve um aprofundamento nos estudos relacionados à microestrutura do concreto (MONTEIRO, 1985; MORANVILLE-REGOURD, 1992; METHA e MONTEIRO, 1994; DAL MOLIN, 1995; REDA et al., 1999; NEVILLE, 2001; entre outros.), motivado na grande complexidade que envolve os mecanismos de deterioração dos materiais cimentícios porosos, cujas reações químicas e ações de natureza física internas se modificam ao longo do tempo e são dependentes das condições ambientais.

ISAIA (2001), citando o CEB 238 (1997), relaciona os fatores determinantes na complexidade do mecanismo de deterioração das estruturas de concreto:

- a) A matriz cimentícia apresenta porosidade aberta, ou seja, sistema interconectado de poros que possibilita o transporte de líquidos, gases e íons através de todo volume da pasta. Como conseqüência, os mecanismos de deterioração não iniciam, necessariamente, da superfície, mas podem se disseminar sobre todo o volume de material;
- b) A dimensão dos poros do concreto podem variar de aproximadamente 7 ordens de grandezas, de 10⁻¹⁰ m (0,1 nm) até 10⁻³ m (1mm). O transporte, os mecanismos de adesão física e propriedades dos fluidos podem variar substancialmente de acordo com a dimensão dos poros, especialmente com os de menor dimensão. A interface pasta/agregado (espessura 10⁻⁶ m) apresenta distribuição do tamanho dos poros diferente da matriz de cimento. Assim, os mecanismos de transporte, podem, sob certas circunstâncias, atuar predominantemente nesta interface.

- c) Os mecanismos de transporte e a velocidade com que ocorrem dependem fundamentalmente das condições micro-ambientais da superfície do concreto (condições da interface concreto-ambiente, ou seja, concentração e variação no espaço e no tempo de água, gases, íons, sais, etc.). As condições micro-ambientais por toda a estrutura e, por conseqüência, a velocidade de transporte e deterioração dos agentes agressivos, podem variar bastante. Poucos dados quantitativos e confiáveis são conhecidos sobre micro-ambientes reais aos quais a estrutura está submetida in situ. Dependendo das condições do micro-ambiente, os mecanismos de transporte (e sua velocidade), por essa razão, podem diferir bastante. Os principais mecanismos de transportes são: difusão (gases, íons e vapor de água), permeação (gases e líquidos), sucção capilar (líquidos) e evaporação (como força motriz para outros mecanismos).
- d) Conhece-se relativamente bem os fenômenos de hidratação e os mecanismos de degradação da pasta cimentícia, e como eles influenciam de modo qualitativo e semiquantitativo nas propriedades. Entretanto, existem outras áreas em que está longe de se conhecer, em nível molecular, as transformações e o modo de distribuição da pasta cimentícia, em função dos parâmetros influentes (composição do concreto e interação entre o concreto e o meio-ambiente).

No sentido de salientar a complexidade do estudo da durabilidade das estruturas, ISAIA (2001) afirma que a resistência de uma estrutura de concreto é uma propriedade unívoca, quantitativa, que pode ser calculada, especificada, medida, enquanto que a durabilidade é qualitativa, multivariável, dependente da interação de vários parâmetros físico-mecânicos-ambientais.

Vários pesquisadores (SOUTSOS et al., 1996; NAIK et al., 1997; BARRINGER, 1997; JONES et al., 1997) são unânimes em afirmar que a durabilidade das estruturas de concreto estão diretamente relacionadas ao uso de adições minerais. Estes afirmam que entre as vantagens do uso de adições minerais no concreto está a redução da porosidade, que proporciona proteção às armaduras contra a ação de agentes agressivos.

O desenvolvimento do concreto está muito relacionado ao estudo da sua microestrutura. O estudo da microestrutura do concreto permite uma melhor caracterização de cada constituinte e de seu relacionamento com os demais. Desta forma, identificam-se mecanismos responsáveis pela resistência, estabilidade dimensional e durabilidade das misturas, permitindo que se atue de maneira a melhorar as características dos concretos (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Desta forma, faz-se necessário conhecer a estrutura do concreto e qual a sua influência na durabilidade das estruturas.

3.2 ESTRUTURA DO CONCRETO

O concreto de cimento Portland é um material poroso, com uma estrutura bastante heterogênea e complexa, constituído de três fases distintas: a pasta, o agregado, e a zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Na sua macroestrutura são identificados dois constituintes principais: a pasta de cimento endurecida e partículas de agregado de diferentes tamanhos e formas. Na figura 15 esta ilustrada a macroestrutura do concreto.

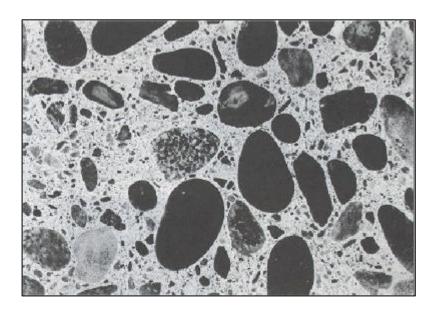


Figura 15 – Macroestrutura do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

É na análise da sua microestrutura, observável com o auxilio de microscópio eletrônico de varredura, onde se revela a existência da fase entre a matriz de cimento e o agregado, que é denominada zona de transição (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Durante muito tempo entendia-se que a microestrutura do concreto era composta apenas por duas fases distintas: o agregado e pasta de cimento. O agregado era considerado a fase

descontínua e a pasta a fase contínua, que envolve e aglutina os agregados. Recentemente, a terceira fase, zona de transição, foi incorporada a esta estrutura.

Muitos pesquisadores fazem referência à zona de transição como de grande influência nas propriedades mecânicas do concreto e na sua durabilidade, por considerá-la o elo mais fraco (MONTEIRO, 1985; MINDESS, 1989; MORANVILLE-REGOURD, 1992; MEHTA e MONTEIRO, 1994; DAL MOLIN, 1995; NEVILLE, 1997; AITCIN, 2000).

Na figura 16 está ilustrada a zona de transição de uma microestrutura de concreto, composta de uma pasta de cimento hidratada porosa contendo numerosos cristais de óxido de cálcio bem desenvolvidos.

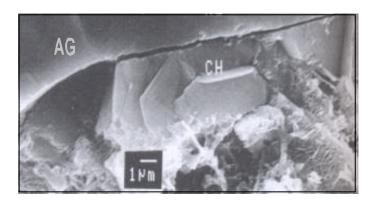


Figura 16 – Zona de transição de um concreto de baixa resistência (17,5 MPa), onde AG é o agregado e CH é o hidróxido de cálcio hidratado (AITCIN, 2000).

I. Agregado

Os agregados são materiais granulares que ocupam cerca de 60 a 80% do volume total do concreto (GIAMUSSO, 1992). Obtidos diretamente da natureza, como a areia; da britagem de rochas, como a brita; de processos industriais, como as argilas expandidas; ou ainda do reaproveitamento de rejeitos urbanos e industriais, como a escória de alto forno, o pó de pedra e o concreto reciclado (GIAMUSSO, 1992; BAUER, 1994; LEITE, 2001), usados com um meio cimentante, na fabricação de concreto ou argamassa.

Para concretos convencionais a influência do agregado na resistência do concreto não é significativa, uma vez que a sua resistência à compressão (resistência da rocha) varia em torno de 150 MPa (BAUER, 1994). Estudos realizados pelos pesquisadores MEHTA e AITCIN (1995) e GONÇALVES (2000), comprovaram que a medida em que se eleva a

resistência do concreto, o agregado passa a ter uma influência mais significativa na limitação da resistência à compressão.

De acordo com DAL MOLIN (1995), a forma do agregado, caracterizado pela granulometria e textura, também influi, embora de maneira menos significativa nas propriedades do concreto. Agregados com grande diâmetro característico ou de forma lamelar facilitam a formação de um filme de água junto às paredes do agregado (exudação interna), enfraquecendo sua ligação com a pasta. Diâmetros máximos menores aumentam a superfície de contato entre o agregado e a pasta de cimento, reduzindo tensões de aderência, aumentado a resistência do concreto. Agregados com grande diâmetro máximo possuem também maior probabilidade de conter vazios e microfissuras internas. Agregados com textura lisa, como seixos rolados, tendem a ter ligação mais fraca com a pasta.

Para BAALBAKI et al. (1991), a justificativa para o aumento da resistência à compressão quando são usados agregados graúdos de menores dimensões e, conseqüentemente, de maiores áreas superficiais, pode estar relacionada às alterações ocorridas na zona de transição pasta-agregado. A utilização de agregados de granulometria menor resulta em menores espessuras na zona de transição e uma diminuição da relação a/c na periferia do agregado, promovendo uma melhor distribuição interna para contato que contribui para o aumento da resistência à compressão do concreto.

HAHIN (1984) afirma que a textura da superfície e mineralogia das partículas do agregado influenciam nas características da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado, além de existir possibilidade de interferir na demanda de água da mistura, prejudicando a resistência à compressão e permeabilidade do concreto. Além disso, em muitos casos, os agregados apresentam porosidades superiores às das pastas de cimentos com reduzida relação água/cimento, em função de sua natureza e das condições de cristalização, tornando a estrutura mais susceptível à penetração de agentes agressivos (PRUDÊNCIO, 1986).

O agregado utilizado em concreto deve estar isento de impurezas orgânicas como torrões de argila, materiais pulverulentos e cloretos.

II. Cimento Portland

O cimento Portland é definido pela ASTM C 150 (1991) como um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clinquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição. O clinquer é obtido do aquecimento a altas temperaturas de uma mistura de calcário e argila. Desta forma o cimento Portland é formado essencialmente por compostos que possuem cálcio e sílica em sua composição. Outros minerais surgem como impurezas.

Os principais constituintes do cimento Portland são os silicatos de cálcio: C₃S (silicato tricálcico - 3CaO.SiO₂) e C₂S (silicato dicálcico - 2CaO.SiO₂); os aluminatos de cálcio: C₃A (aluminato tricálcico - 3CaO.Al₂O₃) e o ferroaluminato de cálcio - C₄AF (Ferro aluminato tetracálcico - 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃), além da gipsita adicionada para inibir a tendência instantânea à pega ocasionada pela grande reatividade do C₃A. Apresentam também na sua composição impurezas: magnésio, sódio, potássio e sílica (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Os limites adotados para os percentuais de cada componente básico (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF), bem como as impurezas, são definidos dependendo do tipo de cimento que se deseja produzir e que atenda as características de resistência e ataques químicos. Quando em contato com a água, estes compostos se decompõem para formar produtos de hidratação.

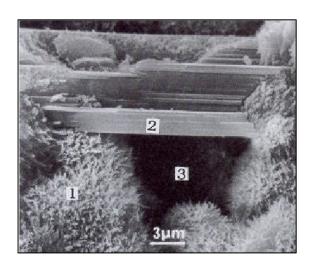
III. Pasta de cimento

A pasta de cimento endurecida é constituída por sólidos formados pela hidratação do cimento, vazios e água presente nos poros e nos produtos de hidratação. Os sólidos que formam a pasta de cimento hidratada são: silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos (etringita e monossulfoaluminato) e grãos de cimento não-hidratados. A pasta de cimento que envolve os grãos de areia e o agregado graúdo é chamada de matriz (MORANVILLE-REGOURD, 1992).

Segundo METHA e MONTEIRO (1994), a hidratação do cimento resulta em três compostos principais, que caracterizam a pasta endurecida:

- b) C-S-H (silicatos de cálcio hidratados): são cristais pequenos e fibrilares, de composição química muito variada, que representam de 50 a 60% do volume de sólidos em uma pasta de cimento Portland completamente hidratada. Estes compostos são responsáveis pela resistência da pasta endurecida a esforços mecânicos;
- c) Ca(OH)₂ (hidróxidos de cálcio): sua morfologia é bem definida, formando cristais prismáticos, cujo tamanho aumenta conforme também aumenta o espaço livre (aumento da relação água/cimento). Estes ocupam de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta.
- d) Sulfoaluminato de cálcio: ocupam de 15 a 20% do volume da pasta hidratada. Apresentam como principais compostos a etringita e o monossulfato de cálcio.

A figura 17 ilustra uma micrografia eletrônica de varredura da microestrutura do concreto, apresentando o aspecto do C-S-H e do Ca(OH)₂.



1: C-S-H

2: Ca(OH)₂ ou (C-H)

3: Vazio Capilar

Figura 17 – Microestrutura do concreto (MORANVILLE-REGOURD, 1992).

Na figura 18 está ilustrada uma micrografia eletrônica de varredura da microestrutura do concreto, apresentando o aspecto dos cristais de etringita e monossulfato hidratado.

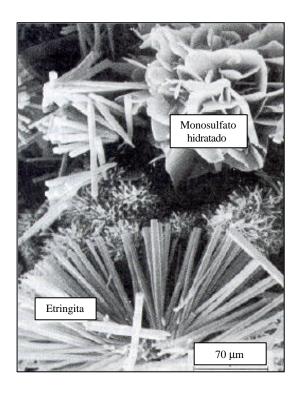


Figura 18 – Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais típicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Segundo DAL MOLIN (1995), O hidróxido de cálcio contribui pouco para a resistência da pasta de cimento endurecida e em virtude de sua baixa superfície específica, que lhe confere um baixo poder de adesão, é facilmente carreado pela água. Aparentemente, o único aspecto positivo da presença do hidróxido de cálcio é a alcalinidade conferida ao meio, responsável pela passivação das armaduras.

O ACI 222 (1996) afirma que um cimento Portland bem hidratado pode conter de 15 a 30% em peso de hidróxido de cálcio, em relação ao cimento original, sendo esta quantidade suficiente para manter o pH da solução entre 12,5 e 13,5 no concreto independente da umidade, promovendo, portanto, excelente proteção ao aço, pela formação do filme de óxido. A quantidade de compostos alcalinos disponíveis no cimento para reagir com o CO₂ do ar e com íons de cloretos depende do tipo de cimento empregado na produção do concreto (FIGUEIREDO, 1994).

A qualidade da água utilizada no processo de fabricação do concreto deverá ser levada em conta quando se deseja obter um concreto de boa qualidade, pois a presença de impurezas na água pode afetar a hidratação do cimento, o seu tempo de pega, a resistência

à compressão do concreto, a ocorrência de problemas patológicos como eflorescências e corrosão da armadura, comprometendo a sua durabilidade. Geralmente os defeitos do concreto provenientes da água estão relacionados com sua quantidade e não com sua qualidade (SILVA, 1991).

I. Zona de transição entre a pasta e o agregado

A zona de transição consiste na porção da pasta de cimento que fica entre as partículas de agregado graúdo e a matriz da pasta cimento. Apesar desta ser constituída pelos mesmos elementos que a pasta de cimento, acredita-se que a zona de transição apresenta microestrutura diferente da matriz da pasta. Portanto, é desejável tratar a zona de transição como uma fase distinta da estrutura do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A representação esquemática da zona de transição do concreto pode ser observado na figura 19, observa-se que há uma concentração maior de agulhas de etringita.

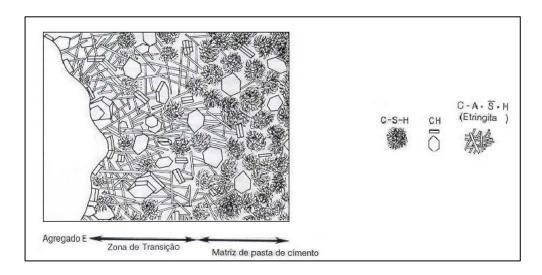


Figura 19 – Representação esquemática da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Conforme descrição de MEHTA e MONTEIRO (1994), a microestrutura da zona de transição é caracterizada por apresentar uma pasta mais porosa do que na matriz de pasta de cimento ou na matriz de argamassa, com uma proporção mais elevada de cristais relativamente grandes de etringita e hidróxido de cálcio, como pode ser observado na figura 20, conseqüentemente uma microestrutura mais heterogênea que a matriz.

MONTEIRO (1985) afirma que as diferenças entre a zona de transição e a matriz da pasta, decorrem dos defeitos de superfície produzidos pelo agregado graúdo que criam um filme de água ou zonas de pasta com uma relação água/cimento, a/c, mais elevada. A água excedente junto ao agregado facilita a difusão de íons e reduz as restrições geométricas que existem na pasta de cimento deixando mais espaços disponíveis para a formação e o crescimento dos cristais. Verifica-se também falha de aderência entre a pasta e o agregado, podendo-se relacionar este fato aos grandes cristais formados, com superfície específica menor, o que diminui a força de adesão. A figura 20 ilustra grandes cristais de hidróxido de cálcio na zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado.

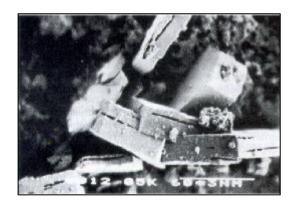


Figura 20 – Cristais de Ca(OH)₂ na zona de transição visualizados por microscópio eletrônico de varredura (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A zona de transição é geralmente responsável pelo rompimento do concreto em níveis de tensão abaixo da resistência dos seus constituintes principais (agregado e argamassa), sendo considerada o elo mais fraco do conjunto. Quando o concreto é tensionado, é na zona de transição que aparecerão as primeiras microfissuras (MEHTA e AITCIN 1990). O que produz a adesão entre os produtos de hidratação e a partícula de agregado são as forças de Van der Waals; portanto a resistência da zona de transição em qualquer ponto depende do volume e tamanho dos vazios presentes (MEHTA e MONTEIRO 1994). Isto justifica o fato do concreto apresentar resistências mais baixas nas primeiras idades.

A espessura e as características da zona de transição variam conforme os componentes da pasta de cimento e do agregado graúdo. MONTEIRO (1985), afirma que a espessura da zona de transição é diretamente proporcional ao tamanho do agregado graúdo, sofrendo interferência do tamanho e forma das partículas de areia. Para concretos

convencionais, LARBI & BINJEN (1992) citam o valor 50 µm como espessura média aproximada da zona de transição. Este valor também é referenciado por MEHTA e MONTEIRO (1994).

ii. Os vazios do concreto

A existência de vazios no concreto afeta de forma significativa o desempenho e a durabilidade das estruturas, seja em relação à capacidade de resistir a esforços de compressão, uma vez que somente os elementos sólidos resistem a esforços, ou pela diminuição da proteção do aço imerso no concreto, causado pela penetração de agentes agressivos, como os cloretos e sulfatos. Portanto uma baixa permeabilidade é de fundamental importância para a durabilidade do concreto. Para NEVILLE (1997), a permeabilidade do concreto está relacionada com a sua porosidade.

O concreto apresenta poros de diferentes tipos e tamanhos, distribuídos aleatoriamente na sua microestrutura. De acordo com METHA e MONTEIRO (1994), a porosidade da pasta de cimento hidratada distribui-se da seguinte forma:

- a) Poros de gel ou entre as camadas de C-S-H: vazios muito pequenos (com diâmetro entre 5 e 25 Å), que não influem na resistência da pasta;
- b) Vazios capilares: representam o espaço não preenchido pelos componentes sólidos da hidratação do cimento. Poros de pequeno diâmetro (< 50 nm) são descritos como pouco prejudiciais ao comportamento mecânico;
- c) Poros de ar incorporado: possuem forma esférica, com dimensões superiores aos vazios capilares. Podem ser decorrentes de uma má vibração do concreto ou terem sido intencionalmente incorporados. Devido a suas grandes dimensões reduzem bastante a resistência do concreto e aumentam a permeabilidade.

