

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

**CORROSÃO do AÇO INDUZIDA POR ÍONS CLORETO - UMA
ANÁLISE CRÍTICA DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS
AO SISTEMA AÇO-CONCRETO COM ou SEM POZOLANA**

Joseanne Maria Rosarola Dotto

Engenheira civil

Tese para obtenção do título de Doutor
em Engenharia

Porto Alegre
2006

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

**CORROSÃO do AÇO INDUZIDA POR ÍONS CLORETO - UMA
ANÁLISE CRÍTICA DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS APLICADAS
AO SISTEMA AÇO-CONCRETO COM ou SEM POZOLANA**

Joseanne Maria Rosarola Dotto
Engenheira Civil

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

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2006

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração de ciência dos materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: **Prof^a Dra Iduvirges Lourdes Müller**
Dra pela Universidade Nacional de Rosário, Argentina.

BANCA EXAMINADORA:

Prof Dr. Antonio Alberto Nepomuceno - UnB/DF
Dr pela Universidade Técnica de Madrid, Espanha

Prof^a. Dra Emilse Agostini Martini – UFRGS/RS
Dra pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

Prof. Dr. Geraldo Cechela Isaia – UFSM/RS
Dr. pela Universidade de São Paulo, Brasil

Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick – UFRGS/RS
Dr pela Erlangen-Nürnberg Universität, Alemanha

Prof. Dr. Antônio Cezar Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho
Aos meus amigos e familiares,
E, em especial, aos que estiveram ao meu lado neste caminho longo e difícil.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e em particular o meu sincero agradecimento:

- À professora Dra Iduvirges Lourdes Müller pela orientação e amizade.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da UFRGS pela oportunidade de realização do curso.
- À CAPES pela bolsa e recursos financeiros.
- À Universidade Federal de Santa Maria pela liberação à realização do curso.
- Aos colegas do Departamento de Estruturas e Construção Civil da UFSM pela compreensão.
- Ao Eduardo Rizzatti, chefe do DECC-UFSM, pela amizade.
- Ao colega Geraldo Cechela Isaia pela ajuda na escolha dos traços utilizados.
- Ao colega e reitor da UFSM, Paulo Jorge Sarkis, pelo apoio e amizade.
- À Professora Denise Carpena Coitinho Dal Molin pela ajuda na dosagem dos concretos e empréstimo do laboratório para a caracterização dos materiais e execução dos corpos - de - prova.
- Aos professores Dario Lauro Klein e João Luiz Campagnolo pelo empréstimo do Laboratório de Ensaios e Modelos Estruturais (LEME) para a moldagem dos corpos-de-prova, uso da câmara com controle de umidade e de temperatura e ensaios mecânicos.
- Aos colegas do LAPEC pela amizade, sugestões e observações valiosas.
- Ao pessoal técnico do LEME-UFRGS, Flávio, “Seu Teixeira”, Airton e Éderson pelo apoio prestado na etapa experimental da minha tese e pela amizade.
- Ao Eurípedes Martins Fontes pela sua amizade e ajuda engenhosa na parte experimental da tese.
- À amiga Águida Gomes de Abreu pela sua amizade, convivência, trabalhos e horas compartilhados.
- Aos amigos Eronita Ana Cantarelli Noal e Marion Lange Noal pelas suas presenças amigas e pela acolhida na sua casa nos primeiros meses do curso.

SUMÁRIO

	LISTA DE FIGURAS	ix
	LISTA DE TABELAS	xiv
	LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xviii
	LISTA DE TERMOS	xxii
	RESUMO	xxv
	ABSTRACT	xxvi
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	IMPORTÂNCIA DO TEMA	1
1.1.1	Durabilidade das estruturas de concreto armado	1
1.1.2	Uso das adições minerais pozolânicas	4
1.1.3	As técnicas eletroquímicas aplicadas ao sistema aço-concreto	8
1.1.4	Motivação do estudo do processo de corrosão no sistema aço-concreto	13
1.2	OBJETIVOS	18
2	FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE CORROSÃO PARA O SISTEMA AÇO- CONCRETO	20
2.1	FATORES QUE CONTROLAM A INICIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO	24
2.1.1	Passividade do metal	24
2.1.2	Permeabilidade e microestrutura do concreto	31
2.1.3	Relação água/cimento e cura	34
2.1.4	Composição do cimento	35
2.1.5	Ingresso dos íons cloreto	36
2.1.6	Carbonatação do concreto	40
2.1.7	Teor de umidade	43
2.1.8	Fissuras e cobrimento	45
2.1.9	Adições minerais pozolânicas	46
2.1.10	Aditivos superplastificantes	49
2.2	FATORES QUE CONTROLAM A PROPAGAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO	51
2.2.1	Grau de umidade, resistividade elétrica e disponibilidade de oxigênio	51
2.2.2	Proporção de íons cloreto	55
2.2.3	Temperatura	58
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	60

3.1	VARIÁVEIS	60
3.1.1	Variáveis independentes	60
3.1.2	Variáveis dependentes	60
3.2	PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	61
3.3	CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS EMPREGADOS	63
3.3.1	Cimento	63
3.3.2	Adições minerais pozolânicas	65
3.3.3	Agregados	68
3.3.4	Superplastificante	69
3.3.5	Armadura	69
3.3.5.1	Limpeza das armaduras	70
3.3.5.2	Área de estudo	70
3.4	PROCEDIMENTOS	71
3.4.1	Dosagem	71
3.4.1.1	Traços empregados	71
3.4.1.2	Corpos-de-prova	72
3.4.1.3	Cura	73
3.5	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAR AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO CONCRETO	73
3.5.1	Resistência mecânica à compressão axial (f_c)	74
3.5.2	Índice de vazios	74
3.5.3	Absorção de água	74
3.5.4	Ganho e perda de massa dos corpos-de-prova	75
3.6	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAR O PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO EMBUTIDO NO CONCRETO	75
3.6.1	Técnicas eletroquímicas	77
3.6.1.1	Monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}).....	77
3.6.1.2	Resistência de polarização (R_p)	77
3.6.1.3	Curvas de polarização potencioestática	81
3.6.1.3.1	Curvas de polarização do aço em solução simulada dos poros do concreto	81
3.6.1.3.2	Curvas de polarização do aço embutido no concreto	82
3.6.1.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	83
3.6.1.5	Determinação da queda ôhmica por interrupção de corrente	86
3.6.1.6	Medida da densidade de corrente galvânica	86
3.6.1.7	Método potencioestático no estado estacionário	87
3.6.2	Técnicas não eletroquímicas	88

3.6.2.1	Inspeção visual	88
3.6.2.2	Perda de massa gravimétrica	89
3.6.2.3	Análise do produto de corrosão	89
3.6.2.4	Determinação do teor de íons cloreto totais	89
4	APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	90
4.2	RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO AXIAL (f_c)	91
4.3	ÍNDICE DE VAZIOS	99
4.4	ABSORÇÃO DE ÁGUA	102
4.5	GANHO E PERDA DA MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA	104
4.6	POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{corr})	108
4.7	RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO (R_p)	126
4.8	CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA	146
4.8.1	Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto	146
4.8.2	Curvas de polarização potencioestática do aço embutido no concreto	151
4.9	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	182
4.9.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao sistema aço-concreto	182
4.9.1.1	Exposição por 180 dias aos íons cloreto	182
4.9.1.2	Exposição por 1640 dias aos íons cloreto	197
4.9.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço em solução simulada dos poros do concreto	226
4.10	DETERMINAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA POR INTERRUPTÃO DE CORRENTE	233
4.11	MEDIDA DA DENSIDADE DE CORRENTE GALVÂNICA	245
4.11.1	Potencial de corrosão da macrocélula de corrosão	245
4.11.2	Densidade de corrente galvânica (i_g)	250
4.12	COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO OXIGÊNIO ($D_{ef}(O_2)$)	258
4.13	INSPEÇÃO VISUAL	263
4.14	RELAÇÃO DAS VARIÁVEIS: PERDA DE MASSA GRAVIMÉTRICA E PERDA DE MASSA ELETROQUÍMICA	264
4.15	O PROCESSO DE CORROSÃO NO SISTEMA AÇO-CONCRETO	267
5	CONCLUSÕES	277
	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	284
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	285
	ANEXOS	315

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** Visão holística da durabilidade (Fonte: Mehta e Gerwick, 1996) **p. 3**
- Figura 2.1** Esquema do mecanismo de corrosão do aço embutido no concreto. **p. 20**
- Figura 2.2** Diagrama de equilíbrio $E_H \times (Cl^-)$ para ferro em pH~12,0 a 20°C. **p. 23**
(Fonte: Sagoe-Crentsil e Glasser, 1993)
- Figura 2.3** Relação entre a profundidade de carbonatação e a relação água/cimento para concretos submetidos a diferentes condições de cura e expostos à ação da atmosfera durante 4 anos (Fonte: Dhir et al., 1989). **p. 42**
- Figura 2.4** Influência do aumento da temperatura (em °K) na difusividade do oxigênio ($cm^2.s^{-1}$) em pastas de cimento Portland saturadas (Fonte: Page e Lambert, 1987). **p. 59**
- Figura 3.1** Curvas de distribuição granulométrica para a cinza volante e a cinza da casca de arroz. **p. 67**
- Figura 3.2** Difractograma de raios-X da cinza de casca de arroz queimada a 700°C **p. 67**
- Figura 3.3** Micrografia eletrônica de varredura **(a)** partículas de cinza volante (aumento de 4000x) **(b)** partículas da cinza da casca de arroz (aumento de 1000x). **p. 68**
- Figura 3.4** Representação esquemática do corpo-de-prova utilizado nos ensaios eletroquímicos **p. 73**
- Figura 3.5** Digramas de *Nyquist* e de *Bode* baseados no circuito equivalente convencional representado por $R_1(C_1 R_2)$, sendo $R_1= 1000 \Omega$; $C_1= 1 \mu F$ e $R_2= 1800 \Omega$. **p. 84**
- Figura 4.1** Efeito das interações dos fatores tipo e teor de pozolana, relação a/agl e idade na resistência mecânica à compressão axial dos concretos (f_c). **p. 94**
- Figura 4.2** Resistência mecânica à compressão axial para concretos sem ou com substituição de 25% CV e 50% CV nas idades de 7, 28 e 91 dias. **p. 95**
- Figura 4.3** Média da perda de água por evaporação em função do tempo de exposição para concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de parte do cimento por pozolana. **p. 100**
- Figura 4.4** Ganho e perda de massa dos corpos-de-prova de concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, mantidos em U.R.=80-95% e $T= 23^\circ C$ por 185 dias e sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, durante um período de cerca de 5 anos. **(a)** sem pozolana; **(b)** 30% CCA; **(c)** 25% CV e **(d)** 50% CV. **p. 105**

- Figura 4.5** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relações a/agl 0,40, 0,50 e 0,70: (a) sem pozolana; (b) 30% CCA; (c) 25% CV e (d) 50% CV. p. 109
- Figura 4.6** Resistência de polarização como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40; 0,50 e 0,70: (a) sem pozolana; (b) 30% CCA; (c) 25% CV; (d) 50% CV. p. 127
- Figura 4.7** Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada pela técnica de Resistência de polarização (R_p). p. 129
- Figura 4.8** Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada pela técnica de Resistência de polarização (R_p), para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV ou 50% CV. p. 130
- Figura 4.9** Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto. p. 146
- Figura 4.10** Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto com 0,3% NaCl. p. 147
- Figura 4.11** Determinação da i_{corr} por meio da extrapolação das retas de Tafel e inclinações das retas de Tafel (b_a e b_c) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 com os poros saturados. p. 151
- Figura 4.12** Curvas de polarização potencioestática para o aço embutido nos concretos mantidos na condição de U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ\text{C}$ aos 7 dias da hidratação do cimento. p. 155
- Figura 4.13** Curvas de polarização potencioestática para o aço embutido nos concretos mantidos na condição de U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ\text{C}$ aos 365 dias da hidratação do cimento. p. 157
- Figura 4.14** Curvas de polarização potencioestática para o aço embutido nos concretos com poros saturados. p. 158
- Figura 4.15** Curvas de polarização potencioestática para o aço embutido nos concretos contaminados na mistura com 2% NaCl, por massa de aglomerante, com poros saturados. p. 162
- Figura 4.16** Diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos no potencial de corrosão ($E_{corr} > -166$ mV, ECS) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 secos ao ar e no estado de corrosão passiva. p. 182
- Figura 4.17** Diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos no potencial de corrosão ($E_{corr} > -170$ mV, ECS) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e no estado de corrosão passiva. p. 183
- Figura 4.18** Circuito elétrico equivalente para o sistema aço-concreto no estado de corrosão passiva. p. 184

- Figura 4.19** Relação entre a resistência de transferência de carga (R_c+R_p) obtida pela técnica de R_p e a resistência de transferência de carga (R_c+R_3) obtida pela técnica de EIS. **p. 194**
- Figura 4.20** Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem. **p. 197**
- Figura 4.21** Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem. **p. 198**
- Figura 4.22** Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem. **p.199**
- Figura 4.23** Circuito elétrico equivalente para o sistema aço-concreto no estado de corrosão ativa. **p. 200**
- Figura 4.24** Evolução dos parâmetros E_{corr} , resistência elétrica (R_c), capacitância do concreto (C_c) e ângulo de depressão (α_c) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem. **p. 204**
- Figura 4.25** Evolução dos parâmetros E_{corr} , resistência (R_3), capacitância (C_3) e ângulo de depressão (α_3) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem. **p. 208**
- Figura 4.26** Diagramas de *Nyquist* e de *Bode* obtidos no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto com ou sem pozolana. **p. 228**
- Figura 4.27** Diagramas de *Nyquist* e de *Bode* obtidos no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto com diferentes teores de NaCl. **p. 229**
- Figura 4.28** Circuito equivalente proposto para o aço em solução simulada dos poros do concreto.
(a) aço no estado de corrosão passiva, em solução sem NaCl;
(b) aço no estado de corrosão ativa, em solução com NaCl. **p. 230**
- Figura 4.29** Curvas potencial x tempo, típicas de carregamento, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 no estado de corrosão passiva e submetido a uma corrente $I = 0,170$ mA. **p. 235**
- Figura 4.30** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem pozolana. **p. 246**
- Figura 4.31** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 30% CCA, por massa de cimento. **p. 247**
- Figura 4.32** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 25% CV, por massa de cimento. **p. 248**
- Figura 4.33** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 50% CV, por massa de cimento. **p. 249**

- Figura 4.34** Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos sem pozolana. **p. 250**
- Figura 4.35** Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 30% CCA, por massa de cimento. **p. 251**
- Figura 4.36** Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 25% CV, por massa de cimento. **p. 251**
- Figura 4.37** Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 50% CV, por massa de cimento. **p. 252**
- Figura 4.38** Perda de massa gravimétrica versus $1/40 \times R_p$ para os aços embutidos nos concretos com diferentes traços e corrosão induzida por ação dos íons cloreto:
(a) corrosão passiva (b) corrosão ativa. **p. 264**
- Figura 4.39** Comportamento das variáveis experimentais ligadas ao processo de corrosão.
(a) Resistência mecânica (91 dias); (b) Iniciação do processo de corrosão (mediana);
(c) Potencial de corrosão (E_{corr}), quando atingida a condição de corrosão ativa
(d) Densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidas pela técnica de R_p , no final dos ciclos de imersão e secagem. **p. 268**

ANEXO B

- Figura B.1** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40. **p. 318**
- Figura B.2** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50. **p. 319**
- Figura B.3** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70. **p. 320**
- Figura B.4** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 30% CCA. **p. 321**
- Figura B.5** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 30% CCA. **p. 322**

- Figura B.6** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 30% CCA. **p. 323**
- Figura B.7** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 25% CV. **p. 324**
- Figura B.8** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 25% CV. **p. 325**
- Figura B.9** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV. **p. 326**
- Figura B.10** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 50% CV. **p. 327**
- Figura B.11** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 50% CV. **p. 328**
- Figura B.12** Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 50% CV. **p. 329**
- Figura B.13** Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtida pela técnica de Resistência de polarização (R_p). **p. 330**
- Figura B.14** Relação entre a resistência de transferência de carga (R_c+R_p) obtida pela técnica R_p e a resistência de transferência de carga obtida pela técnica EIS, para o aço no concreto com relação a/agl 0,40 (R_c+R_3) e para o aço nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 (R_c+R_5). **p. 330**
- Figura B.15** Relação entre a inclinação do diagrama de *Bode* e a resistência de transferência de carga (R_t) para os aços embutidos nos concretos sem pozolana. **p. 331**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1** Influência do teor de umidade no processo de durabilidade. **p. 44**
- Tabela 2.2** Valores médios de resistividade elétrica, em ohm.cm, determinada pelo método dos quatro eletrodos para concretos com relação a/agl 0,50 em diferentes condições de exposição. **p. 52**
- Tabela 2.3** Solubilidade do oxigênio em solução saturada de Ca(OH)_2 e água em várias temperaturas. **p. 59**
- Tabela 3.1** Planejamento do experimento em blocos ao acaso. **p. 62**
- Tabela 3.2** Convenção dos traços adotados no estudo. **p. 63**
- Tabela 3.3** Composição química, compostos e características físico-mecânicas do cimento CP V-ARI. **p. 64**
- Tabela 3.4** Composição química das pozolanas utilizadas. **p. 66**
- Tabela 3.5** Características físicas das pozolanas utilizadas. **p. 66**
- Tabela 3.6** Atividade pozolânica com cimento e variação da condutividade. **p. 66**
- Tabela 3.7** Distribuição granulométrica e características físicas dos agregados. **p. 69**
- Tabela 3.8** Composição química e características mecânicas das barras de aço CA-50. **p. 70**
- Tabela 3.9** Traços experimentais dos concretos utilizados. **p. 72**
- Tabela 3.10** Resumo dos ensaios executados e número de corpos-de-prova utilizados. **p. 76**
- Tabela 3.11** Interpretação dos potenciais de corrosão medidos. **p. 77**
- Tabela 3.12** Critérios para avaliação do processo de corrosão em função da i_{corr} e da R_p **p. 78**
- Tabela 3.13** Soluções simuladas dos poros do concreto. **p. 81**
- Tabela 4.1** Resultados médios da resistência mecânica à compressão axial e desvio padrão obtidos de três repetições - concretos sem 2,5% CaCl_2 . **p. 91**
- Tabela 4.2** Resultados médios da resistência mecânica à compressão axial e desvio padrão obtidos de duas repetições - concretos contaminados com 2,5% CaCl_2 . **p. 92**

- Tabela 4.3** Análise da variância para os resultados de resistência mecânica à compressão axial de corpos-de-prova cilíndricos - concretos sem 2,5% CaCl₂. **p. 93**
- Tabela 4.4** Valores médios do índice de vazios, em porcentagem, após saturação e fervura para concretos com diferentes relações a/agl, tipo e teor de pozolana. **p. 99**
- Tabela 4.5** Análise da variância dos resultados do índice de vazios obtidos após saturação e fervura para os concretos com diferentes relações a/agl, tipo e teor de pozolana. **p. 100**
- Tabela 4.6** Valores médios da absorção de água, em porcentagem, para os concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem ou com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV **p. 102**
- Tabela 4.7** Análise da variância dos resultados de absorção de água obtidos após saturação para concretos de relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem ou com substituição de 30% CCA, 25% ou 50% CV. **p. 103**
- Tabela 4.8** Intervalo de iniciação do processo de corrosão, mediana do período de iniciação e o E_{corr} correspondente para quatro corpos-de-prova de aço embutido nos concretos de diferentes traços, sujeitos aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar por cerca de 5 anos. **p. 112**
- Tabela 4.9** Período de iniciação do processo de corrosão, em dias, valores das R_p e do E_{corr} correspondentes para os aços embutidos nos concretos típicos, sujeitos à ação dos íons cloreto por difusão nos ciclos de imersão e secagem. **p. 128**
- Tabela 4.10** Valores da inclinação da reta de Tafel catódica (b_c), em mV.década⁻¹, obtidos na análise por regressão linear da curva $E_{corr} \times \log i_{corr}$, para os concretos estudados. **p. 131**
- Tabela 4.11** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel (b_a e b_c) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço em diferentes tipos de soluções simuladas dos poros do concreto. **p. 148**
- Tabela 4.12** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados mantidos na condição de U.R.=80-95% e T~23°C aos 7 dias da hidratação do cimento. **p. 152**
- Tabela 4.13** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados mantidos na condição de U.R.=80-95% e T~23°C aos 365 dias da hidratação do cimento. **p. 152**
- Tabela 4.14** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados com poros saturados. **p. 153**

- Tabela 4.15** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos com adição de 2% NaCl na mistura e poros saturados. **p. 153**
- Tabela 4.16** Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem. **p. 154**
- Tabela 4.17** Comparação entre as densidades de corrente (i_c , $\mu A.cm^{-2}$) obtidas no ramo catódico da curva de polarização e as densidades de corrente (i_{cat} , $\mu A.cm^{-2}$) obtidas pelo método potencioestático no estado estacionário para o aço embutido nos concretos com poros saturados. **p. 160**
- Tabela 4.18** Valores dos parâmetros eletroquímicos b_a , b_c e constante B em função da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). **p. 163**
- Tabela 4.19** Taxas de corrosão ($\mu A.cm^{-2}$, $\mu m.ano^{-1}$) obtidas de diferentes técnicas eletroquímicas para concretos expostos aos íons cloreto nos ciclos de imersão e secagem durante 5 anos de exposição. **p. 165**
- Tabela 4.20** Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais a um circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 ao ar e aço no estado de corrosão passiva. **p.187**
- Tabela 4.21** Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais a um circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e aço no estado de corrosão passiva. **p. 187**
- Tabela 4.22** Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 ao ar e aço no estado de corrosão ativa. **p. 202**
- Tabela 4.23** Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e aço no estado de corrosão ativa. **p. 202**
- Tabela 4.24** Valores experimentais dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, aplicada no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl. **p. 226**
- Tabela 4.25** Valores experimentais dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, aplicada no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto (100% CP V-ARI, pH=12,8) com várias % de NaCl. **p. 226**
- Tabela 4.26** Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos expostos ao ambiente com controle de umidade e temperatura (U.R.=80-95% e T~23°C) aos 365 dias da hidratação **p. 233**

- Tabela 4.27** Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos com adição de 2% NaCl na mistura, por massa de aglomerante, expostos ao ambiente sem controle de temperatura e umidade (ao ar) durante cerca de 1 ano. **p. 234**
- Tabela 4.28** Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos com poros saturados de água. **p. 234**
- Tabela 4.29** Valores do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência do concreto (R_c), correção da queda ôhmica (R_{ohm}), capacitância da dupla camada eletroquímica (C_{dc}) e da resistência de transferência de carga (R_p , R_t) obtidos pelas técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Interrupção de Corrente para concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem. **p. 236**
- Tabela 4.30** Valores médios do coeficiente de difusão efetivo do oxigênio, em $cm^2.s^{-1}$, determinado pelo método potencioestático no estado estacionário para concretos com ou sem 25% CV, relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 e com diferentes teores de umidade nos poros. **p. 258**
- Tabela 4.31** Análise da variância para os resultados do coeficiente de difusão efetivo do oxigênio para concretos com ou sem 25% CV, relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, mantidos em ambiente com U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ C$ ou com os poros saturados. **p. 259**
- Tabela 4.32** Guia de estimativa do estado de corrosão do aço embutido no concreto, considerando a inclinação do diagrama de *Bode*. **p. 275**

ANEXO A

- Tabela A1** Materiais utilizados por m^{-3} de concreto. **p. 315**
- Tabela A.2** Índice de resistência unitária e resistência à compressão unitária. **p. 316**
- Tabela A.3** Valores do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de queda ôhmica (R_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) para o aço embutido nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem. **p.317**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Letras maiúsculas e minúsculas

A	=área efetiva de estudo, isto é, área lateral exposta da barra embutida no concreto, em cm^2 .
Å	=angstrom, igual a 10^{-10} m.
a/agl	=relação água / (cimento+adição mineral pozolânica), em massa.
AASHTO	=American Association of State Highway and Transportation Officials.
ABNT	=Associação Brasileira de Normas Técnicas
A_{bs}	=absorção de água, em porcentagem.
a/c	=relação água/cimento, em massa.
ACI	=American Concrete Institute
AES	=Auger Electron Spectroscopy.
ANEPAC	=Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção Civil
ASTM	=American Society for Testing Materials.
B	=constante de proporcionalidade da equação de Stern-Geary, em mV
b_a	=constante da reta de Tafel no lado anódico, em mV.década^{-1}
b_c	=constante da reta de Tafel no lado catódico, em mV.década^{-1}
BET	= equação Brunauer-Emmett-Teller, mede a adsorção de nitrogênio.
C	=concentração de íons cloreto na lei de Fick
$^{\circ}\text{C}$	=grau Celsius
C_o	=concentração de oxigênio em uma solução saturada de Ca(OH)_2 , em mol.cm^{-3}
C_1, C_3, C_5	=capacitância efetiva da matriz do concreto, associada com a zona da interface pasta/aço e associada ao processo de corrosão ativa.
CA34	=concreto com teor de 30% de cinza da casca de arroz e relação a/agl 0,40
CA35	= concreto com teor de 30% de cinza da casca de arroz e relação a/agl 0,50
CA37	= concreto com teor de 30% de cinza da casca de arroz e relação a/agl 0,70
CA 50	=aço para concreto armado, com tensão de escoamento mínima de 50kgf.mm^{-2}
C_3A	=aluminato tricálcico ($3\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$)
C_4AF	=ferroaluminato tetracálcico ($4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.Fe_2\text{O}_3$)
CaCl_2	=cloreto de cálcio
CCA	=cinza da casca de arroz
C_{dc}	=capacitância da dupla camada eletroquímica
CEB	=Comité Eurointernational du Béton
C-H	=cristais de hidróxido de cálcio
$(\text{CH}_2)_6.NH_4$	=hexametilenotetramina; inibidor de corrosão.
Cl^-	= íons cloreto
$[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$	=relação iônica entre íons cloreto e íons oxidrila.
CO_2	=anidrido carbônico.
C.P.	=corpo-de-prova

CPE	=Constant Phase Element
CP IV	=sigla do Cimento Portland Pozolânico.
CP V-ARI	=sigla do Cimento Portland de Alta Resistência Inicial.
C ₃ S	=silicato tricálcico (3CaO.SiO ₂)
C ₂ S	=silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)
C-S-H	=Silicato de Cálcio Hidratado, gel de tobermorita
CV	=cinza volante
CV14	=concreto com teor de 25% de cinza volante e relação a/agl 0,40
CV15	=concreto com teor de 25% de cinza volante e relação a/agl 0,50
CV17	=concreto com teor de 25% de cinza volante e relação a/agl 0,70
CV24	=concreto com teor de 50% de cinza volante e relação a/agl 0,40
CV25	=concreto com teor de 50% de cinza volante e relação a/agl 0,50
CV27	=concreto com teor de 50% de cinza volante e relação a/agl 0,70
D	=coeficiente de difusão da lei de Fick
d	=diâmetro equivalente da barra de aço, em cm
DAF	= " <i>dielectric amplification factor</i> "
D _{Cl⁻}	=difusão de íons cloreto
d.d.p.	=diferença de potencial
D _{ef} (O ₂)	=coeficiente de difusão efetivo do oxigênio, em cm ² .s ⁻¹
D _{VO}	=difusão de vacâncias de oxigênio.
e	=cobrimento da armadura, em cm.
E _{aço}	=potencial do aço
E _{ECS}	=potencial do eletrodo de calomelano saturado.
E _{corr}	=potencial de corrosão ou potencial de circuito aberto, em mV (ECS)
E _{corr^a}	=potencial de corrosão do ramo anódico da curva de polarização, em mV (ECS)
E _{corr^c}	=potencial de corrosão do ramo catódico da curva de polarização, em mV (ECS)
E _{corr^A}	=potencial do aço na parte da macrocélula com 2,5% CaCl ₂
E _{corr^C}	=potencial do aço na parte da macrocélula sem 2,5% CaCl ₂
ECS	=Eletrodo de Calomelano Saturado [Hg,Hg ₂ Cl ₂ /KCl(solução saturada)], com um potencial de +0,2415V, referido ao eletrodo normal de hidrogênio.
E _H	=potencial do eletrodo normal de hidrogênio.
EIS	=Electrochemical Impedance Spectroscopy
E _{pite}	=potencial de pite
ER	=eletrodo de referência
ET	=eletrodo de trabalho
F	=constante de Faraday (96 500 coulomb.mol ⁻¹ ou 96 500 A.s)
f	=frequência (Hz)
F _{5%}	=valor de F tabelado ao nível de 5% de probabilidade
F _{cal}	=valor de F calculado
f _c	=resistência mecânica à compressão axial dos concretos
f _{ck}	=resistência característica do concreto à compressão especificada no projeto estrutural
FIB	=Fédération Internationale Du Béton
GL	=Grau de Liberdade
GS	=grau de saturação dos poros do concreto
i _c	=densidade de corrente do ramo catódica da curva de polarização potencioestática, no potencial de cerca de -750 mV, em μA.cm ⁻²
i _{cat}	=densidade de corrente catódica, no estado estacionário, em μA.cm ⁻²
I _{cat}	=intensidade de corrente catódica, no estado estacionário, em ampère.
I _{corr}	=corrente de corrosão, em μA.
i _{corr}	=densidade de corrente de corrosão, em μA.cm ⁻²
I _g	=corrente galvânica, em μA.

i_g	=densidade de corrente galvânica, em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
IR_c	=sobrepotencial de queda ôhmica no sistema, sendo que I é a corrente muito pequena e R_c é a resistência elétrica do concreto.
In	=inclinação da curva $\log Z \times \log f$, no diagrama de <i>Bode</i>
J	=joule
j	= $\sqrt{-1}$
$J(\text{O}_2)$	=fluxo de oxigênio, em $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
k_{ec}	=coeficiente de carbonatação do concreto ou coeficiente de difusão do CO_2 no concreto.
L	=comprimento da área exposta da barra de aço, em cm
l	=comprimento total da barra, em mm
M	=concentração molar
m	=massa da barra de aço, em gramas.
m	=prefixo decimal das unidades SI, mili ($=10^{-3}$)
Ma	=massa atômica do ferro, em gramas.
MEV	=microscopia eletrônica de varredura (scanning electronic microscopy)
M_i	=massa inicial da barra de aço obtida após a limpeza em solução com ácido clorídrico
M_f	=massa final da barra de aço, obtida após a limpeza para a retirada dos produtos da corrosão.
M_s	=massa do corpo-de-prova de concreto, seco em estufa 105°C .
M_{sat}	=massa do corpo-de-prova de concreto saturado, após total imersão.
n	=prefixo decimal das unidades SI, nano ($=10^{-9}$).
n_e	=número de elétrons transferidos pela molécula do oxigênio.
NaCl	=cloreto de sódio
NaOH	=hidróxido de sódio
NBR	=Normas Brasileiras
NS e *	=efeito Não Significativo e efeito Significativo
p	=prefixo decimal das unidades SI, pico ($=10^{-12}$).
PMR	=Potential-Modulated Reflectance.
PNB	=Produto Nacional Bruto
QM	=Quadrado Médio
Q_T	=carga total obtida pela integração de i_{corr} , no período de tempo entre o início dos ciclos de imersão e secagem (t_i) e o final dos mesmos (t_f).
R_1, R_3, R_5	=resistência elétrica da matriz do concreto, da zona de interface pasta/aço e associada com o processo de corrosão ativa.
R^2	=coeficiente de determinação.
R4	=concreto com relação água/aglomerante 0,40
R5	=concreto com relação água/aglomerante 0,50
R7	=concreto com relação água/aglomerante 0,70
R_c	=resistência do concreto, obtida pela técnica EIS
RILEM	=Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et des Recherches sur les Matériaux et les Constructions.
R_{ohm}	=resistência de queda ôhmica ou queda ôhmica, obtida das curvas de decaimento potencial versus tempo.
R_p	=resistência de polarização real, em $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
rpm	=rotação por minuto
R_t	=resistência de transferência de carga, obtida pela técnica EIS, em $\text{k}\Omega$.
S	=unidade de condutância, siemens.
s	=segundo
SNIC	=Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
T	=temperatura do ar, em $^\circ\text{C}$
t	=tempo

U.R.	=umidade relativa do ar, em %.
W	=impedância de Warburg
x	=distância da superfície na lei de Fick.
(xi)	=produto da profundidade do pite (x) e a densidade de corrente no interior do pite (i) na Teoria da Acidificação Localizada.
XPS	=X-ray Photoelectron Spectroscopy
Y_o, n	=constante independente da frequência e n é o expoente do elemento CPE.
Z' e j Z''	=impedância real e impedância imaginária.
Z	=valência
Z _{TOTAL}	=impedância total
Z _W	=impedância Warburg
#	=malha da peneira ABNT
~	=aproximadamente igual a

Letras gregas

α	=ângulo de depressão (em graus)
β -Ca ₂ SiO ₄	= ou β C ₂ S, beta-silicato dicálcico
ΔE	=sobrepotencial aplicado ao sistema, a partir de E _{corr} e igual a ± 10 mV.
ΔI_{medida}	=corrente medida na aplicação do sobrepotencial $\Delta E = +10$ mV
ΔM_e	=perda de massa eletroquímica, em mg.cm ⁻²
ΔM_g	=perda de massa gravimétrica, em mg.cm ⁻²
ϵ	=porosidade da pasta de cimento
\emptyset	=ângulo de fase, em radianos.
μ	=prefixo decimal das unidades SI, micro (=10 ⁻⁶).
θ	=ângulo de fase, em graus.
$\theta_{máx}$	=ângulo de fase máximo, em graus.
σ	=coeficiente de Warburg ($\sigma_2 = (Y_{o,2})^{-1}$ ou $\sigma_4 = (Y_{o,4})^{-1}$)
τ, τ_2, τ_3	=constantes de tempo; isto é, produto da capacitância pela resistência.
ω	= $2\pi f$, frequência angular

LISTA DE TERMOS

Abatimento ou <i>slump</i> (Δh)	=ensaio normalizado para a determinação da consistência do concreto. Mede-se através do abatimento do molde tronco-cônico, Δh em mm. <i>Consistência</i> : grau de plasticidade de um composto.
Ângulo de depressão (α)	= $(1-n) \times 180/2$, onde n é um expoente obtido na simulação do circuito equivalente.
Absortividade	=propriedade que caracteriza a tendência de um material poroso em absorver e transportar água por capilaridade.
Adições minerais pozolânicas	=materiais pozolânicos naturais e ou artificiais que atende às prescrições da NBR 5736
Adsorção	=adesão superficial
Álcalis do cimento	= Na_2O e K_2O
Agregado	=material granular, inerte, solto, que é adicionado ao cimento para a obtenção do concreto.
ANOVA	=análise da variância.
Argamassa	=mistura de cimento Portland, agregado miúdo e água.
Cimento Portland	=aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer e consistindo, essencialmente, de silicatos de cálcio hidráulicos e sulfato de cálcio como adição.
Cobrimento	=espessura de concreto entre a face interna da fôrma e a armadura.
Concreto	=mistura de cimento Portland, agregado graúdo, agregado miúdo e água, podendo ter aditivos e adições minerais pozolânicas.
Concreto armado	=o concreto absorve os esforços de compressão e o aço os de tração, oriundos da flexão.
Concreto protendido	=o concreto resulta comprimido pela ação da protensão dos cabos de aço nele embutidos.
Consumo de cimento	=quantidade gasta, em massa (Kg), para produzir um metro cúbico de concreto.
Corrosão	=deterioração sofrida por um material em consequência da ação química ou eletroquímica do meio.
Corrosão eletroquímica	=quando os elétrons são produzidos num lugar e consumidos noutro.
Corrosão por fresta	=ocorre no ponto de contato ou em uma fresta entre o metal e um não metal ou entre duas peças metálicas, em presença de um eletrólito.
Corrosão galvânica	=ocorre quando dois materiais metálicos diferentes são eletricamente conectados, por contato direto ou por um condutor elétrico.
Corrosão por pite	=ocorre em pequenas áreas.
Circuito de Randles	=circuito elétrico equivalente, formado por resistores, capacitores ou indutores em série ou paralelo ou uma combinação destes, usado para representar a resposta do sistema a uma perturbação senoidal.
Cura	=procedimentos usados após o fim de pega, a fim de evitar a evaporação prematura da água necessária às reações químicas (hidratação), nas primeiras idades.

Determinístico	=de valor certo.
Difusividade	=mecanismo de transporte em sistema não saturado
Dimensão Máxima	=abertura nominal, em mm, da malha da peneira da série normal ou intermediária da ABNT, a que corresponde uma porcentagem acumulada igual ou imediatamente inferior a 5%.
Característica do agregado	
Defeitos de Schottky	=envolvem vazios de par de íons de cargas opostas.
Delineamento experimental	=modo de dispor as parcelas no experimento.
Dosagem	=proporção dos materiais que compõem o concreto.
Durabilidade de um material	=refere-se ao seu tempo de vida útil, sob condições ambientais.
Equivalente alcalino	=conteúdo de álcalis do cimento, como óxido de sódio equivalente solúvel em ácido. $(Na_2O + 0,658.K_2O) \leq 0,6\%$
Etringita	=sulfoaluminato de cálcio; geralmente, o primeiro hidrato a cristalizar-se devido à elevada relação sulfato/aluminato na fase aquosa.
Escória granulada de alto forno ou escória	=produto obtido pelo resfriamento brusco em água da escória proveniente da fabricação do ferro-gusa,
Estocástico	=de valor incerto; as conclusões são tiradas baseando-se na probabilidade.
Estrutura em espinel	=estrutura cúbica AB_2O_4 nos quais A é bivalente e B é trivalente.
Exsudação	=forma de segregação em que há a separação da água dos sólidos do concreto.
Fragilização	=perda de ductilidade causada pela difusão de hidrogênio no metal.
Hidratação	=refere-se à combinação da água com os compostos do cimento, cujas reações iniciam o processo de endurecimento.
Histerese	=alteração com atraso e não completamente reversível.
Índice de atividade pozolânica	=relação, em %, entre a resistência média, aos 28 dias, dos C.P. moldados com pozolana e cimento Portland e a resistência média, aos 28 dias, dos C.P. moldados com cimento Portland.
Índice de forma do agregado	=média da relação entre o comprimento e a espessura dos grãos do agregado, ponderada pela quantidade de grãos de cada fração granulométrica que o compõe. <i>Comprimento do grão:</i> distância de dois planos paralelos, que possam conter o agregado em sua maior dimensão. <i>Espessura:</i> distância mínima de dois planos paralelos que possam conter o agregado.
Inclusões	=partículas de impurezas contidas em um material.
Índice de vazios do concreto	=relação entre o volume dos poros permeáveis e o volume total.
Interstícios	=espaços abertos entre partículas.
Macro célula de corrosão	=formadas quando ânodo e cátodo localizam-se a uma certa distância.
Massa específica	=é a relação entre a massa e o volume.
Mho	=unidade de condutância, inverso de ohm.
Micro célula de corrosão	=formadas quando ânodos e cátodos se formam, alternadamente, sobre a mesma barra.
Módulo de finura do agregado	=soma das porcentagens nas peneiras da série normal, dividida por 100.
Moldagem	=procedimento normalizado de confecção de corpos-de-prova em concreto e argamassa.

Oxidação	=é a perda de elétrons por uma espécie química
Parcelas	=unidades experimentais
Pasta	=mistura de cimento Portland e água.
Pega	=implica no tempo para a solidificação inicial de uma pasta de cimento.
Permeabilidade	=facilidade com que o fluido escoo através de um sólido poroso.
Planos cristalinos (001)	=planos de átomos que existem no cristal; a direção (001) é uma reta passando na origem e pelo ponto 0, 0, 1.
Porcentagem acumulada de agregados	=para cada peneira da série adotada, a soma das porcentagens, em relação à massa total, das frações do material retido nas peneiras que têm abertura de malha maior que a sua.
Poros abertos	=interstícios ligados à superfície.
Portlandita	=cristais de Hidróxido de Cálcio (C-H)
Potencial de pite	=potencial característico da quebra da passividade, no qual o valor crítico (x.i) é alcançado.
Pozolana	=material silicoso ou sílico-aluminoso que, quando finamente moído e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentícias.
Projeto estrutural	=especificações técnicas dadas pelo calculista.
Protensão	=feita com a finalidade de criar na peça um estado inicial de tensão de compressão, capaz de anular ou pelo menos diminuir as tensões de tração oriundas da flexão.
Randômico	=estatístico ou estocástico.
Reação pozolânica	=reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio.
Reação redox ou reação de oxi-redução	=reações que ocorrem com perda (oxidação) e ganho (redução) simultâneo de elétrons
Redução	=é o ganho de elétrons por uma espécie química.
Seco ao ar	=condição do corpo-de-prova quando colocado no ambiente do laboratório, sem temperatura e umidade controladas, por certo tempo.
Sílica ativa	=subproduto de fornos a arco e de indução das indústrias de silício metálico e ligas de ferro-silício.
Temperatura ambiente	=temperatura atmosférica.
Tensão convencional de ruptura	=última tensão suportada pelo material antes da fratura, considerando a seção transversal original.
Tensão de escoamento	=tensão na qual um material começa a se deformar plasticamente.
Teor de umidade livre	=teor de umidade que pode ser colocado ou retirado dos poros do concreto por evaporação ou secagem.
Típico	=termo usado quando um CP individual representar o resultado do grupo
Traço	=forma de exprimir a proporção entre os componentes da mistura.
Úmido	=condição de umidade do corpo-de-prova de concreto, após a etapa de imersão dos ciclos de imersão e secagem, utilizados para acelerar o processo de corrosão.
Vida útil de projeto	=período de tempo que vai até a despassivação da armadura, normalmente denominado de período de iniciação.
Vida útil de serviço ou de utilização	=período de tempo que vai até o momento que aparecem manchas na superfície do concreto ou que ocorrem fissuras no cobrimento.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi investigar o processo de corrosão no aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70, com substituição parcial do cimento por 30% de cinza da casca de arroz (CCA), 25% ou 50% de cinza volante (CV), expresso por massa de cimento, obtendo-se concretos convencionais com resistência mecânica variando entre 17 e 51 MPa, aos 28 dias de idade. O processo de corrosão foi induzido pelos íons cloreto, por exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar, durante um longo período de exposição (5 anos). Foram apresentados os resultados obtidos das propriedades físicas (resistência mecânica à compressão axial, índice de vazios e absorção de água) e propriedades elétricas (queda ôhmica, resistência e capacitância do concreto e interfacial). Foram discutidas as técnicas eletroquímicas usadas para avaliar o processo de corrosão, tais como o monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de polarização (R_p), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização. A técnica de interrupção de corrente foi usada para obter-se informações sobre a queda ôhmica no sistema.