Para MEHTA e MONTEIRO (1994) permeabilidade é a propriedade que governa a taxa de fluxo de um fluido para o interior de um sólido poroso, logo esta propriedade é de fundamental importância para a ocorrência dos processos físicos e químicos na deterioração do concreto. Portanto, a permeabilidade está diretamente relacionada à sua durabilidade (MINDESS et al., 1989; LONG et al., 2001).

O tamanho e a continuidade dos poros da pasta de cimento consistem nos principais fatores responsáveis pela sua permeabilidade. Os agregados apresentam volumes de porosidade capilar geralmente abaixo de 3 % do seu volume total, o que representa baixa porosidade quando comparados ao volume de poros encontrados nas pastas típicas de cimento em concreto endurecido, que se encontram na faixa de 30 % a 40 % do seu volume (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

HELENE (1993) afirma que o aumento na porosidade do concreto conduz a um aumento da permeabilidade e da velocidade de difusão dos gases no concreto.

A porosidade do concreto é influenciada principalmente pela relação água/cimento, pela composição química e finura do cimento, pelo grau de hidratação e pelo tipo e teor de adição mineral. Quanto maior a relação água cimento maior será a quantidade de água que excede a necessária para a hidratação do cimento, isso leva a um aumento na criação de capilares e por conseqüência um aumento no coeficiente de permeabilidade. A finura do cimento é outro fator que pode influenciar na permeabilidade do concreto, quando se usa um cimento mais fino, maior será a quantidade de água consumida na hidratação dos grãos, o que diminui o excesso de água disponível à formação dos capilares. As adições utilizadas nos concretos atuam como colmatadores de vazios e fixadores de portlandita em uma reação pozolânica, tais ações diminuem a permeabilidade uma vez que preenche os poros existentes na pasta e na zona de transição; quanto aos aditivos, estes são utilizados com o objetivo de reduzir a quantidade da água de amassamento, buscando a diminuição da porosidade e conseqüentemente a permeabilidade (ZHANG e GJORV 1991; RASHEEDUZZAFAR, 1992; OZYILDIRIM, 1994; FEITOSA, 2000; GEYER, 2001; DA LUZ, 2005).

Além dos poros existentes no concreto que interferem na sua durabilidade, existem as fissuras. De acordo com JAMBOR (1990), o surgimento de fissuras ou microfissuras em estruturas de concreto, podem afetar a sua durabilidade, uma vez que as fissuras alteram a estrutura dos poros do concreto.

As causas de fissuração no concreto podem ser várias, sendo na sua maioria decorrentes dos seguintes fatores: cura deficiente; retração; expansão; variações de temperatura; ataques químicos; excesso de carga; erros de projeto; erros de execução e recalques diferenciais (HELENE, 1986). Estudos desenvolvidos por HELENE (1986)

comprovam experimentalmente que o processo de carbonatação ocorre preponderantemente ao longo das paredes das fissuras, contribuindo para a aceleração do aparecimento de células de corrosão.

A durabilidade de um concreto pode ser melhorada com a diminuição da sua permeabilidade, pela modificação da sua rede de poros, através da adição de determinados materiais às misturas de concreto. Bem como pela inserção de aditivos químicos que possam inibir o processo de corrosão das armaduras.

3.3 MATERIAIS UTILIZADOS PARA MELHORAR O DESEMPENHO DO CONCRETO

iii. Aditivos químicos

Os aditivos químicos mais utilizados são os plastificantes e superplastificantes. Apresentam como principal função reduzir a relação água/cimento e aumentar a resistência para uma trabalhabilidade mantida constante.

iv. Superplastificantes

A utilização de superplastificantes é a maneira mais usual e de baixo custo para obtermos concretos com uma menor quantidade de água, o que diminui a porosidade e como conseqüência aumenta a sua resistência e durabilidade. Os superplastificantes envolvem as partículas de cimento, carregando-as negativamente, causando repulsão eletrostática entre elas, provocando a defloculação dos grãos de cimento, resultando em uma dissociação dos aglomerados de cimento em partículas isoladas, com conseqüente decréscimo da viscosidade da pasta (DAL MOLIN, 1995). Com a utilização de superplastificantes como os naftalenos tensoativos, melaninas e lignosulfatos reduz-se a relação água/cimento para até 0,16 (MORANVILE-REGOURD, 1992). Para MALHOTRA (1989), o superplastificante diminui a tensão superficial da água e produz um filme lubrificante na superfície das partículas de cimento.

v. Inibidores de corrosão

A utilização de inibidores de corrosão tem sido um dos métodos mais recomendados para resolver a problemática da corrosão do aço nas estruturas de concreto.

LIMA e HELENE (1995) pesquisaram sobre a ação do mecanismo de ação dos principais inibidores adicionados à massa de concreto, utilizados para proteger as armaduras. Os autores justificam ser a sua utilização viável na proteção das armaduras em razão da sua eficiência e pela facilidade de aplicação e seu baixo custo relativo.

RIBEIRO (2006) define inibidor de corrosão como sendo qualquer espécie química ou mistura que, na sua concentração crítica, atua sobre a superfície metálica, retardando ou minimizando a velocidade da reação de corrosão. Outras definições são encontradas na literatura como sendo compostos químicos ou misturas que, quando adicionados ao meio corrosivo em pequenas concentrações, retardam o início do processo corrosivo (TRABANELLI et al., 1970; PANOSSIAN, 1993; GENTIL, 1996).

Pesquisadores de diversos países vêm desenvolvendo pesquisas envolvendo o uso de inibidores de corrosão, dentre ele destacam-se alguns trabalhos realizados (ROBERTSON, 1951; TREADWAY e RUSSEL, 1968; CRAIG e WOOD, 1970; GRIFFIN, 1975; ROSENBERG e GAIDIS, 1979; SLATER, 1983; ANDRADE et al., 1984; BERKE e STARK, 1985; ANDRADE e ALONSO, 1990; LIMA e HELENE 1995; NEPOMUCENO et al., 2000; LIMA, 2000; NÓBREGA, 2004; RIBEIRO, 2006, dentre outros). Os inibidores de corrosão mais utilizados por esses pesquisadores são os seguintes: nitrito de sódio, nitrito de cálcio, cromato de potássio, benzoato de sódio e molibidato de sódio.

O nitrito de sódio (NaNO2) e o nitrito de cálcio (Ca(NO2)2) estão entre os inibidores de corrosão mais estudados e citados em bibliografia nacional e internacional (RIBEIRO, 2006). Estudos têm mostrado que a passivação do aço no concreto armado pode ser obtida com concentrações de nitrito de sódio, na faixa de 1% a 2% em relação à massa de cimento, dependendo do traço e da relação água/cimento (GRAIG e WOOD, 1970). Em pesquisa recente RIBEIRO (2006) realizou estudo utilizando os inibidores corrosão nitrito de sódio, molibidato de sódio e dicromato de sódio, em porcentagens variando de 0,5% a 3,5%. O inibidor de corrosão de maior eficiência foi o nitrito de sódio no percentual de 2%, sem alterar a resistência à compressão do concreto e apresentado valor de consistência satisfatório nesta concentração.

NEPOMUNCENO et al. (2000) estudaram o comportamento de diversos inibidores de corrosão disponíveis no mercado, entre eles o nitrito de sódio. Dentre os inibidores

avaliados o nitrito de sódio, com 2% em relação à massa de cimento, foi o que apresentou melhor desempenho quanto à capacidade de proteção do aço imerso no concreto.

vi. Aditivos minerais

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), os aditivos minerais são materiais siliciosos finamente moídos, que podem ser naturais ou sub-produtos industriais, podendo ter atividade pozolânica ou cimentante. Estes podem ser adicionados ao concreto em quantidades relativamente grandes, geralmente na faixa de 20 a 100% da massa de cimento Portland.

A utilização de adições minerais no concreto tem proporcionado melhora de desempenho tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, quanto às propriedades mecânicas e durabilidade. Além de contribuir para a despoluição do meio ambiente, tendo em vista que alguns deles são resíduos industriais.

Alguns aditivos minerais possuem atividades pozolânicas, como por exemplo a sílica ativa, a cinza de casca de arroz, enquanto que outros possuem atividades cimentantes, como por exemplo a escória de alto forno. Existem também as adições que não possuem atividade, que são os fíleres como o pó de pedra (MEHTA e MONTEIRO,1994).

Segundo MASSAZZA e COSTA (1977), os aditivos minerais pozolânicos caracterizam-se por possuírem facilidade para reagir com o hidróxido de cálcio na presença de água em temperaturas ambientes e habilidade para formar produtos hidratados com propriedades aglomerantes. O nome pozolana foi dado a esse material devido à existência de materiais de origem vulcânica de excelente atividade pozolânica, próxima a Pozzouli, na Itália (KYHARA, 1981).

Dentre as adições minerais que não possuem atividade pozolânica, encontram-se os fíleres que possuem apenas efeito físico de preenchimento de vazios deixados pela descontinuidade da curva granulométrica do agregado miúdo, resultando na baixa permeabilidade por refinamento dos poros do concreto.

De acordo com NEVILLE (1997), o fíler é um material finamente moído, com aproximadamente a mesma finura do cimento Portland, que, devido às suas propriedades

físicas, tem um efeito benéfico sobre as propriedades do concreto, tais como trabalhabilidade, densidade, permeabilidade, capilaridade, exsudação ou tendência à fissuração. Usualmente os fileres são inertes, mas não é desvantajoso que apresentem algumas propriedades hidráulicas ou se entrem em reações não prejudiciais como os produtos de hidratação. Os fileres podem também ativar a hidratação do cimento Portland atuando como ponto de nucleação dos cristais de hidróxido de cálcio.

De acordo com PETRUCCI (1978), os fíleres são agregados muito finos, compreendidos entre 5 μm e 75 μm, que podem ser utilizados em concreto asfáltico, adição a cimentos, adição a concretos, entre outros.

A finura dos fileres, caracterizada pelo tamanho médio das partículas, influenciará diretamente na demanda de água, no preenchimento de poros capilares e na densificação da zona de transição entre a pasta e agregado. Quanto menor for o diâmetro médio das partículas, maior será a água de molhagem. Tendo os poros capilares diâmetros variando de 50 nm a 10 μm e a zona de transição com espessura média de 10 a 50 μm (METHA e MONTEIRO, 1994), o filer poderá colmatar esses poros e densificar esta zona. Portanto, com a utilização dos fíleres é possível diminuir a permeabilidade com o refinamento dos poros e contribuir efetivamente com a durabilidade do concreto.

GONÇALVES (2000) buscou diferenciar os fileres como adição e como agregado em revisão bibliográfica feita sobre o assunto. De acordo com o autor, a bibliografia indica que quando as partículas apresentam diâmetro médio inferior a 50 μm, contribuem significativamente para um melhoramento da matriz cimentícia, através do preenchimento dos vazios deixados pelos produtos de hidratação do cimento ou pela não hidratação de parte do cimento. Quando os diâmetros médios dos poros estão entre 50 μm e 150 μm, contribuem para o preenchimento dos vazios deixados pela descontinuidade do empacotamento do agregado miúdo.

Sendo o pó de pedra um dos fileres mais conhecidos no meio técnico e por ter sido utilizado nesta pesquisa, em substituição total da areia natural, será apresentado de forma detalhada.

vii. Pó de pedra

O pó de pedra, como é conhecido comercialmente, é o rejeito da exploração de pedreiras, que representa em torno de 15 a 20% da produção de uma instalação de britagem, como conseqüência da cominuição de rochas. Na bibliografia encontram-se diferentes denominações para o resíduo pó de pedra, como: pó de brita, areia artificial, finos de pedreira, finos de pedra britada, finos de britagem e até areia clonada, sendo o pó de pedra a nomenclatura mais utilizada. Também há discrepância quanto a granulometria, origem e teor de material pulverulento, que podem ou não constituir o pó de pedra.

ANDRIOLO (2005) define pó de pedra como sendo o material fino, com partículas de diâmetro inferior a 0,075 mm, obtida pela britagem de rocha. Para KREMPEL et al. (1992), o pó de pedra é proveniente do processo de produção do agregado graúdo. Enquanto que para BAUER (1987) o pó de pedra é um material mais fino que o pedrisco, sua graduação genérica, mas não rigorosa, é de 0 a 4,8 mm. Quando são provenientes de rochas graníticas, geralmente apresentam forma cúbica e superfícies rugosas NEVES et al. (2004).

BASTOS (2003) explica que algumas empresas produzem a areia artificial utilizando o sistema chamado de produção por via úmida, onde é injetado na peneira classificadora final do britador, um volume representativo de água por injeção sob pressão, proporcionando a lavagem do pó de pedra. Para separar a mistura de água e pó de pedra, usa-se um lavador de roscas helicoidal vindo então a produzir a areia britada que sai de um transportador de correia, onde é estocado.

Em pesquisa realizada por MENOSSI et al. (2004), foram analisados concretos fabricados com diversas misturas variando o teor de pó de pedra. Foram confeccionados traços diferentes para concretos com resistência característica de f_{ck} estabelecida entre 15 e 40 MPa. O traço base produzido foi 1 : 3 : 3 em massa, os percentuais de pó de pedra utilizados em substituição da areia natural foram os seguintes: 25%, 50%, 75% e 100% em massa. O cimento utilizado foi o CP II F 32. Os autores concluíram em sua pesquisa que a substituição da areia pelo pó de pedra não comprometeu os níveis de resistência do concreto e nem a sua trabalhabilidade. Na figura 21 estão apresentados os diferentes traços utilizados na pesquisa e os valores de resistência à compressão obtidos. Com relação à durabilidade, os autores apenas mencionam que o material pulverulento presente no pó de

pedra, em torno de 13%, melhora a característica do concreto em relação a compacidade, tornando-o menos permeável, mais coeso e trabalhável, resultando portanto em um concreto mais durável.

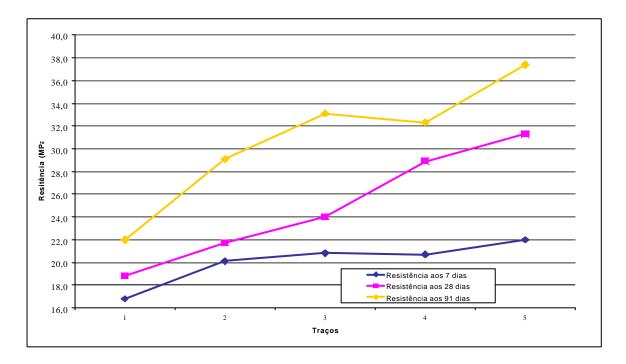


Figura 21 – Resistência à compressão aos 7, 28 e 91, dias adaptada de (MENOSSI et al. 2004)

BASTOS (2003) realizou pesquisa substituindo a areia natural por areia artificial. Foram produzidos concretos utilizando os seguintes traços: 1 : 2,034 : 3,022 e 1 : 3,22 : 4,22. Para cada traço os percentuais de pó de pedra utilizados em substituição da areia natural foram os seguintes: 15%, 30%, 50% e 70% em massa. Quando utilizado 70% de substituição, a relação água/cimento foi reduzida em média 10%. O autor observou, a partir dos resultados, que o melhor desempenho em todos os aspectos analisados aconteceu com a mistura com 70% de substituição da areia natural. Concluindo que quanto maior o teor de substituição, maiores são as resistências à compressão axial. Com relação à durabilidade, o autor afirma que a substituição gerou uma diminuição na absorção de água, e por conseqüência redução da permeabilidade, devido à redução da relação água/cimento.

TIECHER et. al, realizou pesquisa comparando diferentes métodos de dosagem para concreto convencional utilizando-se 100% de areia artificial. Neste trabalho verificouse que há dificuldade de obtenção de abatimentos superiores a 80 mm para resistências

superiores a 40 MPa quando se utiliza areia artificial, sendo necessário o uso de aditivos superplastificantes mais eficientes.

Não foram encontradas referências bibliográficas da análise de durabilidade do concreto produzido com o pó de pedra ou areia artificial, através de técnicas eletroquímicas e micrografias.

viii. Fibras e polímeros

Pode-se citar ainda como responsáveis por melhorar o desempenho do concreto os seguintes materiais: as fibras de aço e os polímeros. As fibras mais utilizadas atualmente são as fibras de aço. Estas têm grande influência no comportamento do concreto pósfissuração, permitindo que o concreto se deforme bem mais quando tracionado (METHA e MONTEIRO,1994). De acordo com REDA et al. (1999), com a utilização de microfibras de carbono é possível preparar concretos de altíssima resistência, em torno de 240 MPa.

Os polímeros são adicionados ao concreto com a finalidade de modificar suas propriedades. METHA e MONTEIRO (1994), dividem os concretos com polímeros em três categorias: o concreto de polímero – formado polimerizando-se uma mistura de monômero que substitui o cimento e agregado, o concreto modificado com látex – concreto convencional com parte da água de amassamento substituída por látex e concreto impregnado com polímero – produzido impregnando-se ou infiltrando-se um monômero ao concreto endurecido. Os concretos com polímeros possuem aplicação limitada devido ao alto custo e dificuldade de se trabalhar com eles.

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados no programa experimental. Descreve-se o planejamento dos estudos, as variáveis estudadas, a seleção dos materiais, sua caracterização e proporções utilizadas, bem como a descrição dos ensaios realizados.

A caracterização dos materiais constituintes do concreto, dosagem e confecção dos corpos-de-prova utilizados na pesquisa, foi feita no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil e os ensaios eletroquímicos, realizados no Laboratório de Corrosão do Departamento de Química, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Alguns ensaios de caracterização e avaliação do risco ambiental de utilização do resíduo utilizado na pesquisa foram realizados no Laboratório de Tecnologia do Concreto na Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.

Foi realizada também a análise na microestrutura do concreto, com o objetivo de melhor entender a sua influência na resistência à compressão axial do concreto, daqui por diante denominada simplesmente de resistência à compressão, e nos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de corrosão.

Foram adotadas siglas para identificação dos corpos-de-prova, com o objetivo de facilitar o desenvolvimento da pesquisa e proceder-se a análise dos resultados de forma a possibilitar a identificação dos diferentes materiais.

Os corpos-de-prova referentes aos concretos em estudo foram identificados com uma simbologia simples de forma a facilitar o trabalho de manuseio e a rápida identificação quando da análise dos resultados das diferentes composições de concreto. Podendo-se citar como exemplo os seguintes corpos-de-prova: TA20- Traço de concreto, utilizando areia, com resistência característica de 20 MPa e o TPN40 – Traço de concreto, utilizando o pó de pedra e o nitrito de sódio, com resistência característica de 40 MPa. As nomenclaturas dos demais traços utilizados na pesquisa estão descritas na lista de símbolos e abreviaturas.