No presente estudo foram utilizados diferentes métodos de determinação da velocidade de corrosão (i_{corr}), tais como R_p e EIS. Ambas as técnicas foram relativamente adequadas para a determinação do valor da i_{corr} , quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa. O valor da i_{corr} obtida pela extrapolação das retas de Tafel (retas tangentes às curvas de polarização) tendeu ser mais baixo. Observou-se que a técnica de R_p é relativamente simples, rápida e quantitativa, mas requer a determinação da compensação da queda ôhmica no sistema, o qual pode variar com o tempo de exposição, conteúdo de umidade, teor de íons cloreto e com o grau de hidratação. A técnica EIS pode fornecer informações precisas sobre a i_{corr} , processo de difusão envolvido, heterogeneidade ou porosidade da matriz e interfaces do concreto. Todavia, pode criar um espectro de difícil interpretação, além de consumir muito tempo para a aquisição dos resultados. A dificuldade na técnica EIS ficou também relacionada com a obtenção direta da resistência de transferência de carga (R_t) no diagrama de *Nyquist*. A evolução do processo de corrosão pode ser mais bem avaliada pelo acompanhamento da diminuição da inclinação da curva $\log |Z| \times \log f$ no diagrama de *Bode*, sendo esta diretamente proporcional à R_t . Para a análise dos dados de impedância, um circuito equivalente foi proposto, auxiliando na interpretação física do processo de corrosão acontecendo no sistema aço-concreto sem pozolana.

Os resultados obtidos também demonstraram que os concretos com mais baixa relação a/agl estudada e com pozolana (30% CCA, 25% CV ou 50% CV, por massa de cimento) foram mais eficientes no controle da iniciação do processo de corrosão, induzida por íons cloreto, quando monitorado pela medida do E_{corr} .

Palavras-chave:

Corrosão - técnicas eletroquímicas - ação dos íons cloreto - durabilidade - concretos com pozolana.

ABSTRACT

The objective of this research was to investigate the corrosion process in a chloride environment exposure during five years of concretes with and without rice husk ash (RHA) and fly ash (FA). The partial cement replacement, 30% RHA, 25% FA and 50% FA, by weight of cement, was used. The water-cementitious materials ratio of concrete mixtures used was 0,40, 0,50 and 0,70 for producing concretes with a 28 day compressive strength ranging between 17 and 51 MPa. The data on the physical (compressive strength, porosity, absorption) and electrical (ohmic drop, resistance and capacitance) properties of concrete were determined. The electrochemical techniques for evaluating corrosion in the steel-concrete systems were the half-cell potential measurements (E_{corr}), linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectrometry (EIS) and polarization curves (Evans diagrams). The current-interruption technique was used to obtain information about the ohmic drop (IR) of this system.

In the present work it was aimed to evaluate and compare the different methods of measuring reinforcement corrosion rate (i_{corr}), such as LRP and EIS. It appears that both techniques were in a relatively good agreement with respect to i_{corr} values when the reinforcing steel was under active corrosion. The corrosion current, i_{corr} , obtained from a Tafel plot by extrapolating the linear portion of the curve to E_{corr} tends to give lower i_{corr} values. The results indicate that LPR technique was relatively simple, rapid and quantitative but requires compensation of the high ohmic resistance of the concrete, which can vary with time, moisture content, chloride ions content and degree of hydration. EIS technique is a very useful technique for studying electrochemical reaction mechanisms. EIS can provide information on corrosion rates, diffusional processes and materials heterogeneities or matrix porosity but can create spectra that are extremely difficult to interpret and is a time-consuming technique. The difficulty sometimes is to obtain direct information about charge transfer controlled processes on the basis of the *Nyquist* diagrams obtained. *Bode* diagram is more practical, where the shape of the linear segment, of the low frequency part in the EIS diagrams, was directly proportional to charge transfer resistance (R_t). Equivalent circuit fitting was applied to analyze the EIS *Nyquist* plots which comprises an assembly of electrical circuit elements that model the physical characteristics of the steel/concrete interface.

Also, the results demonstrated that concrete with lower water-cementitious materials ratio with partial cement replacement (30% RHA, 25% FA and 50% FA), by weight of cement, showed the best performance against the initiation of corrosion, as monitored by half-cell potential measurements.

Key-words:

Corrosion - electrochemical techniques – chloride ions - concrete durability - concrete with partial cement replacement.

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

1.1.1 Durabilidade das estruturas de concreto armado

Como material de construção, o concreto identifica-se com o *progresso*, com o *desenvolvimento* e, sem dúvida, com a *qualidade de vida do homem*, pois devido a sua versatilidade, resistência mecânica, economia e facilidade de execução, com mão-de-obra e materiais da própria região, pode-se executar toda espécie imaginável de formas e sistemas estruturais no campo da habitação, transporte, abastecimento de água, saneamento, trabalho e lazer.

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), a produção das 57 fábricas de cimento no Brasil atingiu 34 milhões de toneladas no ano de 2004. O consumo de vergalhões no mesmo ano, segundo o Instituto Brasileiro de Siderurgia, foi de 2,4 milhões de toneladas. No ano de 2003, produziram-se cerca de 400 milhões de toneladas de agregados para a construção (areia e pedra britada), segundo a Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para a Construção Civil (ANEPAC). Privatizações, infra-estrutura inadequada nos setores de energia elétrica, rede rodoviária, portos, aeroportos, ferrovias, além do grande déficit habitacional, dão uma perspectiva de aumento do consumo de cimento no Brasil nos próximos anos e, conseqüentemente, de concreto. A criação de novas aplicações vem expandindo o campo de atuação do cimento e do concreto e diversificando os produtos (argamassa, cimento de alta resistência inicial, clínquer mineralizado, etc).

Atualmente, o crescimento no consumo de materiais tem sido amparado pela legislação, norma técnica ou pesquisa científica, relacionada com a interdependência entre a agressividade do meio e a durabilidade do concreto e da armadura. Porém, em décadas passadas, desconhecia-se a importância de tal questão. Deste modo, tem-se notado, nos últimos anos, um número crescente de estruturas de concreto armado e protendido com sinais visíveis de deterioração pela corrosão da

armadura. Quando se trata de obras públicas de grande porte, situadas em ambiente marinho ou industrial, o problema é mais grave, pois ainda não se tem um plano de manutenção e conservação destas estruturas em nosso país. Problemas com a corrosão do aço no concreto trazem ao Brasil um prejuízo anual de 3,5 a 4,0% do Produto Nacional Bruto (PNB), segundo a Comissão de Estudos de Corrosão de Elementos Metálicos em Concreto da ABNT (Construção, 1991). Para um PNB de cerca de 644,1 bilhões de dólares (Jornal Zero Hora, 04/07/2006), tem-se um gasto de cerca de 25,8 bilhões de dólares por ano em recuperação de estruturas de concreto armado e protendido deterioradas pela corrosão da armadura. Neste valor se incluem os custos diretos, tais como a perda do metal, sua substituição, manutenção e reparo, bem como os custos indiretos, associados com fatores, tais como: fechamento e interrupção da obra; saúde e segurança da população usuária da obra.

Vistoriando as estruturas de pontes, passarelas e viadutos sob a responsabilidade da Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro, Lima (1989) diagnosticou ser a corrosão das armaduras o agente destruidor mais importante. As causas apontadas foram deficiência de proteção das armaduras devido ao concreto de má qualidade, cobrimento insuficiente e infiltrações de águas pluviais, agravadas com a poluição do meio ambiente. A exposição da via de ligação da Barra da Tijuca à zona sul e centro da Cidade do Rio de Janeiro (Elevado de Joá) ao microclima local, extremamente agressivo neste caso, determinou a execução de reforços estruturais com cabos protendidos aéreos (autoprotetidos) devido à deterioração dos 1100 metros de cabos da construção original pelo fenômeno de corrosão (Alves e D'elia, 1992). Avaliando as fissuras em estruturas de concreto em edificações correntes de Porto Alegre e arredores, Dal Molin (1988) concluiu que 11,89% foram devidas à corrosão da armadura e, destas, 40% são fissuras graves, que podem comprometer a estabilidade estrutural. Estudos feitos na região Centro-Oeste apontaram que o problema com a corrosão da armadura, associado a um ou mais eventos, tais como cobrimento deficiente, fissuras, infiltrações, presença contínua de umidade, meio ambiente agressivo e falta ou deficiência de manutenção, atingiu 30,1% das edificações do Distrito Federal e 13,6% das edificações de Goiânia, Cuiabá e Campo Grande. As causas mais prováveis de dano foram a execução, o projeto e a manutenção precária (Nince e Clímaco, 1996). Na Região Amazônica, o levantamento feito por Aranha e Dal Molin (1995) das estruturas de concreto armado de obras convencionais (residencial, comercial, serviço e institucional) e especiais (viadutos, pontes, trapiches, reservatórios, arrimos), indicou que a corrosão da armadura foi o dano de maior predominância, atingindo 42,68% das estruturas de obras convencionais e 52,36% das obras especiais. Segundo os mesmos autores, 70% dos danos tiveram origem nas etapas de projeto/planejamento e execução das obras. No Estado de Pernambuco, 64% das manifestações patológicas em estruturas de concreto armado foram atribuídas à corrosão da armadura (Andrade, 1997).

Até pouco tempo, a resistência mecânica à compressão axial do concreto (f_c) foi considerada como a propriedade fundamental, usada pelo projetista de estruturas. Em muitos casos, a durabilidade e a impermeabilidade deveriam ser os parâmetros mais importantes a serem considerados na concepção das estruturas de concreto. Por durabilidade de uma estrutura entende-se sua capacidade de resistir às condições adversas do meio para o qual foi projetada, sem perda de suas propriedades durante sua vida útil. Porém, para garantir a durabilidade na concepção do projeto, deve-se considerar outros parâmetros, além da resistência característica de projeto (f_{ck}), como o consumo mínimo de cimento por metro cúbico de concreto, a máxima relação água/cimento, adições especiais, a mínima espessura do cobrimento da armadura, controle das fissuras na superfície do concreto na região das armaduras ativas, teor de ar incorporado, tipo de cimento e tipo de aço empregado (CEB, 1997). Deve-se conhecer o tipo do meio de exposição da estrutura e os tipos e propriedades de cada um dos materiais componentes a serem utilizados e também se estabelecer os processos de execução e de cura adequados.

A Figura 1.1 representa a abordagem holística para a durabilidade de estruturas de concreto armado. Cada pé da mesa tem igual importância para a durabilidade.

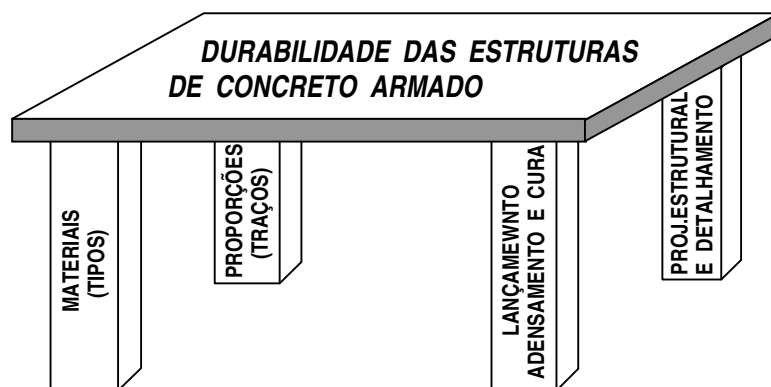


Figura 1.1 Visão holística da durabilidade (Fonte: Mehta e Gerwick, 1996)

Hoje em dia, tem-se dado uma atenção maior para o aspecto durabilidade. Nesse sentido, os documentos atuais como a NBR-6118 - "Projeto de estruturas de concreto - Procedimento", que passou a vigorar a partir de abril de 2004, introduziu ferramentas oficiais para o projeto de estruturas de concreto, recomendando cobrimento mínimo e relação água/cimento máxima de acordo com o ambiente onde a obra se encontra. Pesquisadores, como Helene (1995, 1997), têm feito um trabalho

de conscientização junto ao meio técnico, fornecendo procedimentos a serem adotados para "*Projetar para a durabilidade*".

Além do aspecto econômico, acidentes envolvendo estruturas deterioradas pela corrosão da armadura constituem-se em fatos lamentáveis, pois causam perdas humanas e materiais, transtornos aos que utilizam a obra pela sua interdição e implica em onerosa reparação. Exemplo disto foi o risco de colapso da Ponte dos Remédios, na cidade de São Paulo, que no dia três de junho de 1997 colocou em risco a segurança dos usuários, revelando o estado grave das obras-de-arte no Brasil. A recuperação, que incluiu nova protensão nos vãos hiperestáticos, tratamento de trincas e fissuras e reinjeção dos cabos originais, teve um prejuízo social indireto com a paralisação da Marginal do Tietê, estimado em quase 25 milhões de reais por dia. O problema foi resolvido com soluções criativas e eficientes, mas ficou a questão sobre quais teriam sido as possíveis causas do processo de corrosão nos cabos protendidos desta obra-de-arte (Téchne, 1997).

1.1.2 Uso das adições minerais pozolânica

Hoje se torna necessário e urgente, na indústria do cimento e do concreto, levar-se em consideração o conceito de "*Desenvolvimento Sustentável*". O crescimento rápido da população mundial, que em apenas 50 anos se estima que passará de 6 bilhões para 12 bilhões de pessoas, e a busca de um padrão de vida melhor levarão a um enorme desenvolvimento das cidades e a utilização, basicamente, do concreto de cimento Portland para a execução de infraestrutura e habitações devido as suas vantagens como material de construção.

Em termos globais, o desenvolvimento atual caracteriza-se por um modelo linear simples do tipo:

$$\text{ENERGIA} + \text{MATÉRIA-PRIMA} = \text{PRODUTO} + \text{DESPERDÍCIO} + \text{POLUIÇÃO}$$

Neste modelo, o aumento do processo de produção, alimentado por recursos naturais não renováveis, leva ao aumento do desperdício e da poluição ambiental, isto é, há uma degradação crescente do meio ambiente. *É claro que este não é um modelo de crescimento sustentável!* Assim, um novo modelo se faz necessário, onde a utilização dos recursos naturais seja otimizada e a geração de resíduos reduzida a um mínimo de resíduos recicláveis. A reciclagem dos resíduos gerados tem um papel importante no processo.

Neste cenário onde a questão de preservação ambiental tem despertado interesse crescente junto à sociedade, cimento e concreto têm uma considerável responsabilidade. Uma tonelada de cimento requer uma e meia toneladas de matéria-prima (basicamente calcário e argila) e cerca de 4000 a 7500x10⁶J de energia para a sua produção. Mais do que isto, a produção de uma tonelada de cimento produz uma tonelada de dióxido de carbono (Chemical & Eng. News, 1997). Sabe-se que a indústria do cimento foi responsável por 5% do aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera desde o começo da Revolução Industrial. O aumento de emissões gasosas na atmosfera não só afeta o ambiente, por meio do aquecimento global (efeito estufa), mas, também, impede o desenvolvimento sustentável. A indústria do cimento tem influência direta e clara no consumo de recursos naturais (jazidas de calcário e argila, combustíveis fósseis e água), consumo de energia e emissão de dióxido de carbono.

Para reduzir este problema e em longo prazo procurar tornar sustentável o crescimento da indústria do cimento e concreto, busca-se uma solução com a reciclagem de resíduos produzidos por outras indústrias, como por exemplo, a utilização da cinza volante, sílica ativa, escória e cinza da casca de arroz, não só como aproveitamento de resíduos, mas como ferramenta para melhorar o desempenho do produto.

A cinza volante (CV), proveniente da queima do carvão mineral nas usinas termoeletricas, tem sido utilizada como adição ao *clínquer* para a obtenção de cimento Portland pozolânico desde 1930 (Malhotra, 1993). Por tratar-se de um resíduo industrial, a CV constitui-se em matéria-prima de baixo custo e de boa qualidade. Seu emprego nos concretos e argamassas resulta em vantagens de ordem econômica, técnica e ecológica. Muitos trabalhos têm sido feitos aprovando este material como adição, tanto ao *clínquer* como ao concreto, para melhoria das propriedades mecânicas (Souza, 1981; Isaia, 1992; Isaia, 1995; Chindaprasirt et al., 2004; Jiang et al., 2004) e muitos outros têm se referido a sua qualidade como agente protetor da corrosão do aço no concreto (por exemplo, Dhir et al., 1993a).

Nos Estados Unidos, mais do que 60 milhões de toneladas de CV são geradas todos os anos nas usinas de queima de carvão e em outras instalações industriais. Deste montante, cerca de 10 milhões de toneladas são aplicadas da maneira mais nobre, como o uso no cimento ou na produção de concretos (Cement Américas, 1999). A nível mundial, a produção de CV é na ordem de 450 milhões de toneladas, sendo que somente 25 milhões de toneladas (6%) estão sendo utilizadas na produção de cimento pozolânico ou misturadas nos concretos (Mehta, 1999).

Uma outra alternativa, atualmente sendo investigada, é o uso da cinza da casca de arroz (CCA) como adição mineral pozolânica nas argamassas e concretos. Em média, cada tonelada de

casca de arroz produz 200 kg de cinza (Malhotra, 1993). O resultado da queima, dependente da intensidade e duração da combustão, consiste em aproximadamente 90% de sílica (Abreu et al., 1997), essencialmente nas formas de tridimita e cristobalita (Houston, 1972).

Atualmente se constitui um problema para as usinas de beneficiamento de arroz o acúmulo da casca do arroz, pois a área necessária para o seu depósito é grande, sendo esta um material de baixa densidade. Uma empresa que industrialize cerca de 190 a 200 mil toneladas de arroz por ano (Jornal Zero Hora, 29/08/1997) deverá ter 38 mil toneladas de casca deste cereal depositado em algum lugar. Em geral, o destino deste resíduo é a queima. Se incinerada à céu aberto, causa a poluição do ar. Depois, se jogada nos mananciais hídricos, polui e contamina os mesmos. Outro fim dado à casca é a sua utilização no solo agrícola. Porém, ao longo do tempo ocorre a destruição da estrutura do mesmo e, conseqüentemente, sua compactação, dificultando o manuseio e o desenvolvimento das culturas. No solo, seu uso é mais viável como cimento pozolânico de CCA para a estabilização do solo de taludes (Téchne, 1995). Também, uma outra utilização comum desta casca é como combustível nos fornos de clinquerização, por ser de grande poder calórico (Alves e Goulart, 1981). Outra opção ainda, estudada por Rodrigues e Monteiro (1999), é o uso da casca de arroz como fonte de sílica para produzir β -Ca₂SiO₄, o segundo maior componente do cimento Portland. Esta forma de obtenção de sílica amorfa leva a uma significativa economia de energia, pois a casca de arroz foi queimada a 600 °C durante 2 horas para a sua produção. A energia necessária para a produção de β -Ca₂SiO₄ do modo tradicional no forno de clinquerização é de cerca de 1350×10^3 J.kg⁻¹, onde se atinge uma temperatura de 1450°C. Outrossim, estuda-se a hipótese como fonte de sílica pura (Huang et al., 2001).

Apesar das informações sobre a qualidade e da possibilidade de uso, pouco tem sido feito para o aproveitamento da CCA, no nosso meio, como adição mineral pozolânica no concreto. Além da questão da indisponibilidade comercial da CCA, segundo Isaia (1996a) o seu uso tem sido entravado, principalmente, pela falta de beneficiamento para a obtenção do pó na finura adequada para o uso em adições ao cimento ou substituição no concreto e, também, pelo modo como as especificações do Comitê 73-SBC da RILEM classificam este produto. Se queimada com controle de temperatura, diz-se “*altamente pozolânica*” e, se queimada a céu aberto ou sem controle, considera-se como “*outras*”. Nesta última categoria, considera-se uma CCA com pequena quantidade de material não cristalino. Além disso, existe um preconceito do consumidor em substituir uma matéria-prima tradicional por um material residual e a utilização adequada demanda investimentos em pesquisas (Cincotto, 1984).

O uso da CV e CCA traz vantagens adicionais, além de se considerar as características técnicas e econômicas. As implicações ecológicas e de conservação de energia são grandes. Com o

uso destas pozolanas se reduz o nível de emissões gasosas no ar, pois a indústria de cimento é considerada como a maior fonte de CO₂. Adicionalmente, estamos preservando a vida útil das jazidas de calcário e de combustível fósseis não renováveis e reduzindo o consumo de energia na fabricação do cimento, visto que ao se utilizar a pozolana, estaremos consumindo menor quantidade de *clínquer* para a mesma quantidade de aglomerante. Pesquisas apontam para substituições de até 60% de CV (Isaia, 1993) e 30% de CCA (Isaia, 1995).

Um dos problemas questionáveis da pozolana é a sua uniformidade (Malhotra, 1993). As propriedades físicas e químicas variam consideravelmente devido à: composição do carvão ou da casca do arroz, grau de pulverização, taxa de eficiência de combustão, tipo de equipamento de combustão e sistema de coleta da CV. Em geral, a CCA possui alto teor de K₂O originário do solo ou devido ao uso de fertilizantes (Zhang e Malhotra, 1996). A grande quantidade de álcalis presente na composição da CCA pode induzir uma reação álcali-sílica ou mesmo álcali-agregado, semelhantemente a que já foi observada com a adição de sílica ativa em argamassas (Pettersson, 1992). Considerando este último fato, outras utilizações para a CCA têm sido pesquisadas (Rodrigues e Monteiro, 1999; Huang et al., 2001), concomitantemente com o seu uso como pozolana nos concretos.

As reservas brasileiras de carvão estão localizadas na região sul, sobretudo nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. No Estado do RS (Bagé, Leão-Butiá, São Jerônimo e Triunfo), as reservas medidas de carvão somam 238.359.305 toneladas (Borges, 1977), sendo considerada a maior jazida de carvão mineral do Brasil. A Usina Termoelétrica de Candiota – RS produz cerca de 1.000.000 toneladas por ano de cinzas, sendo que 80% volantes e 20% pesadas. O Rio Grande do Sul é grande produtor de arroz com uma produção estimada, pelo Instituto Riograndense do Arroz, em 6,323 milhões de toneladas de arroz em casca na safra 2003/2004 (Jornal Zero Hora, 18/05/2004), sendo responsável pela produção de 50% do volume nacional. Sendo assim, o Estado do RS tem um grande potencial disponível destes resíduos. Para o futuro, prevê-se um aumento da necessidade energética e da produção de arroz no Estado. Ao contrário, nossas reservas geológicas de calcário são de baixa qualidade (45 a 50% de carbonato de cálcio e óxido de cálcio) para a produção de cimento. O caminho está na direção do investimento em pesquisas que viabilizem o uso de materiais alternativos e solucionem esta grave questão de erosão das jazidas naturais disponíveis. Também, segundo Malhotra (1999), a barreira institucional, relacionada com a especificação e a normalização desses produtos, deve ser ultrapassada, já que impedem o uso mais amplo das adições minerais pozolânica pelas condições impostas às limitações da composição química dos constituintes da adição e na porcentagem de substituição de cimento.

1.1.3 As técnicas eletroquímicas aplicadas ao sistema aço-concreto

A aplicação de métodos não-destrutivos, em particular, das técnicas eletroquímicas para investigar ou se fazer o monitoramento do processo de corrosão do aço embutido no concreto, é vital, pois se pode antever o estado de corrosão da barra antes mesmo do aparecimento de alguma manifestação patológica externa, minimizando futuros serviços de recuperação ou permitindo a recuperação ou reforço da estrutura, quando esta atingir um estado muito avançado de corrosão. Entretanto, as diferentes técnicas eletroquímicas usadas possuem várias limitações teóricas e práticas, principalmente quando estas forem aplicadas ao sistema aço-concreto, devido à complexidade deste sistema. Deste modo, sendo muito comum se fazer referência das dificuldades e fatores condicionantes da aplicação das técnicas eletroquímicas no sistema aço-concreto na literatura (Videm, 1997; Videm e Myrdal, 1997; Videm, 2001; González et al., 2004). Assim, uma das motivações deste trabalho se relaciona com a dificuldade de se obter os parâmetros eletroquímicos importantes (tal como a densidade de corrente de corrosão, i_{corr}), a fim de estimar o tempo de vida de serviço da estrutura de forma confiável, empregando diferentes técnicas eletroquímicas.

O Monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}) fornece apenas dados qualitativos. A probabilidade de estar, ou não, ocorrendo um processo de corrosão ativa fica somente vinculada ao valor deste potencial. Faixas de potenciais de corrosão são sugeridas pela ASTM C876 (1991), que dão uma indicação da probabilidade de ocorrência de corrosão em função do valor do E_{corr} . Entretanto, as diretrizes da ASTM somente são válidas para os concretos que sofreram contaminação pelos íons cloreto. Concretos carbonatados, de estruturas internas protegidas da umidade, de estruturas externas com teor de umidade e oxigênio extremamente variável ou, ainda, de estruturas que sofreram reparo são exemplos de situações que poderão ter os potenciais de corrosão fora das faixas preconizadas pela ASTM. Com esta técnica, por exemplo, não foi possível determinar a influência exercida pelo tipo de cimento ou pela presença da CV nos concretos, devido à ausência de diferenças claras nos valores dos E_{corr} (Cigna et al., 1993). Excepcionalmente, a influência exercida pela presença dos agregados leves nos concretos estudados pelos mesmos autores foi evidenciada por uma queda íngreme dos valores dos E_{corr} , logo que os corpos-de-prova foram imersos em água do mar.

Algumas precauções são necessárias para assegurar uma boa análise com a técnica de monitoramento do E_{corr} , tal como o cuidado para que a superfície do concreto esteja umedecida. Para assegurar medidas estáveis do E_{corr} (Sehgal et al., 1992), deve-se colocar uma esponja umedecida entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto para melhorar o contato elétrico entre ambos. Quando muito seco, as medidas dos E_{corr} são difíceis de serem feitas, pois a resistividade elétrica do concreto é muito grande. Nos casos em que o concreto se encontra com os poros saturados ou na

condição submerso e a superfície do aço embutido passivada, a dificuldade do suprimento ou do transporte do oxigênio inibe a reação catódica, podendo afetar o valor do E_{corr} , tornando-o bastante catódico e, assim, falsamente indicar um processo instalado de corrosão ativa no metal (khan, 1991; Cigna et al., 1993; Figueiredo, 1994). Quando o concreto está ao ar, isto é, com poros semi-saturados, obtêm-se os valores mais confiáveis para o E_{corr} , quando se usa a relação destes com a probabilidade de ocorrência de corrosão por meio do método da ASTM (Cigna et al., 1993).

O potencial estacionário, denominado de potencial de corrosão (E_{corr}), é um parâmetro que pode ser descrito como:

$$E_{corr} = E_{ECS} - E_{aço} + IR_c \quad (1)$$

Onde: • E_{corr} é o potencial de corrosão, medido externamente; E_{ECS} é o potencial do eletrodo de calomelano saturado (ECS); $E_{aço}$ é o potencial do aço e IR_c é o sobrepotencial de queda ôhmica no sistema, sendo que I é uma corrente de fundo de escala muito pequena, drenada pelo equipamento para fazer a leitura, e R_c é a resistência elétrica do concreto entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Na prática, a técnica do Monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}) deve ser usada de preferência para o conhecimento preliminar do sistema aço-concreto, sendo necessário o uso desta concomitantemente com outro método, tal como a resistividade elétrica do concreto (Gowers e Millard, 1993; Morris et al., 2002), para garantir-se um diagnóstico preciso do estado de corrosão da barra embutida no concreto. Quando o aço se encontra no estado de corrosão ativa, torna-se interessante e, também, necessário quantificar as densidades de corrente envolvidas, que pode ser feita por meio da técnica de Resistência de polarização (R_p), por exemplo.

A Resistência de polarização (R_p) é considerada a técnica não-destrutiva mais usual, rápida e simples para se estimar a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) no sistema aço-concreto. Porém, existem vários problemas teóricos e práticos envolvendo a expressão original de Stern-Geary, que mereceram comentários de vários pesquisadores ao longo dos anos (Walter, 1977; Chu-nan, 1982; González et al., 1984; Mansfeld, 1986; Rocchini, 1993a; Rocchini, 1993b; Song, 2000; Scully, 2000), pois seu uso generalizado pode introduzir erros significativos no parâmetro cinético i_{corr} . Avaliando o estado de corrosão por meio da i_{corr} , calculada pela técnica de R_p , segundo Andrade (1995), pode-se obter informações acerca da velocidade do processo de corrosão. Valores das i_{corr} na ordem de 0,1 a 0,2 $\mu A.cm^{-2}$ indicam uma corrosão insignificante em termos de vida útil de projeto da estrutura e são característicos de concreto muito seco e com alta resistividade elétrica. Valores

próximos a $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ são medidos em concretos carbonatados e com certo teor de umidade ou concretos contaminados por íons cloreto, e a i_{corr} entre 10 e $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ocorrem em concretos altamente contaminados por íons cloreto. Entretanto, o critério de relacionar-se a densidade de corrente de corrosão com o tempo para o início do processo de corrosão, quando a barra está próxima do nível crítico de despassivação ($i_{\text{corr}} \sim 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), pode superestimar o tempo de despassivação (Lu e Peiyu, 2000). Como a perturbação ocasionada pela medida da R_p é pequena e próxima ao potencial de corrosão (E_{corr}), pode-se usar os mesmos corpos-de-prova por um período longo de tempo (Al-Tayyi e Khan, 1988), sem que haja grandes modificações na interface pasta/aço dos mesmos. Entretanto, devem ser considerados alguns fatores limitantes ao uso correto da equação original de Stern-Geary, quando se aplica ao sistema aço-concreto, que foram enumerados, entre outros autores, por González et al. (1985):

- Para a determinação da i_{corr} , por meio da equação simplificada de Stern-Geary, isto é, $i_{\text{corr}}=B/AR_p$, é necessário o conhecimento do valor da constante B, normalmente desconhecida para cada sistema em particular, podendo ser variável ao longo do tempo. Mas, pode-se determiná-la por meio da inclinação das retas de Tafel ou, de maneira empírica, por meio da correlação das perdas de massa gravimétrica e das perdas de massa eletroquímicas, como fizeram, pela primeira vez, Andrade e González (1978), sendo encontrado os valores de 26 mV e 52 mV, respectivamente, para o aço embutido no concreto no estado de corrosão ativa e passiva.

- Falta de linearidade da relação entre o potencial e a corrente líquida nas vizinhanças do E_{corr} ;

- Variação do valor do E_{corr} durante as medidas das R_p , devido às flutuações tão comuns, principalmente, na passividade;

- A equação original de Stern-Geary é aplicável em sistemas com corrosão uniforme do eletrodo, que não é o caso do sistema aço-concreto, quando sujeito à corrosão localizada ou por pite;

- Meios bastante resistivos ou camada de produto de corrosão podem introduzir um erro grande no valor medido da R_p . No sistema aço-concreto, deve-se fazer a correção da queda ôhmica, pois o concreto é bastante resistivo. A falta da correção pode levar a um valor da i_{corr} subestimado;

- Deve-se considerar o tempo necessário para o sistema ser polarizado e dar uma resposta segura. Com o tempo de aplicação do sobrepotencial, a perturbação na interface do eletrodo pode motivar a difusão de espécies ou para a proximidade, ou para longe do eletrodo. Estudos demonstraram que o valor da R_p aumenta com o tempo de polarização. Assim, espera-se um aumento

no valor da R_p de 10 vezes, quando o tempo de aplicação do sobrepotencial passar de 1 para 100 minutos (Videm, 1997). Em trabalho mais recente, o mesmo autor (Videm, 2001) concluiu que a velocidade de varredura deixa de influir no valor da R_p , quando for aplicada com uma taxa menor do que $0,03 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Na opinião de Andrade et al. (2001), as medidas das R_p podem ser feitas usando uma taxa de varredura de $0,04 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para percorrer de -10 mV a $+10 \text{ mV}$ (a partir do E_{corr}) e, assim, obter-se valores das R_p confiáveis, quando o eletrodo está na faixa de potenciais entre -300 mV a $+500 \text{ mV}$ (ECS). Na prática, segundo González et al. (1985), um passo de $+10 \text{ mV}$ a cada 30 segundos, ou uma taxa de varredura de $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$, quando o aço se encontra passivado, excetuando-se o caso do concreto com poros muito secos, é o suficiente para se obter resultados seguros.

Pode-se constatar que o tempo usado na polarização do eletrodo é importante, sobretudo quando o sistema se encontra no estado de corrosão passiva. Neste caso, no valor determinado da R_p pode ficar incluída, não somente a resistência por ativação e a resistência elétrica do concreto, mas, também, outras resistências, tais como a resistência do processo por transporte de massa da reação anódica e catódica (Scully, 2000) e a resistência devido à adsorção de espécies (Feliu et al., 1998b).

A determinação da i_{corr} pela extrapolação das retas de Tafel, traçadas na região da curva onde ocorre o processo de transferência de carga, é bastante usada em muitos sistemas metal-solução. No sistema aço-concreto, existem muitas limitações para o emprego desta técnica. Como a perturbação ocasionada ao eletrodo é grande, pois para se obter a tangente à curva, polariza-se o aço até $\pm 250 \text{ mV}$ a partir do valor do E_{corr} (Al-Tayyib e Khan, 1988; Videm, 2001). Portanto, para cada ramo da curva deve ser utilizado um corpo-de-prova de aço embutido no concreto e, muitas vezes, exige-se várias repetições, devido à grande heterogeneidade do sistema aço-concreto. A correção da queda ôhmica é importante e irá interferir nos valores das inclinações da reta catódica e anódica que, por sua vez, interferem no valor da constante B. Sobretudo a inclinação da curva depende da metodologia e da velocidade de varredura ou do passo adotados. No sistema aço-concreto, como os processos de difusão e migração são lentos, a técnica potencioestática é a mais apropriada (Hansson, 1984) ou, se for preferida, a técnica potenciodinâmica, mas com adoção de uma pequena taxa de varredura (menor do que $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, segundo Mansfeld e Kendig 1981).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) tem sido muito utilizada para a caracterização de películas protetoras sobre metais. Atualmente, tem sido empregada para estudar a interface aço-concreto, pois fornece informações acerca do mecanismo e da cinética das reações eletroquímicas, mas a maior vantagem apresentada por esta técnica é a possibilidade de interpretação física do processo de corrosão. Pode ser usada para obter a densidade de corrente de corrosão

(Lorenz e Mansfeld, 1981), já tendo sido usada como técnica paralela à Resistência de polarização (R_p) para a determinação do parâmetro cinético i_{corr} por Figueiredo (1994) e Cascudo (2000). Também é bastante sensível para caracterizar o estado de corrosão das armaduras embutidas em argamassa e eficiente para se acompanhar a evolução do estado de passividade/atividade do metal ao longo do tempo (Miranda e Wenger, 1989). A técnica EIS pode fornecer parâmetros, tais como: a resistência elétrica do concreto (R_c), a resistência de transferência de carga (R_t) e a capacidade da dupla camada eletroquímica (C_{dc}) ou a capacidade da camada passiva, conforme o caso, mediante o uso de modelos físicos convenientes para a interpretação dos resultados.

Figueiredo (1997), apresentando uma discussão sobre as técnicas eletroquímicas usadas para a avaliação da durabilidade das estruturas de concreto, comentou que a identificação dos distintos fenômenos envolvidos no processo de corrosão por meio da técnica EIS, torna-se dificultoso à medida que a resistividade elétrica da solução dos poros aumenta. Segundo Andrade et al. (1995a), quando o concreto se encontra muito seco, a resistividade é muito maior do que quando se encontra com seus poros semi-secos e, neste caso, a resistência do concreto (R_c) pode não aparecer nas mais altas frequências, como seria esperado, mas, sim, nas mais baixas frequências, mascarando e dificultando a interpretação dos resultados.

A interpretação dos diagramas de impedância é difícil devido à complexidade do sistema aço-concreto. Normalmente se descreve os processos eletroquímicos por meio de um circuito elétrico equivalente hipotético. Então, a identificação dos vários efeitos, que exercem influência na resposta ao sinal senoidal aplicado, facilita a interpretação do processo de corrosão e sua relação com as características físicas deste sistema. Deste modo, o valor do parâmetro cinético R_t , isto é, resistência de transferência de carga, normalmente coincidente com o parâmetro resistência de polarização, determinado pela técnica de R_p , pode ser obtido isolado dos outros efeitos ocorrendo na interface pasta/aço. Dependendo do estado de corrosão do sistema ou do potencial do eletrodo, as diferentes constantes de tempo envolvidas no processo de corrosão não ficam claramente separadas no diagrama de impedância, sendo necessário trabalhar na análise dos dados experimentais com um software mais sofisticado, obtendo-se um circuito equivalente complexo como resultado (Andrade et al., 2001).

Uma outra dificuldade, ligada ao uso da técnica EIS, está relacionada com os diferentes arranjos geométricos dos eletrodos para as medidas de impedância (Andrade et al., 1995b; Pech-Canul et al., 1998; Zhang et al., 2004). Com posições variadas dos eletrodos na célula, pode resultar em baixa reprodutibilidade dos valores da resistência e da capacitância do concreto e, ainda, diferenças na forma geral da curva dos diagramas de *Nyquist* e de *Bode*.

Outra técnica, usada para se obter os parâmetros eletroquímicos, tais como a polarização por resistência (ou “queda ôhmica”), capacitância da dupla camada e resistência de transferência de carga, é a aplicação de uma pequena corrente ao sistema (pulso galvanostático), sendo usada combinada com um software computacional para a identificação dos diferentes sobrepotenciais que aparecem na curva de decaimento do potencial em função do tempo. É uma técnica bastante atrativa para se determinar o valor da i_{corr} no sistema aço-concreto (Videm, 1997). A principal vantagem desta técnica é a aplicação de uma perturbação pequena e instantânea ao sistema, quando comparada com aquela aplicada nas demais técnicas.

Depois da revisão feita por González et al. (1985) das técnicas eletroquímicas, aquelas relacionadas com a aplicação de um pulso galvanostático fizeram grandes progressos quando usadas no sistema aço-concreto. Entretanto, para a sua aplicação é necessário considerar os seguintes fatores:

- A variação do potencial em função do tempo nem sempre é uma relação exponencial.
- A capacitância da dupla camada varia com a magnitude do pulso aplicado, sendo que quanto mais alta a corrente aplicada ao sistema mais baixa é a capacitância.
- A resistência de transferência de carga pode ser calculada sem se necessitar atingir o estado estacionário e, assim, reduz-se o tempo experimental, evita-se erros associados como a flutuação do E_{corr} e com a correção da queda ôhmica. Porém, a constante B não poderá ser determinada por esta técnica. Então, pode-se ter alguma dificuldade para se estimar corretamente a i_{corr} (Walter, 1977).

1.1.4 Motivação do estudo do processo de corrosão no sistema aço-concreto

Da revisão de literatura, apresentada no item 2, constatou-se que o sistema aço-concreto é bastante complexo e que muitos fatores interagem entre si controlando a iniciação e a propagação do processo de corrosão neste sistema. Assim, dentro das metas e dos limites estabelecidos por este trabalho, pretende-se avançar no conhecimento do sistema aço-concreto com ou sem pozolana determinando parâmetros e avaliando os métodos eletroquímicos relacionados com o processo de corrosão. Muitos estudos são necessários para o uso amplo das adições minerais pozolânica nos concretos, sendo esta a primeira questão que motivou este trabalho.

O uso difundido de estruturas de concreto armado tem motivado muitos trabalhos que investigam o problema associado à corrosão do aço embutido no concreto. Para os traços estudados neste trabalho, já foram investigados, por exemplo, as variações da alcalinidade dos poros do concreto, da penetração de água e de íons cloreto (Isaia, 1995). Entretanto, não se tem uma idéia clara se o uso de teores elevados de pozolana (30% CCA e 50% CV) irão interferir nos valores dos potenciais de corrosão (E_{corr}) e se as faixas sugeridas pela ASTM C876 (1991), que relacionam o potencial do sistema com a probabilidade de ocorrência ou não de corrosão, são válidas para concretos com pozolana e, principalmente, para os concretos com CCA, já que os concretos com CV são bastante estudados em nível nacional e internacional, parecendo atender tais critérios probabilísticos preconizados pela ASTM.