A figura 22 apresenta um esquema simplificado do programa experimental proposto para avaliar o desempenho dos concretos, no qual são apresentadas as duas categorias de concreto que foram estudados na pesquisa, e os ensaios realizados. Para cada categoria de concreto, foram confeccionados corpos-de-prova de concreto, contendo areia (chamado de concreto sem aditivo), e com substituição total do areia pelo pó de pedra (concreto com pó de pedra sem aditivo). Nos corpos-prova com pó de pedra foram inseridos os aditivos nitrito de sódio (NaNO₂) e cloreto de sódio (NaCl). Apenas nos concretos de categoria 40 MPa foi introduzido um superplastificante à mistura.

Para as duas categorias de concreto estudados nesta pesquisa foram realizados os seguintes ensaios: resistência à compressão, análise da microestrutura do concreto, avaliação do risco ambiental e curva de polarização pelo método galvanostático.

Vale ressaltar que a utilização de cloreto de sódio não é permitida em estruturas de concreto armado, considerando o grande poder de deterioração dos íons cloretos às armaduras. A sua utilização neste trabalho se justifica apenas como critério de análise nas medidas eletroquímicas, de forma a possibilitar a avaliação da adequação do método eletroquímico galvanostático.

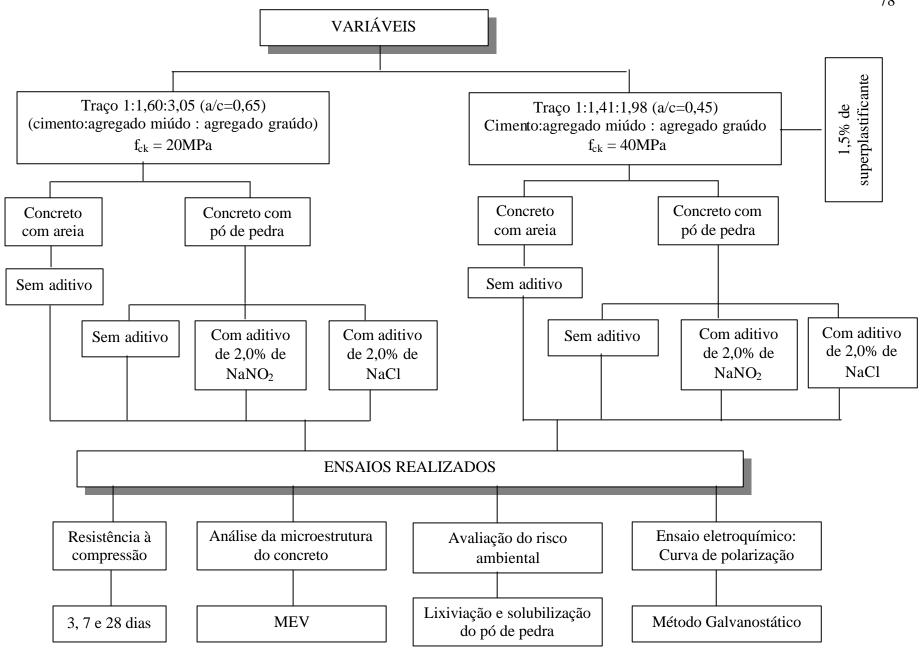


Figura 22 - Esquema simplificado dos ensaios realizados.

MATERIAIS UTILIZADOS

3.3.1 Cimento

Para a produção dos concretos foi utilizado o cimento Portland composto (CP-II Z 32 RS), proveniente do mesmo lote de fabricação e adquirido no mesmo estabelecimento comercial. Optou-se pela utilização do referido cimento por ser um cimento muito utilizado em obras convencionais na região.

Todo o cimento utilizado foi devidamente inspecionado, antes de cada moldagem, quanto ao prazo de validade e a formação de pequenos aglomerados, ocasionados pela absorção de umidade. Garantindo assim o uso de cimento de qualidade, de forma a não comprometer os resultados da pesquisa. Na Tabela 1 são apresentadas as características químicas do cimento CP-II Z 32 RS, e, na Tabela 2, as características físicas e mecânicas do mesmo cimento.

Tabela 1 – Características químicas do cimento CP-II Z 32 RS.

ENSAIOS QUÍMICOS

ENSAIO	NBR Nº	UNIDADE	DECLII TADOC	ESPECIFICAÇÃO
ENSAIO	NDK N		RESULTADOS	NBR 11578/1991
Perda ao fogo – PF	5743/89	%	4,25	≤ 6,5
Óxido de Magnésio – MgO	9203/85	%	2,22	≤ 6,5
Anidrido Sulfúrico – SO ₃	5745/89	%	3,26	≤ 4,0
Resíduo Insolúvel – RI	8347/92	%	7,43	≤ 16,5
Equivalente alcalino em Na2O	-	%	0,97	não aplicável
Óxido de Cálcio Livre – CaO	7227/90	%	1,03	não aplicável

Fonte: Relatório de Ensaio fornecido pelo fabricante, período maio/2004.

Tabela 2 – Características físicas e mecânicas do cimento Portland CP-II Z 32 RS.

ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS							
ENSAIO	NBR N.º	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO NBR 11578/1991			
Área Específica (Blaine)	7224/96	cm ² /g	3410	≥ 2600			
Massa Específica	6474/84	g/cm ³	3,02	não aplicável			
Densidade Aparente	-	g/cm ³	1,20	não aplicável			
Finura – Resíduo na peneira de 0,075mm (# 200)	11579/91	%	2,10	≤ 12,0			
Finura – Resíduo na peneira de 0,044mm (# 325)	11579/91	%	15,2	não aplicável			
Água da Pasta de Consistência Normal	11580/91	%	27,3	não aplicável			
Início de Pega	11581/91	h:min	2:25	≥ 1			
Fim de Pega	11581/91	h:min	3:30	≤ 10 (facultativo)			
Expansibilidade de Lê Chatelier – à quente	11582/91	mm	0,50	≤ 5,0			

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) – NBR 7215/96

Idade (dias)	Mínima	Máxima	Média	Desvio	Especificação
					NBR - 5736/1991
3	24,7	27,4	26,3	0,77	≥ 10,0
7	30,3	32,8	31,5	0,65	≥ 20,0
28	38,1	39,8	38,8	0,48	≥ 32,0

Fonte: Relatório de Ensaio fornecido pelo fabricante, período maio/2004.

3.3.2 Areia

Utilizou-se, para o concreto referência, areia quartzosa de origem natural, comumente empregada em concretos da região de Natal, cuja distribuição granulométrica está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Características físicas da areia.

Composição Granulométrica da Areia Natural						
Abertura da Peneira ABNT (mm)	% Retida em massa	% Retida em massa acumulada	Método de ensaio (NBR)			
4,8	0,1	0,1	_			
2,4	7,1	7,2				
1,2	21,7	28,9				
0,6	31,4	60,3	7017/1007			
0,3	28,1	88,4	7217/1987			
0,15	10,1	98,5				
< 0,15	1,5	100				
Total	100,0	-				
Módulo de Finura	2,82		7217/1987			
Dimensão Máxima Característica (mm)	4,8		7217/1987			
Graduação (zona)	Zona 3, areia média		7211/1983			
Massa Específica (g/cm³)	2,0	63	9776/1987			

3.3.3 Pó de Pedra

Utilizou-se também, como agregado miúdo, em substituição total da areia, o pó de pedra proveniente de britador localizado na cidade de Riachuelo/RN, cuja composição granulométrica foi realizada na ABCP, Associação Brasileira de Cimento Portland.

Em decorrência das diferentes denominações existentes no mercado e meio acadêmico deste material, neste trabalho o denominaremos simplesmente pó de pedra.

Na Tabela 4 são apresentas as Características físicas do pó de pedra.

Tabela 4 – Características físicas do pó de pedra.

Composição Gran			
Abertura da Peneira ABNT (mm)	% Retida em massa	% Retida em massa acumulada	Método de ensaio (NBR)
4,8	0,7	0,7	
2,4	10,6	11,3	
1,2	14,0	25,3	
0,6	14,5	39,8	
0,3	20,4	60,2	7217/1987
0,15	19,2	79,4	
0,074	12,0	91,4	
< 0,74	8,6	100	
Total		100,0	
Módulo de finura	2,	16	7217/1987
Dimensão máxima característica (mm)	4,	,8	7217/1987
Graduação (zona) Zona 2, areia f		areia fina	7211/1983
Densidade real (g/cm ³)	2,659		9776/1987
Densidade aparente (g/cm³)	1,595		9776/1987
Materiais pulverulentos (%)	10	0,0	7220/2000

Dentro dos parâmetros da NBR 7211/1983 – Agregados para Concreto, os finos provenientes da britagem ultrapassam os limites estabelecidos nos ensaios referentes a materiais pulverulentos.

Na revisão da NBR 7211/ 2005b, foram incluídos os requisitos para o uso de agregados graúdos e miúdos de origem natural, já fragmentados ou resultantes da britagem de rochas. No que se refere à questão da fração fina da britagem, esta norma destaca, os limites da quantidade de materiais pulverulentos (material abaixo de 0,075 mm) permitida. Os valores podem ter seus limites alterados de 3% para 10% (para concreto submetido a desgaste superficial) e de 5% para 12% (para concreto protegido do desgaste superficial), desde que seja possível comprovar, por análise mineralógica, que os grãos constituintes não interferem nas propriedades do concreto (CUCHIARATO et al., 2005).

Para este trabalho, adotou-se o teor de material pulverulento de até 10%, uma vez que não houve descarte do material de granulometria inferior a 0,075 mm.

Nenhum beneficiamento foi feito ao pó de pedra utilizado na pesquisa, nem houve descarte da porção abaixo de 0,075 mm, com o intuito de verificar a possibilidade de uso

deste material, exatamente como se encontra nos pátios das pedreiras, formando enormes pilhas, visando à redução de desperdício de matérias-primas e a preservação ambiental.

Sendo o pó de pedra um rejeito, é de fundamental importância o conhecimento das suas características químicas. Na Tabela 5 é apresenta a análise química do pó de pedra utilizado na pesquisa.

Tabela 5 – Análise química do pó de pedra.

Composição Química	Teor em massa (%)
Perda ao fogo – PF	0,92
Dióxido de silício – SiO ₂	68,0
Óxido de alumínio – Al ₂ O ₃	14,80
Óxido de ferro − Fe ₂ O ₃	2,61
Óxido de cálcio – CaO	2,52
Óxido de magnésio – MgO	2,01
Trióxido de enxofre – SO ₃	N.D.
Óxido de Sódio – Na ₂ O	3,85
Óxido de potássio – $ m K_2O$	5,00

A análise química do Pó de pedra foi realizada na ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland.

Com o objetivo de avaliar o risco ambiental da utilização do rejeito, foi realizado na ABCP o teste de lixiviação da amostra em estudo. A amostra foi submetida ao teste preconizado pela EPA 'Environmental Protection Agency – USA", método 1311 – Toxity Characterisite Leaching Procedure.

Complementado a avaliação quanto ao risco ambiental, foi realizado ainda o teste de teor de constituintes solubilizados, também realizado na ABCP, utilizou-se o método "Solubilização de Resíduos - NBR 10006". Os constituintes foram determinados no extrato solubilizado.

3.3.4 Agregado graúdo

O agregado graúdo utilizado na pesquisa foi a brita granítica de 9,5 mm, também denominada brita zero, de acordo com a classificação da NBR 7217/1987. Optou-se por utilizar um agregado graúdo de pequena dimensão, formato aproximadamente cúbico, de forma a obter-se melhores desempenhos quanto ao adensamento e moldagem dos corposde-prova. Todo o agregado graúdo utilizado na pesquisa foi proveniente de um mesmo lote de uma única pedreira.

A seleção do agregado foi feita de forma a obter-se melhores desempenhos quanto ao adensamento e moldagem dos corpos-de-prova, produzindo-se concretos com estruturas internas mais uniformes, objetivando reduzir a incidência de defeitos na microestrutura, e por conseqüência, interferência nas medidas eletroquímicas. Na Tabela 6 são apresentas as características físicas do agregado graúdo utilizado na pesquisa.

Tabela 6 - Características físicas do agregado graúdo.

Composição Granulométrica do Agregado Graúdo						
Abertura da Peneira ABNT (mm)	% Retida	% Retida	Método de ensaio			
Abertura da l'eneria Abivi (illili)	em massa	em massa	(NBR)			
19	0	0				
9,5	4,7	4,7				
4,8	5,5	10,2				
2,4	77,0	87,2	7217/1987			
1,2	11,4	98,6	7217/1907			
0,6	1,4	100				
< 0,15	1,5	100				
Total	100,0	-				
Módulo de Finura	6	,0	7217/1987			
Dimensão Máxima Característica (mm)	9,5		7217/1987			
Graduação	Brita zero		7211/1983			
Massa Específica (g/cm ³)	2,	70	9776/1987			

3.3.5 Aditivo superplastificante

Em determinados traços foi necessária a utilização de aditivo superplastificante, para moldagem dos corpos-de-prova com consistência pré-fixada (90 \pm 10 mm). Utilizouse um aditivo superplastificante a base de naftaleno sulfonado.

O aditivo superplastificante foi utilizado somente para os concretos referentes à mistura de resistência característica de 40 MPa, com a finalidade de obter-se uma consistência adequada, considerando a redução da água de amassamento da mistura, uma vez que o concreto possui baixa relação água cimento. A quantidade de superplastificante utilizada foi a recomendada pelo fabricante, qual seja: 1,5% em relação à massa de cimento. É importante ressaltar a correta homogeneização do aditivo na água de amassamento, através de agitação manual, minutos antes da confecção do concreto. Na Tabela 7 são apresentadas as características do superplastificante, fornecidos pelo fabricante do aditivo.

Tabela 7 – Características do aditivo superplastificante.

Características	Superplastificante
Massa específica	1,10 g/cm ³
Teor de cloreto	Zero
Composição básica	Naftaleno sulfonado
Dosagem recomendada	0,5% a 1,5% sobre a massa de cimento

Fonte: Manual técnico do fabricante – 40^a edição/2004

3.3.6 Adições incorporadas ao concreto

Foram introduzidos dois componentes aos concretos produzidos na pesquisa, quais sejam: o inibidor de corrosão, nitrito de sódio (NaNO₂), e o acelerador de corrosão, cloreto de sódio (NaCl), com o objetivos observar a influência no processo corrosivo das barras de aço.

Destaca-se que o percentual de 2% de nitrito de sódio foi adotado em relação à massa de cimento e adicionado ao concreto dissolvido na sua água de amassamento. Este percentual foi escolhido tomando como base às referências bibliográficas.

O grupo de pesquisa em corrosão da UFRN vem realizando pesquisas, ao longo dos últimos anos, utilizando os inibidores de corrosão para estruturas de concreto armado. Em um dos últimos trabalhos realizados, NÓBREGA (2004) estudou a influência da utilização dos inibidores nitrito de sódio e dicromato de potássio, com teores variando de 0 a 3% em relação à massa de cimento, tendo o nitrito de sódio, apresentado melhor desempenho. RIBEIRO (2006), realizou pesquisa utilizando os inibidores nitrito de sódio, dicromato de sódio e molibidato de sódio, com teores variando de 0,5% a 3,5%.

3.3.7 Água de amassamento do concreto

A água utilizada para a produção dos concretos foi proveniente da rede pública de abastecimento local.

3.3.8 Barras de aço

Na confecção dos corpos-de-prova de concreto para a realização das medidas eletroquímicas, foram utilizadas barras de aço CA-50 A, com diâmetro de 5/16"(0,8 cm) e 27 cm de comprimento.

Todas as barras de aço foram submetidas ao processo de limpeza, denominado decapagem, objetivando a retirada da camada superficial oxidada.

O processo de decapagem foi realizado no Laboratório de Materiais de Construção da UFRN, seguindo o procedimento descrito abaixo:

- a) Após a realização dos cortes, as barras foram mergulhadas em ácido nítrico (HNO₃) a 5% por aproximadamente 10 minutos, ou até que se observasse o início do desprendimento da camada de óxido;
- b) Fazendo-se uso de uma escova de cerdas de aço, retirou-se o óxido que ainda continuava aderido à barra de aço;
- c) Em seguida, as peças foram lavadas em água corrente e colocadas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1M durante 10 minutos;
- d) Após a imersão em solução de hidróxido de sódio, procedia-se uma análise criteriosa com a lupa, quanto à permanência de incrustações. Caso ainda

existisse óxido aderido à superfície da barra, repetia-se a operação de limpeza, através de nova decapagem;

- e) Por fim, as peças eram secas em estufa a 100°C por 30 minutos e liberadas para o processo de inclusão no concreto fresco;
- f) Todo tratamento de decapagem foi realizado no dia de moldagem dos corpos-de-prova.

Embora o aço utilizado na construção seja utilizado com uma camada fina de óxido aderida a sua superfície, neste trabalho foi necessário proceder a decapagem do aço, de forma que as medidas eletroquímicas não tivessem interferências causadas pela camada de óxido já existente.

Garantir a inexistência de corrosão das barras de aço utilizadas nos ensaios eletroquímicos do concreto armado é de fundamental importância na realização das medidas eletroquímicas, de forma a garantir resultados confiáveis.

Este mesmo processo de decapagem do aço foi utilizado por CRIVELARO et al. (2000), GOODWIN et al. (2000) e BARRETO (2003).

PROPORCIONAMENTO DOS MATERIAIS

Para a definição das proporções a serem utilizadas na pesquisa foi adotado o método do engenheiro Salvador Giamuso (GIAMUSO,1992), que consiste em fixar-se a quantidade de água da mistura e a relação água cimento, calculando-se o teor de agregado total da mistura, a partir da resistência característica do concreto (f_{ck}) especificada em projeto e da trabalhabilidade requerida. Foram realizadas várias dosagens experimentais, partindo-se das resistências desejadas, observando-se as consistências de cada dosagem, até decidir-se pela composição que atendesse os objetivos da pesquisa.

3.3.9 Planejamento dos ensaios

Foram fixadas as resistências características (f_{ck}) de 20 MPa e 40 MPa, buscando-se representar um concreto convencional e um concreto de alta resistência, respectivamente, permitindo realizar um comparativo entre os dois materiais no estado endurecido, quanto à

resistência à compressão, à microestrutura, e quanto ao aspecto de durabilidade, através das medidas eletroquímicas. Fixou-se ainda, a sua consistência em 90 ± 10 mm.

A confecção e moldagem dos corpos-de-prova foram realizadas de acordo com a NBR 5738/2003.

Inicialmente, foram moldados corpos-de-prova utilizando-se areia natural de leito de rio, para as duas resistências citadas, com o objetivo de comparar os resultados dos ensaios com esses corpos aos resultados obtidos com os corpos moldados com o pó de pedra, visto que a sua influência na durabilidade das estruturas de concreto é pouco conhecida. Na Tabela 8 são apresentados os traços, utilizados na produção dos concretos.