Considerando o tempo para a despasseiração do aço embutido no concreto, não se sabe se o uso de altos teores de pozolana (principalmente de CCA) irá interferir no tempo de iniciação do processo de corrosão, pois a incorporação de pozolana ao concreto acarreta mudanças significativas físicas e químicas na microestrutura interna. Estudos têm demonstrado que ocorre um refinamento da porosidade (aumento do volume de poros de menores dimensões) (Cabrera, 1985; Maslehuddin et al., 1987; Massazza, 1993) e densificação das interfaces pasta/agregado e pasta/aço (Jiang, 1999), devido à diminuição do tamanho e quantidade de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Zhang et al., 1996). Outrossim, quando ocorre a substituição de parte do cimento por pozolana, estamos substituindo um material mais reativo por um material menos reativo (Índice de Atividade Pozolânica na ordem de 75%) podendo, ainda, conter excesso de álcalis na sua composição (Zhang e Malhotra, 1996). Com a diminuição do cimento na mistura, haverá uma diminuição dos compostos (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF). Esta diferença poderá ocasionar uma interferência na alcalinidade ou na fixação de íons cloreto, embora existam trabalhos indicando que altos teores de substituição do cimento por CV causem uma redução na concentração de íons cloreto na solução dos poros (Arya et al., 1999; Dhir et al., 1994), mas isto dependerá do gel C-S-H (Tang e Nilsson, 1993), além de depender do teor de C_3A do cimento (Mehta, 1977). Por outro lado, nas reações pozolânicas há o consumo do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado na hidratação dos compostos do cimento, provavelmente levando a uma redução do pH da solução dos poros, principalmente para altos teores de substituição. O consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tende a aumentar com o aumento do teor de CCA (Wada et al., 2000) e de CV (Isaia, 1995) com a idade. Também, estima-se que o tempo de iniciação do processo de corrosão seja maior, pois a frente de íons cloreto se difunde mais lentamente nos poros dos concretos com pozolana (Dhir et al., 1993a). No entanto, espera-se uma vida útil de serviço menor, semelhantemente ao que ocorre nos concretos sem pozolana e baixas relações a/c, mas comandada, neste caso, não só pela maior limitação contra a expansão dos produtos de corrosão (Alonso et. al., 1995; Cascudo et al., 1996), mas também pela dificuldade de

manutenção da alcalinidade local (efeito tampão, segundo Page, 1995 e Yonezawa et. al., 1988) devido à escassez ou ausência de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas adjacências da interface pasta/aço dos concretos com baixas relações a/agl. Então, nos concretos com elevados teores de substituição, os potenciais que indicam a passagem do estado de corrosão passiva para o estado de corrosão ativa podem ser mais catódicos, podendo levar a uma corrosão mais intensa do metal e a um período de propagação do processo de corrosão mais curto, quando comparado com os concretos de baixas relações a/agl e sem pozolana.

Na prática, além do monitoramento do valor do E_{corr} , a técnica de R_p é usada extensivamente para a quantificação do processo de corrosão no sistema aço-concreto. O erro introduzido devido a uma má compensação da queda ôhmica ou devido ao uso da constante B na equação de Stern e Geary (1957) inadequada pode ser considerável e, neste caso, a taxa de corrosão (i_{corr}) poderá ficar subestimada. Erros que ocorrem com a R_p e B aumentam com o aumento da queda ôhmica. Isto sugere que os concretos com pozolana e menores relações a/agl, por serem mais resistivos, terão maior probabilidade de apresentarem erros no valor da taxa de corrosão estimada pela técnica de R_p .

Os equipamentos atuais para avaliação do sistema estudado por meio de técnicas eletroquímicas são controlados por microcomputador e usam a técnica de interromper a corrente que circula pela célula e compensar automaticamente, a cada momento, a queda ôhmica ocorrendo entre a superfície do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Sendo assim, uma questão importante, que envolve este procedimento, é o conhecimento do valor do tempo (em segundos) que se dá o sobrepotencial de queda ôhmica em determinado sistema, para se poder informar ao software, que comanda o equipamento, o valor correto da correção do potencial ligado à resistividade do sistema. Outra informação usual fornecida ao software de comando é o valor da frequência (em Hz), onde começa o predomínio da influência da interface pasta/aço no valor da impedância do sistema estudado. Portanto, para a correta determinação da correção da queda ôhmica na técnica de R_p , por exemplo, é necessário investigar se o mesmo valor de tempo ou de frequência poderá ser usado independentemente do estado de corrosão do sistema (passivo ou ativo) ou de suas características físicas (tais como, nível de resistência mecânica, traço, relação a/c, presença ou não de pozolana, etc). Para investigar tal questão, propôs-se determinar, por meio da curva de decaimento do potencial em função do tempo, o valor da correção e do tempo, em segundos, em que ocorre o sobrepotencial de queda ôhmica. De modo semelhante, pela técnica EIS se pode determinar o valor da frequência onde se dá o início da influência da interface na resposta do sistema ao sinal senoidal aplicado. Uma comparação entre os valores da queda ôhmica, obtida pelas duas técnicas, auxiliará muito nas

conclusões, pois não se sabe exatamente onde termina a influência do concreto e começa a da interface pasta/aço no sistema aço-concreto, já que a região de interface é acompanhada de um grande patamar resistivo, visualizado nos diagramas de *Bode* na técnica EIS.

Outra questão que envolve a correta determinação do parâmetro cinético, i_{corr} , é o valor da constante B. Andrade e González (1978) encontraram valores experimentais, usados até hoje por muitos pesquisadores, estabelecendo uma correlação entre as perdas eletroquímicas e as perdas gravimétricas. No entanto, com o desenvolvimento de novas misturas, não se sabe o erro que se comete ao aplicar os valores 52 mV (para o estado de corrosão passiva) e 26 mV (para o estado de corrosão ativa) na determinação do parâmetro cinético i_{corr} . Propõe-se, então, a determinação do valor da constante B por meio de curvas de polarização potencioestática e pela relação $E_{corr} \times \log(i_{corr})$, com a i_{corr} obtida pela técnica de R_p . Após, poderá ser feita uma comparação entre os valores obtidos pela técnica R_p (perdas eletroquímicas) e as perdas gravimétricas.

Outrossim, a técnica EIS pode ajudar a resolver incertezas sobre a natureza dos mecanismos que controlam a taxa de corrosão no sistema aço-concreto. Por meio desta técnica, pode-se distinguir a contribuição dos vários processos ligados ao fenômeno de corrosão no sistema, tais como a resistência de queda ôhmica, resistência de transferência de carga e resistência do transporte de massa. Entretanto, uma das maiores vantagens do uso desta técnica é a de fornecer informações sobre as características dinâmicas do sistema, particularmente, revelando a influência do processo de controle por difusão na resposta do aço embutido nos concretos.

Na literatura, existem muitas propostas de circuitos equivalentes aplicados ao sistema aço-concreto. Entretanto, muitas delas não conseguem explicar e nem representar todos os fenômenos envolvidos, devido à complexidade deste sistema. Isto tem motivado o uso mais freqüente da técnica EIS nos estudos conduzidos em laboratório. A identificação dos distintos fenômenos envolvidos no processo de corrosão torna-se cada vez mais difícil, à medida que a resistividade do sistema aumenta, como acontece no caso do aço embutido nos concretos de mais baixas relações a/agl sem ou com pozolana. Quando o sistema se encontra no estado de corrosão passiva, normalmente aparecem dois semicírculos capacitivos no diagrama de Nyquist, independentemente do traço, teor/tipo de pozolana e relação a/agl. Quando o sistema se encontra no estado de corrosão ativa, normalmente aparecem três semicírculos, sendo um adicional e atribuído à zona de transição pasta/aço (Sagoe-Crentsil, 1992; Rodríguez e González, 1994; Gu et al., 1996; Crespo, 1996; Gu et al., 1997). Entretanto, nos concretos de mais baixas relações, esta zona praticamente inexistente e muitos autores ainda têm dúvidas se o semicírculo adicional, que aparece no diagrama de *Nyquist*, representa a zona de transição pasta/aço ou se é devido à reação redox Fe^{2+}/Fe^{3+} . Como em certas

situações é impossível se chegar ao modelo ideal, propõe-se tentar avançar um pouco mais no conhecimento do sistema aço-concreto sem pozolana e adquirir experiência para o futuro aprofundamento do estudo do sistema aço-concreto com pozolana.

Uma pequena parte do estudo do processo de corrosão foi desenvolvido com o aço em soluções simuladas dos poros do concreto (mistura de cimento e pozolanas em água bidestilada). Objetivou-se analisar o comportamento do aço, desconsiderando-se a alta resistividade do concreto e a dificuldade de difusão de íons (Cl^-) e moléculas (O_2) na complexa rede de poros capilares do sistema. O uso de soluções simuladas com cimento e pozolana parece representar melhor a solução dos poros do concreto do que as soluções saturadas de hidróxido de cálcio, usadas comumente. Segundo Montemor et al. (1998) o filme formado nas soluções de hidróxido de cálcio possui diferenças significativas na composição e na espessura, quando comparado com o formado numa solução de cimento. Os parâmetros obtidos na análise do aço em solução simulada dos poros serão comparados com os resultados obtidos nas avaliações do aço embutido no concreto.

Nesta tese, também será proposto o estudo da macrocélula de corrosão, formada entre duas áreas de caráter distintos. Uma é corroída (com Cl^-), atuando como ânodo, a outra se mantém passivada (sem Cl^-), atuando como cátodo. Macrocélulas são geradas pela corrosão da armadura que fica colocada mais externamente. Devido à chegada da frente de difusão de íons cloreto ou da frente de carbonatação, a armadura colocada mais externamente ficará sujeita a um processo de corrosão ativa, enquanto que o restante da armadura, ligadas pelos estribos, permanecerão passivadas. Quando esta situação ocorre, o efeito da ação da macrocélula (zonas anódica e catódica em barras distintas) pode se somar à ação da microcélula (zonas anódica e catódica funcionando alternadamente na mesma barra), aumentando a velocidade de corrosão. A aceleração do processo de corrosão irá depender dos potenciais de corrosão do ânodo e do cátodo e da resistência ôhmica entre ambos (Andrade et al., 1992; Rodríguez et al., 1999). Devido à grande resistividade dos concretos com pozolana, não se sabe se haverá um aumento da velocidade de corrosão impulsionada pela ação da macrocélula ou se, em certas condições, não poderá haver uma troca, isto é, o ânodo passar a funcionar como cátodo, ou vice-versa, quando o grau de umidade dos poros variar devido à manutenção dos C.P. no ambiente do laboratório e colocação parcialmente submersos.

1.2 OBJETIVOS

Levando-se em consideração um dos maiores desafios globais dos dias de hoje, que é tornar sustentável o desenvolvimento, isto é, usar-se os bens sem poluir ou desgastar excessivamente a natureza e considerando-se, também, que a indústria da construção civil mundial é responsável pela produção de aproximadamente 8,8 bilhões de toneladas de concreto por ano (Mehta, 1997), este trabalho teve por objetivo global:

●contribuir com o estudo da durabilidade do concreto armado no campo relacionado à corrosão do aço embutido nos concretos com ou sem adições minerais pozolânica, para viabilizar a incorporação de resíduos ao concreto, buscando um crescimento sustentável;

E, por objetivo específico:

●contribuir para o estudo do processo de corrosão do aço embutido no concreto por meio da análise crítica das técnicas eletroquímicas comumente empregadas para avaliar o estado de corrosão do aço no sistema aço-concreto e pela análise do comportamento à corrosão do aço, quando embutido em concretos com ou sem adições minerais pozolânica, sujeitos à ação dos íons cloreto, durante um período longo de exposição (cerca de cinco anos).

Procurou-se responder as seguintes questões específicas:

● Há diferença de comportamento do aço embutido no concreto com substituição parcial do cimento por uma pozolana, quando sujeito a um processo de corrosão induzida por íons cloreto?

● Qual o potencial de corrosão que representa um processo de corrosão ativa para o aço embutido no concreto com substituição de parte do cimento por cinza volante ou cinza da casca de arroz?

● A avaliação por meio do método do Monitoramento do potencial de corrosão é eficiente, considerando a variação do grau de saturação dos poros do concreto?

- *As faixas que relacionam o potencial de corrosão à probabilidade de ocorrência ou não de corrosão, sugeridas pela ASTM, são válidas para os concretos com pozolana ou não?*
- *Qual o tempo para ocorrer a despassivação do aço, considerando-se as substituições de parte do cimento propostas? Há melhoria das propriedades que controlam a iniciação do processo de corrosão com o uso de teor elevado de cinza volante e de cinza da casca de arroz?*
- *O período de propagação do processo de corrosão será ampliado com o uso de níveis altos de substituição do cimento por pozolana?*
- *Há diferença entre íons cloreto adicionados na mistura fresca ou difundidos no concreto endurecido, quanto ao aspecto de dano causado na película passiva?*
- *Os métodos eletroquímicos, comumente utilizados, são eficientes na avaliação do processo de corrosão acontecendo na superfície do aço embutido no concreto com ou sem pozolana?*
- *Quais as limitações e erros cometidos no uso das técnicas eletroquímicas para determinar a densidade de corrente de corrosão?*
- *O uso da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) é interessante para se determinar a densidade de corrente de corrosão?*

2 FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE CORROSÃO PARA O SISTEMA AÇO-CONCRETO

A corrosão do aço embutido no concreto ocorre por um mecanismo eletroquímico, no qual se supõe a existência de, pelo menos, uma reação de oxidação e, pelo menos, uma de redução, ocorrendo simultaneamente. Na superfície do metal, mergulhado na solução alcalina do concreto, formar-se-á uma certa quantidade de micropilhas, resultantes de pequenos ânodos vizinhos de cátodos de maior ou menor importância, sendo por isso este sistema denominado de eletrodo misto ou microcélula de corrosão.

O circuito elétrico no sistema aço-concreto é composto por dois ramos. Um ramo externo à superfície do metal, formado pela água evaporável contida nos poros do concreto, por onde circulam os íons (cátions e ânions). O outro ramo é constituído pelas interligações físicas no corpo do metal, unindo as áreas anódicas e catódicas entre si, por onde circulam os elétrons liberados pelo metal nas áreas anódicas, quando ocorre a sua degradação. Para que o processo de corrosão prossiga, é necessário que o circuito elétrico seja fechado, ocorrendo quando os elétrons produzidos no metal são consumidos de algum modo. A produção de elétrons (oxidação) e o seu consumo (redução) devem ser iguais. A Figura 2.1 ilustra o que foi dito anteriormente.

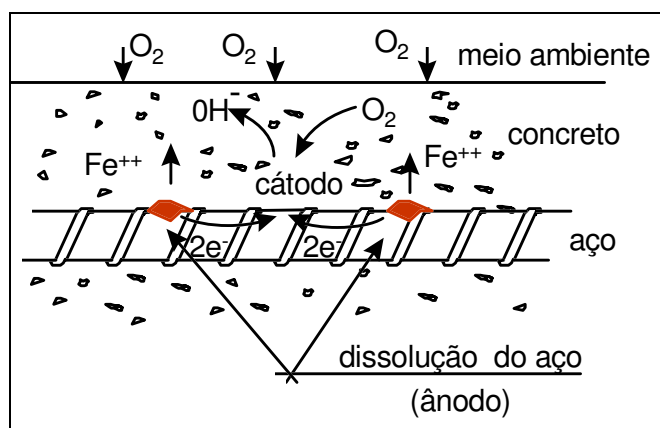


Figura 2.1 Esquema do mecanismo de corrosão da barra de aço embutida no concreto.

Então, sobre alguns pontos da superfície da barra de aço (ânodo) se produz a oxidação do metal, segundo a reação anódica:



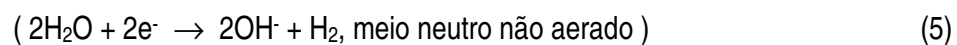
Gerando íons ferrosos e liberando elétrons, que no cátodo reagem com alguma das substâncias do eletrólito, reduzindo-a.

Duas prováveis reações podem ocorrer no cátodo (Sagoe-Crentsil e Glasser, 1989), sendo dependentes do pH da solução dos poros do concreto. A liberação de hidrogênio e a redução de oxigênio dissolvido são os processos catódicos mais comuns, embora outros possam ocorrer.

Então, em meio ácido, os elétrons reagem com os íons hidrogênio:



E, em meios alcalinos ou neutros, o oxigênio dissolvido e a água são os que se reduzem:



Tanto o oxigênio quanto o íon oxidrila podem gerar corrosão. O hidrogênio atômico, difundindo-se para o interior da barra de aço, pode provocar a fragilização, com conseqüente perda de ductilidade e possível fratura da barra, desde que o material da barra seja suscetível a esta fragilização (Schroeder, 1999).

As avaliações feitas dos produtos de corrosão do ferro e do aço, sendo estes produtos de corrosão obtidos, respectivamente, pela ação de uma atmosfera corrosiva, conseguida por meio do uso de ciclos com umidades relativas altas (U.R.=98%) e baixas (U.R.=70-95%) (Stratmann et al., 1983; Stratmann e Hoffmann, 1989; Stratmann et al., 1990) e das tubulações dos sistemas de distribuição de água (Kuch, 1988), demonstraram que a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} pode ser uma reação catódica adicional, ocorrendo no sistema aço-concreto quando o mesmo ficar sujeito à corrosão atmosférica por um período de tempo prolongado e em potenciais maiores do que -100 mV(ECS) (Andrade et al., 1995a), ou quando contaminados com íons cloreto na mistura, colocados em ambiente com U.R.= 100% por longo tempo e sujeitos a potenciais maiores do que -400 mV(ECS) (Andrade et al., 2001).

Os íons oxidrila, por sua vez, reagem com os íons de ferro em solução, formando os produtos de corrosão, os quais são, geralmente, depositados perto do ânodo. O volume dos óxidos formados é maior, em cerca de 3 a 3,2 vezes, do que o volume do ferro original (Suda et al., 1993). Deste modo, a tensão gerada pelos produtos de corrosão é muita elevada e quando ultrapassam a resistência à tração do concreto há o aparecimento de fissuras, que aumentam à medida que os produtos de corrosão vão sendo formados, ocorrendo o destacamento de fragmentos do concreto. Com o passar do tempo podem ocorrer deformações excessivas na estrutura, devido à perda de aderência entre aço-concreto e à diminuição da seção transversal da barra. Através do fissuramento, o acesso da água e do oxigênio fica facilitado, agravando o processo de corrosão.

Estudos demonstraram que os produtos de corrosão formados sobre a armadura dependem da concentração de íons cloreto próximo a ela. Por meio da espectrometria Mössbauer, Raharinaivo e Génin (1986) determinaram a natureza do produto de corrosão formado, considerando a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ a 25°C. Assim:

- $[Cl^-]/[OH^-] < 1$, formam-se apenas *goethita* (α -FeOOH) e *magnetita* (Fe_3O_4)
- $[Cl^-]/[OH^-] > 1$, formam-se *lepidocrocita* [γ - $(8FeOOH, FeOCl)$] e *goethita*
- $1 < [Cl^-]/[OH^-] \leq 2,5$, *magnetita*
- $[Cl^-]/[OH^-] > 4$, *akaganeita* (β -FeOOH)

Destes, a *lepidocrocita*, a *akaganeita* e a *goethita* são bastantes expansivos e a *magnetita* e o *hidróxido de ferro* $[Fe(OH)_2]$ são menos expansivos. O último produto da corrosão citado está presente, quando se têm pouquíssimos íons cloreto presentes, sendo o primeiro a se formar (Aligizaki et al., 2000).

Por intermédio da técnica de difração de raios-X, Suda et al. (1993) verificaram que os produtos de corrosão eram formados em grande parte por material amorfo. Apenas 30,4%, expresso pela massa total, era constituída de material cristalino (isto é, 12% de *magnetita*- Fe_3O_4 ; 3,4% de *lepidocrocita* - γ - $8FeOOH$ e 15% de *goethita*- α - $FeOOH$).

Cascudo et al. (1996) verificaram que grandes quantidades de íons cloreto adicionados na mistura (isto é, 4% $CaCl_2$, por massa de cimento) induziram à formação de produtos mais solúveis

em água, os quais preenchendo as cavidades porosas existentes no concreto, tensionaram menos, ocasionando menores deformações.

O diagrama de equilíbrio do ferro em solução com pH=12 permite prever qual será o produto de corrosão estável no sistema ferro-pasta de cimento, para um dado potencial de eletrodo e para um certo teor de íons cloreto adicionado, conforme mostra a Figura 2.2. As linhas horizontais cheias são derivadas do diagrama de Pourbaix padrão, para o Fe-H₂O, enquanto que as linhas tracejadas representam os prováveis limites dos óxidos formados, relacionados ao teor de íons cloreto, expresso por massa de cimento. As linhas verticais são tiradas de resultados experimentais. Na fórmula $Fe_4^{2+}Fe_2^{3+}(OH)_2(X_n)^{2-}$, o "X" pode ser um íon bivalente variável, tal como CO₃²⁻ ou SO₄²⁻.

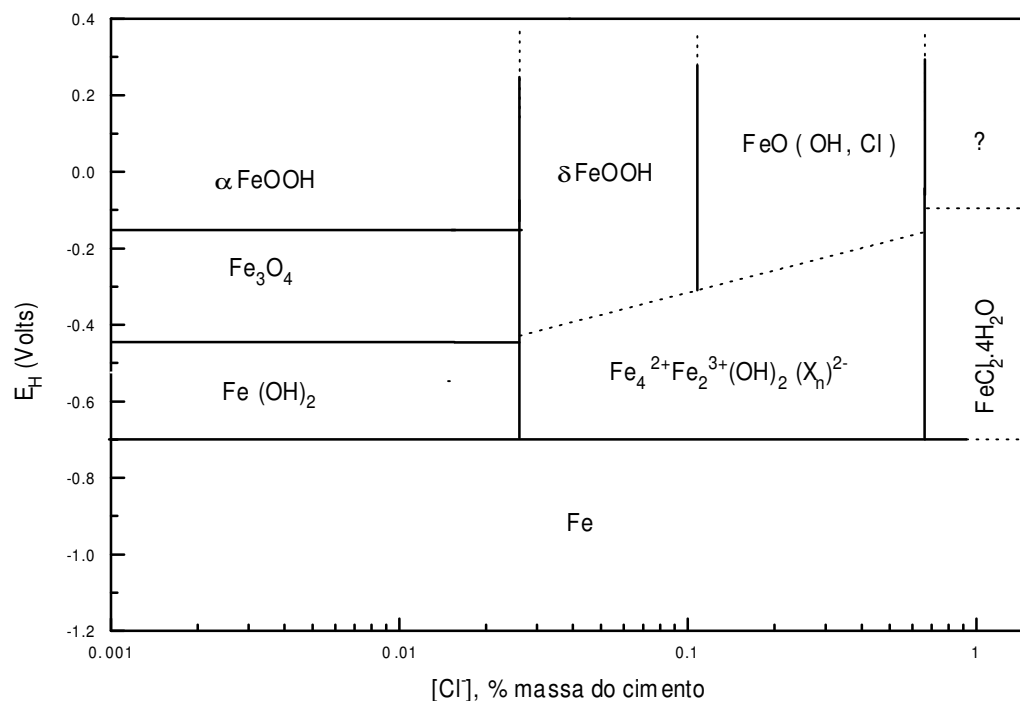


Figura 2.2 Diagrama de equilíbrio $E_H \times \log[Cl^-]$ para ferro em pH ~12,0 a 20°C

(Fonte: Sagoe-Crentsil e Glasser, 1993)

Além do teor de íons cloreto, outros fatores influenciam os produtos de corrosão formados: a composição dos aços e as condições ambientais da armadura, isto é, o pH do meio, o grau de umidade dos poros e a temperatura ambiente (Raharinaivo e Génin, 1986).

2.1 FATORES QUE CONTROLAM A INICIAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO

O período de iniciação do processo de corrosão, segundo o modelo clássico de vida útil proposto por Tuutti (1982) para as estruturas de concreto, corresponde ao período de tempo que vai da colocação da estrutura em serviço até a despassivação da armadura, denominado de vida útil de projeto (Helene, 1997). A capacidade da armadura embutida no concreto de resistir aos danos causados pela ação dos agentes agressivos, que causam a despassivação (Cl^- , CO_2), ou impedir a iniciação do processo de corrosão, depende da interação de vários fatores relacionados com o projeto e a execução das estruturas de concreto armado. Essencialmente, o período de iniciação do processo de corrosão no aço embutido no concreto, depende da taxa de difusão do CO_2 (processo de carbonatação) e/ou dos íons cloreto (responsáveis pela despassivação do aço).

Desta forma, os seguintes fatores exercem papel importante na proteção da armadura embutida no concreto:

2.1.1 Passividade do metal

Um concreto de boa qualidade proporciona uma excelente proteção física e química à armadura nele embutida. Há na pasta de cimento Portland um equilíbrio estável entre a fase sólida, composta de silicatos de cálcio hidratados insolúveis, e o fluido dos poros com pH de 13 a 14 (Barneyback e Diamond, 1981; Page e Treadaway, 1982), originado pela concentração de íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e OH^- (Mehta e Monteiro, 1994; Parker, 1997; Sota et al., 1997), que se encontram presentes na água dos poros do concreto, devido à dissolução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proveniente, principalmente, da hidratação do C_3S e C_2S e dos álcalis do cimento. Entretanto, a química do fluido dos poros da pasta do concreto pode ser mais complexa e variar com a composição do cimento (Mehta, 1997). A alta alcalinidade dos poros do concreto e a disponibilidade de oxigênio são uma proteção química e permitem a existência espontânea de um filme de óxido de ferro, isto é, de Fe_2O_3 e/ou Fe_3O_4 . O diagrama potencial-pH, estabelecido por Pourbaix para o sistema ferro-solução a 25°C (Pourbaix, 1969), prevê este filme que normalmente é transparente, compacto, contínuo e estável, agindo como uma barreira altamente protetora contra a dissolução do ferro por um período de tempo indefinido. As evidências da existência desse filme de óxido são indiretas e está baseada em ensaios de polarização eletroquímica (Sagoe-Crentsil e Glasser, 1989). A composição exata deste filme de óxido delgado (20 – 200 Å) e a sua estrutura ainda não puderam ser determinadas, devido às dificuldades de se manter a película intacta durante a preparação da amostra e do ensaio. Alguns aspectos relacionados ao

estudo do filme passivo devem ser levados em conta, tais como a possibilidade de carbonatação da amostra durante sua preparação, causando alteração na alcalinidade do meio pelo contato com o ambiente, e as diferentes propriedades mecânicas do aço, produtos de corrosão, película passiva, pasta de cimento e dos agregados, que dificultam a preparação da amostra a ser examinada no microscópio eletrônico (Glasser e Sagoe-Crentsil, 1989).

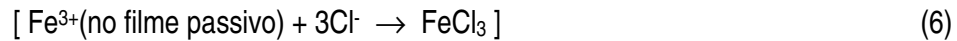
A composição do filme de óxido passivo formado sobre o ferro, em meios alcalinos, tem motivado muita discussão. Reinoehl e Beck (1969) fizeram um apanhado de diversos autores da época sobre o tema "*Passividade e Proteção Anódica*" e descreveram o filme de óxido passivo com sua composição variando de forma contínua, isto é, uma camada de Fe_3O_4 na interface metal/óxido e uma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mais oxidada, na interface óxido/solução, não necessariamente formando camadas distintas, mas podendo se apresentar completamente miscíveis, com uma estrutura em espinel possuindo defeitos pontuais na estrutura (vacâncias de cátions) da camada mais externa ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estudos mais recentes (Schmuki et al, 1995; Schmuki e Virtanen, 1997) demonstraram que o filme passivo do ferro pode ser formado por Fe_3O_4 com pouquíssimo Fe^{2+} ou formado por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ contendo na sua estrutura, aproximadamente, 5% de Fe^{2+} . Gutiérrez e Martinez (1986), estudando a camada passiva do ferro, em soluções alcalinas (pH=13), por meio da técnica de PMR (potential-modulated reflectance), identificaram compostos como a magnetita (Fe_3O_4) e/ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e íons Fe^{2+} . Estudos publicados, sobre o fenômeno de passivação do ferro em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=12,5) e solução com 0,05 M NaOH (pH=12,0), na presença e na ausência de íons cloreto (0,005 M até 0,10 M CaCl_2 e 0,50 M NaCl) (Oranowska e Szklarska-Smialowska, 1981 e Zakroczymski et al., 1985), concluíram que o filme pode ser formado por diversas camadas de composição, estrutura e espessura diferentes. A presença de íons cloreto na solução pode afetar a composição, a espessura e a densidade do filme formado sobre o ferro. Em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o filme parece ser composto de uma camada de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, na interface metal/óxido, e de uma camada coloidal mais externa, provavelmente, de hidróxido de ferro com incrustações de cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na presença de íons cloreto, o filme passivo é composto provavelmente de FeOOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Em solução com (0,05 M NaOH+0,05 M NaCl) e sem cloreto (0,05 M NaOH), o filme passivo é composto de FeOOH . Na opinião dos autores citados, o filme formado de FeOOH é mais resistente à corrosão localizada do que os filmes formados por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Entretanto, o filme de FeOOH pode ser destruído pelos íons cloreto, se contiver água incorporada. Montemor et al. (1998), estudando a formação da película passiva do aço em soluções alcalinas, verificaram que o filme formado em solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=13) possui diferenças significativas de composição e de espessura com relação àqueles formados em soluções de pasta de cimento. Desta forma, deve-se ter cuidado com as extrapolações de resultados para os sistemas reais (aço-concreto, por exemplo). A presença dos íons cloreto no

momento da formação do filme ou depois conduz a alterações na sua composição, especialmente nas camadas mais exteriores, essencialmente, ao nível de oxi-hidróxidos (FeOOH) (Montemor,1995). Por meio das técnicas de AES (Auger Electron Spectroscopy) e XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), Montemor et al.(1998) mostraram que o filme passivo formado sobre o aço em soluções feitas de pasta de cimento com CV, é composto por FeOOH com incorporação de grande quantidade de água. A água presente pode levar a uma perda das propriedades de proteção do filme, por facilitar a migração de cátions de ferro para a interface filme/solução e dos íons cloreto em direção contrária. Com o resultado da hidrólise, o pH decresce e o metal dissolve-se no local (Zakroczymski, 1985). A perda das propriedades de proteção do filme passivo, relacionadas com o tipo de cimento usado (com cinza volante ou escória de alto forno) e sua composição (menor teor de C_3A), foram constatadas por Cao et al. (1994) que observaram correntes maiores na zona de passividade da curva de polarização, levantada para o sistema pasta-aço.

A formação do filme passivo, no sistema aço-concreto, necessita, além da água e da alta alcalinidade próximo à barra, da disponibilidade de oxigênio na interface pasta/aço (González et al., 1993). Quando o concreto for colocado sob condições de completa imersão após a sua desmoldagem, esta situação, tanto ocorrendo em laboratório como em obras submersas, dificulta a formação do filme passivo (Khan, 1991; González et al., 1993). No estudo feito pelo mesmo autor, após a desmoldagem, o concreto permaneceu submerso em água potável por 53 dias e, então, a camada passiva somente se formou após um ano em ambiente seco (U.R.~50%, T=23°C). O processo de formação do filme de óxido sob condições saturadas é controlado pela difusão do oxigênio através da camada de cobrimento, que depende, por sua vez, da espessura desta camada e de todos os fatores que afetam a qualidade do concreto, tais como as condições de cura, consumo de cimento e relação a/c (Gjorv et al., 1986).

A passividade do aço embutido no concreto pode ser destruída pelo fenômeno de carbonatação, ocasionando a redução da alcalinidade, ou pela presença de íons cloreto, ocasionando a quebra localizada do filme passivo do aço. Assim, muitos modelos têm sido propostos para o sistema metal-solução, tentando explicar a quebra da camada passiva por ação dos íons cloreto. Numa revisão feita, Foley (1970) e Frankel (1998) apresentaram os seguintes modelos:

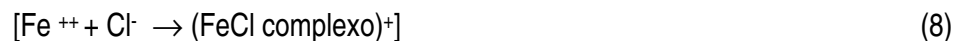
- **Modelo do filme de óxido:** os íons cloreto têm certa habilidade para penetrar preferencialmente nos pontos fracos da rede cristalina do filme de óxido passivo. Movendo-se até a interface metal/óxido, por meio de processos de permuta de Cl^- e O^{2-} , no reticulado cristalino do óxido, ou através das vacâncias de cátions do filme, reagem com o íon férrico. As prováveis reações seriam as seguintes:



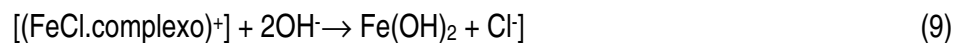
● **Modelo da adsorção:** os íons cloreto são efetivos nos processos de adsorção e, por isso, adsorvem-se na superfície do metal, competindo por átomos de ferro com as espécies que poderiam contribuir para a passividade do metal (como por exemplo, OH^- , O_{ads}). A dissolução é facilitada tão logo haja a adsorção dos íons cloreto.

● **Modelo com formação do complexo ferro/cloreto:** os íons cloreto formam complexos com átomos da superfície do metal. A estabilidade do complexo ferro/cloreto é que determina a cinética do processo de corrosão.

Na presença de íons cloreto, o íon ferroso pode formar um complexo da forma (Whiting, 1982):



Os íons oxidrila livres podem reagir com este complexo (equação 8) e originar hidróxido de ferro e íons cloreto livres, para se complexar com novos íons ferrosos, como mostrado a seguir:



● **Efeito do campo:** os íons cloreto adsorvidos na superfície do metal ou sobre o filme de óxido passivo produzem um alto campo elétrico dentro do filme, puxando íons para fora do metal.

● **Modelo dos defeitos pontuais:** pressupõe que o filme passivo possua defeitos de Schottky e que o íon cloreto, adsorvendo-se na superfície externa do filme de óxido, se incorpora ao mesmo, entrando na vacância de oxigênio e resultando na formação de vacâncias catiônicas. Por sua vez, estas reagem com novos íons cloreto na superfície óxido/solução, gerando mais vacâncias catiônicas. Estas vacâncias catiônicas se difundem para a interfase metal/óxido onde são destruídas por um fluxo de cátions oxidados vindos do metal. Entretanto, se o fluxo de vacâncias é maior do que podem ser acomodadas pela oxidação, as vacâncias irão se acumular na interfase metal/óxido formando um vazio, que ocasiona altas tensões, favorecendo a ruptura do filme passivo e o início do processo de corrosão por pite neste ponto (Macdonald e Urquidi-Macdonald, 1990; Macdonald, 1992).

● **Mecanismo de ruptura do filme:** o filme passivo está num processo dinâmico de ruptura e repassivação. As tensões mecânicas podem ocasionar a ruptura do filme passivo nos locais

mais fracos, isto é, onde a película é mais delgada ou onde haja defeitos ou imperfeições no filme, que rapidamente são reparadas pelo meio, se este não estiver contaminado por íons cloreto, pois estes íons inibem a repassivação. A quebra do filme, sem a posterior repassivação do mesmo, leva à dissolução do metal.

A *Teoria da Acidificação Localizada* foi retomada da literatura por Galvele (1978, 1981), na tentativa de explicar o início do ataque anódico localizado no ferro e a formação de pite. Por meio do uso de equações simplificadas para o transporte de íons, considerando apenas a difusão, o autor pressupõe, primeiramente, a existência de heterogeneidades na superfície metálica ou no meio próximo ao metal e, assim, limitando a área de dissolução. As heterogeneidades, que podem originar o ataque localizado, podem ocorrer:

- *Na superfície metálica:* composição, presença de impurezas, tratamentos térmicos ou mecânicos, condições superficiais (presença de películas protetoras e descontinuidades), frestas, diferentes metais em contacto e diferença de granulação.

- *No meio próximo ao metal:* composição química, diferenças em concentração, aeração, temperatura e pH, teor de oxigênio, condições de exposição da estrutura (imersão total ou parcial ou ao ar).

O íon cloreto, penetrando na película de óxido passiva em algum ponto da rede cristalina do óxido mais vulnerável ao ataque, promove a quebra e, conseqüentemente, a dissolução do metal. No início, a formação do pite é lenta. Uma vez formado, há um processo autocatalítico que dá condições para o crescimento contínuo do mesmo. A região anódica fica separada da região catódica e, então, nas proximidades do ponto de nucleação do pite há pouco oxigênio, que é mais abundante na região catódica. O metal dissolve-se na região anódica, segundo a reação:



Supõe-se, neste modelo, que a dissolução do metal seja unidirecional e que ocorra somente na base do pite. No período de iniciação do pite, segue-se o equilíbrio do tipo:



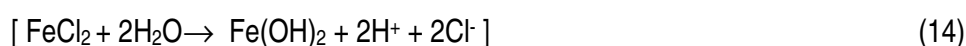
Deixando evidente que o pH da solução, próxima a superfície metálica (ânodo), irá decrescer, devido à liberação de H^+ . Neste modelo não se considera a formação de complexo ferro/cloreto, mas a

formação de hidróxidos gerados na hidrólise dos compostos do ferro. A região do pite fica enriquecida de cátions metálicos e de espécies aniônicas (Cl^- , por exemplo), que se difundiram para o interior do pite para manter a neutralidade por balanço de cargas, associado com a concentração de cátions.

Pelo mecanismo de Galvele (1978, 1981) existe uma interdependência entre o potencial, o pH, a concentração de íons na solução e a disponibilidade de oxigênio próximo à região do pite. A acidificação suficiente para o desenvolvimento de pite é alcançada para um certo valor crítico ($x.i$), onde “ x ” é a profundidade do embrião de pite em cm e “ i ” é a densidade de corrente no interior do pite em $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. O valor do potencial, quando o valor crítico ($x.i$) é alcançado, denomina-se de potencial de pite (E_{pite}), sendo este dependente do pH, para valores iguais ou maiores do que 10, e independente para valores de pH menores do que 10. Para o ferro em solução com $\text{pH}=10$, o valor crítico ($x.i$) é igual a $5 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$. Quanto mais baixo for o potencial do metal, mais baixa será a densidade de corrente “ i ” correspondente e mais baixo será o valor ($x.i$). Logo, para uma mesma profundidade de pite “ x ”, não haverá desenvolvimento de pite em baixos potenciais. Ao contrário, valores altos de potenciais correspondem à altas densidades de corrente e, portanto, valores mais altos de ($x.i$) serão encontrados. Para valores altos de ($x.i$), no interior do pite há um aumento da concentração de Fe^{++} e de H^+ e diminuição de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$. Para $\text{pH}<9$, não há formação de produtos sólidos, mas para $\text{pH}>9$, pode haver precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que se ficar depositado no interior do pite pode levar à repassivação do mesmo, se a quantidade precipitada for grande. Todavia convém frisar que o “ x ” pode ser também a profundidade de uma fresta entre o metal e um outro material adjacente, sendo esta, normalmente, bem maior do que a heterogeneidade que produz o pite. Portanto, uma fresta pode ocasionar corrosão localizada para potenciais inferiores ao E_{pite} .

Embora o mecanismo da corrosão eletroquímica necessite da existência do oxigênio no processo catódico, em geral, em certas situações a ausência deste não provoca uma redução nas densidades de corrente de corrosão (i_{corr}). Os estudos feitos por González et al. (1990) demonstraram que as heterogeneidades característica do concreto, existentes na interface aço/concreto, podem levar à corrosão por fresta. Neste caso, o mecanismo é conduzido em pequenos espaços vazios da interface que possibilitam a acidificação localizada, levando à altas densidades de corrente, com a reação catódica envolvendo a redução de substâncias diferentes do oxigênio. Os autores, utilizando-se de corpos-de-prova de aço embutidos em argamassa (a/c 0,50), contaminados (2% CaCl_2) ou não, mantidos em ambiente com retirada gradativa do oxigênio do ar até os primeiros 15 dias e depois colocados submersos em água de-aerada com nitrogênio, observaram uma queda no valor do E_{corr} de $-165 \text{ mV}(\text{ECS})$ para -550 mV e de $-100 \text{ mV}(\text{ECS})$ para $-440 \text{ mV}(\text{ECS})$, respectivamente, para o aço embutido em argamassa contaminada (2% CaCl_2) ou não. As densidades de corrente, ao contrário,

passaram a crescer à medida que o oxigênio foi sendo consumido e estabilizaram-se em $10\text{--}12 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $0,5\text{--}1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para o aço embutido em argamassa contaminada ou não após 30 dias. Os autores, ao analisarem as condições do meio contaminado próximo à armadura ($\text{pH} = 5$ e E_{corr} entre -550 a -700 mV, ECS), puderam concluir que as condições existentes eram propícias para ocorrer a redução do íon hidrogênio nas pequenas frestas existentes entre a superfície do aço e o concreto. Estes resultados levaram os autores citados a proporem um possível mecanismo, supondo a existência de corrosão por fresta, devido às heterogeneidades macroscópicas existentes no sistema aço/concreto. Dotto et al. (2004) também sugeriram a existência de fresta no sistema aço-concreto, evidenciado pelas curvas de polarização feitas para o sistema aço-solução simulada dos poros do concreto em meio contendo íons cloreto, onde o potencial de dissolução ficou bem abaixo do potencial crítico, que ocorre na corrosão localizada por pite como sugerido por Sagüés et al. (2000). Para que o mecanismo de corrosão por fresta se efetive no sistema aço-concreto, supõe-se que haja oxigênio disponível na solução dos poros do concreto, para iniciar o processo de corrosão, e a presença de íons cloreto, necessários para a acidificação na fresta. Com o consumo do oxigênio no local da fresta, há a formação de uma célula de aeração diferencial no mecanismo do processo de corrosão eletroquímica. Segue-se uma progressiva migração de íons cloreto para o interior da fresta, compensando as cargas dos íons Fe^{2+} . Ocorre acidificação devido à hidrólise dos compostos. Assim, as prováveis reações no interior da fresta podem ser as seguintes:



Com a progressiva acidificação do meio e aumento da concentração de íons cloreto, a corrosão prossegue sem a presença do oxigênio, devido ao mecanismo cíclico catalítico. Segundo Galvele (1981), a corrosão por fresta inicia em potenciais mais baixos que a corrosão por pite, podendo ser considerado o mesmo mecanismo proposto para explicar a corrosão por pite. Para este autor, no interior da fresta, ocorre a formação de hidróxidos gerados na hidrólise dos compostos do ferro. Para alcançar o valor crítico (x_i), neste caso a densidade de corrente envolvida é pequena, pois o potencial é mais baixo, porém é maior o valor “ x ” na fresta.