Tabela 8 - Traços utilizados para produção dos concretos

Denominação		_		Consumo		Aditivos	
do Traço	Traço	f _{ck} (MPa)	a/c	de Cimento (kg/m³)	Superplasti -ficante (ml)	Nitrito de sódio NaNO ₂ (g)	Cloreto de sódio NaCl (g)
TA20	1: 1,60 : 3,05	20	0,65	375	-	-	-
TP20	1: 1,60 : 3,05	20	0,65	375	-	-	-
TPN20	1: 1,60 : 3,05	20	0,65	375	-	7,5	-
TPS20	1: 1,60 : 3,05	20	0,65	375	-	-	7,5
TA40	1: 1,41: 1,98	40	0,45	514	7,7	-	-
TP40	1: 1,41: 1,98	40	0,45	514	7,7	-	-
TPN40	1: 1,41: 1,98	40	0,45	514	7,7	10,3	-
TPS40	1: 1,41: 1,98	40	0,45	514	7,7	-	10,3

Traço: cimento:agregado miúdo:agregado graúdo

f_ck - resistência característica do concreto

a/c - relação água/cimento

3.3.10 Moldagem, adensamento e cura dos corpos-de-prova de concreto

Os materiais utilizados na pesquisa foram pesados em balanças eletrônicas, devidamente calibradas. Na pesagem dos aditivos foi utilizada uma balança com capacidade de carga de 1500 g e resolução de 0,01 g, marca MARTE, modelo AS 5500. O agregado graúdo, agregado miúdo e cimento foram pesados em balança eletrônica com capacidade de carga de 15000 g e resolução de 0,50 g, marca MICROWA. A água utilizada na mistura foi medida com o auxílio de proveta de 1000 ml.

Para a produção do concreto foi utilizada uma betoneira de eixo inclinado, com capacidade nominal de 120 litros. Antes da colocação dos materiais na betoneira, o cilindro era molhado com o objetivo da água de amassamento do concreto não ser absorvida pelo equipamento, tendo-se o cuidado de drenar a água acumulada no cilindro.

A sequência de introdução dos materiais na betoneira, bem como o tempo de amassamento do concreto, seguiram a seguinte ordem:

- a) Com a betoneira parada foi introduzido o agregado graúdo e parte da água de amassamento;
- b) Com a betoneira em movimento foram introduzidos o agregado miúdo, o cimento e o restante da água. Quando da utilização do aditivo superplastificante, o mesmo foi diluído em uma pequena fração da água e homogeneizado à segunda parte da água a ser adicionada na mistura.
- c) O agregado miúdo e o cimento foram misturados previamente, antes de serem colocados na betoneira.
- d) O tempo de mistura após todos os materiais serem colocados na betoneira obedeceu ao seguinte critério: após a adição dos materiais na betoneira, realizou-se o movimento giratório por 5 minutos, sendo o intervalo de tempo para colocação de cada material, de cerca de 2 minutos.
- e) Para garantir a homogeneização da mistura optou-se em efetuar a raspagem das paredes do cilindro em rotação, misturando o material aderido à superfície.
- f) A descarga do concreto fresco foi realizada diretamente em bandejas, com superfície limpa, não absorvente e estanque.
- g) Observado algum sinal de segregação ou exudação, realizava-se a homogeneização da mistura com colher de pedreiro.
- h) Transcorridos o período de tempo necessário à mistura, determinava-se a consistência do concreto, através do ensaio de abatimento do tronco de cone de acordo com as recomendações da NBR 7223/1984.

- Com as formas devidamente preparadas, com as barras de aço posicionadas em seu interior, o concreto foi colocado dentro dos moldes com auxilio de colher de pedreiro.
- j) O adensamento de todos os corpos-de-prova foi realizado manualmente, em virtude da dificuldade de se introduzir um vibrador de imersão nos corposde-prova destinados aos ensaios eletroquímicos, sem comprometer o deslocamento das barras de aço imersas no concreto. Diante do exposto, optou-se em padronizar o adensamento manual para todos os corpos-deprova.
- k) Para os corpos-de-prova destinados aos ensaios de resistência à compressão, utilizou-se os moldes cilindros de diâmetro de 15 cm e altura 30 cm, seguindo recomendações da NBR 5738/2003.
- Após o adensamento, o concreto foi deixado dentro do molde por cerca de 24 horas.
- m) Decorridas às 24 horas iniciais, os corpos-de-prova de concreto eram retirados dos moldes e submetidos ao processo de cura, por imersão por 27 dias, quando se tratava dos corpos-de-prova para os ensaios eletroquímicos. Os corpos-de-prova para os ensaios de resistência à compressão teve o tempo de cura de 3, 7 e 28 dias. Após esse tempo os corpos-de-prova eram retirados nos prazos de execução dos ensaios.

Para cada composição de concreto foram moldados 3 corpos-de-prova para o rompimento nas idades de 3, 7 e 28 dias, sendo o resultado para cada idade computado como a média aritmética dos valores obtidos.

ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCRETO

3.3.11 Ensaio de abatimento do tronco de cone

A determinação da consistência do concreto fresco foi avaliada através do ensaio de abatimento do tronco de cone, de acordo com a NBR 7223/1984.

Os equipamentos utilizados para a realização deste ensaio foram:

- Molde de aço em forma de tronco de cone reto, com 30 cm de altura, e ambas as bases abertas, a inferior com 20 cm e a superior com 10 cm;
- Haste de aço com 60 cm de comprimento e 1,6 cm de diâmetro;
- Régua graduada.

Buscou-se, com a realização deste ensaio, encontrar a consistência pré-estabelecida para moldagem dos corpos-de-prova. Várias composições de concreto foram elaboradas até a obtenção das proporções de materiais de consistência desejada.

3.3.12 Ensaio de resistência à compressão

A resistência à compressão foi avaliada de acordo com a NBR-5739/1994.

Os equipamentos utilizados para a realização deste ensaio foram:

- Prensa da marca CONTROLS 20063, Cernusco s/n, italiana, com capacidade de 3000 kN.
- Molde para capeamento dos corpos-de-prova.

3.3.13 Análise da microestrutura do concreto

As micrografias foram realizadas no Laboratório de Ensaios de Materiais do Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu SS-550 SUPERSCAN, com EDS acoplado. Antes da realização da análise micrográfica as amostras foram colocadas na estufa a 100°C, durante trinta minutos, com o objetivo de retirar a umidade superficial e atingir o vácuo de metalização, e foram metalizadas com ouro.

Algumas amostras foram escolhidas na realização das análises micrográficas por serem consideradas representativas para as diferentes variáveis estudadas. Foram escolhidos os seguintes concretos: TA20, TPN20, TA40 e TP40.

Os corpos-de-prova das amostras analisadas têm dimensões aproximadas de 2,0 x 2,0 x 1,0 cm e idades superiores à 28 dias, por ser esta a idade de referência das propriedades de resistência mecânica do concreto. Segundo METHA e MONTEIRO (1994), 28 dias é o período necessário para que o processo de hidratação do cimento seja realizado, onde a resistência requerida é alcançada.

Para todas as amostras analisadas utilizou-se o seguinte critério de análise: realizou-se uma vista geral das amostras com amplitudes de 200 vezes, em seguida procurou-se identificar as fases agregado e pasta de cimento, visualizando a espessura média da zona de transição com amplitudes de 700 vezes. Identificada a zona de transição, com amplitudes de 1000 e 2000 vezes, foram escolhidos pontos para visualização do interior da zona de transição e da matriz da pasta. Com amplitudes variando de 4000 até 10000 vezes realizou-se a análise química dos pontos previamente selecionados de forma a identificar a constituição química da amostra.

ENSAIO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO DO AÇO DO CONCRETO

Com o objetivo de avaliar o processo corrosivo do aço imerso no concreto, optou-se em realizar a técnica eletroquímica chamada de Método Galvanostático, por ser um método pouco difundido e pouco utilizado por pesquisadores na avaliação da corrosão das armaduras do concreto, e principalmente por ser um método bastante simples, que exige uma instrumentação de baixo custo e de respostas capazes de identificar com eficiência o comportamento eletroquímico da barra de aço embutida no concreto.

3.3.14 Geometria e dimensões dos corpos-de-prova

Para realização dos ensaios de corrosão foram confeccionados corpos-de-prova cilíndricos com diâmetro de 15 cm e altura de 30 cm, com seis barras de aço CA-50 A, com diâmetro de 5/16"(0,8 cm) e 27 cm de comprimento, dispostas a cerca de 3,0 cm da superfície lateral.

A opção de utilização do molde cilindro, padrão no ensaio de resistência à compressão, na confecção dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de corrosão, se justifica pela importância de se garantir as mesmas condições de moldagem e adensamento, realizados em todo o concreto em estudo.

Neste trabalho optou-se pela utilização de seis barras de aço distribuídas de forma equidistante e dispostas a cerca de 3,0 cm da superfície lateral, para garantir um recobrimento de concreto de 3,0 cm. As áreas das barras de aço que ficavam em contato com o meio ambiente foram protegidas com graxa automotiva antioxidante e a prova d'água. Sendo esta retirada antes da realização das medidas galvanostáticas.

A área total do eletrodo de trabalho em estudo é de 376,8 cm2, o que equivale ao somatório das áreas de cada barra de aço.

Na Figura 23 está ilustrado o corpo-de-prova utilizado nas medidas galvanostáticas.

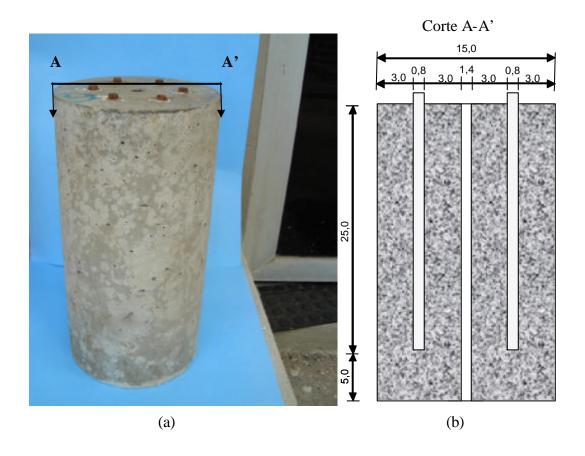


Figura 23 - (a) Corpo-de-prova utilizado no ensaio de medidas galvanostáticas; (b) Vista do corte A-A'.

No centro do corpo-de-prova existe um orifício passante com diâmetro de 1,4 cm, cujo objetivo é permitir a colocação do eletrodo de referência (E.R.), de forma a assegurar que a medida seja sempre realizada com o eletrodo de referência à mesma distância do

eletrodo de trabalho (E.T.), o qual é composto por um conjunto das barras de aço, possibilitando a realização de medidas simultâneas em paralelo, produzindo então um campo elétrico simétrico, o que favorece a redução da queda ôhmica, e como consequência diminui os erros nas medidas. A distância entre cada barra de aço e o eletrodo de referência é de cerca de 3,0 cm.

A queda ôhmica do concreto, queda de potencial provocada pela sua resistividade elétrica, deve ser compensada para se evitar a obtenção de valores de corrente de corrosão (i_{corr}) inferiores aos reais. A compensação de queda ôhmica pode ser feita eletronicamente com a utilização de equipamentos modernos ou por meio de cálculos matemáticos (WOLYNEC, 2003), podendo ser bastante reduzida pela utilização de um contra-eletrodo com uma grande área, disposto de forma adequada na célula eletroquímica.

Utilizou-se como contra-eletrodo um tubo de aço inoxidável, disposto em volta do corpo-de-prova, de diâmetro 17 cm por 30 cm de altura. Sendo a distância entre o tubo e as barras de aço de cerca de 3,5 cm. O contra-eletrodo apresenta uma área de 1601,4 cm². Ressalta-se que o contra eletrodo deve deixar a corrente passar com facilidade, A densidade de corrente no contra eletrodo é muito menor do que a densidade de corrente no eletrodo de trabalho. Diante do exposto, justifica-se a utilização de um contra-eletrodo de área bem superior ao eletrodo de trabalho, bem como o material do mesmo ser de aço inoxidável.

A figura 24 ilustra a disposição das seis barras de aço (eletrodo de trabalho), a localização do eletrodo de referência e a disposição do tubo de aço inoxidável (contraeletrodo), imersos em uma solução a 3,5% de NaCl..

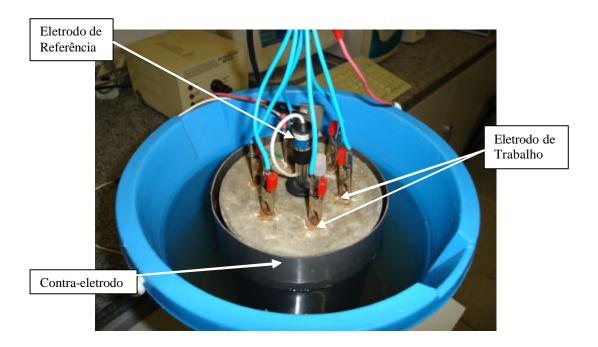


Figura 24– Célula eletroquímica do arranjo experimental.

Algumas adaptações foram necessárias na moldagem dos corpos-de-prova para as medidas eletroquímicas, tais como:

- Confecção de uma base para o molde cilíndrico, padrão do ensaio de resistência à compressão, dotada de seis reentrâncias com roscas, para o posicionamento das barras de aço dentro do molde antes da colocação do concreto fresco;
- Confecção de uma peça plástica, com o objetivo de garantir a permanência das barras de aço no local desejado, durante o adensamento do concreto;
- Confecção de uma haste de aço utilizada para a formação do orifício, onde posteriormente seria colocado o eletrodo de referência. A haste era inserida ao concreto já adensado e retirada após o início da pega do concreto.

3.3.15 Metodologia utilizada para monitoração eletroquímica da corrosão do aço em concreto através do método galvanóstático

A monitoração eletroquímica da corrosão das barras de aço no concreto foi realizada mediante o emprego de curvas de polarização através do método galvanóstático, que será descrito a seguir.

Para realização das medidas eletroquímicas montou-se a célula eletroquímica, que consiste em imergir o corpo-de-prova em análise, contendo as seis barras de aço (eletrodo de trabalho) em solução de cloreto de sódio a 3,5% em um recipiente plástico, juntamente com o contra-eletrodo de aço inox contornando o corpo-de-prova; e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, Ag/AgCl, que é colocado no orifício no centro do corpo-de-prova. Com o auxílio de fios e pegadores fez-se o contato elétrico entre as seis barras de aço, o eletrodo de referência, o contra-eletrodo e o pontenciostato acoplado a um computador, para realização da medida eletroquímica, conforme indicações do fabricante do equipamento.

O espaçamento entre as barras de aço do eletrodo de trabalho é de cerca de 3,3 cm, e de aproximadamente 3,0 cm entre cada uma destas barras e o eletrodo de referência. Já o espaçamento entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo é de cerca de 3,5 cm.

Todos os corpos-de-prova ficaram submersos em solução de cloreto de sódio a 3,5%, antes da realização das medidas eletroquímicas por um período mínimo de 48 horas. O teor de cloreto de sódio adotado na pesquisa teve como referência à salinidade dos oceanos, que está na faixa de 3,49% a 3,54% (GENTIL, 1996) e trabalhos anteriores (BARRETO, 2004; NÓBREGA, 2004; DA LUZ, 2005; RIBEIRO, 2006).

Células eletroquímicas com características semelhantes foram utilizadas por pesquisadores da UFRN na realização de medidas eletroquímicas (BARRETO, 2003 e DA LUZ, 2005). Para realização da medida utilizou-se o pontenciostato/galvanostato MQPG-01 da MICROQUÍMICA; instrumento que tem controle da diferença de potencial que atravessa o par eletrodo de trabalho-contra-eletrodo e é ajustada para manter a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, de acordo com o programa fornecido por um gerador de função, alternativamente seu trabalho é forçar através do eletrodo de trabalho qualquer corrente requerida para alcançar o potencial desejado para

qualquer tempo (BARD, 1980). Na figura 25 está ilustrado o arranjo experimental da célula eletroquímica utilizada na pesquisa na realização das medidas galvanóstáticas.

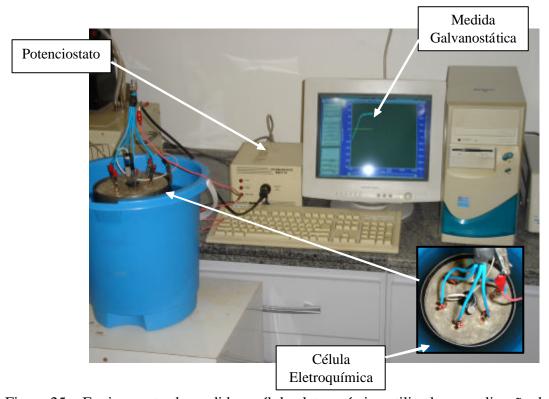


Figura 25 – Equipamento de medida e célula eletroquímica utilizada na realização das medidas galvanostáticas.

A polarização do eletrodo de trabalho foi feita com controle linear de corrente elétrica. Adotou-se uma corrente inicial de 100 μ A e corrente final de -100 μ A, com velocidade de varredura de - 0,1 μ A/cm². Justifica-se a escolha da citada corrente inicial, pela necessidade de se realizar a medida polarizando o eletrodo de trabalho próximo ao potencial corrosão, possibilitando assim o estudo de parâmetros da região curva da equação de Tafel, onde o sobrepotencial é menor do que 0,03 V.

A densidade de corrente adotada corresponde a uma taxa de varredura de corrente de $0,27~\mu\text{A/cm}^2$. Sabe-se que a constante de tempo para o concreto é alta, e isso faz com que a resposta dessa célula à excitação seja lenta, logo, definiu-se que a taxa de varredura de corrente seria baixa, de forma a permitir a realização da medida com o eletrodo de trabalho polarizado.

Sendo alta a constante de tempo do concreto, é necessário proceder o condicionamento da medida para que, garantidas as mesmas condições, o eletrodo com o seu sistema reproduza as medidas.

O tempo de condicionamento permite realizar a medida, com o carregamento sempre igual do capacitor relacionado à dupla camada elétrica. Este tempo foi encontrado a partir de experiências anteriores em medidas de curva de polarização, sendo de 1000 segundos (16,6 minutos), feitas pelo grupo de corrosão da UFRN, sofrendo algumas adaptações necessárias à realização do método galvanostático. O eletrodo foi polarizado por 3000 segundos e após esse tempo o sistema em estudo apresentava os valores de corrente e potencial. O item 2.4.1 apresenta justificativa da necessidade de condicionamento da medida.

INTERVALOS DE CONFIANÇA

A análise estatística dos parâmetros eletroquímicos encontrados foi feita usando intervalos de confiança (COSTA NETO, 2002).

O valor verdadeiro da média populacional μ , é encontrado construindo-se um intervalo para o qual existe uma probabilidade dele encerrar o valor desta média. Essa probabilidade, fixada pelo pesquisador, é conhecida com grau de confiança 1- α .

Uma forma de construir o citado intervalo é usando um estimador da média populacional, que é a média amostral, \bar{x} . Quando a variável x tem média e variância populacionais μ e σ^2 , respectivamente, pode-se mostrar que ela obedece a uma distribuição que tende à distribuição normal com média μ e variância σ^2/n .

Pelo fato de a distribuição normal ser simétrica, o intervalo de confiança para μ comporta-se como: \bar{x} \pm a margem de erro.

Nesse trabalho, a variância populacional, σ^2 , não é conhecida, e sim seu estimador s_x^2 , e a propriedade torna-se melhor representada por uma distribuição de Student com n·1 graus de liberdade, e que faz o intervalo de confiança ser:

$$\overline{x} - t \frac{s}{\sqrt{n}} \le m \le \overline{x} + t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Ao se avaliar se a propriedade média de uma amostra é maior do que a propriedade média da outra, deve-se trabalhar com a diferença entre as médias. Para isso, a variância da diferença entre as propriedades deve ser dada por:

$$\frac{s}{\sqrt{n}} = \left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n^2}\right)^{1/2} \tag{4.1}$$

com o número de graus de liberdade aproximadamente igual a n_1+n_2-2 . Como consequência, o intervalo de confiança a ser encontrado é:

$$\overline{x_1} - \overline{x_2} - t\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1}} \le m_1 - m_2 \le \overline{x_1} - \overline{x_2} + t\sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{n_1}}$$

O número de graus de liberdade, ϕ , pode ser calculado pela equação de Aspin-Welch, adaptada para o tamanho da amostras n=3:

$$\mathbf{f} = 4 \frac{(s_1^2 + s_2^2)}{s_1^4 + s_2^4} \tag{4.2}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados, buscando estabelecer correlação entre as diferentes variáveis estudadas, observando a influência das adições nos concretos em estudo, quanto à resistência à compressão, à microestrutura e à análise de corrosão através do método galvanostático.

5.1. AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL DO PÓ DE PEDRA

5.1.1. Lixiviação do pó de pedra

O ensaio de lixiviação de resíduos sólidos foi realizado com o objetivo de classificar o pé de pedra quanto ao seu risco de contaminação, conforme diretrizes da NBR 10004/04. A referida norma classifica os resíduos quanto aos riscos potenciais ao ambiente e à saúde pública, para que estes possam ter manuseio e destinação adequados.

Para efeito de classificação a NBR 10004 estabelece três classes:

- Resíduos classe I perigosos
- Resíduos classe II não inertes
- Resíduos classe III inertes

Os resíduos perigosos são aqueles que apresentam risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. Além disto os resíduos podem ser classificados como perigosos se apresentarem uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade ou patogenicidade.

Os resíduos inertes são aqueles que submetidos ao teste de solubilização de resíduos conforme a NBR 10006/04, não tiveram nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, conforme estabelece a norma.

Os resíduos não inertes são aqueles que não se enquadram nas características dos perigosos ou dos inertes. Podendo ter propriedades como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

A Tabela 9 apresenta o teor de constituintes lixiviados do pó-de-pedra utilizado na pesquisa.

Tabela 9 - Teor de constituintes lixiviados do pó de pedra.

			D() 1	Limites (ppm)		
Elemento			Pó de pedra	Limite de detecção	NBR 10005/04	
Cádmio	Cd	ppm	N.D.	0,005	0,5	
Mercúrio	Hg	ppm	N.D.	0,0001	0,1	
Arsênio	As	ppm	N.D.	0,0001	1,0	
Selênio	Se	ppm	N.D.	0,0001	1,0	
Prata	Ag	ppm	N.D.	0,015	5,0	
Bário	Ba	ppm	0,69	0,5	70,0	
Cromo	Cr	ppm	N.D.	0,02	5,0	
Chumbo	Pb	ppm	0,022	0,01	1,0	
Fluoreto	F ⁻	ppm	0,66	0,02	150,0	
рН	pН	-	3,84	-	-	

$N.D. = N\tilde{a}o detectado$

Analisando os resultados apresentados na Tabela 9 observa-se que nenhum dos compostos apresentou concentração que ultrapasse às especificações da norma. Pode-se afirmar então, que com base neste ensaio, o material não pode ser classificado como tóxico e perigoso.

5.1.2. Solubilização do pó de pedra

O objetivo deste ensaio é diferenciar os resíduos das classes II e III, isto é, investigar se o resíduo é inerte ou não inerte.

A Tabela 10 apresenta o teor de constituintes solubilizados do pó-de-pedra utilizado na pesquisa.

Tabela 10 - Teor de constituintes solubilizados.

			D/ 1 1	Limites (pp	om)
Elemento			Pó de pedra	Limite detecção	de NBR 10006/04
Cádmio	Cd	ppm	N.D.	0,005	0,005
Mercúrio	Hg	ppm	N.D.	0,0001	0,001
Arsênio	As	ppm	N.D.	0,0001	0,01
Selênio	Se	ppm	N.D.	0,0001	0,01
Prata	Ag	ppm	N.D.	0,015	0,05
Bário	Ba	ppm	0,20	0,5	0,7
Cromo	Cr	ppm	N.D.	0,02	0,05
Cobre	Cu	ppm	0,0057	0,001	2,0
Chumbo	Pb	ppm	0,0081	0,002	0,01
Zinco	Zn	ppm	N.D.	0,01	5,0
Manganês	Mn	ppm	N.D.	0,03	0,1
Alumínio	Al	ppm	0,13	0,1	0,2
Ferro	Fe	ppm	0,14	0,04	0,3
Sódio	Na	ppm	4,45	0,3	200,0
Sulfatos	$(SO_4)^{2-}$	ppm	13,58	0,5	250,0
Nitratos	N	ppm	N.D.	0,5	10,0
Cloretos	Cľ	ppm	3,58	0,05	250,0
Fluoretos	F	ppm	0,05	0,02	1,5
Cianetos	C^{-}	ppm	N.D.	0,05	0,07
Fenóis	CN-	ppm	N.D.	0,0001	0,01
pН	pН	-	7,55	-	

$N.D. = N\tilde{a}o detectado$

Analisando os resultados apresentados na Tabela 10, se observa que nenhum dos compostos apresentou concentração que ultrapasse às especificações da norma.

Pode-se afirmar então, que com base nestes ensaios, que o pó de pedra pode ser classificado como material inerte e que a sua utilização em estruturas de concreto não traz nenhum dano à saúde e ao meio ambiente.

5.2. RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão do concreto é uma das propriedades mais importantes quando se avalia o desempenho de uma estrutura. É o principal parâmetro que o engenheiro utiliza na avaliação da capacidade de resistir esforços sem que haja ruptura. A resistência de um concreto está relacionada com a sua estrutura interna. De maneira geral, quanto mais poroso for o concreto menor tende a ser a sua resistência à compressão. Também é possível relacionar a resistência mecânica do concreto com a sua resistência ao transporte de carga elétrica e, por conseguinte, com a capacidade de proteger o aço imerso no seu interior.

Na figura 26 é apresentado o comportamento dos diferentes concretos utilizados com categorias de 20 MPa e 40 MPa, e com idades de 3, 7 e 28 dias. Os valores de resistência à compressão correspondem à média aritmética de cada três corpos-de-prova ensaiados.

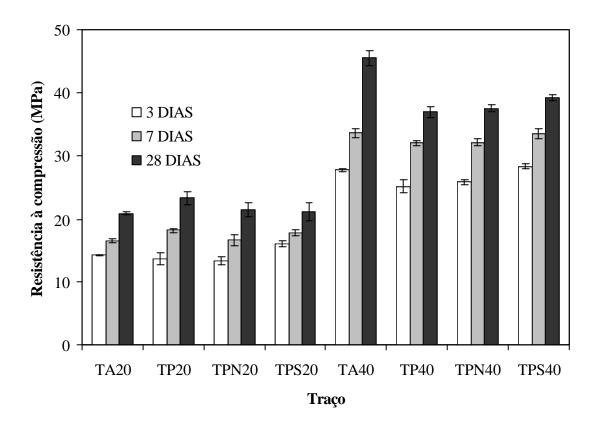


Figura 26 – Resistência à compressão do concreto de categoria 20 MPa e 40 MPa em função do traço.

Todas as considerações que se seguem neste item têm como base os resultados ilustrados na figura 26.

Pode ser observado que nas idades de 7 e 28 dias os concretos de categoria 20 MPa apresentam comportamento similar.

Aos 3 dias, observa-se que o concreto TPS20 foi o que apresentou melhor desempenho. Isto pode ser explicado pela presença do NaCl, que possivelmente proporcionou a aceleração do processo de hidratação do cimento, resultando em resistências maiores nas primeiras idades.

Entretanto, aos 28 dias, esse mesmo concreto (TPS20) não apresentou o mesmo desempenho em relação aos demais, de mesma categoria. Tal perda de desempenho está relacionada ao crescimento acelerado de grandes cristais de hidróxido de cálcio e etringita, que acontece nas primeiras idades do concreto, causando a redução da superfície específica

dos cristais e diminuindo as forças de adesão entre a pasta de cimento e o agregado. Como conseqüência, sua microestrutura apresenta-se mais porosa, implicando na redução de sua resistência à compressão.

Aos 7 dias o concreto TP20 apresenta melhor desempenho de resistência à compressão. Este comportamento se repete aos 28 dias. Pode-se explicar esta tendência dos concretos contendo o pó de pedra de categoria 20 MPa, devido, possivelmente, ao efeito de colmatação dos poros ocasionado pelos finos da mistura (filer), resultando em concretos menos permeáveis e conseqüentemente de resistências maiores.

Comparando as resistências dos concretos TP20 e TA20 aos 7 e 28 dias, observa-se um melhor desempenho do concreto contendo o pó de pedra. Embora tendo sido executado com a mesma relação a/c, o concreto contendo areia natural apresenta uma resistência mais baixa, possivelmente, por não ter sido beneficiado pelo refinamento dos poros.

Quanto ao comportamento do concreto TPN20, observa-se uma pequena redução de resistência em relação ao concreto TP20. A presença de NaNO₂ pode está interferindo na formação dos produtos de hidratação do cimento e na estrutura dos poros, resultando em resistências menores.

Segundo NEVILLE (1997) e METHA e MONTEIRO (1994), a resistência à compressão dos concretos é regida por uma série de fatores, entre outros, são: natureza e dosagem do ligante do material cimentante, granulometria, máxima dimensão, forma, textura superficial, resistência e rigidez dos agregados, relação água cimento, porosidade, relação cimento/inertes, idade; grau de compactação, condições de cura e condições de realização do ensaio.

Quanto ao comportamento dos concretos com resistência característica de 40 MPa, observa-se que aos 7 e 28 dias os diferentes concretos apresentam um comportamento semelhante, tendo os concretos TA40 e TPS40 apresentado melhores desempenhos.

Nas idades de 7 e 28 dias, em todas as composições dos concretos de categoria 40 MPa, contendo pó de pedra na mistura, o desempenho de resistência à compressão é inferior ao concreto contendo areia. Aos 28 dias o concreto TA40 apresentou desempenho significativamente superior aos concretos contendo pó de pedra. É provável que na mistura com pó de pedra e relação a/c de 0,45, não tenham ocorrido todas as reações de hidratação

do cimento, necessárias a uma matriz de cimento mais densa e uma zona de transição agregado/pasta de cimento menos enfraquecida, pois agregados muito finos necessitam de uma maior quantidade de água, devido a maior superfície específica a ser revestida pela pasta de cimento hidratada. Embora se tenha inserido um aditivo superplastificante às misturas dos concretos de categoria 40 MPa, este não desempenhou a função de reduzir a tensão superficial entre as partículas de forma eficaz, e como conseqüência, o adensamento não foi bem executado, contribuindo para a formação da zona de transição porosa e provavelmente de maior espessura, resultando em concretos de baixa resistência.

Quando se compara o desempenho de resistência à compressão dos concretos de categoria 20 MPa e dos concretos de categoria 40 MPa, para as proporções de materiais utilizadas nessa pesquisa, observa-se que com a substituição total da areia pelo pó de pedra, os concretos de categoria 40 MPa não apresentam resultados satisfatórios. Enquanto que para os concretos de categoria 20 MPa é notório o ganho de desempenho. É provável que, para os concretos utilizando o pó de pedra, um incremento na relação água cimento, aliado a um superplastificante mais eficaz, resulte em concretos de resistências com desempenhos melhores.

Em pesquisa realizada por POSSAN et.al, (2003), com diferentes composições de concreto utilizando o pó de pedra, os autores observaram que o incremento de pó de pedra reduz a resistência dos concretos para os traços de maior consumo de cimento e para os traços de menor consumo de cimento, apesar de se trabalhar com relações a/c maiores, o incremento do pó de pedra proporciona um aumento da resistência à compressão, principalmente para a idade de 28 dias.

GONÇALVES (2000), citando BONAVATTI e IRRASSAR afirma que no concreto endurecido, a presença de materiais finos pode ser benéfica para concretos de baixas resistências. De acordo com SALLES et al. (1995) e PAULON, citados por GEYER (2001), a resistência à compressão de concretos com elevada relação água/aglomerante, como são os casos dos concretos massa e concretos compactados com rolo, é aumentada com a adição de finos inertes de granulometria média menor que 75 µm, por exemplo, com adições de pós de pedra. Esta afirmação pode ser confirmada nos concretos de 20 MPa, estudados nesta pesquisa.

As características microestruturais dos concretos são influenciadas não somente pela proporção dos materiais, mas também pelo processo de moldagem e processo de cura do concreto, que tem uma dependência importante quanto ao volume do material a ser trabalhado. A falta de adensamento e cura adequada resulta em um material mais poroso, mesmo que as proporções de materiais na mistura sejam mantidas, resultando em concretos menos resistentes.

Nessa pesquisa foram confeccionados corpos-de-prova com características que garantissem a maior aproximação possível entre a microestrutura de concretos confeccionados para os ensaios mecânicos, para os ensaios destinados à avaliação da microestrutura e para os ensaios destinados às medidas eletroquímicas.

5.3. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO

A análise da microestrutura do concreto através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada com concretos de idades superiores a 28 dias, permitiu observar a morfologia da estrutura cristalina das amostras em estudo. Para identificar os compostos encontrados na microscopia, utilizou-se a microanálise realizada através de microsonda (EDS).

A análise da microestrutura do concreto teve como objetivo a busca da existência de fissuras entre os componentes e a avaliação da zona de transição entre a matriz da pasta de cimento e o agregado, considerando que em concretos convencionais a zona de transição possui características físicas e químicas bem diferentes da matriz da pasta de cimento e, conseqüentemente, grande influência na resistência e durabilidade do concreto. A zona de transição surge quando uma película de água se forma ao redor dos agregados durante o processo de inclusão da água de amassamento do concreto, aumentando assim a relação água/cimento desta área.

A figura 27 apresenta uma vista geral do concreto de concreto TPN20. Com esta amplitude não é possível distinguir as diferentes fases existentes no concreto, é possível apenas visualizar as fases agregado e pasta de cimento.

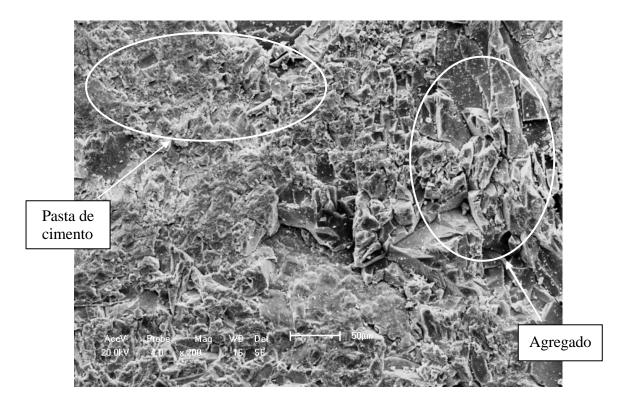


Figura 27 – Micrografia destacando a vista geral do concreto TPN20, ilustrando a fase agregado e a pasta de cimento.

As figuras 28, 29 e 30 ilustram a espessura média da zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento dos concretos TA20, TA40 e TP40 respectivamente. É possível visualizar a fissura existente entre os componentes agregados e pasta de cimento, não sendo possível identificar os cristais formados, bem como a magnitude da porosidade existente nas amostras.

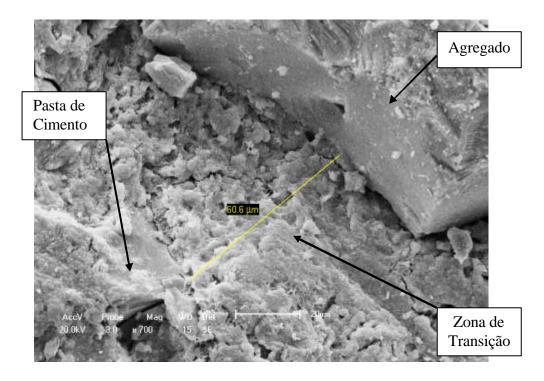


Figura 28 – Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.

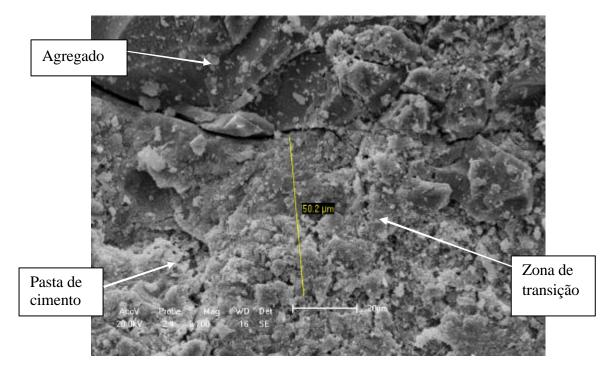


Figura 29 — Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA40.

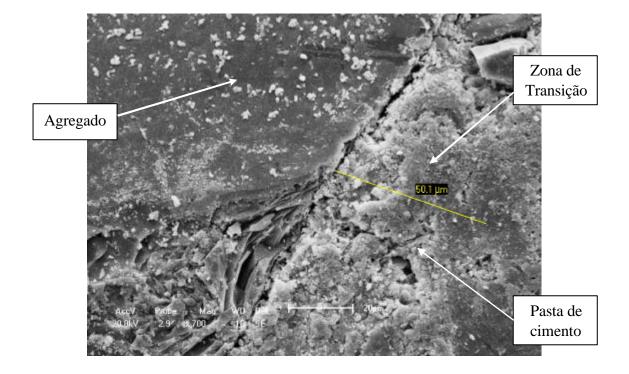


Figura 30 – Micrografia ilustrando a dimensão da zona de transição entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TP40.

Na figura 31 observa-se claramente a fissura existente entre duas fases distintas, identificadas como agregado e pasta de cimento do concreto TA20. Nessa figura estão ilustrados os pontos A, B, C e D, onde foram realizadas as análises químicas.

Na figura 32 está ilustrada a análise espectroscópica realizada no ponto A da figura 31. Nessa figura pode-se identificar a pasta de cimento, composta de diversos constituintes químicos, sendo eles: cálcio, silício, sódio, magnésio, alumínio e cloro. Tendo predominância o cálcio e o silício.

As análises químicas realizadas nos pontos B, C e D, ilustrados na figura 31, estão apresentados na Tabela 11. Pode-se observar nos pontos B e C, que há uma predominância do silício, embora existam outros constituintes, caracterizando o agregado. Os outros constituintes químicos que aparecem na análise resultam, possivelmente, dos produtos de hidratação do cimento, presentes na superfície do agregado. No ponto D da figura, a análise espectroscópica apresenta as mesmas características do ponto A, porém com menor quantidade de silício, sendo identificado como pasta de cimento. Na Tabela 11, constam também as análises químicas realizadas nos demais pontos selecionados, indicados nas figuras 34, 36, 37 e 38.