A quebra do filme passivo e o início do processo de corrosão, no sistema aço-concreto, não dependem somente da chegada ou da concentração dos íons cloreto nas proximidades da barra de aço (Castel et al., 1975). Existe uma maior probabilidade de que a quebra do filme passivo ocorra onde haja heterogeneidades física ou química no filme (Haruyama et al., 1976). A rugosidade superficial da barra, necessária para a aderência da mesma no concreto, pode levar a variações na

espessura do filme passivo formado sobre a superfície exposta da mesma e, também aumentar o número de defeitos (vacâncias, por exemplo). As heterogeneidades físicas e químicas que ocorrem na interface pasta/aço, podem ser consideradas distribuídas randomicamente ao longo da mesma, podendo, entretanto, não determinar o início do processo de corrosão, que ficará vinculado a outros fatores que determinam a sua resposta. Há maior suscetibilidade de nucleação de pite nos locais onde aparece, por exemplo, sulfeto de manganês (Semino e Galvele, 1976) ou outros elementos minoritários de liga, como o molibdênio (Lizlovs e Bond, 1975; Ives et al., 1990), que explicam o modelo dos defeitos pontuais, favorecendo a ruptura do filme passivo e o início do processo de corrosão por pite neste ponto (Macdonald e Urquidi-Macdonald, 1990; Macdonald, 1992). Ou ainda, na zona onde aparecem fissuras, devido às solicitações de flexão (Castel et al., 1975). Também, dependendo da posição da face da viga durante a moldagem, existirá uma diferença considerável na absorção de água (Khatib e Mangat, 1995), que poderá levar ao início do processo de corrosão mais rapidamente para um aço situado próximo ao topo do que para um situado na base da viga. Então, além de se poder assumir que o início do processo de corrosão é um fenômeno com propriedades randômicas, podendo ser tratado por uma lei probabilística ou pela teoria dos processos estocásticos (Sato, 1990; Shibata, 1990), este pode ser influenciado por outros fatores, que determinam o início do processo de corrosão e, assim, também tratado com uma descrição determinística, conforme defende Castel et al. (1975).

2.1.2 Permeabilidade e microestrutura do concreto

A permeabilidade das pastas de cimento está relacionada com a distribuição do tamanho dos poros, sua continuidade e isotropia, tanto quanto com a tortuosidade na trajetória do fluxo de fluido (Hughes, 1985) e a presença das microfissuras e dos vazios nas zonas de interface com a barra de aço e com o agregado graúdo, sendo esta propriedade um controlador da suscetibilidade à corrosão do aço embutido no concreto, pois afeta a penetração de água e íons cloreto dissolvido (Malhotra, 1990). A mobilidade dos íons na água dos poros da pasta de cimento endurecida é dependente da distribuição e do volume de poros capilares contendo água (Tashiro et al., 1987), sendo que a propriedade de transporte de espécies iônicas na estrutura dos poros de materiais cimentícios muda continuamente, ocasionada pelos sucessivos ciclos de estreitamento e alargamento dos poros e microfissuras, devido às interações físico-químicas entre o fluido que penetra e os minerais da pasta de cimento (Garboczi, 1990). À medida que a permeabilidade baixa, o ingresso de íons cloreto é dificultado, mesmo que para altas concentrações no meio deste sal (Lin, 1990).

Segundo Mehta e Monteiro (1994), a água adicionada nos concretos usuais é indiretamente responsável pela permeabilidade da pasta endurecida de cimento, pois o seu teor determina os espaços vazios, depois que a água for consumida pelas reações de hidratação do cimento ou evaporada para o ambiente. A água em excesso, isto é, aquela quantidade colocada a mais do que a necessária para a hidratação do cimento, segundo os mesmos autores, está intimamente relacionada à porosidade capilar e a relação sólido/espaço vazio. São necessários cerca de 20% de água, expresso por massa de cimento seco, para combinar quimicamente com o cimento durante a hidratação, segundo Mather e Hime (2002).

Portanto, pela sua própria constituição, o concreto é poroso e existem na pasta três diferentes categorias de poros: poros do gel ($\sim 20 \text{ \AA}$), poros capilares (10^4 \AA a 10^5 \AA) e poros de ar ou grandes poros (10^5 a 10^8 \AA). O tamanho da maioria dos íons ($\text{Cl}^- = 3,62 \text{ \AA}$; $\text{O}^{2-} = 2,64 \text{ \AA}$; $\text{S}^{2-} = 3,58 \text{ \AA}$) e moléculas de gás ($\text{CO}_2 = 3,52 \text{ \AA}$, $\text{O}_2 = 2,40 \text{ \AA}$, $\text{H}_2\text{O} = 3 \text{ \AA}$), prejudiciais ao concreto e à armadura, são menores que os poros do gel.

O uso de agregados de baixa permeabilidade numa pasta de cimento, teoricamente deveria diminuir a permeabilidade do sistema por interceptar os canais de fluxo dentro da matriz da pasta, mas isto nem sempre acontece (Silva, 1993; Mehta e Monteiro, 1994). Comparando a porosidade de uma pasta de cimento pura com a porosidade de uma pasta equivalente no concreto, Winslow e Liu (1990) computaram um volume de poros de grande diâmetro na pasta do concreto. Este volume adicional, segundo os mesmos autores, está intimamente associado ao grau de hidratação e à presença do agregado, que influencia a microestrutura da pasta ao redor de si.

Muitos pesquisadores têm estudado e propondo modelos para a região denominada de zona de transição pasta/agregado (Barnes et al., 1978; Monteiro et al. 1985; Zimbelmann, 1985, Breton et al. 1993). Outros têm estudado sua composição, porosidade, espessura e a relação com as propriedades de transporte de íons e moléculas no concreto. Scrivener e Nematı (1996), por exemplo, constataram que esta região possui uma porosidade interconectada em três dimensões, a $20 \mu\text{m}$ da superfície do agregado, e por isso colabora com o aumento da permeabilidade dos concretos e argamassas. Enquanto que a presença dos agregados dificulta o transporte de íons e moléculas de gases no concreto, a zona de transição pasta/agregado facilita. Segundo Yang e Su (2002), os efeitos contrários, proporcionados pela presença do agregado e da zona de transição, são de igual magnitude.

Várias hipóteses têm sido formuladas para explicar o mecanismo que causa o aumento de porosidade na região das interfaces, podendo-se citar:

- Formação de uma película de água com espessura de 10 μm durante a mistura e o transporte, impedindo que grãos de cimento não hidratados entrem em contacto com a interface (Zimbelmann, 1987);
- Flocculação dos grãos de cimento próximos ao agregado;
- Efeito parede, relacionado com a dificuldade do arranjo dos grãos próximo à interface, que impedem a formação dos produtos de hidratação.

A espessura desta zona ao redor do agregado é tanto maior quanto maior for o tamanho do agregado gráudo e depende do tamanho e da forma dos grãos de areia (Monteiro et al., 1985). Também, mostra-se diretamente proporcional a relação a/c (Ping et al., 1991). Segundo Breton et al. (1993), a zona de transição pasta/agregado tem espessura de aproximadamente 150 μm e é constituída, principalmente, por alta concentração de cristais de C-H (portlandita) e etringita, nas vizinhanças do agregado (0–15 μm), seguida de uma região de baixa concentração destes mesmos cristais (15 a ~150 μm), com pontos de inclusão de C-S-H, aproximadamente a 85 μm da superfície do agregado. Segundo os mesmos autores, por meio de análise química, ficou constatado que íons potássio e sódio migram por difusão para aquela interface, e se concentram na região rica em C-S-H, pois este mineral tem tendência a adsorver os álcalis. As diferenças na mineralogia e na microestrutura desta região parecem ser a causa principal da alta permeabilidade do concreto.

A microestrutura da interface entre o aço e a pasta tem quase as mesmas características que a interface pasta/agregado e, segundo a revisão feita por Puertas et al. (1991), é constituída principalmente por cristais de C-H (portlandita), formando uma capa de espessura variável (nunca inferior a 1 μm), com certa orientação preferêncial e descontinuidades, podendo, em algumas áreas, haver a inclusão de C-S-H (gel de torbemorita). A camada de cristais de C-H parece fornecer uma proteção adicional ao aço, refreando a queda do pH nos arredores da superfície do metal (Page, 1975).

Alguns estudos têm sido feitos para a modificação da microestrutura das interfaces. Sabe-se que a presença da pozolana modifica a microestrutura, tornando-a mais homogênea e densa, principalmente quando se adiciona sílica ativa ao concreto (Bentz et al., 1992). Por meio da técnica de difração de raios-X, Jiang (1999) observou que os cristais de C-H tem uma certa tendência de possuir seus planos cristalinos (0 0 1) paralelos à interface no concreto sem pozolana, mas quando se usa grandes porcentagens de substituição parcial do cimento por CV (40 a 70%), os cristais de C-H na zona de interface não possuem uma orientação preferêncial e o seu tamanho permanece praticamente

o mesmo à medida que nos afastamos da interface. As pequenas partículas de CV, colocando-se entre os grãos de cimento nas primeiras idades, diminuem o espaço impedindo o crescimento de grandes cristais C-H na interface. Por meio do uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), o mesmo autor pode observar que também existiam produtos de hidratação (C-S-H) e partículas inertes de CV próximos à interface.

2.1.3 Relação água/cimento e cura

A permeabilidade ao ar e à água do concreto depende, principalmente, da relação a/c (Tashiro et al., 1987), do grau de hidratação do cimento (Neville e Brooks, 1987) e da cura (Parrott, 1991). O efeito da relação a/c sobre a permeabilidade/difusividade e a resistência mecânica é geralmente atribuído à dependência que existe entre a relação a/c e a porosidade da pasta de cimento, sendo que uma redução no volume de grandes vazios capilares na matriz da pasta (diâmetro >100nm) é possível, usando-se baixa relação a/c, condições de adensamento e de cura apropriadas (Mehta e Monteiro, 1994). Conseqüentemente, um concreto de baixa relação a/c será vantajoso, porque terá baixa porosidade capilar e um período de cura curto para produzir um grau de hidratação no qual os espaços capilares se tornam descontínuos. A cura úmida é importante, quando se usa pozolana no concreto, tais como a cinza volante ou a escória, pois as reações da pozolana com o Ca(OH)_2 acontecem lentamente e necessitam da presença da água (Massazza, 1993). A resistência mecânica e, conseqüentemente, a porosidade e a permeabilidade destes concretos serão afetadas pela redução ou pela falta de cura úmida, tanto mais quanto maior o teor de pozolana utilizada (Ramezani pour e Malhotra, 1995). A cura nos primeiros 7 dias é importante para o concreto com CV (Ozer e Ozkul, 2004), pois durante as primeiras 40 horas após a hidratação, a CV age como um material praticamente inerte devido a sua baixa reatividade inicial, não participando da aquisição de resistência mecânica nas primeiras idades (Zhang et al., 1998). A fração do volume de poros associada com a absorção de água aumenta com a falta de cura adequada, com isso, se terá perdido a mais notável qualidade desta pozolana, que é o de propiciar diminuição da porosidade (Cabrera, 1985).

A influência da relação a/c é mais efetiva, quando o aço se encontra no estado de corrosão passiva, pois quanto menor esta relação, mais prolongado será o período para que ocorra a despassivação da armadura embutida no concreto (Schießl e Raupach, 1997). Al-Tayyib e Khan (1988) constataram que o tempo necessário para que o aço passasse para um estado de corrosão ativa, estando o concreto imerso em solução com 5% NaCl, foi inversamente proporcional à relação

a/c. Assim, para relações a/c de 0,40; a/c 0,50 e a/c 0,70, o período de iniciação do processo de corrosão foi de 77, 70 e 14 dias, respectivamente. Suda et al. (1993) obteve perdas de 28% da seção do aço devido à corrosão da armadura, quando esta estava embutida no concreto com relação a/c 0,55, e perdas de 100% da seção, quando esta estava embutida no concreto com a/c 0,70 contaminado com 0,25% NaCl, em relação a massa de cimento, após 5 anos de exposição em atmosfera marinha. Semelhante fato foi constatado por Cascudo et al. (1996), os quais observaram que, para idênticos períodos de exposição e nível de contaminação (1% e 4% CaCl₂, por massa de cimento), as barras embutidas no concreto com relação a/c 0,40 estavam mais íntegras do que aquelas embutidas no concreto com relação a/c 0,70.

Após a iniciação do processo de corrosão ativa ($i_{corr} > 0,2 \mu A.cm^{-2}$), a relação a/c deixa de ser tão importante e a porosidade proporcionada pelas relações a/c maiores atrasa o aparecimento de fissuras, pois o óxido gerado encontra mais espaços vazios, acomodando-se melhor e tensionando menos o concreto circundante (Alonso et al., 1995). Devido a maior rigidez do concreto com relação a/c menor, o fissuramento ocorre mais rapidamente e com níveis de deformações menores (Cascudo et al., 1996). Neste caso, ter-se-á um período mais longo de vida útil de projeto (tempo que vai até a despassivação da armadura) e, conseqüentemente, um período mais curto de vida útil residual de serviço (que vai da despassivação até o colapso), para os concretos mais compactos (relação a/c menor).

2.1.4 Composição do cimento

A composição do cimento Portland influencia no processo de corrosão, dependendo do seu teor de C₃A e de álcalis. O C₃A remove os íons cloreto da solução dos poros por fixação/adsorção, formando com este íon um composto estável, o sal de Friedel (C₃A.CaCl₂.10H₂O) ou sua ferrita análoga (C₃F.CaCl₂.10H₂O), na presença de CaCl₂, diminuindo o risco de ocorrer corrosão da armadura embutida no concreto (Mehta, 1977; Csizmadia et al., 2001). O sal de Friedel é estável em meios alcalinos (pH>12), mas se torna instável para pequenas variações do pH do meio, isto é, acima do pH de 11,5 pode-se esperar uma rápida dissolução deste sal e, conseqüentemente, um pequeno aumento na concentração de íons cloreto na solução dos poros no local (Glass et al., 2000). Altos teores de C₃A removem mais íons cloreto da solução dos poros e esta reação é parcial, podendo sobrar íons livres nos poros da pasta endurecida. Rasheeduzzafar et al. (1991), trabalhando com argamassas (a/c 0,60), contaminadas com 0,5% de NaCl, por massa do cimento na mistura, encontraram uma concentração de íons cloreto livres na solução dos poros de 62% e 16%, com

relação à água de amassamento, respectivamente, para cimentos com 2,43% e 14% de C_3A na sua composição. Quando a contaminação da pasta passou a ser de 1% NaCl, a concentração de íons cloreto na solução dos poros ficou igual a 87% e 28%, com relação à água de amassamento, respectivamente, para os mesmos cimentos citados. Os autores citados também observaram que os álcalis do cimento exerceram um efeito inibidor na capacidade de fixação de íons cloreto pelo cimento. Da mesma forma, Hussain e Rasheeduzzafar (1993), estudando a solução dos poros de uma pasta (a/c 0,60), curada a 20°C e contaminada, na mistura, com 1,2% NaCl, por massa de cimento, concluíram que o cimento com teor de 14% de C_3A foi 2,5 vezes mais efetivo na capacidade de fixar íons cloreto do que o cimento com 2,43% de C_3A . Porém, o aumento da temperatura de cura para 70°C ocasionou o decréscimo na capacidade do cimento com 14% de C_3A de fixar íons cloreto, que passou a ser somente 1,2 vezes mais efetivo.

Cao et al. (1994), estudando o comportamento à corrosão do aço embutido em pastas contaminadas (0,04 M NaCl), observaram que a corrente de dissolução anódica para o aço embutido numa pasta com cimento contendo 8,8% C_3A era mais baixa ($1,15 \mu A.cm^{-2}$) do que para o aço embutido numa pasta com cimento com 1% C_3A ($5,27 \mu A.cm^{-2}$), provavelmente devido à capacidade de fixar íons cloreto por este composto do cimento.

Os estudos feitos por Glass et al. (2000) demonstraram que, além do C_3A , também o gel de C-S-H pode fixar os íons cloreto. Para o cimento Portland, ambos compostos podem fixar quantidades semelhantes.

2.1.5 Ingresso dos íons cloreto

É bem conhecido, na literatura, que alguns íons agressivos, particularmente Cl^- , podem causar corrosão localizada ou pite. Por ser abundante na natureza e a maior causa da corrosão prematura do aço embutido no concreto, este contaminante é vastamente estudado no mundo todo. No Brasil não se tem necessidade de utilizar sais de degelo em estradas ou pontes, como acontece nos países europeus ou norte-americanos, então, os íons cloreto chegam até o concreto por:

- Difusão, nas estruturas imersas na água do mar. Adsorção, nas estruturas da orla marítima sujeitas à ação agressiva da maresia ou neblina (a ação é mais expressiva até 400-600 m da costa, segundo Feliu et al., 1999) ou na zona de respingos;

- Incorporação durante a mistura, por meio do uso de água de amassamento ou agregados (areia) contaminados com sais;

- Adição intencional como aditivo acelerador de pega e endurecimento, contendo cloreto de cálcio (CaCl_2).

No Brasil, atualmente a NBR-6118 (2003) proíbe o uso de aditivos contendo íons cloreto na sua composição em estruturas de concreto armado ou protendido.

Os íons cloreto podem ser encontrados no interior do concreto em uma das seguintes formas:

- Combinados quimicamente com o C_3A , formando os cloroaluminatos ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e, também, $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (Arya et al., 1990)

- Adsorvidos fisicamente na superfície dos poros da pasta hidratada;

- Livres na solução dos poros do concreto.

Destas formas citadas, a porção que permanece livre é a responsável por causar danos na armadura do concreto (Jensen et al., 1996).

Por muitos anos se deu ênfase à permeabilidade como o principal mecanismo de transporte da água e de íons, movimento conduzido pela pressão externa nos concretos com poros saturados. Entretanto, atualmente se sabe que o ingresso da água e dos íons cloreto dissolvidos é controlado, principalmente, por outros dois mecanismos de transporte: a difusão e a absorção capilar. Na condição de poros não saturados de água o transporte de líquidos será comandado pela tensão agindo na estrutura de poros capilares do material (Hall, 1989; Basheer et al., 2001). Nesse caso, quanto mais estreito o poro maior será a tensão capilar resultante, e, então, maior será a entrada e a saída da água por absorção capilar (McCarter et al., 1992). Comparando a absorção capilar com a permeabilidade para os concretos convencionais, a primeira (na ordem de 10^{-6} m.s^{-1}) é um mecanismo muito mais rápido de movimento do que a segunda (na ordem de $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$) (Butler, 1997). Em termos gerais, com a diminuição da relação a/c (conseqüentemente, aumento da resistência mecânica) a absorção capilar diminui. Entretanto, os estudos de McCarter et al. (1992) concluíram que para concretos com resistência mecânica maior do 45 MPa não foi observado claramente essa interdependência.

Na condição saturada, a difusão é que comandará o ingresso de íons nos poros do concreto, devido à diferença de concentração. Isto gera um movimento da zona mais concentrada para a menos concentrada, tentando estabelecer um equilíbrio, sendo este processo influenciado pela temperatura e bastante lento. A profundidade de penetração dos íons, em meio saturado, é diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo (Hong e Hooton, 1999; Chatterji, 2004). Nos materiais porosos, a difusão caracteriza-se pela colisão dos íons entre si como também pela colisão dos mesmos nas paredes dos poros capilares da pasta de cimento, sendo o movimento dificultado devido às mudanças de natureza química (como por exemplo, formação de sais com baixa solubilidade, fixação de íons pelos compostos do cimento ou hidratação de compostos, tal como o gel de C-S-H) e física (porosidade total e tortuosidade da rede de poros capilares interligados) (FIB, 2003). Yu e Page (1991) acreditam que a difusão dos íons cloreto é afetada mais pela carga superficial das paredes dos microporos de pastas de baixas relações a/c ($< 0,50$), do que pela restrição geométrica das mesmas, levando a um coeficiente de difusão para os íons cloreto igual à metade do que aquele obtido para a difusão das moléculas de oxigênio no mesmo meio.

O coeficiente de difusão da água e íons no concreto, dependente, em grande escala, do teor de umidade do mesmo, decresce para cerca de $1/20$, quando o teor de umidade decresce de 100% para 60% (Akita et al., 1997). Então, dependendo das condições de exposição do concreto e seu teor de umidade, prevalecerá um mecanismo ou outro no comando do movimento de entrada de água e íons agressivos, podendo ocorrer um mecanismo de ingresso combinado. Isso acontece quando se tem uma face do concreto em contacto com a água, por onde ingressa o fluido e íons por permeabilidade, e a outra face em contacto com o ar, por onde evapora a água (Luco, 2000).

Vários autores, incluindo Gjorv e Vennesland (1979), observaram que os íons cloreto são hábeis para difundir-se para as proximidades da barra, mesmo em concretos de alta qualidade (relação a/c 0,40). Haque e Kayyali (1995) observaram que com a duplicação da resistência mecânica de 33 MPa (a/c 0,65) para 65 MPa (a/c 0,45) a concentração de íons cloreto livres na água dos poros do concreto, por contaminação externa, reduziu para cerca de $1/3$ (de 1,785% para 0,664%, da massa de cimento). Os autores atribuíram esse efeito à menor porosidade presente em concretos com menores relações a/c, que dessa forma dificultam o ingresso dos íons cloreto por difusão. Níveis de substituição de até 30% de CV são efetivos no controle do transporte de fluidos, por reduzirem a absorção e a permeabilidade da camada de cobrimento (Dhir e Byars, 1993). A inclusão de CV ao concreto reduz a taxa de difusão dos íons cloreto, devido à natureza da microestrutura e da química do fluido dos poros. No caso dos íons cloretos serem adicionados na própria mistura, a substituição de 30% de CV, por massa do cimento, prolongou o tempo de iniciação do processo de corrosão do aço

embutido no concreto em cerca de 1,5 a 2 vezes (Dhir et al., 1994). Cabrera (1996) constatou que para se produzir um mesmo nível de corrosão foi necessário um tempo 3 vezes maior a favor do concreto (a/c 0,55), executado com substituição de 30% de CV, contaminado com 2% Cl⁻, por massa de aglomerante, em relação ao concreto de cimento Portland.

Muitos autores (Lin, 1990; Sergi et al., 1992; Tumidajski et al., 1995; Johansen et al., 1995 e Chatterji, 1995) têm usado a segunda lei de Fick para estimar a profundidade de difusão dos íons cloreto no concreto e prever a vida útil de projeto. Em termos gerais, a equação (15) mostra a relação que existe entre os parâmetros que influenciam na concentração dos íons cloreto com o tempo de exposição:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (15)$$

Onde a concentração do íon cloreto (C) varia com o tempo (t) e a distância da superfície (x). O coeficiente de difusão "D" é uma função de x, t e C.

Exerce influência na cinética da difusão dos íons cloreto:

- As propriedades intrínsecas do concreto (presença de poros interconectados com a superfície e a sua tortuosidade, fissuras, microfissuras e partículas de agregados), que irão afetar a habilidade do movimento dos íons dentro do concreto.
- Relação a/c (Jaegermann, 1990; Lin, 1990; Ngala et al., 1995).
- Grau de hidratação, condições de cura que, aparentemente causam o decréscimo do valor do coeficiente de difusão (Johansen et al., 1995).
- Grau de carbonatação, afetando as propriedades difusionais (Ngala e Page, 1997).
- Capacidade de fixação química dos íons cloreto, variável com a %C₃A (Mehta, 1977; Arya et al., 1990) e com a presença da CV (Dhir et al., 1994).
- O tipo de cátion associado (o sódio é, de 2 a 3 vezes, mais rápido que o cálcio) (Zhang e Gjorv, 1996).
- Carga eletrostática na parede do poro ou formação de uma dupla camada elétrica, na interface entre a matriz do cimento e a solução dos poros, os quais retardam o mecanismo de difusão iônica através dos microporos das pastas mais densas (Yu e Page, 1991; Ngala et al., 1995).

- Temperatura de exposição (Dhir et al., 1993a).

Raharinaivo e Génin (1986) consideram válido utilizar a segunda lei de Fick com “D” constante para a maioria dos casos, com exceção dos cimentos com alto teor de C₃A e concreto muito compacto. Para Zhang e Gjorv (1996), a difusão de íons cloreto no concreto é um processo de transporte mais complexo e complicado do que pode ser descrito pela lei de Fick.

2.1.6 Carbonatação do concreto

O mecanismo de carbonatação é um processo físico-químico, que consiste, basicamente, na difusão do CO₂ (gás) do ar através da rede de poros conectados do concreto, sua dissolução na solução dos poros e interação química com os hidróxidos alcalinos dissolvidos (Ca(OH)₂, K₂O e Na₂O), liberados na ocasião da hidratação do cimento Portland ou presentes como álcalis do cimento, formando os carbonatos.

O processo de carbonatação, em presença de umidade, pode ser descrito de acordo com as seguintes equações:



O ácido carbônico (H₂CO₃) não ataca a pasta de cimento, mas reage com os álcalis dissolvidos no meio, formando carbonato de cálcio precipitado.

Pode-se expressar, também, a carbonatação como:



A carbonatação pode ter relação com a solução contida nos poros do concreto, que é composta principalmente de Na⁺, K⁺, OH⁻ e Ca²⁺, e não formar somente CaCO₃, como mostra a equação (18), mas também Na₂CO₃ e K₂CO₃, que são solúveis e podem permanecer como espécies iônicas em dissolução, sendo que, neste caso, a carbonatação produz uma queda menor do pH (Alonso e Andrade, 1987). Outrossim, Kobayashi e Uno (1990) observaram que a taxa de carbonatação do concreto aumenta linearmente com o teor de álcalis do cimento (K₂O+Na₂O). Estes

autores obtiveram, para concretos com relação a/c 0,50 e teor de álcalis de 1,2%, aproximadamente, a mesma taxa de carbonatação ocorrida em concretos com relação a/c 0,60 e teor de álcalis de 0,57%.

Dependendo da reserva alcalina, em certa região do concreto, poderá ocorrer que todo o hidróxido de cálcio disponível reaja com o CO_2 e, então, o pH da solução dos poros do concreto poderá cair de 12,6-13,5 para cerca de 8-9. Neste caso, o filme passivo do aço torna-se instável e poderá desaparecer, tal como ficou estabelecido por Pourbaix (1974) e a armadura embutida, neste meio, sob tais condições de alcalinidade, poderá corroer. A corrosão associada ao fenômeno de carbonatação normalmente se processa em toda a extensão da superfície da barra exposta, ocorrendo perda uniforme de espessura. Para alguns pesquisadores, a cinética do processo de corrosão (i_{corr}) em concretos carbonatados é controlada pela reação anódica limitada pela resistividade elétrica e pelas condições de umidade dos poros do concreto (Alonso et al., 1988; Glass et al., 1991). Assim, a corrosão associada ao fenômeno de carbonatação será dependente da qualidade da camada de revestimento, isto é, sua absorvidade, difusividade e permeabilidade, pois só haverá perda de massa apreciável, na barra embutida no concreto, quando a frente de carbonatação for igual ou maior que o revestimento (Parrott, 1994).

O modelo matemático, proposto por Papadakis et al. (1991b), demonstra haver uma relação direta entre a profundidade de carbonatação e a raiz quadrada do produto do tempo de exposição (t) e da concentração molar de CO_2 , sendo este modelo semelhante à forma empírica conhecida e igual a $k_{\text{ec}} \cdot t^{1/2}$, onde k_{ec} é o coeficiente de carbonatação do concreto em questão. Segundo Helene (1993), para estruturas duráveis, k_{ec} deve ser igual ou inferior a $3,0 \text{ mm} \cdot \text{ano}^{1/2}$.

Além da concentração molar de CO_2 , a profundidade de carbonatação depende de outras variáveis. Observa-se, na Figura 2.3, que a profundidade de carbonatação aumenta com o aumento da relação a/c e com a diminuição do período de cura úmida, esta última feita até os 28 dias da hidratação do cimento. Estes dois fatores são os que mais influenciam no processo de carbonatação (Dhir et al., 1989; Thomas e Matthews, 1992).

Outros fatores, tais como: a composição química do cimento, a relação agregados/cimento, a umidade relativa e a concentração de CO_2 do ar (Papadakis et al., 1991b), exercem menor influência, mas juntamente com a relação a/c estão relacionados à distribuição do tamanho dos poros, porosidade total, grau de saturação dos poros e a difusividade efetiva do CO_2 no concreto. O emprego de pozolana nos concretos, por modificar a reserva alcalina e a porosidade dos concretos, afeta a profundidade de carbonatação em maior ou em menor grau, dependendo do teor de substituição (Thomas e Matthews, 1992; Isaia, 1995).

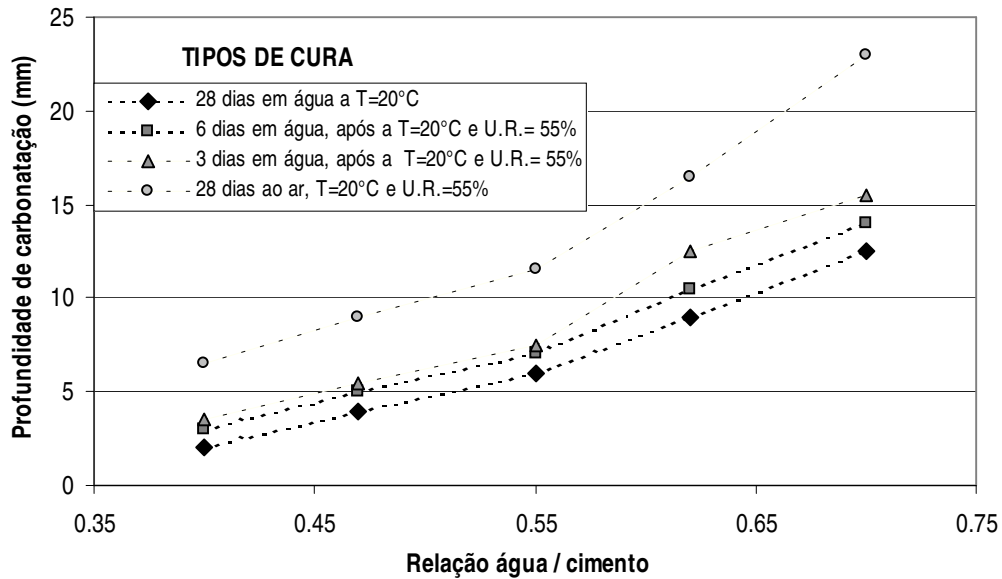


Figura 2.3 Relação entre a profundidade de carbonatação e a relação água/cimento para concretos submetidos a diferentes condições de cura e expostos à ação da atmosfera durante 4 anos (Fonte:Dhir et al., 1989).

Estudos mostraram que os concretos com nível de resistência mecânica à compressão axial entre 30 e 50 MPa e com alto teor de substituição parcial do cimento (50% CV) se carbonatam com grandes velocidades, quando comparados com concretos de igual resistência à compressão axial e com teor de substituição de 0%, 15% ou 30% de CV (Thomas e Matthews, 1992). Assim, os resultados de profundidade de carbonatação, obtidos pelos autores, para os concretos de 30 MPa, submetidos a cura em ambiente com U.R.= 90% e T = 20°C, durante 28 dias, após dois anos de exposição em ambiente sem controle de umidade relativa do ar e temperatura, foram de 4,7 mm, para 0% de CV, e entre 5,2 a 6,7 mm, quando o teor de CV aumentou de 15% para 50%.

Em concretos de elevado desempenho (70–80 MPa), com alto teor de substituição de cimento Portland por pozolana, o coeficiente de carbonatação (k_{ec}) encontrado foi crescente com o teor de pozolana, ficando porém abaixo do valor máximo especificado. Assim, para o traço com CV houve um acréscimo de 1,9 para 4,5 mm.ano^{1/2}, quando aumentou o teor de 25% para 50%, e o de CCA de 1,5 para 2,3 mm.ano^{1/2}, quando aumentou o teor de 10% para 30% (Isaia, 1997). Valores de k_{ec} , entre 0,5 e 1,7 mm.ano^{1/2}, foram obtidos para os concretos sem pozolana e de elevado desempenho (60–70 MPa), pois estes concretos apresentam maior reserva alcalina (Isaia, 1995). Embora não se esteja trabalhando, nesta tese, com os mesmos níveis de resistência mecânica à

compressão axial obtidos pelo autor citado, esses resultados que foram apresentados, dar-nos-ão uma idéia dos valores que se pode esperar para o coeficiente de carbonatação (k_{ec}), para os concretos com substituição de 25% CV, 50% CV ou 30% CCA estudados.

Nesta tese não foi levado em consideração o efeito da carbonatação no processo de corrosão induzido pela ação dos íons cloreto. Mas, dependendo da relação a/agl e do teor e tipo de pozolana usada, o revestimento adotado para o aço pode ter sido ineficaz para impedir a influência do processo de carbonatação sobre os resultados obtidos no final do período de avaliação, usando-se os ciclos de imersão e secagem para acelerar o processo de corrosão, o qual se prolongou por cerca de 5 anos.

2.1.7 Teor de umidade

O teor ou grau de umidade do concreto está relacionado com a sua durabilidade, pois a presença simultânea do ar e da água, na superfície do cátodo, é importante para que o processo de corrosão ocorra. Variações da umidade relativa do ar provocam a percolação da água do interior do concreto para o ambiente (Isaia, 1985; López e González, 1993), mas somente a parte mais externa mantém-se em equilíbrio higrométrico com o ar, sendo que a secagem é mais lenta do que a absorção da umidade do ambiente (Andrade, 1995).

Na tentativa de estabelecer uma relação entre o teor de umidade do concreto e a umidade relativa do ar, Parrott (1991) relacionou diversos parâmetros que pudessem exercer influência no tempo necessário para o equilíbrio higrométrico do concreto, tais como: o tempo de cura úmida (1, 3 e 28 dias), relação a/c (0,35 a 0,83), tipo de cimento utilizado (cimento Portland sem ou com substituição de 30% de CV ou 50% de escória) e a condição de exposição. Ficou evidenciado, no estudo do autor citado, que a relação a/c e o período de cura úmida não influenciaram no teor de umidade dos concretos expostos ao ambiente seco do laboratório (U.R.= 58%, T=20°C), mas os concretos com cimento e pozolana (cinza volante ou escória) equilibraram-se mais rapidamente com o ambiente, quando comparados com os concretos de cimento Portland. Particularmente, os concretos com CV estudados, colocados no ambiente seco do laboratório, tiveram sua camada superficial (~30 mm) em equilíbrio com o ambiente em 1 a 2 meses, enquanto que o interior permaneceu ainda úmido, depois de transcorridos 542 dias. Todos os concretos estudados, deixados sob clima natural (U.R.=58-90%; T=6-21°C; chuva:40-70mm.mês⁻¹), depois de transcorridos 200 dias, mantiveram o teor

de umidade, em várias profundidades medidas, variando entre 65 e 85%. Isto implica no efeito conjunto da condição de exposição e do teor de umidade, no processo de corrosão da armadura embutida no concreto. Quando a aço se despassiva, a taxa de corrosão dependerá, principalmente, do teor de umidade dos poros do concreto. Em estruturas expostas a condições atmosféricas, o teor de umidade depende da umidade relativa do ambiente e das variações de temperatura (Andrade et al., 1998).

González et al. (1995) avaliando a morfologia, profundidade e distribuição de pites na superfície do aço embutido em concretos com relação a/c 0.38; a/c 0,50 e a/c 0,60, contaminados com 3% CaCl₂, por massa de cimento, ou submetidos aos ciclos de imersão e secagem ao ar (U.R.=50-60%), durante 6 anos, observaram que os valores de i_{corr} eram enormemente influenciados pelo teor de umidade do concreto, variando de 0,1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, para o caso do concreto na condição seco ao ar, a cerca de 7,0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, quando na situação de imersão. Para o estudo feito com os concretos não contaminados com íons cloreto, mas mantidos imersos em água do mar natural, os mesmos autores observaram valores de i_{corr} crescentes com o tempo de imersão, devido ao aumento da contaminação, sendo que, no final do período de 5–6 anos, i_{corr} atingiu 10–20 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A influência do teor de umidade do concreto, no processo de durabilidade, segundo o Comité Eurointernational du Béton (CEB, 1992), está sendo mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Influência do teor de umidade no processo de durabilidade

Teor de umidade no concreto		CORROSÃO DO AÇO	
		Concreto carbonatado	Concreto com íons cloreto
Muito baixo	(<45%)	0	0
Baixo	(45-65%)	1	1
Médio	(65-85%)	3	3
Alto	(85-98%)	2	3
Saturado	(>98%)	1	1

Fonte: CEB (1992).

Nota: *0= risco insignificante 1= risco leve 2= risco médio 3= risco alto

Para um dado meio, o teor de umidade no concreto será mais alto quando os íons cloreto estão presentes, devido ao seu caráter higroscópico (CEB, 1992).

2.1.8 Fissuras e cobrimento

A deformação do concreto está associada a várias causas: hidratação do cimento (retração química ou autógena), solicitações mecânicas, variações higrométricas e térmicas. Estas deformações originam estados de tensões complexos que, muitas vezes, levam ao aparecimento de microfissuras na interface pasta/agregado e pasta/aço (Mehta e Gerwick, 1982). Essas fissuras, inerentes ao concreto, se constituem num caminho aberto para a penetração de água e agentes agressivos (Andrade, 1995). Em concretos sujeitos a ciclos de imersão e secagem, a estrutura dos poros altera-se gradualmente, isto é, formam-se micro e/ou macro fissuras em algum lugar, enquanto que em outros ocorre redução do diâmetro dos poros. A água e os íons agressivos entram preferencialmente através das fissuras, embora a redução do diâmetro dos poros possa refrear o movimento de íons cloreto para regiões mais internas do concreto (Chatterji, 2004).

Os resultados obtidos por Schießl e Raupach (1997) mostraram que, após a despassivação local da superfície do aço, pela ação de íons cloreto, o metal na zona da fissura age como ânodo e, o mesmo, entre as fissuras como um cátodo. Desse modo, a taxa de corrosão é influenciada mais pelas condições do concreto entre as fissuras, isto é, sua qualidade e a espessura do cobrimento, do que pela própria fissura. Aumentando-se o cobrimento de concreto de 15 para 35 mm, os mesmos autores observaram uma diminuição na perda de massa após 24 semanas, de 245 mg para 60 mg na zona da fissura, para um concreto com relação a/c 0,60.

Há evidências de que a intensidade do fissuramento, causada pela corrosão do aço embutido no concreto, aumenta com o aumento do cobrimento. Numericamente, a relação entre o cobrimento da barra de aço e a intensidade de corrosão, expresso por meio da perda de massa por unidade de área, é inversa (Cabrera, 1996). Aumentando-se o cobrimento, temos um aumento da barreira de passagem de gases, vapor d'água e líquidos. Mas um cobrimento grande, por outro lado, implica em espessura considerável de concreto sem armadura e, conseqüentemente, podem aparecer fissuras de retração ou fissuras devidas à flexão, na região abaixo da aplicação das cargas. Tais fissuras poderiam permitir o ingresso de agentes agressivos de modo diminuir a durabilidade (Neville, 1999) e, devido a isto, o ACI 318 - *Building Code Requirements for Structural Concrete* (ACI-318-88, seção 7.7), aconselha no máximo 63,5 a 76,2 mm para o cobrimento. A NBR 6118 (2003) estabelece um cobrimento mínimo, em função da classe de agressividade do meio. Então, para uma viga ou um pilar, em ambiente sujeito a respingos da maré, recomenda um cobrimento nominal de 50mm e 55mm, respectivamente, para estrutura em concreto armado e protendido.

2.1.9 Adições minerais pozolânicas

A utilização de pozolana substituindo parte do cimento nos concretos reduz o tamanho dos poros e a sua distribuição de tamanho, tanto quanto causam o refinamento dos grãos (Mehta e Monteiro, 1994). Os produtos da reação pozolânica são bastante eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes causando o refinamento do tamanho dos poros (efeito pozolânico). As pequenas partículas de pozolana ficando entre as do cimento, obstruem os poros e vazios (efeito físico ou efeito *filler*). Tais efeitos foram quantificados por Isaia et al. (2003) e ambos são importantes, para a melhoria da propriedade de transporte de gases, água e agentes dissolvidos, que são governados pela porosidade do concreto. A modificação da microestrutura do concreto, proporcionada pela presença da pozolana, retarda o tempo para o início do processo de corrosão (Dhir et al., 1994). Por outro lado, devido ao consumo do hidróxido de cálcio liberado pelas reações de hidratação do cimento e fixado pelas reações pozolânicas, ocorre pequena queda no pH da solução dos poros do concreto com pozolana com a idade, devido ao consumo de C-H (Zhang et al., 1996; Pane e Hansen, 2004). Contudo, os estudos feitos por Shehata et al. (1999) demonstraram que a alcalinidade da solução dos poros do concreto com CV pode variar dependendo da composição química da cinza utilizada. Com o aumento do teor de cálcio (CaO) e de álcalis (K₂O e Na₂O) na composição da CV, ocorre aumento do pH, e decréscimo do mesmo com o aumento no teor de sílica (SiO₂).

Pesquisadores fazendo uma revisão comparativa, entre os concretos com CV e os concretos de cimento Portland, destacaram alguns aspectos do concreto com pozolana de importância para a durabilidade (Cabrera, 1985; Massazza, 1993):

- A reação entre a pozolana e a cal é lenta, logo a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência mecânica serão lentos, reduzindo assim a possibilidade de surgimento de fissuras de origem térmica. Segundo Zhang et al. (1998), a CV age como um material praticamente inerte durante as primeiras 40 horas após o início da hidratação do cimento. Contrariamente, a cinza da casca de arroz reage rapidamente com o hidróxido de cálcio, desenvolvendo maiores resistências à compressão nas primeiras idades (Wada et al., 2000).

- A morfologia dos produtos formados, devido à cinética do processo, é mais homogênea. As partículas de pozolana se dispersam na pasta e formam vários núcleos de produtos de hidratação que tendem a oclusão dos espaços capilares grandes mediante precipitados insolúveis.

- A estrutura dos poros do concreto com cinza volante é alterada pela redução da quantidade de água requerida para manter a trabalhabilidade (Lane e Best, 1982) e pela demora para

o preenchimento dos poros pelos produtos da reação pozolânica, o que os torna bastantes permeáveis nas primeiras idades. Já os concretos com CCA necessitam de maior quantidade de água para manter a trabalhabilidade por terem partículas de grande superfície específica (Al-Khalaf e Yousif, 1984; Zhang e Malhotra, 1996; Abreu et al., 1997).

Os resultados obtidos por diversos autores permitiram concluir que são vários os fatores que levam a obtenção de concretos com melhor desempenho em relação à resistência mecânica à compressão axial, usando-se a CCA para substituir parte do cimento, podendo-se citar os fatores relacionados com a natureza da CCA: técnica de obtenção da cinza; superfície específica; diâmetro médio da partícula; índice de atividade com o cimento, teor de sílica amorfa; composição química; e fatores relacionados ao traço utilizado: relação a/agl e teor da pozolana (Prudêncio Jr. e Santos, 1996; Silveira et al., 1996; Gastaldini e Isaia, 1998; Jauberthie et al., 2000; Wada et al., 2000; Nehdi et al., 2003; Coutinho, 2003).

A resistência mecânica à compressão axial mantém uma relação inversa com a porosidade (Pandey e Sharma, 2000). A substituição parcial do cimento por CCA altera a estrutura física da pasta, devido à redução significativa no diâmetro dos poros (Gastaldini e Isaia, 1998), e ocorre um refinamento gradativo da porosidade à medida que o teor de CCA, nas argamassas, vai sendo aumentando (Wada et al., 2000). Observou-se, também, que com o aumento da resistência mecânica à compressão axial, nos concretos com substituição de 10%, 15% e 20% CCA, houve uma diminuição na absorção de água por capilaridade (Coutinho, 2003) e aumento da resistência a penetração de íons cloreto, quando comparados com concretos sem esta pozolana (Zhang e Malhotra, 1996; Coutinho, 2003). Estas características, aliadas ao refinamento do tamanho dos poros, podem retardar o tempo de início do processo de corrosão, se este depender do movimento de íons, gases e água para o interior do concreto e aumentar a vida útil de projeto.

Usando-se a CCA, como substituição parcial do cimento, têm-se vários e consideráveis benefícios. Entretanto, como já é conhecido o fato de que o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento é parcialmente consumido na reação pozolânica, sendo este um elemento importante para a manutenção da alcalinidade, o aço embutido no concreto permanecerá no estado de corrosão passiva enquanto se manter elevado o pH da solução dos poros. O consumo de hidróxido de cálcio pode variar, como mostraram os resultados obtidos por alguns pesquisadores. Na análise quantitativa feita por Wada et al. (2000), a intensidade dos picos, na análise de raios-X, tendeu a diminuir com o aumento do teor de CCA. Os teores de hidróxido de cálcio remanescentes em pastas com ou sem pozolana, determinados no trabalho de Isaia (1995), aumentaram na razão direta da relação a/agl e diminuíram com a idade.

O gel C-S-H secundário formado, oriundo da reação pozolânica da CCA com a cal ou cimento, são análogos ao obtido na hidratação dos compostos do cimento (James e Rao, 1986a) e podem se apresentar com uma variedade de morfologias, sendo que a mais importante característica é sua densa estrutura fibrilar, formada por tubos finos e ocos (James e Rao, 1986b). Os estudos feitos por Zhang et al. (1996) demonstram que a incorporação de CCA no concreto reduz a porosidade e a quantidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na interface pasta/agregado, bem como a espessura da mesma, quando comparada com um concreto de cimento Portland. Conseqüentemente, segundo os mesmos autores, a presença da CCA tem efeito nas propriedades mecânicas e na redução da permeabilidade do concreto.

O mérito do concreto contendo CV está no aumento da capacidade de fixar íons cloreto (Dhir et al., 1994), na razão direta do teor de substituição (Arya et al., 1990), pois se acredita que o gel C-S-H formado pela reação pozolânica teria mais facilidade para reter os íons cloreto. Nos concretos de cimento Portland, o íon cloreto fixa-se através da interface solução do poro/produto de hidratação, e a capacidade de fixação depende do gel C-S-H (Tang e Nilsson, 1993), além de depender do teor de C_3A do cimento (Mehta, 1977).

Por proporcionar o refinamento dos poros, dando lugar a uma densa microestrutura (Maslehuddin et al., 1987), a presença da CV diminui a permeabilidade a água (Ellis, 1992) e, conseqüentemente, a difusão dos íons cloreto, tanto para baixos como para altos teores de substituição (Dhir et al., 1993a). Também o tempo de cura úmida é um fator importante, governando a entrada e a difusão de íons cloreto no concreto (Dhir et al., 1994; Khatri et al., 2000). Uma cura insuficiente bloqueia ou dificulta determinadas reações de hidratação (Andrade, 1995), e como resultado teremos um efeito notável na porosidade, permeabilidade e na adsorção capilar das argamassas com ou sem pozolana (Gutiérrez e Morales, 1996). Concretos de médio desempenho com substituição de 30% de CV (33 MPa) proporcionaram uma redução de 44%, na concentração de íons cloreto livres na solução dos poros, quando comparados com a concentração deste mesmo íon na solução dos poros dos concretos sem CV e de mesma performance, avaliados depois de um período de cura de 7 dias adicionado de 28 dias imersos em solução com 3,5% NaCl (Haque e Kayyali, 1995). Teores de substituição entre 25 e 30% CV, após 6 meses de exposição em ambiente com íons cloreto, apresentaram uma redução de 35% dos íons cloreto solúveis livres na solução dos poros (Dhir et al., 1994). Substituições de 54 a 58% (Malhotra, 1990) e de 50% (Isaia, 1995) mostraram-se efetivas no controle da permeabilidade aos íons cloreto determinado por meio do ensaio AASHTO T277-89 - *Standard Method of Test for Rapid Determination of the Chloride Permeability of Concrete* (equivalente a ASTM C 1202-91- *Standard Test Method for Electrical Indication of*

Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration). Segundo Dhir et al. (1994), o teor de substituição de CV nos concretos é mais importante do que o nível de resistência mecânica, quando o mesmo se encontra exposto em meio contaminado com íons cloreto. Assim, um concreto com substituição de 50% CV e resistência de 20 MPa é mais resistente ao ingresso de íons cloreto do que um sem CV e com resistência de 60 MPa, ambos expostos ao mesmo ambiente contaminado.

2.1.10 Aditivo superplastificante

Os superplastificantes são agentes superficiais ativos solúveis em água, feitos à base de polímero sintetizado. As moléculas de superplastificante adsorvem-se sobre a superfície das partículas de cimento anidro, da pozolana e nos produtos de hidratação, formando uma camada carregada negativamente ao redor destes, que devido às forças de repulsão eletrostáticas, entre as partículas com cargas de mesmo sinal, ocorre a defloculação e a dispersão, conseqüentemente ocorrendo o aumento da fluidez da argamassa ou do concreto. No caso do aditivo ser à base de naftaleno, a monocamada de polímero adsorvido, segue o modelo de adsorção isotérmico de Langmuir (Hsu, et al., 1999). De acordo com Uchikawa et al. (1992), os superplastificantes poli-naftaleno sulfonado são adsorvidos, preferencialmente nos interstícios das fases ou na cal livre (CaO), sendo que a adsorção irá depender do tipo de superplastificante, dos constituintes minerais do clínquer, da pozolana presente e dos produtos hidratados. Segundo os mesmos autores, a espessura da camada adsorvida é de 300 nm sobre a fase intersticial dos constituintes do cimento e sobre os compostos do clínquer é de 50 nm.

As forças eletrostáticas de repulsão são as principais responsáveis pela dispersão dos grandes flocos de partículas de cimento, no caso dos polímeros base sulfonada. Porém, em outros casos (polímeros acrílico, por exemplo), a dispersão está relacionada ao impedimento espacial entre as moléculas do polímero adsorvido e as partículas vizinhas, podendo haver efeito simultâneo das duas propriedades para uma rápida dispersão, um a um, dos grãos de cimento (Collepari, 1998). Em geral, esta ação integrada depende da natureza química do polímero (composição, estrutura) e seu peso molecular (Jolicoeur e Simard, 1998). O efeito conjunto da separação física das partículas e da liberação da água aprisionada permitem uma diminuição da relação a/c, devido à redução de 20 a 30% da água requerida para um dado abatimento (Aïtcin, et al., 1994; Collepari, 1998) e, conseqüentemente, a obtenção de concretos com maiores resistências, além de levarem a um refinamento dos poros dos produtos da hidratação.

A incorporação de superplastificantes aos concretos envolve a interação entre o aditivo orgânico e os seus componentes. Além de trazer alterações nas propriedades superficiais das partículas que constituem o cimento, segundo Uchikawa et al. (1992) influencia na morfologia do produto hidratado e aumenta o tempo de pega do cimento. De acordo com Durekovic (1995), há um aumento da temperatura de hidratação e, também, variação das propriedades físicas, tais como a resistência mecânica à compressão axial e porosidade, nas pastas de baixa relação a/c. Khatib et al. (1999), utilizando superplastificantes (sal sódico de um formaldeído-naftaleno sulfonado condensado), na dosagem de 1,2% da massa do cimento, em pasta de cimento Portland com relação a/c 0,45, por meio da técnica de Porosimetria de Mercúrio, observaram uma redução do volume de grandes poros ($\varnothing \geq 100\text{nm}$) na ordem de 2 a 10% e, conseqüentemente, um aumento, na mesma ordem, do volume de pequenos poros ($\varnothing < 100\text{nm}$), medido 6 meses após a moldagem e para vários regimes de cura. Para Gagné et al. (1996), as altas dosagens de superplastificante naftaleno sulfonado ($>1,1\%$, $\Delta h > 200\text{mm}$), utilizadas em concretos de alta resistência (60 a 100 MPa), podem reduzir a resistência à compressão axial nas idades de 1, 28 e 91 dias, respectivamente, em 50%, 21% e 22% e aumentar a permeabilidade ao ar de 3 a 5 vezes, com relação a dos concretos com menores *slump* ($\Delta h < 200\text{mm}$). Os mesmos autores consideram que a variação das propriedades do concreto avaliadas, com o aumento da dosagem de superplastificante, se deve à preferência da molécula do superplastificante em se adsorver sobre o C_3A e o C_3S , assim ficando prejudicadas a taxa de hidratação destes compostos, que ocasiona, para uma dada idade, um aumento da proporção de cimento não hidratado e água e o conseqüente aumento da porosidade na pasta endurecida. Segundo Young (1972), o C_3A é o mais afetado, pois se hidrata mais rapidamente do que os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) e a ferrita (C_4AF), que são afetados em menor extensão. O aumento do teor de C_3A e de gesso no cimento ocasiona a diminuição da ação dispersante do superplastificante à base de formaldeído melamina sulfonado. Segundo Krishna (1996), os íons sulfato inibem a adsorção do superplastificante sobre o C_3A . Porém, superdosagens de gesso (1% a 7%) não afetam a adsorção do sal sódico de poli-naftaleno sulfonado (Bonen e Sarkar, 1995).

O uso de superplastificante no concreto com pozolana (cinza volante, sílica ativa ou cinza de casca de arroz) podem trazer modificações nas propriedades do concreto endurecido. Os estudos feitos por Kayyali e Haque (1995) demonstraram, que concretos com cinza volante e superplastificante (à base de polímero sulfonado, na dosagem de 1,2% por massa de cimento+cinza volante) apresentam uma menor capacidade de fixar os íons cloreto livres da solução dos poros. Comparando-se os resultados obtidos com concretos contaminados na mistura, por adição de 0,80% de Cl^- , por massa de cimento, a concentração de íons cloreto livres na solução dos poros ficou em torno de 0,07%; 0,10%, 0,13% e 0,23%, respectivamente, para concretos de média (40,5 MPa), alta

(72,0 MPa), alta resistência com o uso de superplastificante (85,5 MPa) e alta resistência com superplastificante e cinza volante (60,5 MPa). Este resultado contraditório foi atribuído à adsorção preferencial das moléculas de superplastificante nos produtos da reação pozolânica, deixando de adsorver os íons cloreto livres.

2.2 FATORES QUE CONTROLAM A PROPAGAÇÃO DO PROCESSO DE CORROSÃO

Os seguintes fatores controlam a propagação do processo de corrosão, influenciando na taxa de corrosão da armadura embutida no concreto:

2.2.1. Grau de umidade, resistividade elétrica e disponibilidade de oxigênio

Após o processo de corrosão ter iniciado, a disponibilidade de oxigênio e a resistividade elétrica do concreto são dois fatores importantes, que controlam as densidades de corrente de corrosão desenvolvidas. O teor de umidade livre nos poros do concreto influencia indiretamente e de forma marcante, não só a resistividade elétrica do concreto (Abreu e Dal Molin, 1997), mas, também, a mobilidade do oxigênio, isto é, o coeficiente de difusão ou a difusividade do oxigênio (Tuutti, 1982).

Em geral, o concreto oferece uma resistência elevada ao movimento de íons na água dos poros da pasta, seja em direção ao aço ou proveniente deste e, sendo assim, a resistividade é um dos controladores da reação eletroquímica de corrosão do aço embutido no concreto. A resistividade dos concretos convencionais úmidos, mantidos a 23°C, varia de 25-45 Ω .m, que é de 3 a 4 vezes maior que a resistividade da argamassa de cimento equivalente (10-13 Ω .m). Estas informações permitem concluir que a maior parte da corrente elétrica é conduzida através da pasta (Monfore, 1968; Whittngton et al., 1981).

Contrariando o efeito isolante exercido pelo agregado, a zona de transição pasta/agregado possui alta condutividade (Ping et al., 1991). Entretanto, estudos feitos com argamassas com volume de agregado menor que 35%, mostraram que quando a relação do volume do agregado pelo volume da argamassa for maior que 0,10, o aumento do volume de agregado acarreta numa diminuição da condutividade elétrica. Neste caso, o efeito isolante do agregado

predominou sobre a alta condutividade da zona de transição que permitiu concluir que reduzindo o volume de pasta disponível para a condução elétrica teremos um aumento da resistividade do sistema (Tumidajski, 1996).

A avaliação da resistividade em concretos, com diferentes relações a/c (0,45 a 0,65), consumo de cimento, tipo de cimento e tipo de aditivo plastificante, permitiu que Palermo (1982) verificasse que estas variáveis não provocam grande influência na resistividade do concreto, mas que as variações de umidade alteraram sensivelmente os resultados obtidos. Corpos-de-prova mantidos em câmara úmida (U.R.=95%; T= (23±2)°C), com teor de umidade nos poros de 6%, e outros mantidos em câmara seca (U.R.= 60±5%; T=23±2°C), com teor de umidade nos poros de 3%, tiveram seus valores de resistividade aos 90 dias, em torno de 5.000 Ω.cm e 150.000 Ω.cm, respectivamente. A presença da água, ou sua ausência, nos poros do concreto influencia muito na resistividade. Abreu (1998) também constatou o efeito da umidade dos poros na resistividade do concreto. Os resultados da Tabela 2.2 mostram que o efeito da umidade na resistividade foi grande e prevaleceu sobre o tipo de cimento e presença e teor de adição de cinza de casca de arroz.

Tabela 2.2 Valores médios de resistividade elétrica, em ohm.cm, determinada pelo método dos quatro eletrodos para concretos com relação a/agl 0,50 em diferentes condições de exposição

AGLOMERANTE	CONDIÇÕES DE EXPOSIÇÃO		
	U.R. > 95%, T~ 23° C	U.R. ~65%, T~ 23° C	Submerso
Cimento CP V-ARI	13.932	34.030	13.567
Cimento pozolânico (CP IV)	15.945	94.104	54.499
CP V-ARI + 6% cinza casca de arroz	15.559	42.736	14.733
CP V-ARI + 12% cinza casca de arroz	14.320	52.581	23.409

Fonte: Abreu (1998)

À medida que o teor de umidade aumenta, e a água vai preenchendo os poros capilares do concreto, há uma dificuldade adicional para o oxigênio se movimentar através dos poros interligados da pasta. Papadakis et al. (1991a), por meio de dados experimentais, estabeleceram uma relação entre o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$, em $m^2.s^{-1}$), a porosidade da pasta de cimento (ϵ) e a umidade relativa do ar (U.R., em %). Assim, pela análise da regressão ficou demonstrado que o movimento das moléculas do oxigênio na pasta de cimento, depende da

porosidade capilar da mesma e da umidade relativa do ar, supondo-se que haja equilíbrio hidrotérmico entre o teor de umidade dos poros e o meio, isto é:

$$D_{\text{ef}}(\text{O}_2) = 1,92 \times 10^{-6} (\epsilon)^{1,8} (1 - \text{U.R.}/100)^{2,2} \quad (19)$$

Outros parâmetros, relacionados aqueles constantes na relação proposta acima, exercem papel importante na difusão do oxigênio nos concretos: o teor de umidade, a relação a/c, o cobrimento e a cura.

Kobayashi e Shuttoh (1991), estudando a difusão do oxigênio em concretos de cimento Portland com a/c 0,60, encontraram um coeficiente de difusão de $28,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para um teor de umidade nos poros de 0%; $10,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para um teor de umidade de 40%; e $0,68 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, para um teor de umidade de 80%. Também observaram que a redução da porosidade capilar proporcionada pelas mais baixas relações a/c influenciou no coeficiente de difusão do oxigênio dissolvido. Yu e Page (1991) observaram que à medida que as pastas iam ficando mais densas, pela diminuição da relação a/c, progressivamente ficavam mais resistentes com relação à difusão das moléculas do oxigênio. Ngala et al. (1995), para pastas de cimento Portland, com relações a/c 0,40; 0,50; 0,60 e 0,70, encontraram um coeficiente efetivo de difusão médio para o oxigênio de $9,33 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $10,40 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $13,64 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $21,75 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Os mesmos autores observaram que, para as mesmas relações a/c, a presença CV diminuiu o coeficiente de difusão do oxigênio. Para as pastas com relação a/c 0,50 e substituição de 30% CV, em massa, o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio chegou a cerca de 70% do valor do mesmo com relação as pastas sem esta pozolana. O fato foi atribuído ao consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas reações pozolânicas, que leva a uma microestrutura mais fechada dificultando o movimento de íons e moléculas. A presença de íons cloreto na solução dos poros, provavelmente, devido à precipitação de cloroaluminatos nas paredes dos poros capilares, também reduz o fluxo de oxigênio ($\text{mol de O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) em pastas saturadas de água (Hansson, 1993).

Gjorv (1986) e Hansson (1993) observaram que o cobrimento não teve uma importância relevante no fluxo de oxigênio para a armadura embutida no concreto como esperavam, sendo que a redução do fluxo não foi proporcional ao aumento do cobrimento. Para o concreto com relação a/c 0,50, Gjorv (1986) observou que o aumento do cobrimento de 10 mm para 70 mm decresceu o fluxo de 10×10^{-13} para $3,9 \times 10^{-13} \text{ mol de O}_2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, isto é, um decréscimo de 2,6 vezes no fluxo de oxigênio para um aumento de 7 vezes na espessura do cobrimento.

O coeficiente de difusão do oxigênio ($D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$) é extremamente afetado pelas condições de cura. Quando esta não é feita adequadamente o valor do $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$ será maior, principalmente no

caso dos concretos com pozolanas (Kobayashi e Shutttoh, 1991). Em concretos com substituição de 40% ou 50% de CV, por em massa de cimento, sujeitos a cura em ambiente com $T=20^{\circ}\text{C}$ e $\text{U.R.}=65\%$, o coeficiente de difusão do oxigênio foi cerca de 2 a 4 vezes maior do que aquele determinado em concretos sem esta pozolana e sujeito ao mesmo sistema de cura (Shafiq e Cabrera, 2004). As condições iniciais de cura são significativas para o controle da formação da rede de poros interconectados do concreto.

Mesmo que os trabalhos citados, nesta revisão, demonstrem que a difusão efetiva das moléculas de oxigênio seja dependente de todos os parâmetros que afetem a porosidade das pastas ou bloqueiam os poros, segundo Raupach e Gulikers (1999) o controle catódico do processo de corrosão induzido por íons cloreto, somente será governado pela difusão do oxigênio quando o coeficiente de difusão desta espécie for inferior a cerca de $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, sendo que esta condição somente ocorre em concretos completamente saturados ou submersos.

Os "*tipos de controle natural*" sobre a cinética do processo de corrosão do aço embutido no concreto, segundo González et al. (1993), está relacionado com o grau de saturação dos poros (**GS**) ou seu teor de umidade.

Assim:

- **CONTROLE POR DIFUSÃO DE O_2 DISSOLVIDO ATRAVÉS DA CAMADA DE COBRIMENTO DO CONCRETO** \Rightarrow ocorre para **GS**>70% ($T=50^{\circ}\text{C}$ e $\text{U.R.}=50\%$). A resistividade fica em torno de $4 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ e a i_{corr} decresce paulatinamente até termos a situação do concreto completamente saturado. Quando o teor de umidade do concreto aumenta de 40% para 80% o valor do coeficiente de difusão do O_2 torna-se, aproximadamente, 15 vezes menor (Kobayashi e Shutttoh, 1991).

- **CONTROLE ANÓDICO POR CAMADA PASSIVANTE** \Rightarrow existente no aço embutido nos concretos não carbonatados e sem íons cloreto. Independe do valor do **GS**.

- **CONTROLE RESISTIVO EM CONCRETO SEMI-SECO INDEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS CLORETO** \Rightarrow para **GS**<70%, a resistividade varia de $7 \times 10^3 \Omega.\text{cm}$ até $10^6 \Omega.\text{cm}$ estabelecendo uma proporcionalidade inversa com a i_{corr} . Para **GS**=45 a 50%, a resistividade fica em torno de $10^5 \Omega.\text{cm}$ e a i_{corr} em torno de $0,1-0,2 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Este ponto define o limite entre velocidade de corrosão insignificante e àquelas que podem causar problemas de durabilidade. Para **GS**~30%, a corrosão torna-se desprezível ($i_{\text{corr}}= 1 \times 10^{-8} \text{ A}.\text{cm}^{-2}$).

2.2.2 Proporção de íons cloreto

Estando o íon cloreto presente no concreto, o risco de corrosão aumenta à medida que seu teor cresce. A questão é se saber qual é a quantidade que ocasiona risco para a corrosão da armadura. É difícil se estabelecer o teor de íons cloreto no qual o risco de corrosão é desprezível. Esta taxa depende de muitos fatores (Hansson, 1993):

- Traço do concreto;
- Tipo de cimento e sua superfície específica;
- Relação a/c;
- Teor de sulfato;
- Condições de cura, idade e a história vivida pelo concreto;
- Grau de carbonatação;
- Temperatura e umidade relativa do meio;
- Aspereza e limpeza da barra de aço.

Muitos pesquisadores têm tentado estabelecer os limites, entre a quantidade de íons cloreto que ocasionam ou não o início do processo de corrosão no sistema aço-concreto, sendo este um ponto de discórdia. Locke e Siman (1978), por exemplo, para o concreto de cimento Portland, contaminado na mistura, com teor de 0 a 1% NaCl, por massa total de concreto, determinaram que o nível crítico estava entre 0,10 e 0,20% de NaCl, expresso por massa total de concreto. Thangavel e Rengaswamy (1998) estabeleceram um valor mínimo de íons cloreto, na ordem de 1000 ppm, por massa de concreto, para concretos com relação a/c 0,50, contaminados na mistura com 0 a 3,5% NaCl, por massa de cimento, exposto as condições atmosféricas. Rasheeduzzafar et al. (1991) propuseram que deveria ser tomado 0,40% Cl⁻, expresso por massa de cimento, como o teor limite de íons cloreto, para concretos de cimento Portland contendo na sua composição até 8% de C₃A e não mais do que 0,60% de Na₂O equivalente. Para cimento com teores de C₃A na ordem de 14% e mesma porcentagem de álcalis, o valor limite pode ser tomado igual a 1,00%. Códigos e normas tentam fixar o limite de íons cloreto máximo permissível, quando estes íons são adicionados na mistura, por meio da contaminação dos componentes do concreto, ou externamente incorporados, dependendo das condições de exposição. O ACI-Committee 222, no capítulo 3 (ACI 222R, 1988), recomenda que o teor máximo de íons cloreto solúveis em ácido, expresso por massa do cimento, seja de 0,08% para o concreto protendido e 0,20% para o concreto armado, quando sujeitos à contaminação externa, enquanto que o ACI-Committee 201, no item 4.5.2 (ACI 201.2R, 1990), limita o teor máximo de

contaminação externa em 0,10% e 0,15%, respectivamente, para o concreto protendido e para o concreto armado. De acordo com a revisão proposta pelo ACI-Committee 301, o código ACI-301 (1999) permitirá um teor máximo de íons cloreto, solúveis em água, oriundos dos componentes do concreto (agregados, aditivos e da água de amassamento), por massa de cimento, de: 0,06%, para o concreto protendido; 0,15%, para o concreto armado exposto a contaminação por íons cloreto, em serviço; 1,00%, para o concreto armado, situado em local seco ou protegido da umidade, quando em serviço e 0,30%, para quaisquer outras construções em concreto armado. Estas mesmas recomendações para o limite de contaminação, propostas pelo ACI 301, são preconizadas pelo ACI-Committee 318 (ACI 318, 1988). O comitê 60-CSC (RILEM, 1988) limita o valor de contaminação em 0,40%, da massa de cimento, para concretos não carbonatados e executados de acordo com as recomendações das normas. A NBR 12 655 (1996), no processo de revisão, estabeleceu teores máximos totais de íons cloreto no concreto, por massa de cimento, de: 0,05%, para o concreto protendido; 0,15%, para o concreto armado, exposto aos íons cloreto em serviço; 0,40%, para o concreto armado, em ambiente seco ou protegido da umidade, em serviço; 0,30%, em outros tipos de construção em concreto armado, visando a prevenção da corrosão das armaduras.

A relação $[Cl^-]/[OH^-]$ da solução dos poros tem sido usada como um bom indicador da corrosão da armadura. Esta taxa é um parâmetro que representa as condições do meio ambiente da armadura para a corrosão do ferro em soluções alcalinas. Hausmann (1967), com base em testes de corrosão conduzidos com aço em solução saturada de $Ca(OH)_2$ ($pH=12,5$), sugeriu que a despassivação é mais provável quando a relação $[Cl^-]/[OH^-]$, da solução dos poros, exceder 0,60. Raharinaivo e Génin (1986) confirmaram esta relação, trabalhando com soluções contendo Fe^{++} , Cl^- , OH^- . Ainda, Goñi e Andrade (1990) chegaram a uma interdependência entre a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ e a densidade de corrosão ($\mu A.cm^{-2}$). Mas, com base no Diagrama de Pourbaix, é aceitável que o aço embutido no concreto seja despassivado e corroa quando $[Cl^-]/[OH^-]>0,60$ (Mehta, 1997). Entretanto, Yonezawa et al. (1988), baseando-se nos resultados obtidos no seu trabalho, concluíram que o teor crítico de íons cloreto não pode ser determinado somente por um parâmetro de solução dos poros, tal como a relação $[Cl^-]/[OH^-]$. O valor limite também depende das condições da interface aço/argamassa ou concreto, pois quando se tem uma boa aderência e ausência de vazios na interface, a taxa limite $[Cl^-]/[OH^-]$ é maior do que quando não se tem. Segundo os mesmos autores, a taxa limite também depende da quantidade de íons presente próximo a interface.

Entretanto, trabalhando-se com o sistema aço-concreto ou aço-argamassa, a interdependência, entre a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ e o processo de corrosão, não parece ser tão clara. Relações mais altas de $[Cl^-]/[OH^-]$ não levam, necessariamente, à corrosão mais intensa e, também,

às vezes, não representam o verdadeiro estado de corrosão da armadura. Quando a condição de exposição restringe o acesso de oxigênio até as zonas catódicas, a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ não é um bom indicador do estado de corrosão da armadura embutida no concreto (Thangavel e Rengaswamy, 1998).

Os estudos feitos por Mangat e Molloy (1991) também mostraram que os concretos com diferentes tipos de pozolana (água/cimento+pozolana=0,58), expostos a uma atmosfera marinha (zona de respingos), num período de 600 dias (1200 ciclos), apresentaram nível de corrosão do aço embutido não correspondente aos altos valores encontrados para a relação $[Cl^-]/[OH^-]$. Assim, aos 520 dias de exposição, o concreto sem pozolana e o concreto com 25% CV apresentaram um processo de corrosão ativa, com taxas na ordem de 0,0075 mm/ano e 0,015 mm/ano e relação $[Cl^-]/[OH^-]$ igual a 13 e 18, respectivamente. Porém, o concreto com 15% de sílica ativa apresentou uma taxa de corrosão de 0,0037 mm/ano e relação $[Cl^-]/[OH^-] = 18$. Neste caso, as concentrações de íons cloreto na solução extraída dos poros dos concretos estudados, medida por titulação dos íons cloreto com $AgNO_3$ e iguais a 1200, 1575 e 550 $mM.l^{-1}$, respectivamente, justificou melhor as taxas de corrosão encontradas nos diferentes concretos. Haque e Kayyali (1995), usando maneiras diferentes para a obtenção da solução dos poros do concreto contaminados por difusão de Cl^- , observaram uma superestimação da concentração dos íons cloreto e valores altos para a concentração de oxidrilas, quando avaliaram a solução filtrada, obtida pela decantação do concreto pulverizado misturado em água destilada, após 24 horas. Entretanto aplicando os mesmos métodos para a determinação das concentrações de íons (eletrodo íon-seletivo, para a $[Cl^-]$; indicador ácido-base, usando fenolftaleína como indicador, para a $[OH^-]$) na solução extraída dos poros do concreto acharam resultados coerentes com a literatura, e concluíram que se deve fazer uma distinção entre teor de íons cloreto livres, solúveis na solução dos poros, e os totais, para que não haja erro na interpretação dos resultados. Assim, dependendo da maneira como se obtém a solução dos poros, determina-se um dos tipos de teor de íons cloreto citados acima, sendo esta uma interpretação importante quando se deseja determinar o valor mínimo para a relação $[Cl^-]/[OH^-]$, que causa um processo de corrosão ativa no sistema aço-concreto.

Glass e Buenfeld (1997), analisando os resultados de vários pesquisadores a respeito dos níveis máximos de íons cloreto que ocasionam a passagem da armadura embutida no concreto do estado passivo para o ativo, concluíram que os parâmetros utilizados atualmente não são os mais adequados. Assim, expressando-se o teor máximo de íons cloreto como o teor "livre" de íons cloreto na solução dos poros ou a relação do teor "livre" de íons cloreto pela concentração de oxidrilas na solução dos poros, embora embasados no teor de íons cloreto responsáveis por causar danos à armadura, tem que ser lembrado que existe a parcela de íons fixada, que sob certas condições poderá

se tornar livre, também (Hussain e Rasheeduzzafar, 1993; Maslehuddin et al., 1997). Os estudos feitos por Glass et al. (2000) demonstraram que os íons cloreto fixados nos produtos de hidratação do cimento Portland (C_3A e gel de C-S-H) se dissolvem em valores relativamente altos de pH (>11,5), se considerarmos o pH necessário para despassivar a armadura embutida. Por outro lado, a estabilidade do filme protetor não depende somente da concentração de íons OH^- na proximidade da armadura, mas a qualidade de proteção do filme é determinada pela habilidade do mesmo em impedir o fluxo de íons do metal para a solução dos poros (Schmuki e Virtanen, 1997), quando ocorrem as quedas do pH para valores abaixo dos necessários para se ter a passividade. Assim, o limite de íons cloreto seria mais bem representado pelo teor total de íons cloreto, relativos à massa do cimento, ou teor total de íons cloreto, com relação às reservas alcalinas do concreto, segundo os mesmos autores.

2.2.3 Temperatura

A exposição a temperaturas mais altas (30-50°C) aumenta o risco de corrosão de concretos contaminados com íons cloreto e com alto teor de umidade (exposto a atmosfera com U.R.> 90% ou submerso), ao passo que o efeito da temperatura é contrário em concretos secos ou semi-secos (expostos a uma atmosfera com U.R.= 50%) (López et al., 1993). O aumento da temperatura ocasiona o aumento da condutividade do eletrólito (Gentil, 1996) e da difusão das espécies agressivas, podendo haver um aumento do processo de corrosão (Hussain e Rasheeduzzafar, 1993). Também o aumento da temperatura de exposição acelera as reações entre a pozolana e a cal (Cabrera, 1985), tornando os concretos com CV menos suscetíveis à penetração de íons cloreto por difusão. Em temperaturas maiores (35-45°C), portanto, estes concretos apresentam um coeficiente de difusão de íons cloreto menor do que em temperaturas mais baixas (5-10°C) (Dhir et al., 1993a).

A capacidade dos componentes do cimento de fixar os íons cloreto também é afetada pela temperatura. Maslehuddin et al. (1997), estudando o efeito da temperatura na composição da solução dos poros de argamassas de cimento Portland (a/c 0,50), sem e com pozolana (20% de cinza volante, 10% de sílica ativa e 70% de escória, expresso por massa de cimento), contaminadas na mistura com 0,8% NaCl, observaram um aumento na concentração de íons cloreto e uma diminuição da concentração de oxidrilas com o aumento da temperatura de exposição. Em temperaturas mais baixas (25°C a 40°C), geralmente, as variações foram menores do que aquelas que ocorreram nas temperaturas mais elevadas (55°C a 70°C), para todas as misturas estudadas. O aumento de íons cloreto na solução dos poros foi atribuído à decomposição do sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) e à diminuição das oxidrilas, por consequência da instabilidade do sulfoaluminato de cálcio hidratado

(etringita) formado devido à reação do gesso com o C_3A . Hussain e Rasheeduzzafar (1993) observaram que a capacidade de fixar íons cloreto dos diversos tipos de cimento estudados foi modificada pelo efeito da temperatura de cura. Para o caso das pastas (a/c 0,60), contaminadas com 0,30% NaCl, por massa de cimento, submetidas à temperatura de 20°C e 70°C durante 180 dias, a concentração de íons cloreto na solução dos poros aumentou de 2,2, 4,2 e 9,1 vezes, respectivamente, para os cimentos contendo 2,43%, 7,59% e 14% de C_3A .

Por outro lado, a solubilidade do oxigênio na água e em solução saturada de $Ca(OH)_2$ diminui com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Solubilidade do oxigênio em solução saturada de $Ca(OH)_2$ e água em várias temperaturas.

TEMPERATURA °C	CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO X 10^6 mol.cm ⁻³	
	Ca(OH) ₂ saturada	água
15	1,49	1,50
25	1,06	1,23
35	0,95	1,03

Fonte: Page e Lambert (1987)

A influência do aumento da temperatura na difusividade do oxigênio, em pastas de cimento Portland saturadas, com relações a/c 0,40; a/c 0,50 e a/c 0,60, pode ser observado na Figura 2.4 (Page e Lambert, 1987).

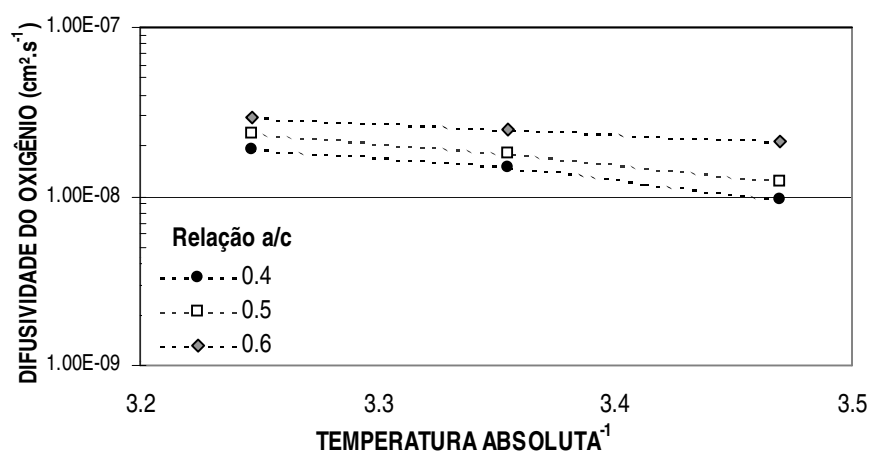


Figura 2.4 Influência do aumento da temperatura (em °K) na difusividade do oxigênio ($cm^2 \cdot s^{-1}$) em pastas de cimento Portland saturadas (Fonte: Page e Lambert, 1987).

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 VARIÁVEIS

3.1.1 Variáveis independentes

Neste trabalho, foram adotados as seguintes variáveis independentes ou fatores controláveis, inerentes à própria constituição do concreto:

- Relação água/aglomerante, expresso em massa: 0,40; 0,50 e 0,70, mantidas fixas para todos os concretos.
- Tipo de pozolana: cinza volante (CV) e cinza da casca de arroz (CCA)
- Teor de substituição: 30% CCA, 25% CV e 50% CV
- Características do aço empregado: barras de CA 50

Os teores de substituição normal (25% CV), isto é, empregados usualmente em estruturas de concreto armado, e elevado (30% CCA e 50% CV), sendo o dobro dos teores considerados normais, foram adotados considerando o estudo feito por Isaia (1995).

3.1.2 Variáveis dependentes

Estando associadas às variáveis definidas anteriormente, caracterizam a resposta do experimento e sua análise levou à elucidação de alguns aspectos referentes ao processo de corrosão da armadura embutida no concreto.

As variáveis dependentes foram as seguintes:

- **no aço:**

⇒ Diferença de potencial entre a armadura de estudo e o concreto, medida em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado, em mV (E_{corr});

- ⇒ Resistência de polarização, em $k\Omega.cm^2$ (R_p);
- ⇒ Densidade de corrente de corrosão, em $\mu A.cm^{-2}$ (i_{corr});
- ⇒ Inclinações da reta de Tafel (b_a e b_c);
- ⇒ Resistência (R_3 ou R_5) e capacitância interfacial (C_3 ou C_5);
- ⇒ Potencial de corrosão da macrocélula de corrosão (E_{corr^A} e E_{corr^C});
- ⇒ Densidade de corrente galvânica, em $\mu A.cm^{-2}$ (i_g);
- ⇒ Perda de massa gravimétrica (ΔMg);
- ⇒ Perda de massa eletroquímica (ΔMe);

- **no concreto:**

- ⇒ Resistência mecânica à compressão axial (f_c);
- ⇒ Índice de vazios;
- ⇒ Absorção de água (A_{bs});
- ⇒ Variação de massa do corpo-de-prova, isto é, ganho ou perda de massa em relação à massa do corpo-de-prova antes ou depois da etapa de imersão de cada ciclo;
- ⇒ Resistência elétrica entre o eletrodo de trabalho (aço) e o eletrodo de referência de calomelano saturado (R_c) ou resistência de queda ôhmica (R_{ohm}), em Ω ;
- ⇒ Coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$)

3.2 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

Para fazer-se a avaliação do processo de corrosão do aço embutido no concreto por meio do uso de técnicas eletroquímicas e, deste modo, cumprir-se com os objetivos propostos neste estudo, a parte experimental foi realizada por meio da implantação de um delineamento em blocos ao acaso. Cada um dos dois blocos utilizados incluiu todos os traços casualizados (Tabela 3.1), cuja

convenção usada para os traços está mostrada na Tabela 3.2. Este delineamento foi escolhido em função do grande número de corpos-de-prova necessários para o estudo, devido à grande heterogeneidade deste sistema, pois tanto a matriz da pasta como a zona de transição pasta/agregado contêm uma distribuição heterogênea de diferentes tipos e quantidades de fases sólidas, poros e microfissuras. Além disso, houve a necessidade de fazer-se um fracionamento das datas de moldagem dos corpos-de-prova junto do setor de produção de concretos, visando a realização de toda a produção necessária de corpos-de-prova. Assim, adotando-se este delineamento, procurou-se evitar, além da variabilidade natural existente em uma amostra, aquela que seria introduzida pela variação da temperatura e da umidade relativa do ar no ambiente do laboratório e pela possível mudança do técnico auxiliar na produção do concreto e moldagem dos corpos-de-prova.