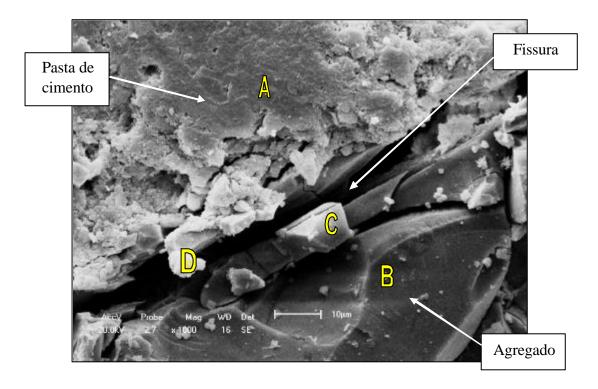


Figura 31 – Micrografia ilustrando a fissura existente entre o agregado e a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.

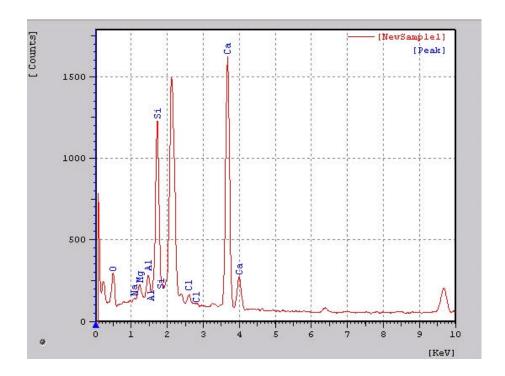


Figura 32 – Análise espectroscópica realizada no ponto A ilustrado na figura 31, referente ao concreto TA20.

Tabela 11 – Elementos químicos encontrados nas análises espectroscópicas realizadas nas amostras de concreto (em % peso).

Elemento	TA 20 (Figura 31)		TPN20 (Figura 34)			TP40 (Figura 36)		TA20 (Figura 37)		TA40 (Figura 38)							
químico	A	В	С	D	A	В	С	D	A	В	С	A	В	С	A	В	С
0	66,0	61,1	64,3	75,8	59,8	63,4	54,3	44,6	71,3	69,7	63,5	76,1	87,0	84,0	77,2	74,1	73,5
F	-	-	-	-	1,0	-	13,4	15,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	1,3	1,1	1,0	-	0,6	1,0	-	-	1,8	0,5	-	-	-	-	0,4	0,7	-
Mg	1,5	3,8	3,7	1,3	0,4	0,5	-	-	0,5	0,4	-	0,4	0,5	0,6	0,5	0,8	0,5
Al	1,8	8,6	8,2	1,8	7,8	7,2	0,6	0,6	4,3	2,0	0,9	0,6	0,6	0,9	3,0	1,7	5,2
Si	9,6	12,7	12,0	3,1	21,9	20,6	-	1,0	15,0	10,7	33,7	2,0	1,9	1,9	9,1	6,1	14,3
K	-	-	-	-	8,5	7,2	0,3	-	-	0,7	-	0,3	-	-	3,1	1,2	5,0
Cl	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	19,1	0,7	-	15,5	-	-	31,4	38,0	7,0	15,4	2,0	19,5	10,1	12,6	6,6	15,3	1,5
Fe	-	11,9	10,7	2,6	-	-	-	-	-	0,6	-	1,1	-	-	-	-	-

Comparando a interface pasta agregado das figuras 33 e 34, referentes aos concretos TA20 e TPN20 respectivamente, observa-se na amostra de concreto TPN20 uma interface mais fechada com uma provável zona de transição menos porosa. A estrutura interna da zona de transição da amostra TA20 está ilustrada na figura 35.

Quando se incorpora nas misturas adições minerais como o pó de pedra, a estrutura da zona de transição tende a se modificar, pois poderá haver a colmatação dos poros capilares, devido ao alto teor de finos, que possuem diâmetros menores que 50nm (METHA e MONTEIRO, 1994), tornando a zona de transição mais densa, principalmente em concretos convencionais. Zonas de transição mais densas resultam em concretos menos permeáveis, de resistências mais elevadas e mais duráveis.

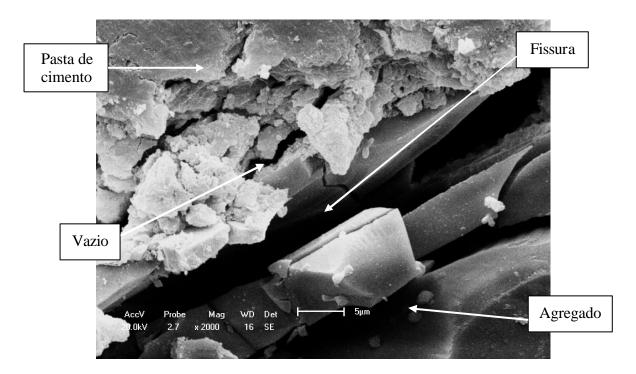


Figura 33 – Micrografia ilustrando a interface agregado e pasta de cimento do concreto TA20.

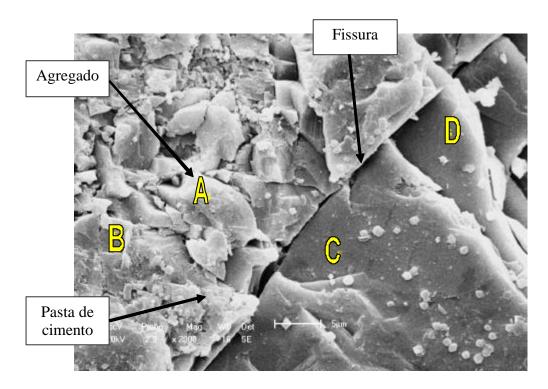


Figura 34 – Micrografia ilustrando a interface agregado e pasta de cimento do concreto TPN20.

Na análise espectroscópica realizada nos pontos A, B, C e D da figura 34, ilustrada na Tabela 11, pode-se observar nos pontos A e B um alto teor de silício, característico do agregado e no pontos C e D a presença marcante cálcio, característico do cimento.

As figuras 35 e 36 ilustram a porosidade da zona de transição dos concretos TA20 e TP40 respectivamente. Em ambas figuras é possível visualizar os cristais relativamente grandes de etringita e cristais de silicato de cálcio hidratado, além da acentuada porosidade da pasta de cimento. A etringita apresenta um formato de agulha e o silicato de cálcio cristais pequenos e fibrilares.

Devido ao aumento da relação a/c na zona de transição, os produtos de hidratação do cimento formados apresentam tamanhos relativamente maiores que os mesmos produtos formados na matriz da pasta de cimento, resultando em uma estrutura mais porosa. Com a formação de cristais grandes de hidróxido de cálcio e etringita, há a formação de vazios entre eles, resultando em uma pasta de cimento mais porosa. Tanto os cristais grandes quanto a porosidade diminuem a aderência entre a pasta e o agregado, reduzindo a resistência à compressão e favorecendo a difusão de agentes agressivos, influenciando portanto na durabilidade do concreto.

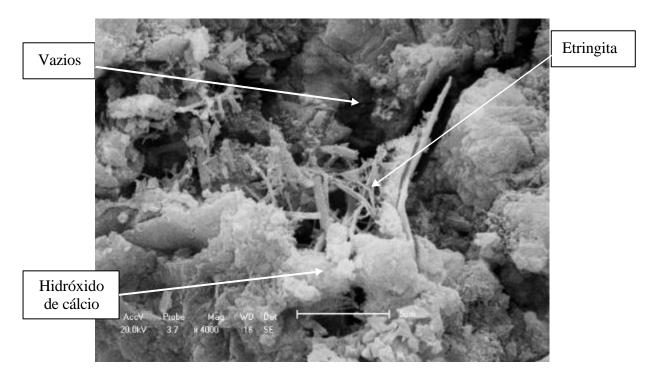


Figura 35 – Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição e a presença de cristais de etringita e silicato de cálcio hidratado do concreto TA20.

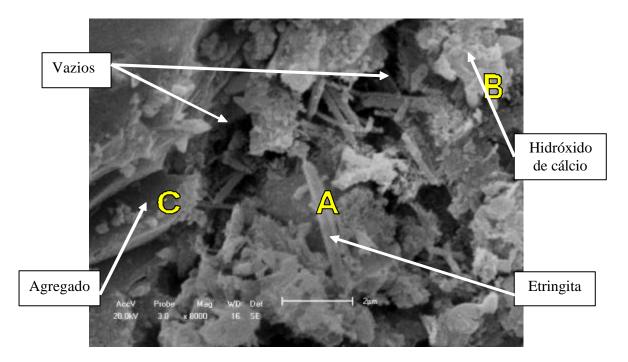


Figura 36 – Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição e a presença de cristais de etringita e hidróxido de cálcio hidratado do concreto TP40.

Comparando as zonas de transição ilustradas na figura 37, referente ao concreto TA20 e na figura 36, referente ao concreto TP40, bem como a figura 38, referente ao concreto TA40, observa-se nas duas primeiras amostras uma elevada porosidade, sendo esta acentuada no concreto TP40. Observa-se ainda, uma presença maior de cristais de etringita, característico de uma zona de transição mais enfraquecida. Embora se observe na micrografia referente ao concreto TA40 um aspecto poroso, sua porosidade é aparentemente menor do que a porosidade observada na micrografia referente ao concreto TP40.

Na análise espectroscópica realizada nos pontos A, B e C da figura 36, ilustrada na Tabela 11, pode-se observar no ponto A um alto teor de silício, característico do agregado, e a presença de cálcio em menor quantidade. No ponto B a presença marcante cálcio e silício, característico da pasta de cimento. No ponto C, observa-se um acentuado teor de silício, característico da presença do agregado, provavelmente o pó de pedra, em razão do seu formato lamelar.

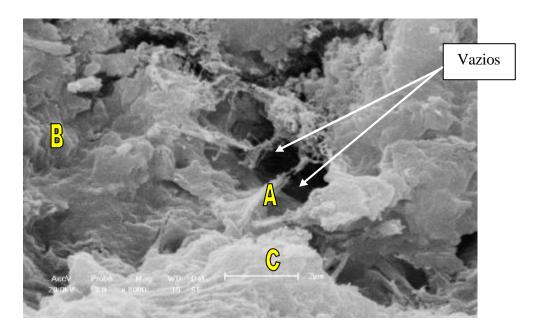


Figura 37 – Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição do concreto TA20.

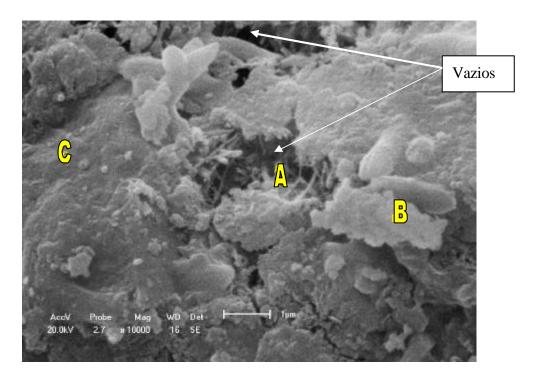


Figura 38 – Micrografia ilustrando a porosidade da zona de transição do concreto TA40.

Na análise espectroscópica realizada nos pontos A, B e C da figura 37, ilustrada na Tabela 11, pode-se observar em todos os pontos um alto teor de cálcio, característico do cimento, e a presença de silício em menor quantidade, característico da presença do agregado.

Na análise espectroscópica realizada nos pontos A, B e C da figura 38, ilustrada na Tabela 11, pode-se observar no ponto A um alto teor de silício, característico do agregado, e a presença de cálcio em menor quantidade. No ponto B a presença marcante cálcio e silício em menor quantidade, característico da pasta de cimento. No ponto C, observa-se um acentuado teor de silício, característico da presença do agregado e cálcio em menor quantidade. Outros elementos como: alumínio e potássio aparecem em percentuais significativos no ponto C.

As figuras 39 e 40 ilustram a matriz da pasta de cimento dos concretos TA20 e TP40, respectivamente. È possível visualizar, em ambas as figuras, uma microestrutura mais densa característica da matriz da pasta de cimento, constituída de pequenos cristais de silicato de cálcio hidratado, cuja composição química é muito variada.

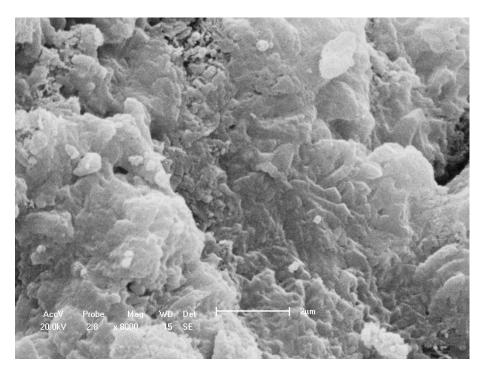


Figura 39 – Micrografia Ilustrando a matriz da pasta de cimento do concreto TA20.

Se compararmos as figuras 37 e 39, ambas do concreto TA20, observa-se uma marcante diferença entre a estrutura interna da zona de transição, cujas características já foram descritas, e a matriz da pasta de cimento.

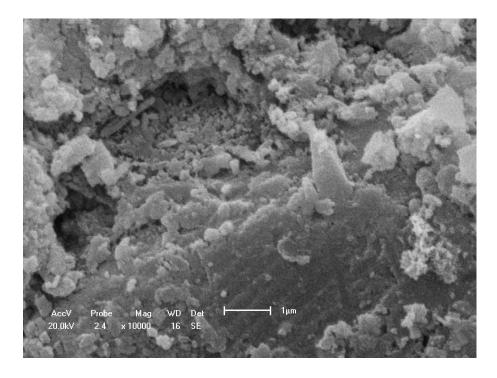


Figura 40 – Micrografia ilustrando a matriz da pasta de cimento do concreto TP40.

5.4 MEDIDAS GALVANOSTÁTICAS

A figura 41 ilustra o comportamento de duas curvas de polarização, obtidas com os dados experimentais do concreto TA40, através do método galvanostático.

É possível observar a reprodutibilidade das medidas realizadas no comportamento do gráfico ilustrado na figura 41. Atribui-se esse comportamento reprodutivo ao condicionamento feito no início da medida.

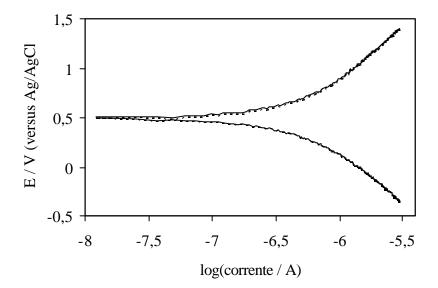


Figura 41 — Medida galvanóstática realizada em dois corpos-de-prova de mesma composição.

A obtenção dos parâmetros eletroquímicos: R_1 , R_2 , C e $q_{1(0)}$, a partir da simulação por meio do circuito análogo apresentado na figura 12, e fazendo o ajuste da curva teórica à curva experimental, foi possível aplicando-se um método matemático não linear de ajuste de curvas, conforme descrito no item 2.4.3. Os dados obtidos com a aplicação do método encontram-se na Tabela 12.

A Tabela 12 apresenta uma coluna (erro) que indica o valor mínimo da função objetivo. A ordem destes valores está entre 10^{-1} e 10^{-3} mostrando grande variabilidade apesar de, visualmente, as curvas teóricas se aproximarem das curvas experimentais. Certamente isso se deve ao fato de algumas curvas observadas são serem completamente lisas, mas onduladas, enquanto a curva teórica não possui ondulações.

Apesar de as resistências do concreto e da transferência de carga terem ordens de grandeza semelhantes, é possível calcular ambas bem sem haver dependência entre elas. Não se pode dizer o mesmo entre a carga inicial e a capacitância devido ao fato de seus coeficientes de variação (CV) terem uma relação constante. Isso significa que o método é adequado apara determinar as resistências à transferência de carga e do concreto.

Os parâmetros eletroquímicos, R_1 e R_2 , foram analisados através de intervalos de confiança com o propósito de compará-los com validade estatística. Dados destes parâmetros são apresentados na Tabela 13.

Analisando os resultados da tabela 13, pode-se concluir que com o número de corpos-de-prova ensaiados, com nível de confiança de 90%, não foi possível observar as diferenças existentes entre alguns dos diferentes concretos.

A Tabela 13 apresenta os intervalos de confiança para cada tratamento e os respectivos graus de liberdade tanto para o parâmetro R₁ como para R₂. Como as amostras foram pequenas, todas com número de corpos-de-prova iguais a três, usou-se a distribuição de Student. Os parâmetros eletroquímicos, R₁ e R₂, foram analisados através de intervalos de confiança com o propósito de compará-los com validade estatística.

Valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 13. Pelos resultados da Tabela 13, para R_1 e R_2 , pode-se concluir que, o tamanho das amostras não permitiu verificar diferença entre todos os tratamentos com nível de significância de 90%. As conclusões observadas destes intervalos também se encontram nesta Tabela. Os corpos-deprova, com função objetivo da ordem de 10^{-1} , tiveram suas medidas refeitas, seus parâmetros foram determinados novamente e os erros se mantiveram.

Quando são comparados os tratamentos TPN20 com TA20 e TPN40 com TP40, observa-se que a resistência à transferência de carga elétrica, R₂, relacionada à taxa de corrosão, é menor nos concretos contendo nitrito. É sabido que o nitrito, em concreto sem pó-de-pedra inibe a corrosão do aço e esta aparente contradição pode ser explicada pelo fato de as partículas coloidais, como as do pó de pedra, adsorverem o íon nitrito e diminuírem a concentração do nitrito na superfície do aço.

Quando se compara o tratamento TPS40 com o TA40, observa-se que R_2 é menor no concreto contendo cloreto de sódio, devido possivelmente à destruição da camada protetora do aço, ocasionada pelo cloreto de sódio, favorecendo o transporte de elétrons.

A variabilidade das resistências elétricas deve-se, à grande heterogeneidade da microestrutura do concreto. Corpos de prova com o mesmo tratamento apresentam parâmetros muito diferentes, o que pode ser observado a partir do coeficiente de variação muito alto.

Somente a grande área dos eletrodos, 377 cm² para cada corpo de prova, não foi suficiente para diminuir a variabilidade das resistências elétricas.