Tabela 3.1 Planejamento do experimento em blocos ao acaso

BLOCOS	TRAÇOS		Data da concretagem
	Sem Cl ⁻	Com Cl ⁻	
I	R4, CV15	R4, CV15	09/12/97
	R5, CV27	R5, CV27	17/12/97
	CV17, CA34	CV17, CA34	22/12/97
	R7, CV24	R7, CV24	09/01/98
	CA35, CA37	CA35, CA37	13/01/98
	CV14	CV14	16/01/98
	CV25	CV25	29/01/98
II	R4, CA37, CV14	R4, CA37, CV14	25/03/98
	R5, CV15, CA34	R5, CV15, CA34	08/04/98
	R7, CV17	R7, CV17	22/04/98
	CV27, CV24	CV27, CV24	06/05/98
	CV25, CA35	CV25, CA35	27/05/98

Nota: Abreviaturas utilizadas para os traços: ● aglomerante: cimento (**R** - referência); cinza da casca de arroz (**CA**) e cinza volante (**CV**). ● relação a/agl: 0,40 (**4**), 0,50 (**5**) e 0,70 (**7**). ● teor de substituição: 25% CV (**1**), 50% CV (**2**) e 30% CCA (**3**).

No primeiro bloco, na parte da manhã, foram moldados os traços sem 2% NaCl e na parte da tarde os traços com 2% NaCl, expresso por massa de aglomerante (cimento+pozolana). O mesmo procedimento foi usado no segundo bloco, apenas substituindo o sal (2,5% CaCl₂, expresso por massa de aglomerante).

Tabela 3.2 Convenção dos traços adotados no estudo

RELAÇÃO ÁGUA/AGLOMERANTE	CIMENTO E POZOLANAS	TEORES DE SUBSTITUIÇÃO (%)			
		0	30	25	50
0,40	Cimento Portland de alta resistência inicial	R4			
	Cinza da casca de arroz		CA34		
	Cinza Volante			CV14	CV24
0,50	Cimento Portland de alta resistência inicial	R5			
	Cinza da casca de arroz		CA35		
	Cinza Volante			CV15	CV25
0,70	Cimento Portland de alta resistência inicial	R7			
	Cinza da casca de arroz		CA37		
	Cinza Volante			CV17	CV27

Nota: relação água/aglomerante = (água+aditivo)/(cimento+pozolana)

Para este estudo, havia sido previsto um total de 21 traços de concreto. No andamento da parte experimental, foi detectada uma reação deletéria nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, com substituição de 10% CCA ou 20% CCA, expresso por massa de cimento. Esta manifestação patológica deu-se por ocasião da cura, entre os 7 e 28 dias de idade, nos corpos-de-prova contaminados com 2% NaCl durante a produção e nos corpos-de-prova sujeitos aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar, após o terceiro ciclo. Aparentemente a expansão foi devida à relação sílica/álcali particularmente adversa. Desta forma, optou-se por retirar do programa experimental alguns traços, permanecendo no experimento os 12 traços que estão mostrados na Tabela 3.2, e adicionar durante a produção 2,5% CaCl₂ no lugar de 2% NaCl, expresso por massa de aglomerante.

3.3 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS EMPREGADOS

3.3.1 Cimento

Foi utilizado o cimento tipo CP V-ARI, pois este possui o menor teor de adições minerais. Segundo a NBR 5733 (1991), este cimento pode conter na sua composição de 0 - 5% de material carbonático, expresso em massa.

Os ensaios realizados, para caracterizar o aglomerante utilizado, foram os seguintes:

- Massa específica - análise por picnometria, realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Finura # 0,075mm - NBR 11579
- Finura # 0,045mm - NBR 9202
- Superfície específica - análise por adsorção de nitrogênio, realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Água da pasta de consistência normal - NBR 11581
- Resistência à compressão axial da argamassa normal - NBR 7215
- Tempo de pega -NBR 11581

As características deste material estão mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composição química, compostos e características físico-mecânicas do cimento CP V-ARI

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%)		CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÂNICAS	
SiO ₂	19,67	Início de pega (min)	125
Al ₂ O ₃	5,01	Fim de pega (min)	218
Fe ₂ O ₃	2,62	Resíduo # 0,075 mm (%)	0,77
CaO	64,02	Resíduo # 0,045 mm (%)	1,90
MgO	1,38	Massa específica (g.cm ⁻³)	3,12
SO ₃	3,11	Superfície específica (m ² .g ⁻¹)	1,08
Na ₂ O	0,03	Resistência mecânica à compressão axial	
K ₂ O	0,84		
Cal livre	1,36	Idade	MPa
Perda ao fogo a 1000°C	3,25	1 dia	24,7
Resíduo insolúvel	0,45	3 dias	36,7
COMPOSTOS POTENCIAIS DO CIMENTO		7 dias	42,3
		28 dias	47,7
C ₃ S	59,26 %		
C ₂ S	11,77 %		
C ₄ AF	7,96 %		
C ₃ A	8,85 %		

Nota: Composição química e resistência à compressão realizados no laboratório do Cimento Eldorado.

3.3.2 Adições minerais pozolânicas

- Cinza volante: proveniente da Termoelétrica de Charqueada pertencente a Eletrosul.

● Cinza da casca de arroz: proveniente de usina de beneficiamento de arroz da cidade de Pelotas – RS, tendo sido obtida por queima em forno tipo leito fluidizado a temperatura controlada de 700°C. A moagem foi executada em um moinho de bolas com capacidade de 25 litros. A carga composta de 5 kg de cinza e 10 kg de bolas cerâmicas de diversos diâmetros, sofreu moagem por duas horas a uma velocidade de 30 rpm

Os ensaios realizados, para a avaliação das pozolanas, foram os seguintes:

- Atividade pozolânica com cimento - NBR 5752
- Massa específica - análise por picnometria realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Finura # 0,075mm - NBR 7224
- Finura # 0,045mm - NBR 9202
- Curva granulométrica -granulômetro a laser realizada no Laboratório de Processamento Mineral da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Superfície específica - análise por adsorção de nitrogênio, baseada na equação BET, realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Análise química - CCA: análise semi-quantitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-X realizada no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Análise por difração de raios-X realizada no Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Micrografias, obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV), realizadas no Laboratório de Metalurgia Física (DEMET) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

As características destes materiais estão apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4 Composição química das pozolanas utilizadas

COMPOSIÇÃO QUÍMICA								
Óxidos (%) ⇔	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Cinza volante	64,30	1,10	3,10	27,00	0,80	-	0,10	1,60
Cinza da casca de arroz	92,90	0,40	0,10	0,10	0,20	0,02	0,17	1,16

Tabela 3.5 Características físicas das pozolanas utilizadas

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	Cinza volante	Cinza da casca de arroz
Resíduo 0,075 mm (%)	10,20	6,70
Resíduo 0,045 mm (%)	17,90	9,20
Massa específica (g.cm ⁻³)	2,28	2,25
Superfície específica (m ² .g ⁻¹)	0,80	20,00
Diâmetro médio (µm)	25,01	34,03

A pozolanidade da cinza da casca de arroz e da cinza volante, avaliada por meio do ensaio de atividade pozolânica (NBR 5752), e a variação da condutividade elétrica das mesmas em uma solução saturada de Ca(OH)₂, avaliada de acordo com o procedimento usado por Sugita et al. (1992), usando-se um condutímetro LF 539 e a solução na temperatura de 25°C, estão apresentadas na Tabela 3.6. A variação da condutividade mede a taxa de reação entre a pozolana e o Ca(OH)₂.

Tabela 3.6 Atividade pozolânica com cimento e variação da condutividade

	Cimento- CP V-ARI	CV	CCA
% água para consistência normal (%)	100	113	127
Índice de atividade com CP V-ARI (%)	100	74	62
Variação da condutividade (mS.cm ⁻¹)	-	0,42	1,25

Pelo critério da ASTM C 618 (1994), o resíduo na malha 0,045 mm deve ser < 34,0% e a pozolanidade com cimento > 75%. O valor mais baixo para o índice de atividade com CP V-ARI encontrado, principalmente para a CCA, não descartou o seu uso nos concretos deste trabalho, pois segundo Al-Khalaf e Yousif (1984) e Silveira et al. (1996) o grau de moagem e a temperatura de queima podem ser considerados como fatores importantes na determinação da qualidade de CCA.

A Figura 3.1 representa a análise granulométrica das pozolanas utilizadas.

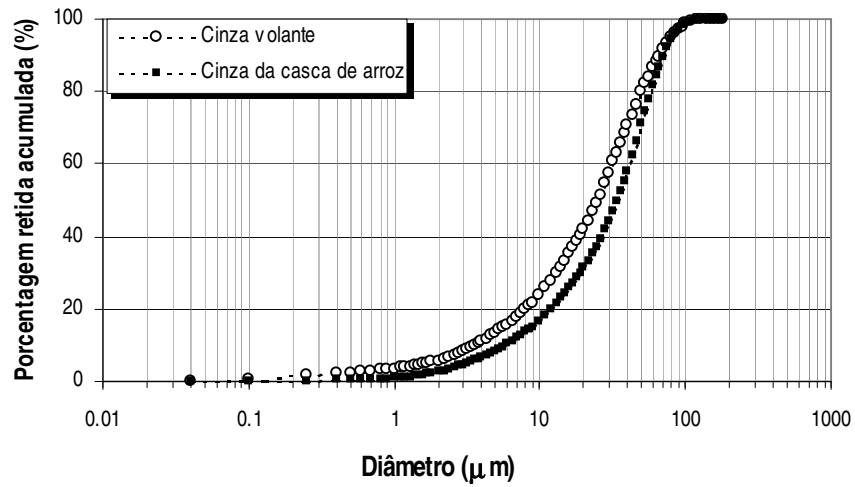


Figura 3.1 Curvas de distribuição granulométrica da cinza volante e da cinza da casca de arroz.

A Figura 3.2 representa o difratograma de raios-X, usando uma radiação $\text{CuK}\alpha$ com filtro de Ni na análise da cinza da casca de arroz, utilizada como pozolana neste trabalho. Observa-se um pico de difração característico da α -cristobalita ($d=4,05; 3,14; 2,84; 2,49$) em $2\theta=25,43^\circ$, sendo esta um polimorfo de sílica, semelhante ao obtido por Rodrigues e Monteiro (1999), queimando a casca de arroz a 600°C durante 2 horas. A quantidade de α -cristobalita foi pequena, sendo que o teor de SiO_2 amorfa após a queima em leito fluidizado a 700°C foi de 92,9% (Tabela 3.4), o que favorece a atividade pozolânica.

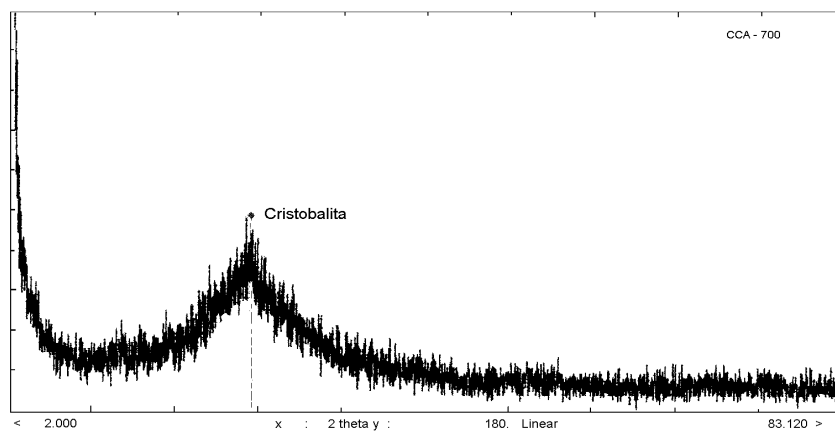


Figura 3.2 Difratograma de raios-X da cinza da casca de arroz queimada a 700°C .

Na Figura 3.3 (a) (b) pode-se visualizar com maior detalhe a morfologia e as características da superfície das partículas de cinza volante (CV) e da cinza da casca de arroz (CCA), utilizadas como adição mineral pozolânica nos concretos estudados.

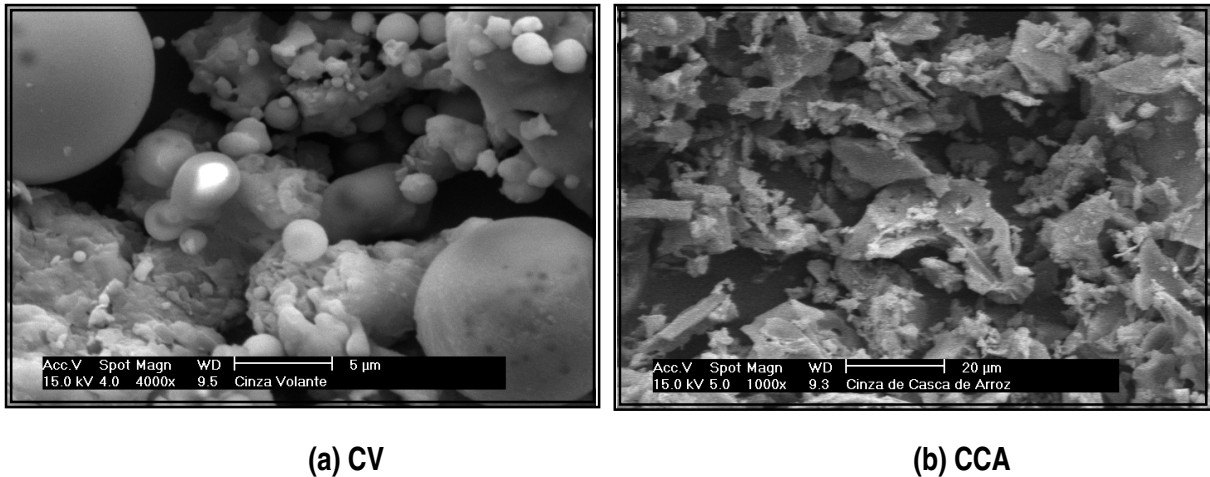


Figura 3.3 Micrografia eletrônica de varredura (a) partículas de cinza volante (4000x) (b) partículas da cinza da casca de arroz (1000x).

Na micrografia, observaram-se partículas em forma de esfera sólida de vidro, como ocorre com a maior parte das CV. As partículas da CCA ocorreram em forma não cristalina e em estrutura celular.

3.3.3 Agregados

Utilizaram-se agregados miúdos naturais, provenientes do rio Jacuí, lavados e peneirados na # 4,8 mm. Como agregado graúdo, empregaram-se pedras britadas de origem basáltica, lavadas e peneiradas na # 19 mm. A dimensão máxima do agregado graúdo foi determinada em função das dimensões do corpo-de-prova de concreto e do espaçamento entre as duas barras de aço e do contra-eletrodo de grafite embutidos no mesmo.

Os ensaios realizados, para caracterizar os agregados, foram:

- Composição granulométrica - NBR 7217
- Massa específica do agregado miúdo - NBR 9776

- Massa específica e absorção do agregado graúdo - NBR 9937
- Índice de forma por paquímetro - NBR 7809

A Tabela 3.7 apresenta as características físicas dos agregados utilizados.

Tabela 3.7 Distribuição granulométrica e características físicas dos agregados

Peneira (mm)	Agregado graúdo % retida acum.	Peneira (mm)	Agregado miúdo % retida acum.
12,5	53,67	2,4	2,46
9,5	80,51	1,2	8,73
6,3	95,46	0,6	18,30
4,8	98,80	0,3	59,24
< 4,8	100,00	0,15	98,29
		< 0,15	100,00
Módulo de finura	6,79		1,87
Dimensão máx.(mm)	19,00		2,40
Massa específica (g.cm ⁻³)	3,07		2,63
Índice de forma	2,80		-
Absorção de água (%)	0,33		-

3.3.4 Superplastificante

Foi empregado superplastificante de pega normal à base de naftaleno sulfonado com massa específica de 1,20 kg.m⁻³.

3.3.5 Armadura

Foram utilizadas barras de aço CA-50, comumente utilizadas na construção civil, obtidas exclusivamente por laminação à quente, segundo a NBR 7480 (1996), corrugadas e com 6,3 mm de diâmetro nominal.

Na Tabela 3.8, estão apresentadas a composição química e as características mecânicas das barras de aço utilizadas.

Tabela 3.8 Composição química e características mecânicas das barras de aço CA-50

COMPOSIÇÃO QUÍMICA										
%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Cu	%Cr	%Ni	%Mo	%Sn	%V
0,51	1,28	0,25	0,026	0,031	0,250	0,079	0,077	0,019	0,019	0,004
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS										
Limite de escoamento						628 MPa				
Limite de ruptura						936 MPa				
Alongamento						9,52%				

Nota: Ensaios feitos no Laboratório de Análise de Produtos da Gerdau Riograndense.

3.3.5.1 Limpeza das armaduras

As barras de aço tiveram sua superfície limpa com uma solução de ácido clorídrico (1:1) e acrescentados 3,5 g.l⁻¹ de hexametilenotetramina ((CH₂)₆.NH₄) como inibidor de corrosão. A limpeza foi feita por imersão na solução e vibração em equipamento de ultra-som. Após 2 minutos de vibração, a armadura foi lavada em água corrente e escovada com uma escova de cerdas plásticas. Depois, novamente foi imersa na solução, vibrada por mais 1 minuto, lavada em água corrente, mergulhada em acetona e seca com ar quente (ASTM G1, 1998).

Após o término dos ensaios, algumas barras de aço foram limpas com a mesma técnica descrita no parágrafo anterior para a determinação da perda de massa final do corpo-de-prova de aço e, assim, obter-se a perda de massa gravimétrica.

3.3.5.2 Área de estudo

Após a limpeza, as barras de aço foram pesadas com precisão de 0,0001g. O peso inicial foi utilizado para o cálculo do diâmetro equivalente da armadura, considerando-se a massa específica de 7850 kg.m⁻³. Então:

$$d = 1,27 \sqrt{m/l} \quad (20)$$

- Onde:
- d ⇒ diâmetro equivalente em cm;
 - m ⇒ massa em gramas;
 - l ⇒ comprimento total da barra em mm.

A área efetiva de estudo:

$$A = \pi.d.L \quad (21)$$

- Onde:
- $A \Rightarrow$ área efetiva de estudo em cm^2 ;
 - $d \Rightarrow$ diâmetro equivalente em cm;
 - $L \Rightarrow$ comprimento da área de estudo em cm.

A demarcação da área de estudo foi feita com uma fita isolante, deixando-se uma área exposta de $4 \pi d$ (cm^2).

3.4 PROCEDIMENTOS

3.4.1 Dosagem

Para a dosagem, em termos gerais, adotou-se os procedimentos recomendados por Helene e Terzian (1995). Em todos os traços foi mantido o volume de argamassa seca constante e igual a 49%. A consistência do concreto foi mantida mediamente plástica, de tal modo permitir a perfeita moldagem dos corpos-de-prova. Para a manutenção da relação água/aglomerante (a/agl), fixou-se o teor de água constante e variou-se a quantidade de aditivo superplastificante, quando se fez necessário para a obtenção da consistência desejada.

As moldagens dos corpos-de-prova cilíndricos para o ensaio de resistência mecânica à compressão axial e dos prismáticos para os ensaios de absorção de água e índice de vazios seguiram os critérios estabelecidos pela NBR 5738. A colocação dos materiais na betoneira obedeceu à seguinte ordem: 100% do agregado graúdo, 25% da água, 100% do cimento + 100% da pozolana, 75% da água+100% do aditivo superplastificante, 100% do agregado miúdo. Desta forma, teve-se a garantia de que os agregados foram totalmente cobertos por uma película da pasta.

Com o concreto fresco foi realizado o seguinte ensaio:


- Consistência pelo abatimento do tronco de cone - NBR 7223.

3.4.1.1 Traços empregados

A Tabela 3.9 apresenta a convenção dos concretos que foram utilizados nos ensaios, seu traço unitário, em massa, teor de pozolana, consumo de cimento e consistência média do concreto

pelo abatimento do tronco de cone. O consumo de materiais, em kg.m^{-3} , está apresentado na Tabela A1, em anexo A.

Tabela 3.9 Traços experimentais dos concretos utilizados

CONCRETO 	Traço unitário em massa (cimento:areia:pedra) relação a/agl	Pozolanas		Abatimento médio (mm)		Consumo de Cimento (Kg.m ⁻³)
		CCA(%)	CV(%)	sem Cl ⁻	com Cl ⁻	
R4	1:1,27:2,36	-	-	(67)	(59)	500,0
CA34*		30	-	(23)	(16)	350,0
CV14*	a/agl = 0,40	-	25	(45)	(50)	375,0
CV24*		-	50	(43)	(48)	250,0
R5	1:1,92:3,04	-	-	(59)	(46)	388,0
CA35*		30	-	(22)	(24)	272,0
CV15	a/agl = 0,50	-	25	(37)	(39)	291,0
CV25*		-	50	(20)	(18)	194,0
R7	1:3,22:4,40	-	-	(32)	(23)	268,0
CA37*		30	-	(12)	(9)	188,0
CV17	a/agl = 0,70	-	25	(15)	(21)	201,0
CV27*		-	50	(26)	(24)	134,0

Nota: Teor médio de ar incorporado adotado para o cálculo: 1,5%

*Traços com aditivo superplastificante: cerca de 1,7% em relação à massa do aglomerante.

3.4.1.2 Corpo-de-prova

Para a avaliação por meio do Monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}), Resistência de polarização (R_p) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), os corpos-de-prova foram executados em concreto com forma cilíndrica e dimensões nominais de 10x20cm, moldados em 4 camadas e com adensamento manual devido à presença dos eletrodos embutidos no concreto. A Figura 3.4 mostra os detalhes do corpo-de-prova que foi utilizado nos ensaios eletroquímicos.

Para a determinação da corrente galvânica (I_g), o C.P. foi executado com a mesma forma e dimensões mostrado na Figura 3.4. Porém, a fôrma cilíndrica usada foi dividida longitudinalmente e os corpos-de-prova moldados em duas etapas. Na moldagem de uma das etapas foi adicionado à água de amassamento 2,5% de CaCl_2 , expresso por massa de aglomerante, de modo que uma das barras ficasse no lado contendo 2,5% de CaCl_2 e a outra no lado isento de 2,5% de CaCl_2 .

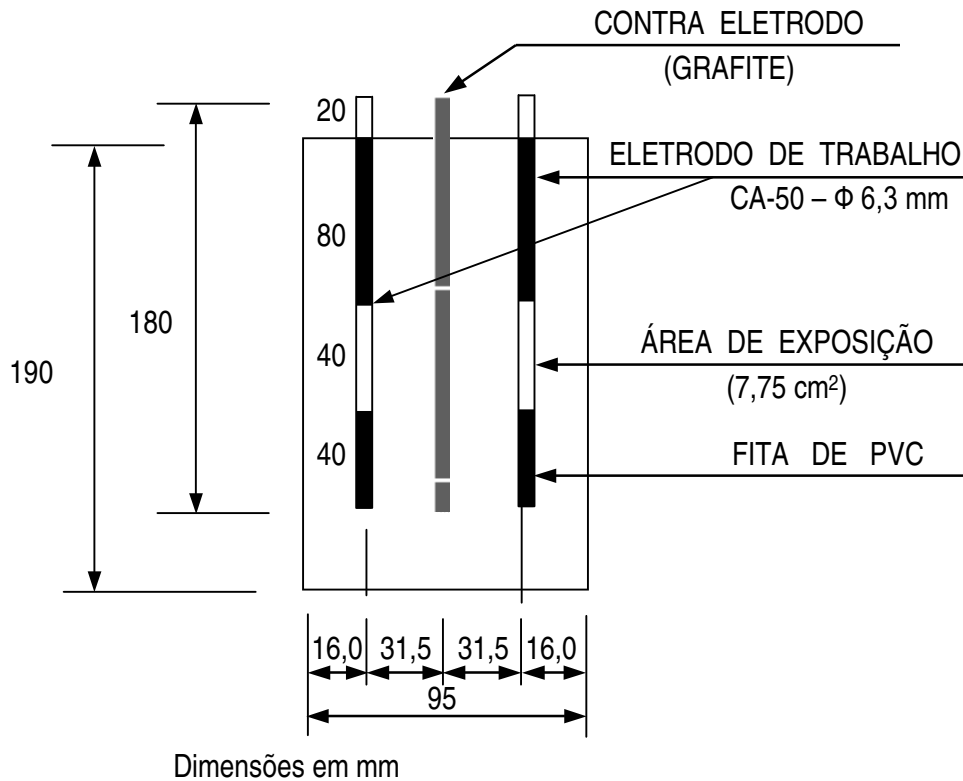


Figura 3.4 Representação esquemática do corpo-de-prova utilizado nos ensaios eletroquímicos.

3.4.1.3 Cura

Após a moldagem, todos os corpos-de-prova foram curados dentro dos seus moldes por 24 horas no ambiente do laboratório, tendo suas superfícies protegidas adequadamente contra a evaporação excessiva. Após a desmoldagem, os corpos-de-prova foram colocados em câmara úmida (U.R.=80-95% e T~23°C) e permaneceram, neste ambiente, até os 7, 28, 58, 91, 185 e 365 dias da hidratação do cimento, dependendo das técnicas utilizadas para avaliar as propriedades físicas e eletroquímicas. Conforme o tipo de avaliação feita, deixou-se o corpo-de-prova no ambiente com controle de temperatura e umidade para permitir que a pozolana reagisse completamente com o Ca(OH)_2 ou, em alguns casos, até que se conseguisse por em marcha o ensaio para a sua avaliação.

3.5 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAR AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO CONCRETO

3.5.1 Resistência mecânica à compressão axial (f_c)

A determinação da resistência mecânica à compressão axial dos corpos-de-prova cilíndricos de dimensão nominal (10x20) cm foi feita segundo a NBR 5739 (1980). Foram moldados cinco corpos-de-prova por betonada para o ensaio de resistência mecânica à compressão axial, sendo distribuídos de tal modo se ter, no mínimo, três corpos-de-prova para cada idade e pertencentes a betonadas diferentes. A ruptura à compressão axial foi feita após o capeamento dos topos do corpo-de-prova com uma mistura de enxofre, caulim e negro de fumo nas idades de 7, 28 e 91 dias para os concretos sem CaCl_2 ou, então, 7 e 28 dias de idade para os concretos com CaCl_2 .

3.5.2 Índice de vazios

Para a obtenção do índice de vazios, foram utilizados três corpos-de-prova de concreto prismáticos para cada traço e com dimensões 150x100x100mm. Os corpos-de-prova permaneceram no ambiente com U.R.= 80-95% e $T \sim 23^\circ\text{C}$ durante 91 dias e após foram deixados no ambiente do laboratório até que se colocasse em marcha o ensaio (600 dias da hidratação do cimento). O ensaio seguiu os procedimentos sugeridos pela NBR 9778 (1987) - *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica*.

3.5.3 Absorção de água

A absorção de água (A_{bs}) foi determinada segundo a NBR 9778 (1987), dividindo-se a massa de água contida nos poros do corpo-de-prova de concreto saturado ($M_{sat}-M_s$) pela massa do corpo-de-prova seco em estufa 105°C por cerca de 72 horas (M_s). A absorção de água foi definida pela seguinte expressão:

$$A_{bs} (\%) = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (22)$$

A saturação do corpo-de-prova foi feita por imersão em água na temperatura ambiente durante 72 horas, seguida de permanência em água em ebulição durante 5 horas. Foram utilizados três corpos-de-prova de concreto prismáticos para cada traço e com dimensões 150x100x100 mm, sendo usados os mesmos corpos-de-prova utilizados na determinação do índice de vazios.

3.5.4 Ganho e perda de massa dos corpos-de-prova

As variações da massa dos corpos-de-prova de concreto foram determinadas por pesagens em balança com precisão 0,1g. Estas foram feitas a partir dos 185 dias da hidratação do cimento (tempo=0) e prolongaram-se até o final do período de avaliação, que foi de cerca de 5 anos.

O controle de massa dos corpos-de-prova foi feito antes e após a etapa de imersão dos ciclos, pois o conteúdo de umidade dos poros do concreto interfere nas medidas eletroquímicas, isto é, nos valores dos E_{corr} , R_p , R_c e R_t , etc. Deste modo, pôde-se avaliar se as mudanças nos valores dos parâmetros medidos foram devidas às variações do conteúdo de umidade dos poros do concreto, ou não.

3.6 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA AVALIAR O PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO EMBUTIDO NO CONCRETO

Para acelerar o processo de corrosão da armadura, os concretos foram submetidos a ciclos de imersão em solução com 3,5% de NaCl e secagem no ambiente do laboratório. O teor de 3,5% foi adotado tomando-se como referência a composição química da água do mar do Atlântico, que se caracteriza pela presença de cerca de 3,5% da massa em sais solúveis (Thomas et al., 2004). As concentrações iônicas de Na^+ e Cl^- são as maiores, sendo tipicamente iguais a 11.000 e 20.000 $mg.l^{-1}$, respectivamente (Mehta e Monteiro, 1994)

Nos primeiros onze meses, o monitoramento do processo de corrosão foi feito em ciclos de curta duração, constando de 7 dias (3 dias em imersão e 4 dias em secagem com ventilação), posteriormente passando para ciclos de 14 dias (3 dias em imersão e 11 dias em secagem ao ar). Os ciclos foram alterados devido à disponibilidade pequena de tempo e o grande volume de medidas a serem feitas em cada ciclo. Este procedimento foi mantido até o final dos ensaios, que ocorreu no tempo aproximado de 5 anos depois de iniciado os ciclos de imersão e secagem.

Foram usados ciclos de imersão e secagem para acelerar o processo de corrosão porque à medida que o concreto começa a perder umidade a água e os íons cloreto, que se movimentavam por difusão, passam a movimentar-se por absorção capilar, sendo este último um processo bem mais rápido (Hong e Hooton, 1999). Então, com a adoção de um período de secagem maior, objetivou-se ter um acréscimo de íons cloreto que ingressam por absorção capilar e, também, o favorecimento da entrada do oxigênio, necessário para que o processo de corrosão pudesse ocorrer com maior rapidez.

O monitoramento do processo de corrosão foi feito a partir dos 185 dias da hidratação do cimento e prolongou-se por cerca de 5 anos, quando já havia sido instalado um processo de corrosão ativa na maior parte dos corpos-de-prova. O armazenamento em câmara com U.R.=80-95% e T~23°C, até o início determinado de 185 dias, garantiu as condições necessárias para que as reações pozolânicas ocorressem na sua maior parte e evitou uma possível carbonatação dos corpos-de-prova. Isaia (1995) demonstrou que o teor de C-H remanescente diminuiu com a idade (de 28 para 91 dias), revelando a necessidade de tempo para se ter garantia que as reações pozolânicas possam ocorrer.

A determinação das variáveis e o controle de massa dos corpos-de-prova de concreto foram feitos sempre antes e depois de cada etapa de imersão dos ciclos, contando a partir dos 185 dias da hidratação do cimento.

A Tabela 3.10 apresenta um resumo das técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas empregadas e, também, o número de corpos-de-prova usados na avaliação do processo de corrosão do aço embutido nos concretos sujeitos à ação dos íons cloreto.

Tabela 3.10 Resumo dos ensaios executados e número de corpos-de-prova utilizados

Técnica de avaliação	Idade de ensaio e/ou condição de exposição	Nº de C.P.
● Curvas potencioestática anódica e catódica	● aos 7 dias / U.R.= 80 - 95% e T~23°C.	12
	● aos 365 dias / U.R. = 80 - 95% e T~23°C.	12
	● após 365 dias/poros saturados, com e sem Cl ⁻	24
	● no final dos ciclos de imersão e secagem.	12
● Potencial de corrosão (E_{corr}) ● Resistência de polarização (R_p) ● Impedância eletroquímica (EIS). ● Controle de massa dos C.P. de concreto	● acompanhamento feito a partir dos 185 dias de idade até cerca de 5 anos. As medidas foram feitas antes e após a etapa de imersão dos ciclos (solução com 3,5% NaCl).	24
● Potencial de corrosão (E_{corr}^A e E_{corr}^C) e corrente galvânica (I_g).	● acompanhamento mensal a partir dos 30 dias de idade / ambiente do laboratório.	24
● Resistência mecânica à compressão em C.P. cilíndricos 10 x 20cm (f_c).	● 7, 28 e 91 dias (C.P. sem Cl ⁻).	146
	● 7 e 28 dias (C.P. com Cl ⁻).	48
● Absorção de água e índice de vazios.	● aos 600 dias de idade / 91 dias U.R.=80-95% e T~23°C; após colocado ambiente do laboratório	33
● Determinação do coeficiente efetivo de difusão do O ₂ .	● aos 365 dias / U.R.= 80 - 95% e T~23°C.	30
	● aos 365 dias / poros saturados.	
Número total de corpos-de-prova em concreto		365
● Inspeção visual	● no final dos ciclos de imersão e secagem.	variável
● Perda de massa gravimétrica	● no final dos ciclos de imersão e secagem.	58

3.6.1 Técnicas eletroquímicas

3.6.1.1 Monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr})

Durante o monitoramento, as medidas do potencial de corrosão (E_{corr}), feitas no estado estacionário, foram usadas para obter-se informações sobre a probabilidade de ocorrência, ou não, de um processo de corrosão no aço embutido no concreto na ocasião da medida e, neste caso, muito antes da manifestação de indícios externos. A ASTM C876 (1991) sugere a probabilidade de ocorrência de corrosão no aço em função do valor do potencial de eletrodo (E_{corr}), como mostrado na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 Interpretação dos potenciais de corrosão medidos

E_{corr} , mV (ECS)	Probabilidade de corrosão	Condição do aço
> - 220	< 10%	passivo
< - 220 ou > - 270	~ 50%	passivo ou ativo
< - 270	> 90%	ativo

Fonte: ASTM C876 (1991)

A técnica de Monitoramento do potencial de corrosão foi conduzida durante todo o tempo de transcurso dos ciclos de imersão e secagem, medindo-se o valor do E_{corr} a cada novo ciclo, antes e depois da etapa de imersão. Para as medidas dos E_{corr} , utilizou-se o corpo-de-prova mostrado na Figura 3.4, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um voltímetro de alta impedância ($10^{10}\Omega$). O contato entre a superfície do concreto e o ECS foi feito com uma esponja umedecida com água potável e detergente diluído. Efetivaram-se as medidas dos E_{corr} tão logo que o mesmo atingiu o estado estacionário, seguindo as recomendações da ASTM C876 (1991). Somente quando o valor do E_{corr} flutuou muito, deixou-se o sistema estabilizar por alguns minutos, antes de se efetuar a nova medida.

3.6.1.2 Resistência de polarização (R_p)

Esta técnica foi empregada para determinar-se a resistência à polarização (R_p) do metal com o tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução de 3,5% NaCl e secagem ao ar.

Pretendeu-se avaliar a evolução da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) com o tempo de exposição aos ciclos para o aço embutido no concreto e, com isso, obter-se informações sobre a cinética do processo de corrosão. Se o processo ocorrer lentamente, será assegurado um período de tempo grande para a estrutura desempenhar as funções para a qual foi projetada. Caso contrário, ter-se-á uma vida útil de serviço menor.

A Tabela 3.12 mostra o critério segundo Broomfield (1997) para a avaliação do processo de corrosão em função da i_{corr} e dos valores das R_p , considerando a constante B da equação de Stern e Geary (1957) igual a 52 mV (usada para equipamento sem anel de guarda, como nesta tese).

Tabela 3.12 Critério para avaliação do processo de corrosão em função da i_{corr} e da R_p

i_{corr} , ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)	Classificação
< 0,2	> 260	corrosão desprezível
0,2 – 1,0	260 – 52	corrosão ativa
1,0 – 10,0	52 – 5,2	corrosão importante mas moderada
> 10,0	< 5,2	corrosão muito grave

Fonte: Broomfield (1997)

Na técnica de Resistência de polarização (R_p), utilizou-se um potenciostato da marca EG & G – PAR (Princeton Applied Research), modelo 173, e um corpo-de-prova de concreto acoplado ao mesmo, sendo igual ao utilizado nas demais técnicas (Figura 3.4). A correção da queda ôhmica foi feita por meio do parâmetro R_c , determinado pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). O parâmetro R_c foi determinado para cada medida individual da R_p , sendo R_c a resistência elétrica do concreto, que corresponde ao diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo incompleto, obtido no diagrama de *Nyquist*.

Os valores das R_p foram obtidos pela inclinação da tangente à curva anódica para potenciais de 10 mV mais positivos que o E_{corr} . Antes da aplicação do sobrepotencial anódico de +10 mV, deixou-se o E_{corr} estabilizar-se, principalmente quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva. Do mesmo modo, para obter-se a corrente envolvida após a aplicação do sobrepotencial, deixou-se que a mesma se estabilizasse para depois se fazer a leitura final, quando o aço se encontrava na faixa de corrosão ativa-passiva ou ativa ($E_{corr} < -220\text{mV}$, ECS, ASTM C876). Na passividade, a leitura de corrente foi feita após 60 segundos de aplicado o sobrepotencial de +10mV.

A técnica de R_p foi aplicada a partir dos 185 dias da hidratação do cimento (tempo = zero) até cerca de 5 anos após a hidratação do cimento, quando o sistema aço-concreto ficou sujeito aos ciclos de imersão e secagem.

A corrente de corrosão foi calculada a partir da expressão de Stern e Geary (1957):

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot i_{corr} (b_a + b_c)} \quad (23)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad (24)$$

$$i_{corr} = B \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} \quad (25)$$

Onde:

- b_a e $b_c \Rightarrow$ inclinações das retas de Tafel, respectivamente, das curvas de polarização anódica e catódica.

- $B \Rightarrow$ constante da equação de Stern e Geary (1957), determinada para cada sistema eletroquímico. Para o sistema aço-concreto, empregou-se um valor B de 26 mV ou 52 mV, quando o aço embutido no concreto se encontrou no estado de corrosão ativa ou quando se conservou passivo, respectivamente (Andrade e González, 1978).

- $i_{corr} \Rightarrow$ corrente de corrosão.

- $\left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{corr}} \Rightarrow$ inverso da inclinação da linha corrente x potencial próximo ao E_{corr}

- $R_p \Rightarrow$ Resistência de polarização determinada por meio da aplicação de um sinal em corrente contínua. Este valor foi corrigido para obter-se o valor real da R_p . Então:

$$R_p = \Delta E / \Delta I_{medida} - R_c \quad (26)$$

Onde:

- $R_c \Rightarrow$ resistência elétrica do concreto entre o eletrodo de trabalho e o de referência, determinada pela técnica de EIS para cada valor R_p medido.

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi obtida por meio da relação anterior (equação 25), porém se considerando a área efetiva (A), determinada conforme o item 3.3.5.2.

Então:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{A} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{B}{AR_p} \quad (27)$$

Onde: • i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); • B (mV); • A (cm^2) • $\left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right)$ em $(\text{k}\Omega)^{-1}$

A densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) foi avaliada desde a idade do corpo-de-prova de 185 dias até a idade de cerca de 5 anos. Foi sempre obtida pela inclinação da tangente à curva anódica para potenciais de 10 mV mais positivos do que o E_{corr} .

A densidade de carga total devido à corrosão, Q_T , foi obtida pela integração da função (i_{corr}) no período de tempo entre o início dos ciclos de imersão e secagem (t_i) e o final dos mesmos (t_f).

$$Q_T = \sum \frac{i_f - i_i}{2} (t_f - t_i) \cong \int_{t_i}^{t_f} i_{\text{corr}} dt \quad (28)$$

Uma vez determinado Q_T (equação 28), por meio da Lei de Faraday (equação 29) pôde-se calcular a massa de ferro perdida eletroquimicamente no processo de corrosão durante o período de tempo total de avaliação. A perda de massa medida eletroquimicamente (ΔMe) foi comparada com a perda de massa medida gravimetricamente (ΔMg), objetivando-se comprovar a concordância entre ambas e a exatidão dos valores da constante B utilizados previamente.

Então, usando a Lei de Faraday:

$$\Delta\text{Me} = \frac{M_a}{zF} Q_T \quad (29)$$

Onde:

- $\Delta\text{Me} \Rightarrow$ obtida em mg/cm^2
- $M_a \Rightarrow$ massa atômica, que para o ferro será tomada igual a 56 g
- $F \Rightarrow$ constante de Faraday (=96.500 A.s)
- $z \Rightarrow$ valência ($z=2$)
- $Q_T \Rightarrow$ densidade de carga devido à corrosão ao longo do tempo, em dias.

$$\text{Então: } \Delta\text{Me} = 0,025 Q_T \quad (30)$$

Pode-se converter o valor da i_{corr} em perda de massa do metal usando a Lei de Faraday, considerando-se a densidade do ferro igual a $7,86 \text{ g.cm}^{-2}$. Então, o valor da i_{corr} igual a $1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ será equivalente a uma taxa de corrosão de $11,6 \mu\text{m.ano}^{-1}$.

3.6.1.3 Curvas de polarização potencioestática

3.6.1.3.1 Curvas de polarização do aço em solução simulada dos poros do concreto

Utilizaram-se corpos-de-prova de aço CA 50 de composição mostrada na Tabela 3.8, recobertos com uma resina epóxi, ficando uma superfície lateral cilíndrica exposta à solução de aproximadamente 1 cm^2 . As soluções simuladas dos poros do concreto utilizadas na técnica foram preparadas misturando-se o aglomerante em 1 litro de água bidestilada, nas proporções mostradas na Tabela 3.13. Para simular-se a solução dos poros do concreto contaminado com íons cloreto foi adicionado à solução 0,3% NaCl. Após 24 horas, a solução filtrada foi utilizada, determinando-se o pH da mesma por meio de um papel indicador ácido-base com intervalo de 11,0 a 13,0. O corpo-de-prova de aço, após ser limpo com uma solução de ácido clorídrico e inibidor de corrosão, conforme descrito no item 3.3.5.1, e desengordurado com acetona, ficou imerso na solução simulada durante 60 minutos antes da medida do E_{corr} e aplicação dos sobrepotenciais. As curvas de polarização anódica e catódica foram realizadas pelo método potencioestático, variando-se o potencial em intervalos de 10 mV a partir do potencial de corrosão (E_{corr}), chegando-se a cerca de +1000 mV e -1200 mV, respectivamente, para o ramo anódico e catódico. O tempo utilizado para a estabilização da corrente em cada valor de potencial foi de 60 segundos. Utilizou-se um potencioestado da marca EG & G – PAR (Princeton Applied Research), modelo 173, acoplado a uma célula de vidro com entradas para o eletrodo de calomelano saturado (ECS), usado como referência e inserido em um capilar de Luggin, para um fio de platina, usado como contra-eletrodo, e para o corpo-de-prova de aço.

Tabela 3.13 Soluções simuladas dos poros do concreto utilizadas.

TIPOS DE SOLUÇÕES	Cimento CP V-ARI (gramas)	Cinza da casca de arroz (gramas)	Cinza volante (gramas)	Água bidestilada (dm^3)	pH
CP V-ARI	100	-	-	1	12,8
CP V-ARI + 30% CCA	70	30	-	1	12,5
CP V-ARI + 50% CV	50	-	50	1	12,5

3.6.1.3.2 Curvas de polarização do aço embutido no concreto

As curvas de polarização anódica e catódica foram realizadas pelo método potencioestático, variando-se o potencial aplicado em intervalos de 10 mV a partir do potencial de corrosão da barra de aço embutida no concreto, registrando-se a corrente que a ele correspondeu. O tempo utilizado para a estabilização da corrente em cada valor de potencial foi de 60 segundos. O sobrepotencial aplicado a partir do E_{corr} foi de cerca de +1300 mV e -1100 mV, respectivamente, para o ramo anódico e catódico. Antes do início da aplicação do potencial anódico ou catódico, o sistema permaneceu de 15 a 30 minutos em repouso, para que o potencial de corrosão pudesse se estabilizar.

Utilizou-se, nesta técnica, um potencioestado marca EG & G – PAR (Princeton Applied Research), modelo 173, e uma célula de três eletrodos, sendo constituída pelo corpo-de-prova mostrado na Figura 3.4, com o eletrodo de trabalho (barra de aço) e o contra-eletrodo (barra de grafite) embutidos no concreto e um eletrodo de calomelano saturado (ECS), como eletrodo de referência, colocado externamente entre os dois primeiros. Foi usado um único corpo-de-prova de aço embutido no concreto para executar cada ramo da curva de polarização. Isto foi possível porque os estudos precedentes, feitos por Abreu et al. (1999) e Dotto et al. (2004), demonstraram que não houve grandes desvios dos resultados entre as várias repetições necessárias e usadas normalmente, quando se quer dar um tratamento estatístico aos dados experimentais. Também se teria um aumento significativo do número de corpos-de-prova, que tornaria complexos a produção e o condicionamento dos mesmos. Então, optou-se pela análise conjunta das curvas de polarização feitas para o mesmo teor e tipo de pozolana. Sempre que foi necessário, lançou-se mão de corpos-de-prova extras para confirmar os comportamentos diferenciados dentro de determinado grupo. A correção do sobrepotencial de queda ôhmica foi feita por meio do valor IR_c , a fim de se obter a curva de polarização corrigida. O valor de R_c foi obtido pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), sendo este valor multiplicado pelo valor da corrente I , determinada em cada sobrepotencial aplicado ao sistema aço-concreto.

Após a moldagem e a cura inicial (24 horas), os corpos-de-prova de concreto foram armazenados em câmara com U.R.=80-95% e T~23°C até a idade do ensaio. As curvas foram realizadas sob as seguintes condições:

⇒ Teor de umidade interno em equilíbrio com o ambiente de U.R.=80-95% e T~23°C, na idade de 7 dias e 365 dias;

⇒ Sob condição de poros saturados e condição de poros saturados com 2% de NaCl, por massa de aglomerante, adicionado na produção. Após a permanência na câmara com U.R.=80-95% e T~23°C por 58 dias, os corpos-de-prova de concreto foram colocados ao ar, secos em estufa 105°C por 72 horas e imersos, posteriormente, em água potável por cerca de 72 horas.

⇒ No final dos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar, estando as barras de aço embutidas no concreto com um processo instalado de corrosão ativa.

3.6.1.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Na técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), uma perturbação ondulatória senoidal de pequena amplitude (5 a 10mV) é aplicada no eletrodo de trabalho num ponto $P(E_o, I_o)$, próximo ou no potencial de corrosão (E_{corr}). O sinal será da forma: $\Delta E = |\Delta E| e^{j\omega t}$. A resposta em corrente, se o sistema for linear, também será uma perturbação senoidal do tipo: $\Delta I = |\Delta I| e^{j(\omega t + \emptyset)}$, onde: $j = \sqrt{-1}$, $\emptyset =$ ângulo de diferença de fase entre a onda senoidal de potencial e da corrente, $\omega = 2 \pi f$, sendo f a freqüência e t o tempo.

A impedância eletroquímica, para uma dada freqüência no ponto $P(E_o, I_o)$, será: $Z = \Delta E / \Delta I$. Variando-se a freqüência da perturbação senoidal, tem-se para cada valor de freqüência um valor de impedância (Z). Graficamente usa-se duas formas mais conhecidas de representar os resultados de Z . Por meio do diagrama de *Nyquist*, que apresenta nas abscissas a parte real de Z (Z') e nas ordenadas a parte imaginária de Z (Z''), e por meio do diagrama de *Bode*, que apresenta nas abscissas o logaritmo da freqüência (f) e nas ordenadas ou o ângulo de fase em radianos (\emptyset), ou o logaritmo do módulo de impedância $|Z|$. A análise de tais diagramas permite o desenvolvimento dos “*modelos de interpretação de impedância*” ou “*circuitos de Randles*”, que comparam circuitos elétrico (resistores, capacitores, indutores) às propriedades físicas do sistema aço-concreto, facilitando o estudo.

A Figura 3.5 mostra os digramas teóricos de *Nyquist* (impedância imaginária x impedância real) e de *Bode* (log módulo da impedância total x log freqüência e ângulo de fase x log freqüência), baseados no modelo convencional de circuito equivalente formado por um resistor R_2 (=1800 Ω), e um capacitor C_1 (=1 μF), em paralelo, colocados em série, por sua vez, com um resistor R_1 de 1000 Ω .

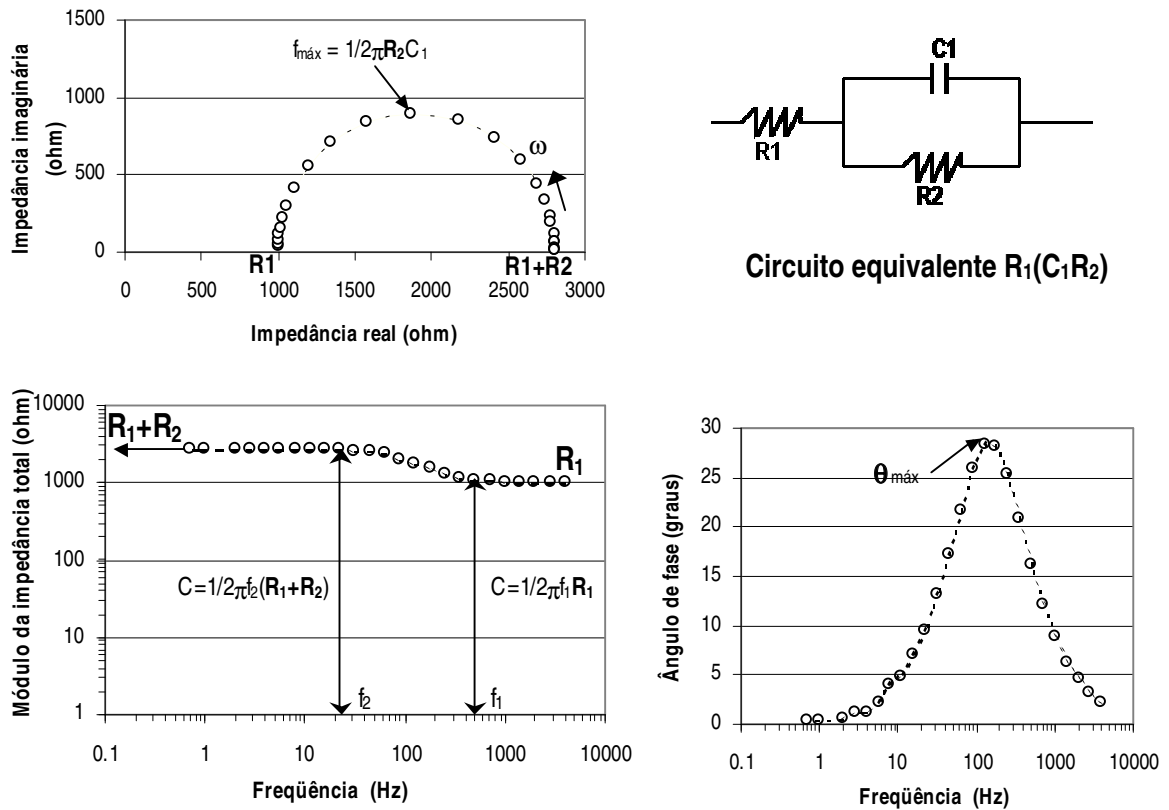


Figura 3.5: Digramas de *Nyquist* e de *Bode* baseados no circuito equivalente convencional representado por $R_1(C_1 R_2)$, sendo $R_1 = 1000 \Omega$; $C_1 = 1 \mu\text{F}$ e $R_2 = 1800 \Omega$.

No modelo proposto por Dhouibi-Hachani et al. (1996), quando o aço estava coberto por uma fina camada de produtos da corrosão, apareceram duas parcelas no modelo: uma representando o único semicírculo capacitivo presente no diagrama de *Nyquist* e a outra representando o segmento reto, que apareceu nas baixas frequências. No estado de corrosão ativa, apareceram dois semicírculos capacitivos: um relacionado com o produto formado diretamente sobre a superfície do aço e o outro correspondeu à zona de transição ou interface pasta/aço. Neste caso, uma parte da impedância, no modelo proposto pelos autores, representou o produto de corrosão formado e a outra parte representou a zona de transição. Uma terceira parte correspondeu à dispersão devido às heterogeneidades, resultantes de reação entre a pasta de cimento e o produto da dissolução do metal. Usualmente, as respostas em baixas frequências correspondem ao estado da interface pasta/aço e respostas em altas frequências correspondem ao estado da argamassa ou do concreto na interface (presença de hidróxido de cálcio, teor de umidade, porosidade, etc) (Hachani et al., 1992).

A técnica EIS, neste trabalho, foi utilizada paralelamente a técnica de R_p , utilizando-se dos mesmos corpos-de-prova cilíndricos das demais técnicas eletroquímicas, apresentado na Figura

3.4, tendo-se o cuidado de manter os eletrodos alinhados, conforme foi sugerido por Andrade et al. (1995b). Os objetivos do uso desta técnica foram: avaliar o processo de corrosão e determinar alguns parâmetros eletroquímicos à medida que os corpos-de-prova foram se contaminado ao longo dos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar. Os testes foram feitos antes da etapa de imersão dos ciclos (corpos-de-prova secos ao ar) e após a etapa de imersão dos ciclos (corpos-de-prova imersos), sob controle potencioestático numa faixa de frequências variando de 500 kHz a 10 mHz, quando o aço embutido no concreto se encontrava no estado de corrosão passiva e, variando de 500 kHz a 500 μ Hz, quando no estado de corrosão ativa. Aplicou-se sempre um sinal senoidal com amplitude de ± 10 mV no potencial de corrosão do corpo-de-prova (E_{corr}).

Os equipamentos utilizados nesta técnica foram um analisador de respostas de frequências SOLARTRON, modelo SI 1255, um potencioestato OMNIMETRA, modelo PG-19, e um osciloscópio TEKTRONIX-TDS 320, para o monitoramento da onda senoidal de potencial aplicado e de corrente medida. Durante os ensaios, o corpo-de-prova ficou protegido contra a influência de campos elétricos externos no interior de uma gaiola de Faraday, que consistiu em uma caixa metálica fechada e ligada ao aterramento.

A duração de cada teste dependeu da faixa de frequências utilizadas, variando de 10 minutos a 2 horas e 40 minutos, respectivamente, para o corpo-de-prova de aço em estado de corrosão passiva e ativa. As medidas de impedância foram feitas sempre após o monitoramento do E_{corr} , deixando-se o sistema, no início de cada teste, equilibrando-se por cerca de 15 a 30 minutos para depois aplicar o sinal de potencial senoidal.

Pela técnica EIS, o valor da corrente de corrosão, I_{corr} , foi calculado pela expressão:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_t} \quad (31)$$

Onde:

- $R_t \Rightarrow$ é a resistência de transferência de carga, determinada por meio da análise do diagrama de *Nyquist* e B é a constante da equação de Stern e Geary (1957). Para a obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), dividiu-se a I_{corr} pela área efetiva A .

A técnica de EIS foi aplicada também ao aço em solução simulada dos poros do concreto, sem ou com vários teores de NaCl, para obter-se informações adicionais sobre o processo de corrosão e compará-las com aquelas obtidas no sistema aço-concreto. O corpo-de-prova de aço e

as soluções simuladas utilizadas, bem como a preparação dos mesmos e a célula de vidro utilizada, seguiu o mesmo procedimento descrito no item 3.6.1.3.1. Os equipamentos utilizados foram os mesmos descritos anteriormente para o sistema aço-concreto quando avaliados pela técnica EIS, trabalhando-se como uma faixa de frequências entre 355,5 kHz e 89 mHz.

3.6.1.5 Determinação da queda ôhmica por interrupção de corrente

A técnica utilizada consistiu em interromper a corrente constante aplicada, que circula através do eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, e registrar-se a forma pela qual o potencial decaiu em função do tempo. Esta técnica foi utilizada com o objetivo principal de determinar o sobrepotencial de queda ôhmica no sistema aço-concreto. Também, pôde-se determinar e identificar os distintos sobrepotenciais envolvidos no sistema, por exemplo, como o sobrepotencial de transferência de carga.

Nesta técnica, foram utilizados uma bateria de 10 V, um miliamperímetro, uma chave de mercúrio, uma resistência e um corpo-de-prova de concreto (Figura 3.4). Todos os elementos foram colocados em série. Um osciloscópio TEKTRONIX-TDS 320 foi acoplado ao sistema para visualização da curva de decaimento do potencial em função do tempo. A linha vertical, aparecendo na parte inicial da curva de decaimento, foi a queda ôhmica (R_{ohm}) determinada para o sistema. O potencial foi determinado tomando-se como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Os resultados obtidos para a queda ôhmica (R_{ohm}) foram comparados com os valores da resistência elétrica do concreto (R_c). As R_c foram obtidas por meio da técnica EIS.

3.6.1.6 Medida da densidade da corrente galvânica

A determinação da densidade da corrente galvânica teve por objetivo estudar o efeito da separação do ânodo e do cátodo, formando uma célula onde os dois eletrodos ficam um de frente para o outro e, assim, obtém-se uma distribuição mais homogênea das linhas de corrente.

Para esta técnica se utilizou o mesmo tipo de corpo-de-prova usado nas demais técnicas eletroquímicas (Figura 3.4), porém moldado em duas etapas. Na primeira etapa, moldou-se uma das metades longitudinais do corpo-de-prova, sem a adição de 2,5% de $CaCl_2$. Na segunda etapa, a outra metade longitudinal foi moldada, mas se adicionando na hora da mistura 2,5% de $CaCl_2$, por massa de aglomerante, para obter-se a macrocélula de corrosão. Os corpos-de-prova, após a desmoldagem,

foram submetidos a uma cura de 7 dias em ambiente com U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$, sendo depois colocados no ambiente do laboratório, isto é, num ambiente sem controle de temperatura e umidade, onde foram feitas as medidas dos E_{corr} e das I_g , ao longo do tempo de avaliação.

Para a medida da intensidade e sentido da corrente galvânica (I_g), foi utilizado o mesmo potenciostato das demais técnicas, ligando a barra da parte com íons cloreto adicionados (ânodo) na conexão do eletrodo de trabalho do equipamento e ligando a barra da parte sem íons cloreto (cátodo) à conexão do potenciostato para o eletrodo de referência e o contra-eletrodo curto-circuitados. Aplicando-se uma d.d.p. no potenciostato que anule a d.d.p. entre o cátodo e o ânodo, a corrente indicada no equipamento foi a corrente galvânica circulando através dos dois tramos conectados. As medidas dos E_{corr} foram feitas antes da conexão dos eletrodos para a medida da I_g . Também, fez-se medidas dos E_{corr} com os eletrodos conectados para comparação com a diferença das medidas dos E_{corr} entre o ânodo e o cátodo antes da conexão.

3.6.1.7 Método potenciostático no estado estacionário

Para determinar o fluxo de oxigênio até a superfície da armadura embutida no concreto, mediu-se a intensidade de corrente catódica para o eletrodo polarizado a -750mV , em relação ao eletrodo de calomelano saturado (ECS), corrigido da queda ôhmica. Para este nível de potencial aplicado, a única reação catódica possível é a redução do oxigênio segundo Gjørv et al. (1986), sendo que a corrente catódica (I_{cat}) foi medida quando se atingiu o estado estacionário, isto é, após, aproximadamente, 14 horas e 19 horas, respectivamente, para a condição de exposição em ambiente com U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$ e para a condição de poros saturados. Antes de colocar em marcha o teste, mediu-se a R_p do corpo-de-prova para ter-se certeza de que o aço estava no estado de corrosão passiva. Caso o aço não se encontre passivado, a corrente medida pode ser de corrosão.

Utilizou-se, nesta técnica, um Potenciostato marca EG & G – PAR (Princeton Applied Research), modelo 173, e o corpo-de-prova apresentado na Figura 3.4. Após a moldagem, parte dos corpos-de-prova foram armazenados em câmara U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$ até a idade do ensaio, realizado após 1 ano da idade de hidratação do cimento. A outra parte dos corpos-de-prova, após a permanência de 58 dias na câmara U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$, foi colocada ao ar no ambiente do laboratório até a idade do ensaio. Estes últimos, antes de serem ensaiados, foram secos em estufa 105°C durante 72 horas e imersos em água potável por mais de 72 horas, para depois serem avaliados na condição de poros saturados.

A taxa de oxigênio, consumido no cátodo, pode ser expressa pela seguinte equação, segundo Gjørsv et al. (1986):

$$J(O_2) = I_{\text{cat}} / n_e \cdot F \quad (32)$$

- Onde:
- $J(O_2) \Rightarrow$ fluxo de oxigênio, em $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 - $I_{\text{cat}} \Rightarrow$ intensidade de corrente catódica no estado estacionário, em (ampère)
 - $n_e \Rightarrow$ número de elétrons transferidos pela molécula do oxigênio (= 4).
 - $F \Rightarrow$ constante de Faraday (= $96.500 \text{ coulomb} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Por meio da primeira lei de Fick, determinou-se o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{\text{ef}}(O_2)$) dentro dos poros do concreto segundo Page e Lambert (1987):

$$D_{\text{ef}}(O_2) = J(O_2) \cdot e / A \cdot C_o \quad (33)$$

- Onde:
- $D_{\text{ef}}(O_2) \Rightarrow$ coeficiente de difusão efetivo do oxigênio, em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 - $J(O_2) \Rightarrow$ fluxo de oxigênio, em $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
 - $e \Rightarrow$ cobrimento, em cm (~1,3 cm)
 - $A \Rightarrow$ área de estudo, em cm^2 (~7,75 cm^2)
 - $C_o \Rightarrow$ concentração de oxigênio em uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Segundo Page e Lambert (1987), igual a $1,06 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3.6.2 Técnicas não eletroquímicas

3.6.2.1 Inspeção visual

Antes de se fazer uma análise mais profunda no aço corroído, foi feita uma inspeção visual, onde se procurou verificar a corrosão sofrida em termos de morfologia do ataque.

3.6.2.2 Perda de massa gravimétrica

A perda de massa gravimétrica foi avaliada por meio da diferença entre a massa inicial (M_i) e a massa final (M_f) do corpo-de-prova de aço. Assim:

$$\Delta M_g = M_i - M_f \quad (34)$$

onde:

- $\Delta M_g \Rightarrow$ perda de massa gravimétrica
- $M_f \Rightarrow$ massa final obtida após o término do período de exposição do ensaio e nova limpeza do corpo-de-prova conforme descrito no item 3.3.5.1 para a retirada dos produtos de corrosão.
- $M_i \Rightarrow$ massa inicial obtida após a limpeza do corpo-de-prova conforme descrito no item 3.3.5.1.

O valor desta variável foi comparado com a perda de massa determinada por coulometria eletroquímica. A taxa de corrosão foi avaliada gravimetricamente e, então, comparada com aquela obtida eletroquimicamente, depois de um certo período de exposição aos íons cloreto.

3.6.2.3 Análise do produto de corrosão

Após o final dos ciclos de imersão em solução de 3,5% NaCl e secagem ao ar, os corpos-de-prova de concreto foram abertos e o produto de corrosão aderido no aço, na zona em exposição da barra, foi retirado por tração uniaxial. Recolheram-se os fragmentos do produto de corrosão, que foram fracionados por meio do uso de um grau e pistilo. A caracterização qualitativa dos produtos de corrosão foi feita por análise por difratometria de raios-X, utilizando-se um equipamento Philips e uma radiação $\text{CuK}\alpha$, operando com energia de 45 kV e com corrente de 45 A.

3.6.2.4 Determinação do teor de íons cloreto totais

Para a determinação do teor de íons cloreto no final dos ciclos de imersão e secagem, foi retirado amostras de concreto próximas à interface aço/pasta da zona anódica. A preparação da amostra, por dissolução do concreto pulverizado em água destilada, foi feita conforme a NBR 9917 (1987). A determinação do teor de íons cloreto totais ($\text{mg Cl}\cdot\text{litro}^{-1}$) foi feita por meio do método argentométrico, por titulação da solução contendo íons cloreto com uma solução de nitrato de prata.

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste capítulo foram apresentados os resultados, a análise e a discussão dos mesmos.

Para a análise estatística das variáveis dependentes resistência mecânica à compressão axial, índice de vazios e absorção de água, utilizou-se a análise da variância (ANOVA), introduzida por R. A. Fisher (Scheffé, 1959), por ser um método de análise mais geral e comumente utilizado. O uso da análise da variância na comparação de variáveis que seguem uma distribuição normal está baseado na relação da variabilidade das médias entre os diversos grupos (diferenças reais) e da variabilidade das observações dentro de cada grupo (diferença casual). Quando o valor de F, a um nível de significância de 5%, indicou a existência de uma diferença significativa entre as médias das variáveis analisadas, usou-se o teste de Duncan para determinar a média ou médias que diferiram significativamente das outras. Como não houve diferença estatística entre os dois blocos no delineamento proposto, a análise da variância foi feita considerando-o inteiramente casualizado e com o ganho de um grau de liberdade para o resíduo.

Consideraram-se, para a análise da variância, os seguintes fatores:

- Tipo e teor de pozolana: (100% CP V-ARI - sem pozolana); (70% CP V-ARI+30% CCA); (75% CP V-ARI+25% CV) e (50% CP V-ARI+50% CV).

- Relação a/agl: 0,40, 0,50 e 0,70.

- Idade: ⇒ 7, 28 e 91 dias, para a variável resistência mecânica dos concretos sem adição na mistura de 2,5% CaCl₂, por massa de aglomerante; 7 e 28 dias, para a mesma variável, mas com adição na mistura de 2,5% CaCl₂, por massa de aglomerante.

⇒ 600 dias da hidratação do cimento, para as variáveis, índice de vazios e a absorção de água.

4.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO AXIAL (f_c)

Os resultados médios, obtidos no ensaio de resistência mecânica à compressão axial para as idades de 7, 28 e 91 dias, para os concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70 com e sem substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV, expresso por massa de cimento, estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Resultados médios da resistência mecânica à compressão axial e desvio padrão da amostra obtidos de três repetições - concretos sem 2,5% CaCl_2 .

CONCRETOS	a/agl	Pozolana		RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)		
		CCA(%)	CV(%)	aos 7 dias	aos 28 dias	aos 91 dias
R4	0,40	-	-	45,5 ± 3,6	51,0 ± 5,9	56,8 ± 1,4
CA34		30	-	40,8 ± 1,6	50,4 ± 1,1	53,7 ± 3,8
CV14		-	25	37,3 ± 3,2	49,3 ± 4,2	54,4 ± 3,1
CV24		-	50	29,8 ± 3,2	42,4 ± 2,8	51,5 ± 2,8
R5	0,50	-	-	38,7 ± 2,8	43,3 ± 2,4	47,9 ± 1,4
CA35		30	-	31,1 ± 1,5	39,0 ± 2,0	42,4 ± 1,3
CV15		-	25	29,3 ± 0,9	35,5 ± 1,1	44,4 ± 1,2
CV25		-	50	19,7 ± 1,6	25,6 ± 1,5	34,8 ± 2,2
R7	0,70	-	-	22,9 ± 1,3	27,7 ± 1,7	30,2 ± 1,8
CA37		30	-	18,7 ± 0,5	25,3 ± 2,3	30,4 ± 1,4
CV17		-	25	18,3 ± 1,9	24,0 ± 1,5	29,2 ± 1,6
CV27		-	50	10,7 ± 0,5	16,8 ± 0,0	20,5 ± 1,0

De modo similar, a Tabela 4.2 mostra os resultados médios obtidos no ensaio de resistência mecânica à compressão axial dos concretos com adição de 2,5% CaCl_2 na produção, expresso por massa de aglomerante, para as idades de 7 e 28 dias. Aparentemente, a resistência aos 28 dias foi menos afetada pela presença do CaCl_2 , pois as relações entre as médias dos resultados de resistência dos concretos com e sem CaCl_2 , variando entre -11% e +14%, foram menores do que aos 7 dias (variando entre -18% e 27,5%). Entretanto, os valores limites deste intervalo de variação foram acompanhados, na maioria das vezes, de uma dispersão maior dos resultados de resistência

mecânica. Aos 7 dias de idade, observou-se um pequeno aumento da velocidade de crescimento da resistência na maioria dos traços estudados, devido à presença do CaCl_2 , quando comparado com os sem CaCl_2 , como era esperado. Neste caso, os resultados que não obedeceram à regra também foram acompanhados de maior dispersão. A adição de CaCl_2 é responsável pelo aumento da taxa de crescimento da resistência nas primeiras idades, principalmente nos concretos sem pozolana e com mais baixa relação a/agl, conforme foi observado neste trabalho, pois se trata de um sal acelerador de pega e endurecimento.

Tabela 4.2 Resultados médios da resistência mecânica à compressão axial e desvio padrão da amostra obtidos de duas repetições - concretos contaminados com 2,5% CaCl_2 .

CONCRETOS	a/agl	Pozolana		RESISTÊNCIA MECÂNICA (MPa)	
		CCA(%)	CV(%)	aos 7 dias	aos 28 dias
R4	0,40	-	-	54,0 ± 4,0	57,4 ± 8,2
CA34		30	-	39,4 ± 2,6	46,8 ± 0,6
CV14		-	25	44,0 ± 1,7	52,2 ± 1,4
CV24		-	50	24,4 ± 0,6	37,8 ± 0,9
R5	0,50	-	-	40,6 ± 3,1	45,2 ± 0,6
CA35		30	-	33,6 ± 1,1	40,0 ± 1,7
CV15		-	25	33,6 ± 0,0	38,2 ± 1,4
CV25		-	50	19,2 ± 0,0	25,6 ± 1,1
R7	0,70	-	-	29,2 ± 0,0	30,4 ± 1,1
CA37		30	-	23,2 ± 0,0	28,8 ± 2,3
CV17		-	25	19,6 ± 0,6	22,4 ± 0,0
CV27		-	50	13,0 ± 0,3	15,2 ± 0,0

Observou-se que os resultados médios de resistência mecânica à compressão axial variaram com a relação a/agl, o tipo e teor de pozolana utilizada e a idade de hidratação do cimento.

Pela análise da variância dos resultados de resistência mecânica à compressão axial, mostrados na Tabela 4.3, não foram comprovados somente os efeitos dos fatores principais, isto é, da relação a/agl (A), idade (C) e tipo / teor de pozolana (B), em ordem decrescente de importância, mas

também o efeito das interações (AC), (AB) e (BC). Entretanto, a interação positiva ou negativa dos fatores estudados, sobre a variável resistência mecânica, teve um efeito pouco significativo.

Tabela 4.3 Análise da variância para os resultados de resistência mecânica à compressão axial de corpos-de-prova cilíndricos - concretos sem 2,5% CaCl₂.

CAUSAS DA VARIACÃO	GL	QM	F _{calc}	F _{5%}	SIGN
Água / aglomerante (A)	2	5.754,13	1.324,48	3,08	*
Tipo / teor de Pozolana (B)	3	923,15	212,49	2,69	*
Idade (C)	2	1.874,16	431,39	3,08	*
AB	6	30,91	7,11	2,18	*
AC	4	34,30	7,90	2,45	*
BC	6	24,96	5,75	2,18	*
ABC	12	7,11	1,64	1,84	NS
Resíduo	110	4,34			

Nota: * = Significativo NS = Não Significativo.

A Figura 4.1 mostra o efeito da presença da pozolana (substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV), da relação a/agl e da idade no fator resistência mecânica à compressão axial (f_c) dos concretos sem adição de CaCl₂. Observou-se que a presença da pozolana nos concretos estudados não contribuiu para um acréscimo de resistência (efeito negativo). A substituição de 30% CCA ou de 25% CV proporcionaram um efeito similar, enquanto que a substituição de 50% CV proporcionou os menores resultados de resistência mecânica à compressão axial, quando comparado com aqueles obtidos para os concretos sem pozolana (concreto de referência), ocorrendo este comportamento para todas as relações a/agl estudadas e idades de avaliação. Enquanto que os concretos sem pozolana exibiram uma curva de crescimento linear para a resistência mecânica à compressão axial, os concretos com pozolana não apresentaram um padrão de comportamento para o crescimento deste fator no período de tempo avaliado (entre 7 e 91 dias). Na Figura 4.1, pode-se observar que a interação (ABC) (Tabela 4.3) não foi significativa, pois com o passar do tempo (isto é, aos 91 dias) as resistências mecânicas dos concretos com pozolana tenderam para valores mais próximos daquelas obtidas para os concretos sem pozolana e, então, proporcionaram diferenças não significativas na comparação das médias das resistências entre os vários traços do concreto estudados nesta idade.

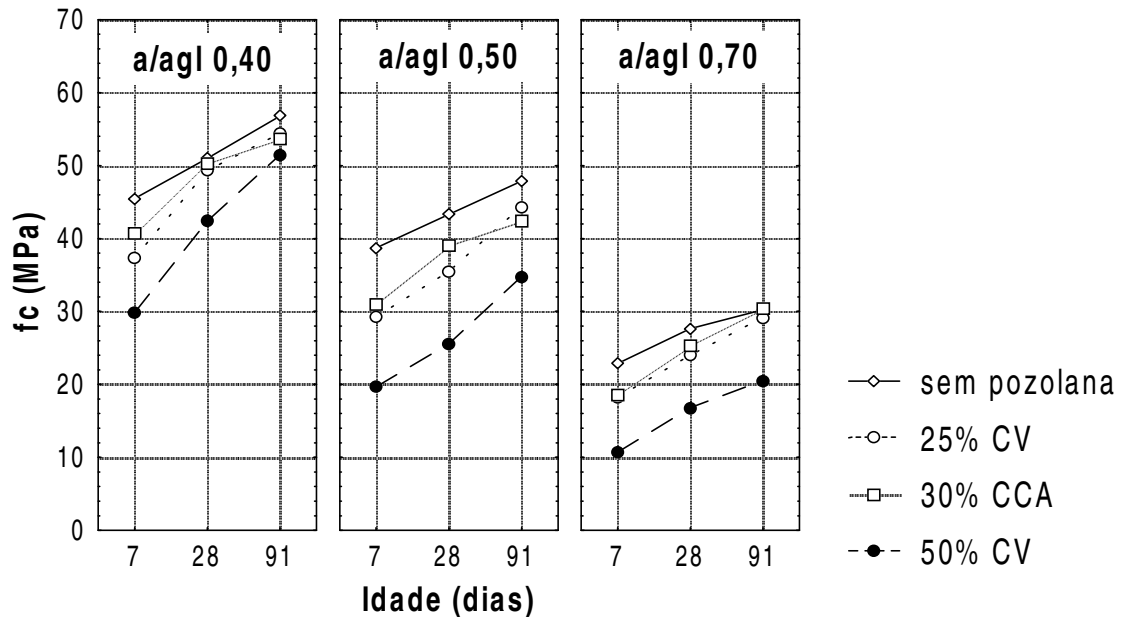


Figura 4.1 Efeito das interações dos fatores tipo e teor de pozolana, relação a/agl e idade na resistência mecânica à compressão axial dos concretos (f_c).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados médios de resistência mecânica à compressão axial dos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, sem e com substituição de 25% CV e 50% CV, mostrados na Tabela 4.1, estão de acordo com os resultados obtidos por Isaia (1995) o qual trabalhou com o mesmo tipo de cimento (CP V-ARI) e mesmos teores de substituição de CV (25% e 50%). Entretanto, a CV usada pelo autor foi proveniente do Pólo Petroquímico de Triunfo e foi moída em laboratório, sendo utilizada somente a fração com diâmetro menor do que 0,3 mm e com diâmetro médio de cerca de 12,5 μm . A Figura 4.2 ilustra o que foi dito, mostrando que os concretos estudados nesta tese, em igualdade de relação a/agl, apresentaram valores de resistência mecânica à compressão axial bastante semelhante àsquelas obtidas pelo autor citado.

Esta comparação dos resultados de resistência mecânica à compressão axial feita, mostrada na Figura 4.2, pode facilitar o entendimento do processo de corrosão do aço embutido nos concretos estudados neste trabalho, já que o autor avaliou diversos parâmetros relacionados à corrosão (consumo de CH; determinação do pH por extração de líquido dos poros; coeficiente de absorção de água, relação iônica $\{Cl\}/\{OH\}$).

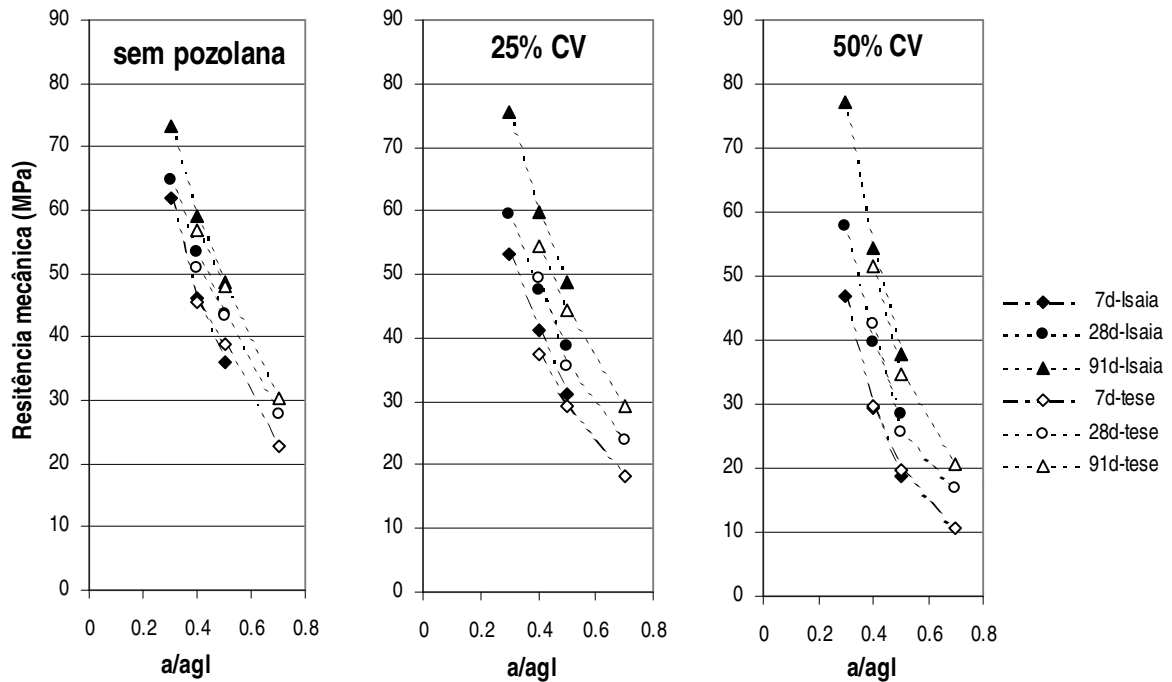


Figura 4.2 Resistência mecânica à compressão axial para concretos sem ou com substituição de 25% CV e 50% CV nas idades de 7, 28 e 91 dias.

Neste trabalho, foi utilizada a CV no seu estado natural, isto é, com diâmetro médio de 25 μm , embora seja de conhecimento técnico que o uso da CV com grau de finura similar ou superior ao do cimento melhora a resistência mecânica à compressão axial dos concretos (Álvares et al., 1988). Monzó et al. (1994), estudando argamassas com substituição de parte do cimento por 30% CV de diversas finuras, obtiveram melhoria da resistência mecânica à compressão axial somente quando as partículas de CV utilizadas tinham diâmetro menor do que 10 μm . Este resultado também foi confirmado pelo estudo feito por Kiattikomol et al. (2001), que avaliando CV de várias finuras, com diâmetro médio dos grãos de 13 μm e aplicadas em argamassas com cimento Portland, concluíram que somente os grãos menores do que 9 μm proporcionaram um índice de resistência maior do que 100% aos 28 dias de idade. Este aumento da resistência mecânica da pasta foi atribuído às partículas de CV, pois sendo as mesmas menores do que as do cimento causam a segmentação dos grandes poros e aumento do número de pontos de nucleação. A formação dos produtos de hidratação ao redor das partículas de pozolana tende a preencher os vazios capilares grandes com material microporoso e levar à nucleação do hidróxido de cálcio ao redor das partículas finas e bem distribuídas de pozolana, promovendo a substituição dos cristais grandes e orientados de hidróxido de cálcio por numerosos cristais pequenos e menos orientados, ocasionando, juntamente com os produtos da reação

pozolânica, a diminuição da porosidade da pasta (Mehta e Monteiro, 1994). Além disso, a CV com finas partículas tem grande superfície específica e, portanto, sendo mais reativa, resultando em um aumento da resistência à compressão axial (Fu et al., 2002; Chindaprasirt et al., 2004). Mesmo que as pesquisas estejam conduzindo para o uso de CV mais finas e reativas, o estudo feito por Jiang et al. (2004), usando uma CV com 28,8% de partículas retidas na # 4,5 μm , mostrou que pode ser viável a substituição parcial do cimento por 40% CV ou 60% CV. Os resultados de resistência mecânica à compressão axial dos concretos com relação a/agl 0,40, obtidos pelos autores citados, foram similares aos obtidos neste trabalho, usando uma CV com 17,9% de partículas retidas na # 4,5 μm (Tabela 3.5), mostrando que o uso de grande volume de substituição, mesmo com CV de menor finura, pode ser viabilizado quando se pretende buscar um crescimento sustentável.

Entretanto, a resistência mecânica à compressão axial dos concretos não foi somente determinada pela finura da CV. Também dependeu da relação a/agl e do teor de pozolana usada. Nos concretos estudados neste trabalho, observou-se que o aumento do teor de CV e da relação a/agl, de modo geral, diminuiu o índice de resistência aos 91 dias de idade. Este índice foi calculado dividindo-se a resistência à compressão média do concreto com pozolana pela resistência à compressão média daqueles sem pozolana e expresso em porcentagem. Assim, concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV apresentaram índices de resistência iguais a 96%, 93% e 97%; concretos com relações a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70 e com substituição de 50% CV, índices de resistência iguais a 91%, 73% e 68% (Tabela A.2, em anexo A). Esta mesma tendência de variação do índice de resistência com a relação a/agl e o teor de CV foi observada por outros autores (Isaia, 1995; Khan e Lynsdale, 2002).