Tabela 12 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da medida experimental

Número	Corpo-de-prova	R1/?.cm ²	R2/?.cm ²	Capacid/F.cm ²	Carg inic/F.cm ²	erro	
1	TA201	3,77x10 ³	3,39x10 ⁵	1,98x10 ⁻²	$-7,76 \times 10^{-3}$	$2,30x10^{-2}$	
2	TA202	$3,90x10^4$	$1,86 \times 10^5$	$8,70 \times 10^{-2}$	$-4,20 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-3}$	
3	TA203	$3,77x10^3$	$4,04 \times 10^5$	$1,32 \times 10^{-2}$	$-7,82 \times 10^{-3}$	$2,69 \times 10^{-3}$	
	média	$1,55 \times 10^4$	$3,10x10^5$	$4,00 \times 10^{-2}$	$-1,92 \times 10^{-2}$		
	desvio padrão	$2,04 \times 10^4$	$1,12x10^5$	$4,09 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$		
	CV	131,2	36,2	102,1	-103,0		
4	TA401	$4,86 \times 10^3$	$3,99 \times 10^5$	$6,40 \times 10^2$	$-2,10x10^2$	$2,89 \times 10^{-1}$	
5	TA402	$3,77x10^3$	$1,71 \times 10^6$	$1,47 \times 10^{-3}$	$-8,94 \times 10^{-4}$	$4,43x10^{-1}$	
6	TA403	$3,77x10^3$	$6,20 \times 10^5$	$1,01 \times 10^{-2}$	$-4,97 \times 10^{-3}$	5,81x10 ⁻¹	
	média	$4,13x10^3$	$9,10x10^5$	$2,13x10^2$	$-7,01 \times 10^{1}$		
	desvio padrão	$6,29x10^2$	$7,02 \times 10^5$	$3,70 \times 10^2$	$1,21 \times 10^2$		
	CV	15,2	77,1	173,2	-173,2		
7	TP201	$3,77x10^3$	$3,77 \times 10^4$	2,45	-1,16	1,49x10 ⁻²	
8	TP202	$3,77x10^3$	$4,12x10^5$	$1,03 \times 10^{-2}$	$-5,83 \times 10^{-3}$	$3,62 \times 10^{-1}$	
9	TP203	$3,95 \times 10^3$	$3,26 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-2}$	$-1,04 \times 10^{-2}$	1,35x10 ⁻¹	
	média	$3,83x10^3$	$2,59 \times 10^5$	$8,27 \times 10^{-1}$	$-3,93 \times 10^{-1}$		
	desvio padrão	$1,05 \times 10^2$	$1,96 \times 10^5$	1,41	$6,67 \times 10^{-1}$		
	CV	2,7	75,8	170,3	-169,6		
ontinuação o	da tabela 12						
10	TP401	$5,85 \times 10^3$	4,08x10 ⁵	$9,59 \times 10^{-3}$	-4,23x10 ⁻³	1,57x10 ⁻²	
11	TP402	$7,72 \times 10^4$	$9,01x10^4$	$1,04 \times 10^{-1}$	$-4,70 \times 10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-3}$	

12	TP403	$5,19x10^3$	$6,54 \times 10^5$	$5,29 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-5}$	$2,16x10^{-2}$
	média	$2,94 \times 10^4$	$3,84 \times 10^5$	$3,82 \times 10^{-2}$	$-1,71\times10^{-2}$	
	desvio padrão	$4,14x10^4$	$2,82 \times 10^5$	$5,76 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	
	CV	140,7	73,6	150,7	-152,3	
13	TPN201	$3,77x10^3$	$3,77x10^4$	2,59	$-9,99 \times 10^{-1}$	$2,23 \times 10^{-2}$
14	TPN202	$1,46 \times 10^4$	$2,41 \times 10^5$	$4,34 \times 10^{-2}$	$-1,64 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$
15	TPN203	$3,77x10^3$	$2,51 \times 10^5$	$4,77 \times 10^{-2}$	$-2,07 \times 10^{-2}$	$7,18 \times 10^{-3}$
	média	$7,39x10^3$	$1,76 \times 10^5$	$8,93x10^{-1}$	$-3,45 \times 10^{-1}$	
	desvio padrão	$6,27x10^3$	$1,20 \times 10^5$	1,47	$5,66 \times 10^{-1}$	
	CV	84,9	68,1	164,4	-163,9	
16	TPN401	$2,57x10^4$	$1,70x10^5$	$7,04 \times 10^{-2}$	$-2,85 \times 10^{-2}$	$6,88 \times 10^{-3}$
17	TPN402	$9,08x10^3$	$1,41 \times 10^5$	$7,57 \times 10^{-2}$	$-3,40\times10^{-2}$	$2,73 \times 10^{-3}$
18	TPN403	$6,51x10^4$	$3,77x10^4$	$6,90 \times 10^{-1}$	$-2,91 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-2}$
	média	$3,33x10^4$	$1,16x10^5$	$2,79 \times 10^{-1}$	$-1,18\times10^{-1}$	
	desvio padrão	$2,88 \times 10^4$	$6,97x10^4$	$3,56 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-1}$	
	CV	86,5	59,9	127,8	-127,3	

Continuação da tabela 12

19	TPS201	$3,77x10^3$	2,38x10 ⁵	$3,79 \times 10^{-2}$	$-2,29 \times 10^{-2}$	$2,74 \times 10^{-3}$
20	TPS202	$5,31x10^3$	$3,77x10^4$	$4,12x10^3$	$-2,15 \times 10^3$	$6,09 \times 10^{-3}$
21	TPS203	$3,83x10^3$	$6,44 \times 10^5$	$6,58 \times 10^{-3}$	$-3,89 \times 10^{-3}$	$2,02 \times 10^{-3}$
	média	$4,30x10^3$	$3,06 \times 10^5$	$1,37x10^3$	$-7,16 \times 10^2$	
	desvio padrão	$8,77 \times 10^2$	$3,09x10^5$	$2,38 \times 10^3$	$1,24 \times 10^3$	
	CV	20,4	100,7	173,2	-173,2	

$3,14x10^{-2}$
$9,87 \times 10^{-3}$
$1,02 \times 10^{-2}$

Tabela 13 – Comparações entre os concretos através de intervalos de confiança

Comparações	gl_1	gl_2	Intervalos	para R ₁	Intervalos	para R ₂	Conclusões R1	Conclusões R2
TA40-TA20	10,023	10,612	$-2,75 \times 10^4$	$4,74x10^3$	3,71x10 ⁴	$1,16 \times 10^6$	R1 iguais	R2TA40>R2TA20
TP20-TA20	10,001	17,077	$-2,78 \times 10^4$	$4,43x10^3$	$-2,25 \times 10^5$	$1,22 \times 10^5$	R1 iguais	R2 iguais
TP40-TA40	10,006	13,788	$-7,51x10^3$	$5,80 \times 10^4$	$-2,18 \times 10^{12}$	$6,36x10^4$	R1 iguais	R2 iguais
TPN20-TA20	12,256	21,884	$-2,48x10^4$	$8,54 \times 10^3$	$-2,58 \times 10^5$	$-7,91x10^3$	R1 iguais	R2TPN20 <r2ta20< td=""></r2ta20<>
TPN20-TP20	10,007	17,893	$-1,40x10^3$	$8,53x10^3$	$-2,59 \times 10^5$	$9,47x10^4$	R1 iguais	R2 iguais
TPN40-TA40	10,011	10,236	$6,34x10^3$	$5,19x10^4$	$-1,35 \times 10^6$	$-2,34 \times 10^5$	R1TPN40>R1TA40	R2TPN40 <r2ta40< td=""></r2ta40<>
TPN40-TP40	19,401	11,455	$-3,47x10^4$	$4,25 \times 10^4$	$-4,96 \times 10^5$	$-3,85 \times 10^4$	R1 iguais	R2TPN40 <r2tp40< td=""></r2tp40<>
TPS20-TA20	10,044	13,110	$-2,26x10^4$	$-1,23x10^3$	$-2,51x10^5$	$2,45 \times 10^5$	R1TPS20 <r1ta20< td=""><td>R2 iguais</td></r1ta20<>	R2 iguais
TPS20-TP20	10,343	18,338	$-2,26x10^2$	$3,37x10^5$	$-4,54 \times 10^2$	$2,36x10^2$	R1 iguais	R2 iguais
TPS40-TA40	10,067	11,897	$-2,92x10^3$	$1,60 \times 10^4$	$-1,24 \times 10^6$	$-1,00 \times 10^5$	R1 iguais	R2TPS40 <r2ta40< td=""></r2ta40<>
TPS40-TP40	11,983	19,495	$-5,26 \times 10^4$	$1,51x10^4$	$-4,12 \times 10^5$	$1,16x10^5$	R1 iguais	R2 iguais

Não há uma correlação entre a resistência R1 e a corrente de corrosão, nem entre esta e R2. Mas, como era de se esperar, existe sim correlação entre R1+R2 e o inverso da corrente de corrosão. Este comportamento pode ser percebido facilmente na figura 42, o que reforça a validade do método eletroquímico usado para estudar a corrosão do aço imerso em concreto, como feito neste trabalho. Como a corrente de corrosão se correlaciona bem com a soma das resistências, e não com cada uma individualmente, e a resistência à transferência de carga é menor que a soma das duas resistências; conclui-se que ela é aparente, pois é inversamente proporcional somente à R2, o que significa que seu valor é maior do que o encontrado experimentalmente.

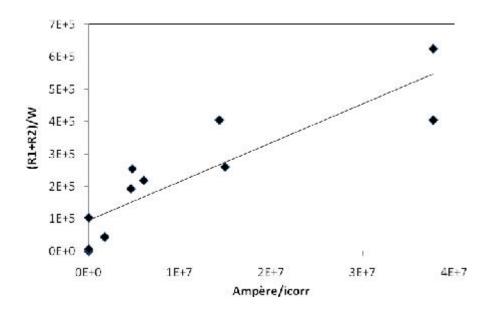


Figura 42 – Evidência da correlação entre R₁+R₂ e 1/_{icorr}.

6. CONCLUSÕES

A presente tese tem como objetivo avaliar a influência mecânica, microestrutural e eletroquímica da substituição total de areia natural em concretos. Ressalta-se a importância da proposta de adaptação do método galvanostático, para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos, referente ao processo corrosivo das armaduras do concreto.

Neste capítulo serão apresentas as conclusões do trabalho, as quais não devem ser tomadas de forma absoluta, considerando que se referem às condições específicas do programa experimental, desenvolvido neste trabalho de pesquisa. Os resultados obtidos devem ser confirmados através da realização de novas pesquisas, que apresentem resultados que possam complementar os obtidos nesse estudo.

Em relação à avaliação do risco ambiental, foi observado que:

 Sendo o pó de pedra classificado como um material inerte, o mesmo pode ser utilizado em estruturas de concreto, se m risco à saúde e ao meio ambiente.

Em relação à análise de resistência à compressão, conclui-se que:

- Os concretos de categoria 20 MPa, contendo pó de pedra, apresentaram melhores desempenhos de resistência à compressão aos 28 dias em relação ao concreto contendo areia natural. Para essa categoria de concreto, o pó de pedra deve ter reduzido a porosidade, por refinamento e colmatação dos poros.
- O concreto de categoria 40 MPa, contendo areia natural, apresentou melhor desempenho de resistência à compressão aos 28 dias, em relação aos concretos contendo pó de pedra e adições.
- A utilização do pó de pedra na microestrutura do concreto de categoria 40 MPa resultou em resistências mais baixas, possivelmente em razão da maior necessidade de água para recobrir as partículas, mesmo com a adição de superplastificante à mistura.

Em concretos de categoria 20 MPa, a substituição de 100% de areia natural por pó de pedra sem nenhum beneficiamento é bastante viável, pois é possível obter-se concretos mais resistentes e consequentemente mais duráveis.

Em relação à análise da microestrutura, se verificou que:

- Identifica-se através das micrografias, as diferentes fases existentes no concreto, quais sejam a fase agregado, a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento, e ainda a matriz da pasta de cimento.
- É possível identificar na zona de transição a presença dos cristais de etringita, característico de uma zona de transição enfraquecida, e dos cristais de hidróxido de cálcio, além dos vazios existentes.
- Identifica-se a diferença entre a zona de transição e a matriz da pasta de cimento.
- Observa-se que concretos de categoria 20 MPa contendo pó de pedra, apresentam a interface agregado pasta de cimento mais fechada, com uma provável zona de transição menos porosa.
- Com a análise espectroscópica realizada em alguns pontos na zona de transição e na matriz da pasta de cimento, identificam-se os diferentes elementos constituintes do concreto.

No que diz respeito à análise eletroquímica, conclui-se que:

- A adaptação do método galvanostático possibilita calcular as resistências R1 e R2 separadamente. O mesmo não acontece com a capacitância e a carga, devido ao fato de seus coeficientes de variância terem uma relação constante.
- Com a utilização do método eletroquímico galvanostático adaptado e com o arranjo experimental proposto, não foi possível perceber a influência do inibidor de corrosão nitrito de sódio nos concretos estudados, como era esperado.

- A partir da análise estatística, observa-se que o tamanho das amostras não permitiu não permitiu verificar a diferença entre todos os tratamentos, com nível de significância de 90%.
- A variabilidade das resistências elétricas deve-se, à grande heterogeneidade da microestrutura do concreto. Corpos-de-prova com o mesmo tratamento apresentam parâmetros muito diferentes, o que ser observado pelo coeficiente de variação muito alto.
- Pode-se avaliar, a partir da correlação entre a soma das resistências medidas e o inverso da corrente de corrosão, obtida pela sobreposição da equação de Butler – Volmer, que essa corrente fica sub-mensurada.
- A adaptação da técnica eletroquímica galvanostática ao estudo da corrosão das armaduras, mostrou-se válida para obtenção dos parâmetros eletroquímicos com grau de confiança alto, considerando-se o número de graus de liberdade.

Considerando a abrangência do tema, e as inúmeras variáveis envolvidas, que podem influenciar os resultados obtidos, não consideradas nessa pesquisa, em razão da necessidade de delimitação de seu objeto, bem como para consolidar e complementar o presente trabalho, sugere-se:

- Avaliar a influência do pó de pedra quanto a substituição parcial da areia, em diferentes percentuais, até a substituição total do mesmo, para as resistências de 20 MPa e 40 MPa.
- Avaliar a influência do aumento da relação água cimento para a categoria de concretos de 40 MPa contendo pó de pedra.
- Produzir mecanicamente os corpos-de-prova, de forma a se obter uma microestrutura mais homogênea, e proceder às análises de resistência, microestrutura e medidas eletroquímicas.
- Estudar a relação entre o tamanho das amostras e o tamanho dos eletrodos imersos para as medidas eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, J. C. e CARNEIRO, F. A. V. **Emprego de escórias de siderúrgicas na engenharia civil**. In: 49 Congresso ABM, São Paulo, 1993.
- AITCIN, P. C. Concreto de alto desempenho. São Paulo, ed Pini, 2000.
- AITCIN, P. C. 120 MPa sem misterio. Artigo. **Téchne**. N. 19. p. 29-33. IPT Pini. Tradução de Bauer, L. A. F., 1995.
- ALMEIDA, M. V. A. Contribuição ao estudo da corrosão no concreto armado através de medidas de polarização potenciostática, 1996. 137 p. Dissertação (Mestrado), Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI COMMITTEE 222. Corrosion of metals in concrete: reported by ACI Committee 222R-89. In: **ACI Manual of concrete practice**. Detroit, 1990. v1.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C150: Annual book of ASTM standards**. Philadelphia, 1991.
- ANDRADE, C. Monitoring techniques. In: Schiessl, p., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London, Chapman and Hall, 1988, cap. 6, p. 79-95.
- ANDRADE, C. Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras. São Paulo: PINI, 1992. 104p.
- ANDRADE, C.; GONZALES, J. A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. **Werkstoffe und korrrosion,** v. 29, 1978, p. 515-519.
- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GONZÁLEZ, J. A. Ensayos de Laboratório Sobre el Efecto Del Inhibidor NO₂ sobre la Corrosión de las Armadura. Materiales de Construcción, Madrid, IETcc, v. 34, n.195, p. 41-50, jul./ago./set., 1984.
- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; SARRÍA, J. Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere. **Cement & Concrete Composites**, n. 24, p. 55-64, 2002.
- ANDRADE, C., ALONSO, C. **Effect of Nitrite as a Corrosion Inhibitor in Contaminated and Chloride-Free Carbonated Motars**. American Concrete Institute Materials Journal, n. 87, p. 130-137, mar./abr., 1990.
- ANDRIOLO, F. R. Usos e abusos do pó de pedra em diversos tipos de concreto. In: Seminário: O uso da fração fina da britagem. II SUFFIB, São Paulo, 2005. **Anais,** São Paulo, EPUSP, 2005.

ARAÚJO, W. C., **Dados experimentais fornecidos pelo pesquisador**, Natal, out/2006. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738 - Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto**, Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118 - Projeto e execução de obras de concreto armado**, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211 - Agregados para concreto**, Rio de Janeiro, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211 - Agregados para concreto - especificações**, Rio de Janeiro, 2005b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 – Cimento Portland – determinação da resistência à compressão**, Rio de Janeiro, 1996.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7220 – Agregados:** determinação de impurezas húmicas em agregados miúdos, Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7223 - Concreto - determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**, Rio de Janeiro, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738 - Concreto – procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos**, Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739 - Concreto - ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**, Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9776 - Agregados:** determinação da massa específica de agregados miúdos por meio do frasco de chapman Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 -Resíduos sólidos**, Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005 - Lixiviação de resíduos**, Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006 - Solubilização de resíduos**, Rio de Janeiro, 1987.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578 Cimento Portland**, Rio de Janeiro, 1991.
- BAALBAKI, W.; BENMOKRANE, B.; CHAALLAL, O.; AITICIN, P. C. Influence of Coarse Aggregate on Elastic Properties of High-Performance Concrete. **ACI Material Journal**, v.2, n. 5, p. 499-503, 1991.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., Electrochemical methodos fundaments and applications. Ed. Jonh Wiley e Sons, U.S.A., p. 1-43, 1980.
- BARROS NETO, B. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na industria. 2 ed. São Paulo: Editora da UNICAMP, p. 349-369, 2003.
- BARRETO, A. D. Influência das adições de hidróxido de sódio e sacarose nas propriedades mecânicas e elétricas do microconcreto. Natal, 2003. 122p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- BARRINGER, W. L. Before using flay ash. **Concrete International**, Michigan, v. 19, n.4, apr. 1997.
- BAUER, E. Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas. São Paulo, 1995. 236 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BAUER, E. Algumas considerações sobre as técnicas eletroquímicas de monitoramento da corrosão em estruturas de concreto armado. In: SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 4, Rio de Janeiro, 1990, **Anais**, Rio de Janeiro, ABRACO, 1990, p. 78-93.
- BAUER, E. Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas. São Paulo, 1995. 236 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- BAUER, L.A.F. **Materiais de construção**. Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos, 5. ed, v.1, 1994. 435p.
- BASTOS, S. R. B., Uso da areia artificial basáltica em substituição parcial da areia fina para produção de concretos convencionais. In: 45° Congresso Brasileiro do concreto IBRACON. Anais: Instituto Brasileiro de Concreto, Vitória, agosto de 2003.
- BENTUR, A.; DIAMOND, S.; BERKE, N. S. Steel corrosion in concrete: fundamentals and civil engineering practice. London: E&FN Spon, 1997. 201p.
- BERKE, N. S.; STARK, P. Calcium nitrite as inhibitor: evaluating and testing for corrosion resistance. Concrete International, Detroit, v. 7, n. 9, p. 42-47, Sept., 1985.

- BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N., **Modern electrochemistry**. Vol. 1, p. 461-512, Plenum, New York, 1970.
- BOZZINI, B. A. Simple numerical procedure for the simulation of "lifelike" linear-sweep voltamograms. **Journal of Chemecal Education** v. 77, 2000.
- CASCUDO, **O. O controle da corrosão de armaduras em concreto Inspeção e técnicas eletroquímicas**. Co- edição, São Paulo: Ed PINI, Goiânia: Ed. UFG, 1997.
- CASCUDO, O. Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão. São Paulo, 2000. 310 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- CASTRO, P.; CASTILLO, R. M.; CARPIO, J. J.; GENESCÁ, J.; HELENE, P.; LÓPEZ, W.; PAZINI, E. J.; SANJUÁN, M. A. Corrosion and estructuras de concreto armado Teoria, inspección, diagnóstico, vida útil y reparaciones. Instituto Mexicano Del Cemento y Del Concreto, A.C., México, 1988.
- CIGNA, R.; PROVERBIO, E. ROCCHINI, G. A study of reinforcement behaviour in concrete structures using eletrochemical techniques. **Corrosion Science**, v.35, n. 5-8, p. 1579-1584, 1993.
- CINCOTTO, M. A. et al. **Cimento alternativo à base de escória de alto-forno**. A construção Região Sul. N 259, p. 23-26. Mai 1990.
- COMITÊ EURO-INTERNACIONAL DU BETÓN. New approach to durability design. Lausanne: CEB, 1997 (Bulletin 238).
- COMITÉ EURO-INTERNATINAL DU BÉTON CEB. **Durability of concrete structures**. Report of CEB-RILEN International workhop. Copenhague, May, 1983 (Bulletin d'information, 152, 1984).
- COSTA NETO, P. L. O. Estatística. São Paulo, Ed.: Edgard Blücher, 2002.
- CRAIG, R. J.; WOOD, L. E. Highway Research Record. n. 328, 1970, p. 77.
- CRIVELARO M., ANTUNES, R. A; COSTA, I. **Avaliação de tanino como potencial inibidor da corrosão de estruturas de concreto armado**. In: 42º congresso Brasileiro do concreto (IBRACON 2000). Anais: Instituto Brasileiro de Concreto, Fortaleza, agosto de 2000.
- CUCHIERATO, G., SBRIGHI NETO, C., QUITETE, E. B., A revisão das normas ABNT de agregados: NBR 7211 e NBR 9935 Quais as alterações nas terminologias e especificações para os finos de pedreiras. In: Seminário: O uso da fração fina da britagem. II SUFFIB, São Paulo, 2005. **Anais**, São Paulo, EPUSP/IPT, 2005.

- DAL MOLIN, D.C.C. Contribuição ao estudo das propriedades mecânicas dos concretos de alta resistência com e sem adições de microssílica. São Paulo, 1995. 286 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- DA LUZ, D. C. S. Efeitos do tratamento superficial da sílica ativa com soluções de ácidos nítricos e fosfórico em propriedades do concreto. Natal, 2005. 116p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- FEITOSA, C. A. G. Avaliação da sensibilidade do ensaio de penetração de água sob pressão e de um índice de permeabilidade para o concreto. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 79p, 2000.
- FELIU, S. et. al. Confinement of the electrical signal for in situ measurement of polarization resistanse in reinforced concrete. **ACI Materials Journal**, v. 87, n. 5, p. 457-460,1990.
- FIGUEIREDO, E. J. P. Avaliação do desempenho de revestimento para proteção da armadura contra corrosão através de técnicas eletroquímicas contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado. São Paulo, 1994. 423 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
- GENTIL, V. Corrosão. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 345p,1996.
- GEYER A. L. B. Contribuição ao estudo da disposição final e aproveitamento da cinza de lodo de estação de tratamento de esgotos sanitários como adição ao concreto. Porto Alegre, 2001. 216p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- GEYER, A. L. B. et. al. **Porosidade e permeabilidade do concreto**. Boletim Técnico da Escola da USP, Escola Politécnica de São Paulo, 2001.
- GIAMUSSO, S. E. Manual do Concreto. São Paulo, Ed.Pini, 1992.
- GONÇALVES, J. P. Utilização do resíduo de corte de granito (RCG), como adição, para produção de concretos. 2000. 134p. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- GONZÁLES, J. A. Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas. Ed. CSIC. Madri, 1989.
- GONZÁLEZ, J. A.; et al. Erros in the eletrochemical evaluation of very small corrosion rates. Part II. Other electrochemical applied to corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**, v.25, n.7, p. 519-305, 1985.
- GOODWIN, P. D.; FRANTZ, G. C.; STEPHENS, J. E. **Protection of reinforcement with corrosion inhibitors**, **phase ii**. Project 96-2 Phase II. JHR 00-279. December 2000.

- GOWERS, K. R.; MILARD, S. G. Electrochemical techniques for corrosion assessment of reinforced concrete structures. **Proc. Inst Civil Engrs Structs & Bldgs**, v. 134, p. 129-137, may, 1999.
- GRIFFIN, D. F. Corrosion Metals in Concrete. ACI SP, n. 49, American Concrete Institute, Detroit, 1975, p. 95.
- HACK, Harvey P. The potenciostatic techniques for studies. In: BABOBIAN, R., Ed. **Electrochemical Techniques**. Houston, National Association of Corrosion Engineers.1986. P. 57-65.
- HAHIN, Cristopher, Corrosion resistant design guidelines for portland cement concrete, **Materials Performance**, Houston, v.23, n. 4, p. 42-46, apr. 1984.
- HANSSON, C. M., Comments on eletrochemical measurements of the rate of corrosion of steel en concrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 14, p. 574-584, 1984.
- HELENE, Paulo R. L. Corrosão em armaduras para concreto armado. São Paulo: Pini, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 47 p.
- HELENE, P. R. L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras do concreto armado. São Paulo, 1993. Tese (Livre Docência), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ISAIA, G. C., Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. São Paulo, 1995. 280 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- ISAIA, G. C.; Durabilidade do concreto ou das estruturas de concreto? Reflexões sobre o tema. In: WORKDUR Workshop de durabilidade das construção. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2001, **Anais**, p. 5-31.
- JAMBOR, J. Pore structure and strength development of cement composites. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 310-316, 1990.
- JOHN, V. M., Reciclagem de Resíduos Sólidos na Construção Civil: Contribuição à Metodologia de Pesquisa e Desenvolvimento. São Paulo, 2000. 102 p. Tese (tese de livre docência). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- JONES, M. R.; DHIR, R. K. MAGEE, B. J. Concrete Containing ternary blended binders: resistance to chloride ingress and carbonation, **Cement and Concrete Research**, New York, v.27, n.6, p. 825-831, Jun. 1997.
- KIHARA, Y. Contribuição ao estudo de pozolanas no Brasil. In: XXV Congresso Brasileiro de Cerâmica, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

- KREMPEL, A. F.; CREVILARO, C. C.; PAULON, V. A. Adição de pó ao concreto como fator econômico e de durabilidade. In: 34º Congresso Brasileiro do concreto IBRACON. **Anais**: Instituto Brasileiro de Concreto, Curitiba, julho de 1992.
- LARBI, J.A.; BINJEN, J.M. **Efect of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interface**. In: International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, And Natural Pozzolans In Concrete, 4, 1992, Istanbul, Turkey. Proceedings Detroit: American Concrete Institute, p. 655-669, 1992.
- LEITE, M. B. Avaliação de propriedades mecânicas de concretos produzidos com agregados de resíduos de construção e demolição. Porto Alegre, 2001. 270 p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LIMA, R. C. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparos de estruturas de concreto**. São Paulo, 2000. 169p. Dissertação (Mestrado) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- LIMA, M. G. e HELENE, P. R. L. Mecanismo de Ação dos Principais Inibidores de Corrosão Adicionados à Massa de Concreto. 18⁰ Congresso Brasileiro de Corrosão, Anais, Rio de Janeiro, 1995. ABRACO, p. 498 -508, 1995.
- LONG, A. E. et. al. Way assess the properties of near-surface concrete? **Construction Building Materials**, v. 15, p. 65-79, 2001.
- MALHOTRA, V. M. Et al. **Suplementary cementing materials for concrete**, Ottawa, Canada, 1987,
- MALHOTRA, V. M. Superplasticizers: a global review with emphasis on durability and innovative concretes. In: INTERNACIONAL CONFERENCE ON THE USE OF SUPERPLASTICIZERS AND OTHER CHEMICAL ADMIXTURES IN CONCRETE, 3., 1989, Ottawa, Canada. Proceedings... Detroit: American Concrete Institute, 1989. p. 1-17.
- MASSAZZA, F., COSTA, U. Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements. In: Informal Seminar on Cement Chemistry, Grã-Bretanha, 1977, p. 3-18.
- MATOS, O. C. **Técnicas eletroquímicas no estudo e avaliação da corrosão de armaduras em concreto uma revisão**. 4º Seminário de Corrosão na Construção Civil ABRACO, Rio de Janeiro, Dezembro, p.64-77, 1990.
- MENOSSI, R. T.; CAMACHO, J.S.; SALLES, F. M.; MELGES, J. L. P. A influência do uso de pó de pedra nas características do concreto. In: 46° Congresso Brasileiro do concreto IBRACON. **Anais**: Instituto Brasileiro de Concreto, Florianópolis, agosto de 2004.
- METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Ed. Pini, São Paulo, 573p, 1994.

MEHTA, P. K.; AITCIN P.C., **Principles Underlying Production of High-Performance Concrete**. Cement, Concrete and Aggregates, Winter, Vol. 12, No. 2, p. 70-78, 1990.

METHA, P. K.; BURROWS, R. W. Building durability structures in the 21st century. **Concrete International** Farmington Hills: American Concrete Institute. V. 23, n. 3. p. 57-63, 2001.

MINDESS, S. et. al. Water permeability of cement past. **Cement and Concrete Research**, v.19, p.727-736,1989.

MONTEIRO, E. C. B. Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras sob a ação conjunta \mathbf{O}_2 e íons cloretos. Brasília, 1996. 138p. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília.

MONTEIRO, P.J.M. Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties. Berkeley, Califórnia, 1985. 153 p. Tese (Doutorado). University of California, Berkeley.

MORANVILLE-REGOURG, M. Microstructure of high performance concrete. In: MALIER, Y. **High Performance Concrete** – from material to structure. London, E. & FN Spon, p. 3-13, 1992.

MALIER, Y. **High Performance Concrete** – from material to structure. London, E. & FN Spon, p. 3-13, 1992.

NAIK, T. R.; SINGH, S. S. Influence of flay ash on setting and hardening characteristics of concrete systems. **ACI Materials Journal**, Michigan, v.94, n.5, Sept/Oct. 1997.

NEPOMUCENO, A. A. Comportamiento de los morteros de raparacion frente a la carbonatacion y la penetracion de cloruros en estructuras de hormigon armado danadas por corrosion de armaduras – Estúdio mediante la técnica de resistência de polarizacion. Madrid-España, 1992. 371 p. Tesis (Doctoral). Universidad Politécnica de Madrid.

NEPOMUCENO, A. A.; BAUER, E.; VASCONCELOS, K. L. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão de armaduras de estruturas de concreto**. In: 55° Congresso da ABM, 2000, Rio de Janeiro. 55° Congresso da ABM. RIO DE JANEIRO: ABM, 2000.

NEVES, L. LIMA J. R. B.; Finos de britagem como agregado substituto às areias naturais — Um estudo de caso. In: 43° Congresso Brasileiro do concreto - IBRACON. **Anais**: Instituto Brasileiro de Concreto, Foz do Iguaçu. Parana, agosto de 2001..

NEVILLE, A. Consideration of durability of concrete structures: past, present and future. **Materials and Structures**. Cachan: RILEM. V. 34, n.236, p. 114-118, 2001.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. São Paulo: Pini, 1997, 828 p.

- NÓBREGA, A. C. V. **Estudo de inibidores de corrosão recomendados para concreto**. Natal, 2004. 163p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- NOGUEIRA, R.; MIRANDA, L. de. Significados das medidas de potenciais de eletrodo em estruturas de concreto. In: SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 4, Rio de Janeiro, 1990, **Anais**, Rio de Janeiro, ABRACO, 1990, p. 1-8.
- NUGENT, F. R., Ensaios com areia artificial como melhorar seu concreto. In: 1ª REUNIÃO DO INSTITUTO BRAILEIRO DO CONCRETO, 1979. Colóquio sobre agregados para concreto. **Anais.** São Paulo: IBRACON, n.2.
- OZYILDIRIM, C. Resistance to penetration of chlorides into concretes containing latex, fly ash, slag and silica fume. In: Durability of concrete. ACI SP-145, p. 35-61. American Concrete Institute, Detroit, 1994.
- PAGE, C. L. Basic principles of corrosion. In: SCHIESSL, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London, Chapman and Hall, 1988. (Report of the Technical Committee 60 CSC / RILEN).
- PANOSSIAN, Z., Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. v. 1, (Colaboradores Neusvaldo Lira de Almeida, Marli Ohba), 1 ed., Instituto de Pesquisa Tecnológicas (Publicação IPT 2032), São Paulo, 279 p., 1993.
- PERA, J. State of the art report use of waste materials in construction in Western Europe. In: WORKSHOP SOBRE RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO, 1996, São Paulo. Anais. São Paulo: EPUSP/ANTAC, 1996. 170p. p.1-20.
- PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**, 6 ed. Atualizada e revisada por Vladimir Antônio Paulon. Porto Alegre: Globo, 1978.
- POSSAN, E; GAVA, G. P.; MENEGHETTI, L. C.; MALAKOSKI, J. J. **Estudo** comparativo de concretos de resistência normal e alta com a utilização de pó de pedra e aditivo superplastificante. In: 45° congresso Brasileiro do concreto IBRACON. Anais: Instituto Brasileiro de Concreto, Vitória, agosto de 2003.
- PRUDÊNCIO, W. J. Carbonatação da superfície das estruturas de concreto armado. In.[: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL, 2, 1986, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: ABRACO, 1986. p. 147-159.
- PRUKNER, F. Corrosion and protection of reinforcement in concrete measurements and interpretation Tese. Universidad de Vienna, 2001.
- RASHEEDUZZAFAR, S. Influence of cement composition on concrete durability. **ACI Materials Journal**, v.89, n.6, p. 574-586, 1992.
- REDA, M.M.; SHRIVE, N.G.; GILLOTT, J.E. Micro structural investigation of innovative UHPC. **Cement and Concrete Research**, n.29, p. 323-29, 1999.

- RIBEIRO, D. S. **Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade**. Natal, 2006. 190p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- ROBERTSON, W. D. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitores and the Mechanism of Inhibition. Journal of the Eletrochemical Society, v. 98, n. 3, Mar., 1951, p. 94-100.
- RODRIGUES, A. Pesquisadores produzem areia clonada no rio de Janeiro. Notícias. Disponível em http://www.arvore.com.br/noticia/2002_1/n10013 Acesso em 11 de março de 2002.
- ROSENBERG, A.; HANSSON, C. M.; ANDRADE, C. Mechanisms of corrosion of steel in concrete. In SKALNY, J. P., Ed. **Materials Science of Concrete I.** Westerville, The American Ceramic Society In, 1989. p. 285-313.
- ROSENBERG, A. M.; GAIDIS, J. M. The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments. Materials Performance, p. 45 48. Nov. 1979.
- SBRIGHI, N. C. A. a importância dos conceitos tecnológicos na seleção dos agregados para argamassa e concreto. **Areia & Brita**. São Paulo, n. 12. p. 26-28, 2000.
- SEHGAL, A.; KHO, Y. T.; OSSEO-ASARE, K.; PICKERING, H.W. Comparison of corrosion rate-measuring devices for determing corrosion rate of steel-in-concrete systems. **Corrosion**, v.48 n.10, p.871-880,1992.
- SILVA, Moema Ribas. **Materiais de construção**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1991.
- SILVA, S. H. **Análise de estruturas de concreto armado sujeitas à corrosão de armaduras por cloretos através do método dos elementos finitos**. Porto Alegre, 2003. 223 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**, 4. ed, New Jersey, USA, Prentice Hall / Simon & Schuster/A, 1996.
- SJÖSTRÖM, C. Durability of building materials and components . In CIB SYMPOSIUM IN CONSTRUCTION AND ENVERONMENT: THEORY INTO PRATICE, 2000, São Paulo, Brazil. **Proceedings...**[CD-ROM]. São Paulo: CIB, 2000, 2000. 9p.
- SLATER, J. E. **STP818.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1983, p. 53.
- SOUTSOUS, M. N.; PANTELI, F.; KYRIACOU K. K. Examples of sílica fume usage in cyprus. **Concrete international**, Michigan, v. 18, n.4, p. 37-42, April 1996.

SWAMY, R. N. et al. **Cement replacement materials**, Surrey University Press. London,1986.

TANAKA, D. K., **Mecanismo eletroquímico da corrosão**. São Paulo, IPT, p. 6 - 39, 1979.

TRABANELLI, G.; CARASSITI, V. Mechanism and phenomenology of organic inhibitors. **Advances in corrosion science and technology**, v.1, New York, 1970.

TRASATTI, S. et al. Inner and auter active surface of RuO₂ electrodes. Electrochemical Acta, v.35, p. 263-267, 1990.

TREADAWAY, K. W. J.; RUSSEL, A. D. **Highways and public works,** n. 36, Sept., 1968, p. 40.

TIECHER, F.; PANDOLFO, L.M. Concreto: Compar ação entre métodos experimentais de dosagem utilizando areia artificial. In: 46º Congresso Brasileiro do concreto - IBRACON. **Anais**: Instituto Brasileiro de Concreto, Florianópolis, agosto de 2004.

TUUTTI, K. Corrosion of steel in concrete. Stocoklm: Swedish Cemente and Concrete Research Institute, 1982.

VIEIRA, F. M. P.Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa. Porto Alegre, 2003. 223 p. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**, São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 2003.

ZHANG, M. e GJORV, O.E. Permeability of high-strength lightweight concrete. **ACI Materials Journal** v. 88, n.5, Detroit, p. 463-469. 1991.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

<u>Baixar</u>	livros	de	Adm	inis	tra	ção

Baixar livros de Agronomia

Baixar livros de Arquitetura

Baixar livros de Artes

Baixar livros de Astronomia

Baixar livros de Biologia Geral

Baixar livros de Ciência da Computação

Baixar livros de Ciência da Informação

Baixar livros de Ciência Política

Baixar livros de Ciências da Saúde

Baixar livros de Comunicação

Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE

Baixar livros de Defesa civil

Baixar livros de Direito

Baixar livros de Direitos humanos

Baixar livros de Economia

Baixar livros de Economia Doméstica

Baixar livros de Educação

Baixar livros de Educação - Trânsito

Baixar livros de Educação Física

Baixar livros de Engenharia Aeroespacial

Baixar livros de Farmácia

Baixar livros de Filosofia

Baixar livros de Física

Baixar livros de Geociências

Baixar livros de Geografia

Baixar livros de História

Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura

Baixar livros de Literatura de Cordel

Baixar livros de Literatura Infantil

Baixar livros de Matemática

Baixar livros de Medicina

Baixar livros de Medicina Veterinária

Baixar livros de Meio Ambiente

Baixar livros de Meteorologia

Baixar Monografias e TCC

Baixar livros Multidisciplinar

Baixar livros de Música

Baixar livros de Psicologia

Baixar livros de Química

Baixar livros de Saúde Coletiva

Baixar livros de Serviço Social

Baixar livros de Sociologia

Baixar livros de Teologia

Baixar livros de Trabalho

Baixar livros de Turismo