Com relação aos resultados de resistência mecânica (f_c) dos concretos com substituição de 30% CCA, verificou-se que os mesmos ficaram pouco abaixo daqueles obtidos para os concretos sem pozolana. Comparando-se os valores das f_c obtidas neste trabalho para os concretos com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e com substituição de 30% CCA com aquelas obtidas por Isaia (1995), observou-se que estas atingiram apenas 66% e 58%, respectivamente, dos valores obtidos pelo autor aos 91 dias de idade, que trabalhou com o mesmo tipo de cimento e teor de CCA. Considerando-se que o autor citado usou uma CCA com adição de 50% de cinza queimada em forno de olaria e, portanto, sem controle de temperatura o qual influencia negativamente na qualidade e nas propriedades da CCA obtida (Mehta, 1992), esse bom desempenho do emprego da CCA no concreto obtido pelo autor pode estar relacionado, então, com o tamanho das partículas de pozolana utilizada, com grãos menores do que 0,3 mm e diâmetro médio de cerca de 9,5 μm , isto é, uma CCA com 28% do diâmetro médio daquela usada neste trabalho, que apresentou grãos com diâmetro médio de

34 μm (Tabela 3.5) após a moagem. Coutinho (2003), trabalhando com CCA de superfície específica igual a $22,36 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET), obteve um índice de resistência para corpos-de-prova extraídos igual a 123%, comparando a resistência mecânica à compressão axial do concreto com relação a/agl 0,43 e substituição de 20% CCA com a do concreto sem esta pozolana aos 80 dias de idade. A CCA, usada pelo autor, possuía partículas com diâmetro médio de cerca de $27 \mu\text{m}$, sendo este o provável motivo da maior resistência mecânica alcançada pelo concreto com CCA. Wada et al. (2000), trabalhando com concretos com relação a/agl 0,30 e substituição de 10% CCA com superfície específica de $42,1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET) e diâmetro médio da partícula igual a $8,4 \mu\text{m}$, obtiveram uma resistência mecânica à compressão axial cerca de 25% maior do que aquela obtida para os concretos sem esta pozolana. Para a mesma relação a/agl e porcentagem de substituição de CCA, esta última com $38,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET) e diâmetro médio da partícula de $7 \mu\text{m}$, Zhang et al. (1996) obtiveram um aumento de 12% na resistência mecânica à compressão axial do concreto com 10% CCA, em relação ao sem 10% CCA, avaliada aos 90 dias de idade. Para Mehta (1992), o desenvolvimento da pozolanidade da CCA não pressupõe uma granulometria com partículas de pequeno diâmetro, porque a estrutura de microporos existente nas partículas de CCA, como pode ser observado na Figura 3.3, fornece uma grande superfície específica, que segundo Malhotra (1993), pode ficar entre $60 - 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET).

Nesta tese, trabalhando-se com CCA com uma superfície específica igual a $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BET), isto é, menor do que aquelas usadas pelos pesquisadores citados anteriormente, obteve-se para o concreto com substituição de 30% CCA índices de resistência, calculado em relação ao concreto sem pozolana, iguais a 94%; 89% e 100%, respectivamente, para as relações a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70 aos 91 dias de idade. Embora a substituição de 30% CCA usada não tenha propiciado um acréscimo de resistência mecânica à compressão axial ao concreto, obteve-se uma diminuição do consumo de cimento igual a $80 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$, em relação aos concretos sem 30% CCA, para uma igualdade de resistência mecânica (relação a/agl 0,70). Entretanto, analisando-se o ganho de resistência mecânica à compressão axial (MPa) por unidade de cimento consumido (kg de cimento), observou-se que este valor foi maior para os concretos com 30% CCA e aumentou com o aumento da relação a/agl . Segundo Isaia (1995), este efeito ocorre pela melhor hidratação do cimento à medida que a relação a/agl aumenta em virtude do maior espaço e disponibilidade de água para que as reações de hidratação ocorram, adicionadas do efeito filler e do processo de nucleação, que proporcionam mais locais para formação de produtos hidratados.

Visualizando-se os resultados das f_c , mostrados na Figura 4.1, observou-se que houve uma tendência dos valores se aproximarem com o aumento da idade (91 dias), quando as f_c representaram as resistências mecânicas dos concretos com relação a/agl 0,40 sem ou com

pozolana. O mesmo não pode ser dito para os concretos das demais relações a/agl estudadas. Segundo Isaia et al. (2003), o alcance de resistência mecânica com o tempo dependerá do volume de material sólido por unidade de material sólido cimentício. Deste modo, primeiramente a f_c dependerá das reações de hidratação do cimento, os quais liberam o hidróxido de cálcio para reagir com a pozolana e, assim, incrementar o valor da f_c . A redução do volume total de poros, dependente das mais baixas relações a/agl , a redistribuição do tamanho de poros devido à presença da pozolana e o bloqueio dos vazios e dos canais conectados pelas partículas mais finas, também exercem influência sobre a f_c . Da mesma forma que concluiu Isaia (1996b), nos concretos de maiores relações a/agl estudados neste trabalho, além da porosidade, a reatividade da pozolana utilizada influenciou no valor da f_c , pois parte do material ativo utilizado (cimento Portland) foi substituído por um material menos reativo (isto é, CCA e CV, com índice de atividade pozolânica, respectivamente, igual a 62% e a 74%, Tabela 3.6), deixando os concretos com mais altas relações a/agl e com teor elevado de substituição em desvantagem com relação aos concretos de mais altas relações a/agl sem pozolana.

A maior variabilidade dos resultados das f_c para as menores relações a/agl , observados nas Tabelas 4.1 e 4.2, pode estar relacionada ao capeamento das superfícies de carga dos corpos-de-prova. Alguns dos requisitos básicos que deve ter o material de capeamento são a resistência mecânica à compressão axial e o módulo de elasticidade de valor igual ou superior aos do material a ser ensaiado. Bucher e Rodrigues Filho (1983) demonstraram que o material de capeamento, feito à base de enxofre (70%), material inerte (30%) e negro de fumo (0,50%, expresso por massa do enxofre), possui módulo de elasticidade na ordem de 50% do módulo de elasticidade da argamassa normal e dos concretos usuais. Embora não se esteja atendendo estes requisitos, não há restrição para o uso da mistura com enxofre para níveis de resistência mecânica à compressão axial de até 100 MPa (Neville, 1982). Então, pode-se esperar diferenças entre as amostras devido à diferença de resistência e de deformação dos materiais, mas as diferenças proporcionadas pela falta de perpendicularismo do eixo do corpo-de-prova e de paralelismo dos topos entre si, também são bastante significativas segundo o mesmo autor.

Finalmente, com base nos resultados obtidos, os concretos estudados podem ser classificados de acordo com a NBR 8953/92 – *Concretos para fins estruturais – classificação*, como pertencentes ao grupo I, com classe de f_{ck} entre 10-50 MPa. Propriedades ligadas à durabilidade podem ser deduzidas a partir dos valores da resistência mecânica à compressão axial do grupo, por exemplo, como a permeabilidade ao ar e a água, pois a resistência mecânica à compressão axial mantém uma relação inversa com a porosidade (Pandey e Sharma, 2000). Estruturas em áreas sujeitas à ação dos íons cloreto, mesmo que estando em ambiente agressivo, têm sua durabilidade

aumentada com o uso de concretos menos permeáveis, embora se saiba que existem ambientes suficientemente agressivos que terminam atacando a armadura, mesmo que esteja embutida em concretos mais compactos. Outrossim, a determinação da resistência mecânica à compressão axial é uma técnica relativamente fácil de se executar e envolve equipamento simples, tal como uma máquina de ensaio à compressão equipada com pratos de aço para assentar o corpo-de-prova em posição de ensaio, disponível em quase todos os laboratórios de materiais de construção civil e comumente utilizada para avaliar o desempenho dos concretos, dando informações complementares que ajudam a julgar a qualidade da estrutura de concreto.

4.3 ÍNDICE DE VAZIOS

O índice de vazios é um parâmetro que representa a relação entre o volume dos poros permeáveis e o volume total do concreto, normalmente conhecido como porosidade aparente. A porosidade aparente, como aquela determinada pelo método descrito pela NBR 9778 (1987), inclui os poros de gel, poros capilares e poros com ar. Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores médios do índice de vazios dos diversos concretos estudados aos 600 dias da hidratação do cimento. Vê-se que houve um pequeno aumento do índice de vazios, quando a pozolana esteve presente. Para os concretos sem pozolana, o índice de vazios aumentou com o aumento da relação a/agl, como era esperado.

Tabela 4.4 Valores médios do índice de vazios, em porcentagem, após saturação e fervura para concretos com diferentes relações a/agl, tipo e teor de pozolana.

% SUBSTITUIÇÃO	Relação água / aglomerante		
	0,40	0,50	0,70
0	10,14 ac	11,64 acd	12,91 bcd
30% CCA	14,19 b	14,98 b	14,67 b
25% CV	12,40 bcd	13,73 b	13,19 bd
50% CV	13,57 b	13,63 b	13,79 b

Nota: *Valores seguidos da mesma letra minúscula não apresentam diferença estatística significativa (teste de Duncan).

Na Tabela 4.5 está apresentada a análise da variância para o índice de vazios.

Tabela 4.5 Análise da variância dos resultados do índice de vazios obtidos após saturação e fervera para concretos com diferentes relações a/agl, tipo e teor de pozolana.

CAUSAS DA VARIAÇÃO	GL	QM	F _{calc}	F _{5%}
Água / aglomerante (A)	2	2,6795	1,73	NS
Tipo / teor de Pozolana (B)	3	9,7864	6,32	*
A B	6	0,8073	0,52	NS
Resíduo	12	1,5482		

Nota: * = Significativo NS = Não Significativo.

Na Tabela 4.5, verificou-se que somente para o fator tipo / teor de pozolana (B) houve efeito significativo. Não se comprovou efeito significativo para a relação a/agl (A) e nem para a interação (AB). Pelo teste de Duncan, mostrado na Tabela 4.4, existiu diferença estatística somente entre as médias do índice de vazios para os concretos com substituição de 30% CCA ou 50% CV, em relação aos concretos sem pozolana.

A Figura 4.3 mostra a perda de água em função do tempo de exposição no ambiente do laboratório para os concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV.

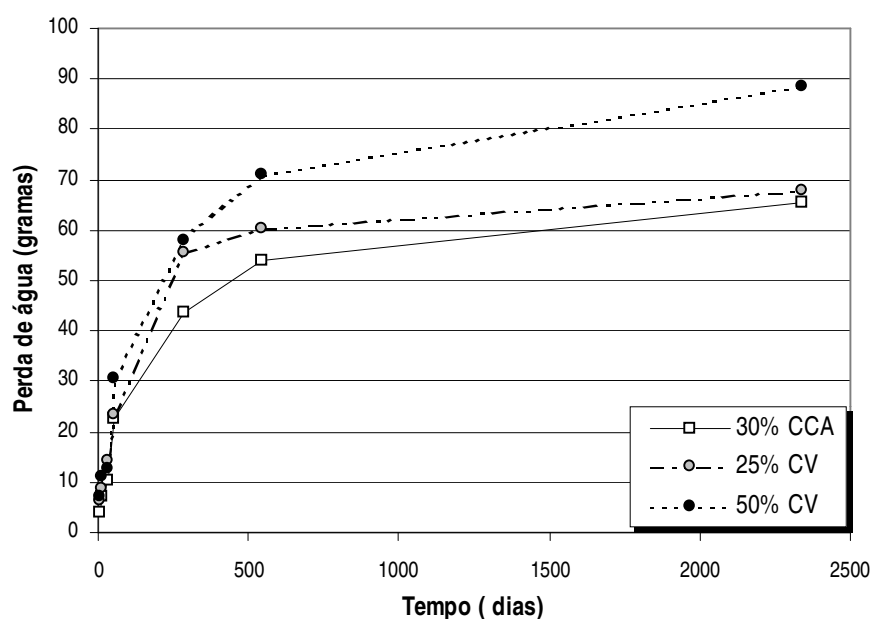


Figura 4.3 Média da perda de água por evaporação em função do tempo de exposição para concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de parte do cimento por pozolana.

Os resultados mostrados foram as médias de quatro corpos-de-prova prismáticos com dimensões 150x100x100mm. A perda de água verificada em diferentes taxas confirmou a hipótese de que houve um refinamento do tamanho dos poros pela presença da pozolana, sendo que o maior refinamento do tamanho dos poros coube à substituição de 30% CCA, seguida da substituição de 25% CV e de 50% CV.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para os concretos avaliados neste trabalho, o efeito das pozolanas foi negativo em relação à propriedade índice de vazios, porque estas aumentaram o volume total dos poros permeáveis dos mesmos. O aumento do índice de vazios dos concretos com pozolana, verificado para todas as relações *a/agl* estudadas, deve estar relacionado com o tamanho das partículas de pozolana utilizadas com diâmetro médio de 25 μm e 34 μm , respectivamente, para a CV e CCA, pois se perdeu parte da contribuição do efeito *filler*. No entanto, os resultados do ensaio de índice de vazios permitiram, de forma geral, a obtenção da porosidade capilar total do sistema. Não deu indicação do tamanho e nem da distribuição de tamanhos de poros. Este parâmetro se relacionou diretamente com a resistência mecânica à compressão axial, pois a mesma, por sua vez, se relaciona com a porosidade da matriz e da zona de transição pasta/agregado (Zhang et al., 1996).

Gastaldini e Isaia (1998), utilizando-se da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, constataram um refinamento dos poros, ou seja, um aumento no volume de poros de gel e diminuição no volume de poros capilares em pastas com relação *a/agl* 0,50 e com substituição de 50% CCA. Embora tenha ocorrido uma redução do diâmetro médio dos poros de 0,0258 μm (pasta de referência) para 0,0072 μm (pasta com 50% CCA) aos 91 dias de idade, houve um aumento de 10,9% na porosidade total da pasta com 50% CCA, em relação a de referência. Também, com o uso da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, Pandey e Sharma (2000) constataram que argamassas com substituição de 10% CV apresentaram um sensível aumento no volume de poros (diâmetro < 200Å), quando comparadas com argamassas sem CV. Entretanto, em ambas, manteve-se semelhante o volume total de poros aos 90 dias de idade. Papadakis et al. (1999) observaram, que para uma mesma porosidade, as argamassas com 20% CV apresentaram pequena permeabilidade comparada com as sem pozolana após 6 meses da hidratação do cimento. Contrariamente, Khatri et al. (2000) observaram uma pequena diminuição no volume de poros permeáveis nos concretos com

substituição de 30% CV, quando comparados com os sem pozolana para os vários níveis de resistência mecânica à compressão axial estudado.

Então, considerando-se o que foi exposto, pode-se supor que tenha havido um refinamento da porosidade que não pôde ser determinado pela técnica utilizada, pois os resultados obtidos de índice de vazios não mostraram este efeito. Entretanto, de um modo indireto, os resultados mostrados na Figura 4.3 revelaram que houve refinamento dos poros dos concretos estudados, ocasionado pela presença da pozolana. De modo semelhante, Zhang et al. (1996) e Zhang e Malhotra (1996) conseguiram verificar o refinamento proporcionado pela substituição de 10% CCA.

4.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os valores médios da variável absorção de água, obtidos aos 600 dias da hidratação do cimento e após a imersão dos corpos-de-prova, conforme descrito no item 3.5.3, estão mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores médios da absorção de água, em porcentagem, para os concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem ou com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV.

% SUBSTITUIÇÃO	Relação água / aglomerante		
	0,40	0,50	0,70
0	4,08	4,73	5,38
30% CCA	6,48	6,29	6,25
25% CV	5,08	5,73	5,64
50% CV	5,74	6,84	5,69

Os resultados médios obtidos no ensaio de absorção de água demonstraram que houve variação deste parâmetro conforme variou a relação a/agl, tipo e teor de pozolana presente. Os resultados, apresentados na Tabela 4.7, demonstraram que os concretos com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, apresentaram diferença significativa em relação aos concretos sem

pozolana. Não foram somente comprovados os efeitos dos fatores principais, mas também o efeito da interação AB. O fator tipo/teor de pozolana (B) foi o mais significativo para a variável absorção de água para os concretos estudados.

Tabela 4.7 Análise da variância dos resultados de absorção de água, obtidos após saturação, para concretos de relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem ou com substituição de 30% CCA, 25% ou 50% CV.

CAUSAS DA VARIAÇÃO	CINZA DA CASCA DE ARROZ		CINZA VOLANTE	
	F _{calc}	F _{5%}	F _{calc}	F _{5%}
Água / aglomerante (A)	4,9749	NS	23,3379	*
Tipo / teor de Pozolana (B)	133,2605	*	60,1703	*
A B	9,9771	*	9,7260	*

Nota: * = Significativo

NS = Não Significativo.

Finalmente, não se descartou a possibilidade do aumento da absorção de água devido ao aumento de microfissuras oriundas da secagem em estufa do corpo-de-prova, usada para obter-se a condição de poros permeáveis completamente sem água. Porém, a influência deve ter sido pequena e igual para todos os corpos-de-prova. Entretanto, na secagem, formam-se microfissuras circundando o agregado e radiais ao mesmo, devido às diferenças nos módulos de elasticidade entre a matriz e o agregado graúdo, entre a pasta e o agregado miúdo, ou entre o cimento hidratado e o não hidratado, afetando a porosidade e, conseqüentemente, a permeabilidade do concreto (Hearn, 1999).

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

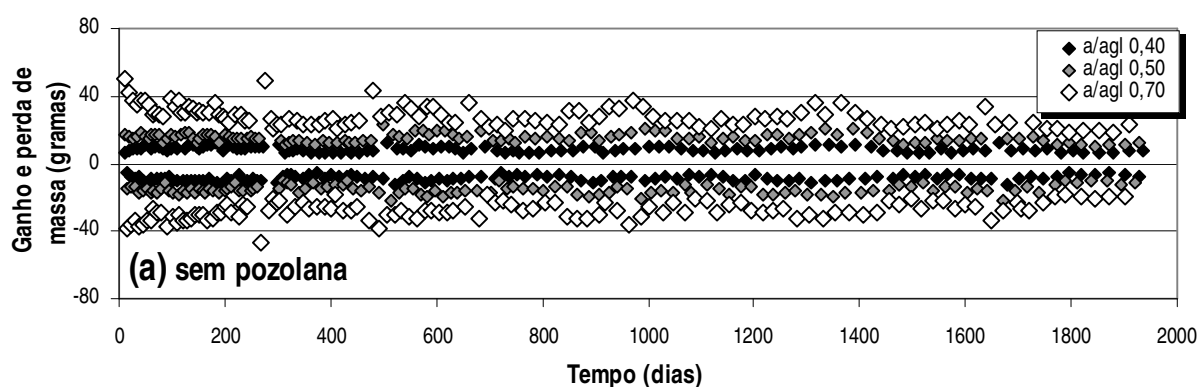
A absorção de água, obtida por total imersão do corpo-de-prova, deu uma indicação da porosidade aberta, isto é, do volume de poros que tiveram comunicação direta com a superfície externa e que poderiam permitir a entrada de gases, água e de íons para o interior do concreto. Então, a quantidade de água absorvida pode dar uma indicação da qualidade do concreto. Considerando este aspecto, os concretos com substituição de 30% CCA apresentaram uma absorção de água maior, sendo significativa a variabilidade encontrada para este em relação a dos concretos sem pozolana.

Outrossim, os resultados obtidos neste trabalho para os concretos com substituição de CV apresentaram uma absorção de água maior que aqueles sem pozolana, contradizendo os resultados obtidos por Khatib e Mangat (1995). Trabalhando com concretos com e sem substituição de 22% CV, os autores observaram que a absorção de água foi semelhante em ambos os casos estudados.

Entretanto, os resultados obtidos de absorção de água ficaram de acordo com o ganho e a perda de massa dos corpos-de-prova que serão discutidos no item 4.5 desta tese. Na Figura 4.4, observou-se que as diferenças de ganho e perda de massa, para os concretos com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e com substituição de 30% CCA, foram muito pequenas, concordando com a análise da variância apresentada na Tabela 4.7, que permitiu concluir que a relação a/agl , neste caso, não foi um fator significativo para a absorção de água. Já na Figura 4.4, para os concretos com substituição de CV, observou-se diferenças visíveis de perda e ganho de massa para as distintas relações a/agl estudadas como, também, para o teor de substituição empregado. Neste caso, a análise da variância indicou que os efeitos, tanto da relação a/agl como do tipo/teor de substituição, foram significativos.

4.5 GANHO E PERDA DE MASSA DOS CORPOS-DE-PROVA

Os resultados da variação de massa, isto é, o ganho de massa após a etapa de imersão dos ciclos e a perda de massa após a etapa de secagem ao ar para os concretos típicos, com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70, sem e com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, estão mostrados na Figura 4.4 **(a)(b)(c)(d)**. O tempo de avaliação de cerca de 5 anos começou a ser contado aos 185 dias da hidratação do cimento (tempo=0), isto é, quando se iniciaram os ciclos de imersão e secagem.



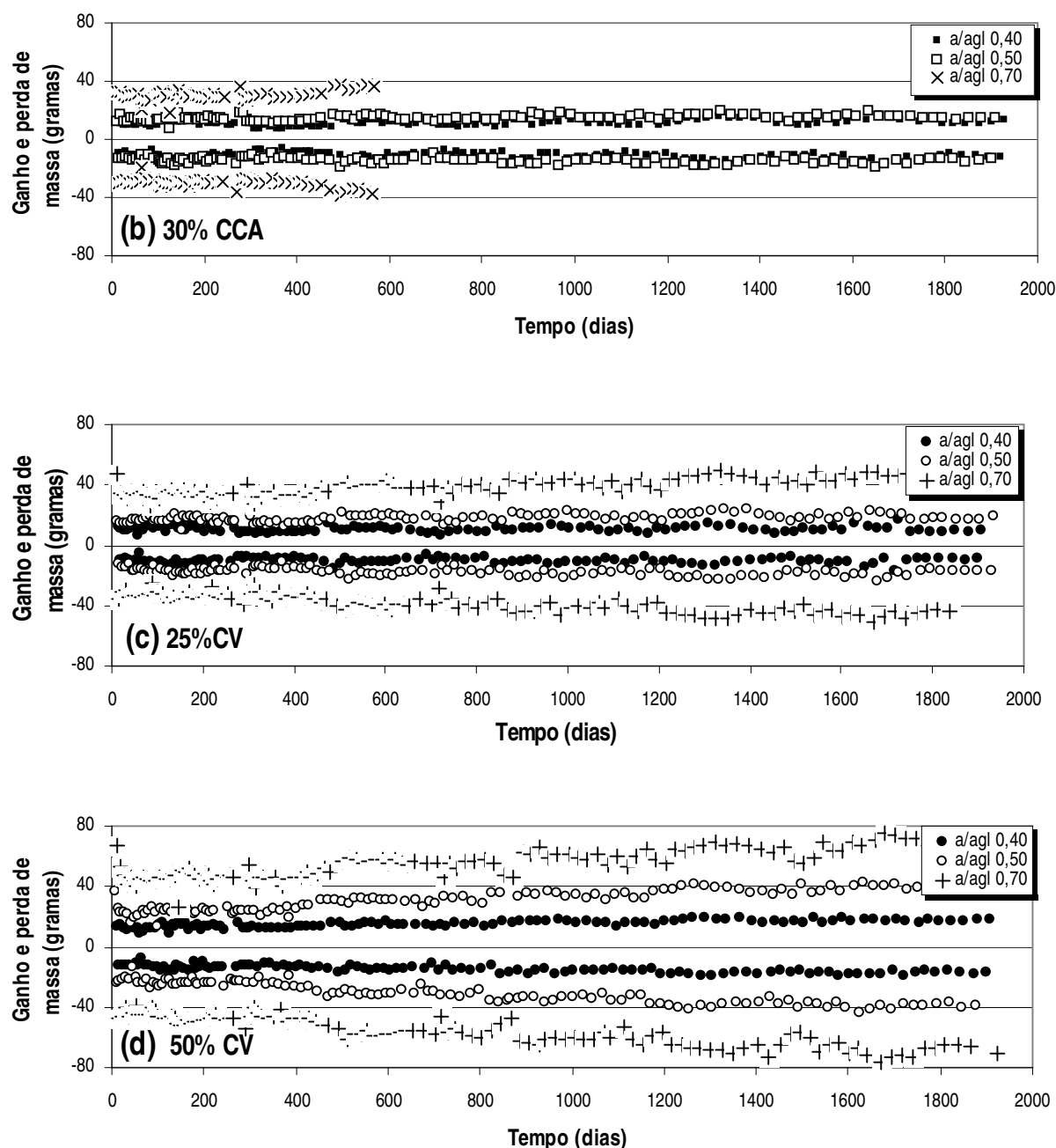


Figura 4.4 Ganho e perda de massa dos corpos-de-prova de concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, mantidos em U.R.=80-95% e $T=23^{\circ}\text{C}$ por 185 dias e sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, durante um período de cerca de 5 anos. **(a)** sem pozolana; **(b)** 30% CCA; **(c)** 25% CV e **(d)** 50% CV.

Verificou-se que os concretos com maior relação a/agl apresentaram uma variação de massa maior durante todo o período de avaliação, que foi de cerca de 5 anos. Tal fato deixou evidente que estes concretos têm uma capacidade de absorver e perder água por evaporação maior que os demais. Pôde-se observar que também os concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de

30% CCA, 25% CV ou 50% CV apresentaram uma variação de massa média, ao longo de todo o tempo de exposição, de 7%, 35% e 87% maior do que aquela apresentada pelo concreto de relação a/agl 0,70, sem pozolana, respectivamente. Do mesmo modo, variações de massa média de -3% (menor), 18%, 92% ou 38%, 31% e 85% foram encontradas para os concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,40, com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, respectivamente, em relação ao concreto sem pozolana.

A variação de massa também acompanhou as estações do ano, ficando caracterizada graficamente por meio de uma pequena oscilação nos valores. No verão, as variações foram sempre maiores do que no inverno, ocorrendo maior perda de água na secagem e, conseqüentemente, maior absorção posterior, devido às mais altas temperaturas que aconteceram nessa estação. Com o passar do tempo, houve uma tendência de ganho de massa, observada principalmente nos concretos com relação a/agl 0,70 e com pozolana. Contrariamente, os concretos sem pozolana apresentaram uma pequena diminuição de massa com o aumento da exposição aos ciclos de imersão e secagem.

Os corpos-de-prova com relação a/agl 0,70 e substituição de 30% CCA foram abertos, após 566 dias de iniciado os ciclos de imersão e secagem, para a verificação da conformidade entre a perda de massa gravimétrica e eletroquímica.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Ficou evidente que a proteção dada pela menor relação a/agl foi exercida em forma de barreira, por meio da menor permeabilidade proporcionada ao concreto. Concretos que ganham ou perdem maior massa de água são concretos mais porosos, que permitem que a água, íons agressivos e gases penetrem para o seu interior com mais facilidade. Os resultados mostraram que os concretos com pozolana apresentaram maior perda e ganho de água. Embora tenha ocorrido um pequeno aumento no índice de vazios dos concretos com pozolana em relação aos sem, que poderia justificar este comportamento, este aumento somente foi significativo para os concretos com substituição de 30% CCA ou com 50% CV, conforme comprovado no item 4.3 deste trabalho. Porém, a taxa de perda de água na secagem, determinada para os concretos com relação a/agl 0,50 (Figura 4.3), cresceu com o teor de pozolana na seguinte ordem: 30% CCA < 25% CV < 50% CV. Extrapolando estes resultados para os concretos de relação a/agl 0,70 e com pozolana, pôde-se chegar à conclusão de que à medida que aumentou a perda de água na etapa de secagem ao ar deve ter ocorrido, também, maior absorção

na etapa de imersão, pois o mecanismo de sucção capilar, que predomina no início do período de umedecimento nos ciclos de imersão e secagem, foi maior quando mais seco estava o concreto.

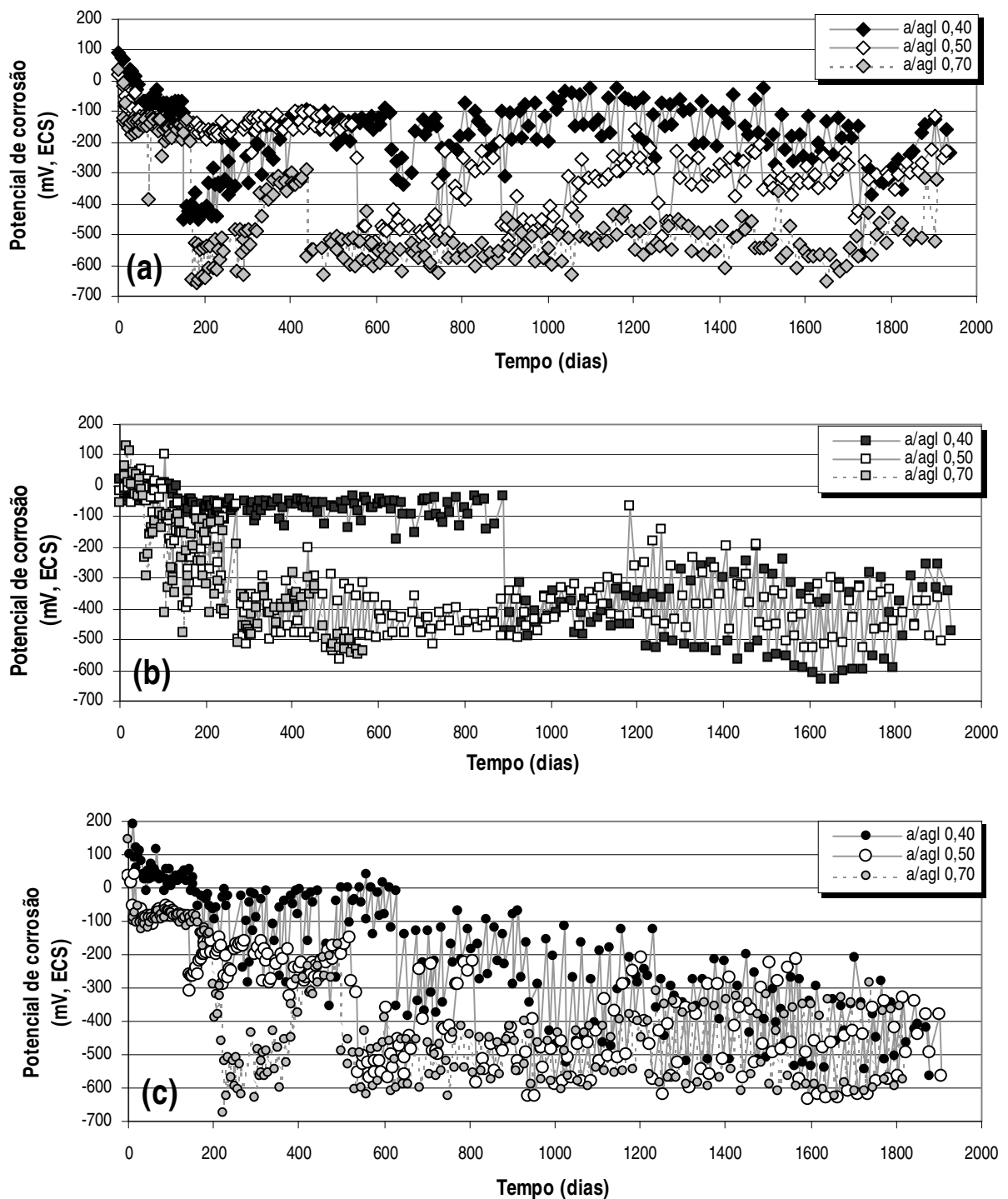
A tendência de ganho maior de massa ao longo dos ciclos de imersão e secagem, observada nesta tese, pode estar associada à maior higroscopicidade, decorrente do aumento do teor de íons cloreto nos poros do concreto ao longo dos ciclos. Este fato também foi observado por Vieira (2003a). Outrossim, não se pôde ignorar que os concretos com substituição de 25% CV e, principalmente, os com 50% CV sofreram um desgaste superficial ao longo do tempo de exposição aos ciclos. Thomas e Matthews (2004) observaram que concretos com relação a/agl 0,54 e com substituição de 15% CV ou 30% CV sofreram pequeno desgaste superficial entre 2 e 10 anos, quando ficaram sob a ação das marés. Neste caso, o desgaste superficial foi atribuído ao ataque químico, ocasionado predominantemente pelos sulfatos presentes na composição da água do mar. Nesta tese, os concretos ficaram sujeitos a uma solução com 3,5% NaCl simulando a água do mar e, também esta ocasionou um desgaste superficial similar ao observado pelos autores citados, nos cerca de 5 anos de exposição.

Os resultados, mostrados na Figura 4.4, demonstraram que os concretos sem pozolana com o tempo de permanência em exposição aos ciclos, passaram a ter um menor ganho e perda de massa. Isto pode estar relacionado com o bloqueio da porosidade devido à continuidade das reações de hidratação (McCarter et al., 2003; Diamond, 2004) e/ou à reação entre os componentes do cimento e o íon cloreto (Mangat e Molloy, 1995). A análise da microestrutura do concreto mantido por tempo prolongado sob a ação da água do mar, realizada por Mohammed et al. (2002a), revelou que a região superficial ficou mais densa devido à reação entre os produtos de hidratação e a água do mar, ocorrendo precipitação nos poros de etringita, sal de Friedel e hidróxido de magnésio. A formação de cloroaluminatos fica dependente do tempo e ocorrem com maior facilidade nos concretos com maior relação a/agl , pois estes possuem grandes poros e uma rede capilar interconectada que favorece a entrada e a difusão dos íons cloreto que encontram grande área superficial com C_3A disponível para reagirem (Mangat e Molloy, 1995).

Em conformidade com outros pesquisadores (Al-Amoudi, 1995; Vieira, 2003a), observou-se que a perda e o ganho de massa foram maiores para os concretos com maior relação a/agl . Assim, os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl sofreram maior degradação.

4.6 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{corr})

Resultados do monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}), para o aço embutido nos concretos com relações a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, sem e com substituição de 30% CCA, de 25% CV ou de 50% CV, por massa de cimento, sujeitos aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem no ambiente do laboratório, para um período de avaliação de cerca de 5 anos, iniciado aos 185 dias da hidratação do cimento (tempo=0), estão mostrados na Figura 4.5 (a)(b)(c)(d).



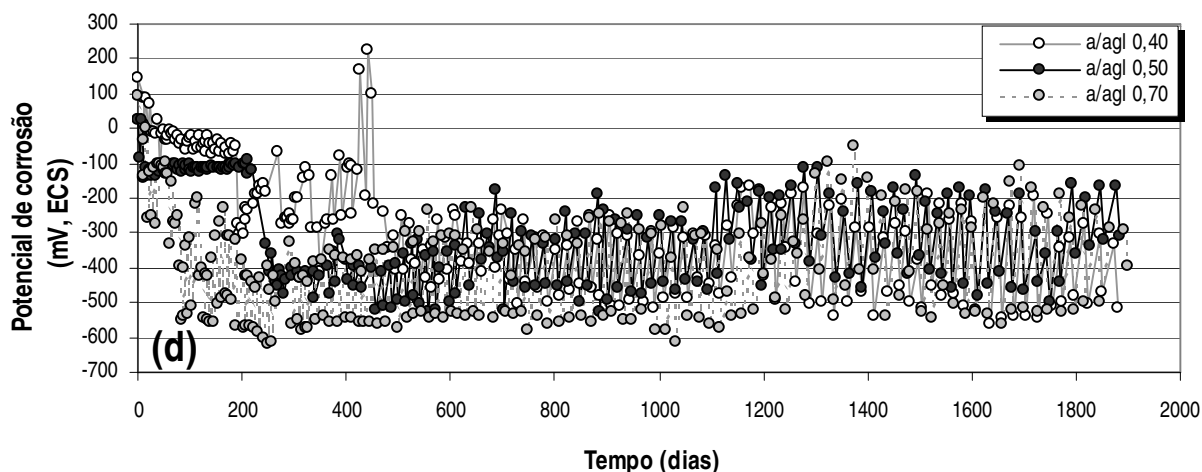


Figura 4.5 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relações a/agl 0,40, 0,50 e 0,70: **(a)** sem pozolana; **(b)** 30% CCA; **(c)** 25% CV e **(d)** 50% CV.

Nos concretos sem pozolana, observou-se que os valores dos E_{corr} foram mais positivos no início dos ciclos, variando entre +96 mV(ECS) a -74 mV(ECS) para todas as relações a/agl estudadas.. À medida que o número de ciclos de imersão e secagem foi aumentando, houve uma tendência do E_{corr} assumir valores mais negativos. Após ter atingido valores menores do que -270 mV(ECS) e decorrido alguns ciclos, os valores dos E_{corr} retornaram para patamares mais positivos, indo para a zona de corrosão ativa-passiva ou para a zona passiva, segundo o critério da ASTM C876. Em todo o período avaliado, também se pôde observar que o E_{corr} oscilou entre valores menos e mais negativos, respectivamente, para as medidas feitas antes e depois de cada etapa dos ciclos. No início do período de avaliação, a amplitude de variação do E_{corr} foi muito pequena, passando a variar, muitas vezes, com uma amplitude maior após ter atingido o estado de corrosão ativa.

O aço típico (CP individual, representativo do grupo) embutido no concreto com relação a/agl 0,70, mostrado na Figura 4.5 **(a)**, apresentou um período de iniciação do processo de corrosão de 169 dias. No momento da despassivação, o E_{corr} caiu drasticamente para -646 mV (ECS), ultrapassando o potencial de -270 mV(ECS) e, deste modo, atingindo o estado de corrosão ativa pelo critério da ASTM C876. No monitoramento do E_{corr} para os aços típicos embutidos nos concretos com menores relações a/agl (0,40 e 0,50), também mostrado na Figura 4.5 **(a)**, verificou-se valores dos E_{corr} iguais a -451 mV(ECS) e -522 mV(ECS), respectivamente, após 153 dias e 560 dias do início dos ciclos. Porém, nestes dois casos, o E_{corr} não permaneceu mais negativo do que -270 mV(ECS) no prosseguimento dos ciclos de imersão e secagem, retornando a cada queda abrupta, sucessivamente,

para patamares mais positivos. No concreto com relação a/agl 0,40 ocorreu, provavelmente, o acúmulo de produto de corrosão sobre o ânodo e o aço passou a apresentar valores mais nobres para o E_{corr} . Assim, ao atingir níveis mais catódicos (< -270 mV, ECS), o E_{corr} do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 somente permaneceu neste patamar até o final do período de avaliação, depois de ter passado por uma tentativa de se repassivar. O E_{corr} do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50, durante o período de avaliação, oscilou entre a faixa de corrosão ativa e a faixa ativa-passiva, enquanto que o E_{corr} do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, após ter atingido o patamar de corrosão ativa, retornou para a faixa de corrosão passiva, ficando nesta faixa até quase o final do período de avaliação. Os resultados apresentados na Figura 4.5 **(a)** evidenciaram que a relação a/agl influenciou no comportamento à corrosão do aço embutido nos concretos sem pozolana.

Os resultados típicos do monitoramento do E_{corr} para os aços embutidos nos concretos com substituição de 30% CCA, por massa de cimento, mostrados na Figura 4.5 **(b)**, também demonstraram que os valores dos E_{corr} , inicialmente mais positivo e variando entre +149 mV(ECS) e -12 mV(ECS), tenderam para valores mais negativos ao longo do período de avaliação devido à exposição aos ciclos de imersão e secagem, passando a oscilar de uma menor para uma maior amplitude após atingido um potencial mais negativo do que -270 mV(ECS). Observou-se que o tempo de iniciação do processo de corrosão foi pequeno (63 e 146 dias) para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e a/agl 0,50, e grande (893 dias) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40.

Na Figura 4.5 **(c)** e **(d)**, ao observar-se o comportamento das barras de aço embutidas no concreto com substituição de 25% CV e 50% CV, por massa de cimento, vê-se que os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, já se despassivaram no início dos ciclos de imersão e secagem, enquanto que os aços embutidos nos concretos de menores relações a/agl se despassivaram em um tempo maior. De forma semelhante aos demais casos, inicialmente o E_{corr} apresentou-se mais positivo (variando de +120 mV a -138 mV, ECS, considerando-se todas as relações a/agl) decrescendo rapidamente e passando a apresentar valores menores do que -270 mV(ECS) em 199 dias e 84 dias após o início dos ciclos de imersão e secagem, respectivamente, para os concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV ou 50% CV. Com o aumento do teor de CV nos concretos, ocorreu um decréscimo do tempo para o início do processo de corrosão, considerando-se o valor do E_{corr} medido.

Depois de atingido um valor mais negativo do que -270 mV(ECS), o E_{corr} dos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 50% CV, por massa de cimento, ficaram oscilando com uma grande e crescente amplitude, ocasionada, provavelmente, pela variação

do teor de umidade dos poros do concreto com o aumento do número de ciclos. Assim, no período de oscilação do E_{corr} , valores em torno de -250 mV(ECS) foram medidos antes da etapa de imersão. Valores em torno de -625 mV(ECS) foram medidos após a etapa de imersão dos ciclos.

Conforme foram se desenvolvendo os ciclos de imersão e secagem, observou-se um comportamento diferenciado para os diferentes corpos-de-prova, quando se refere ao período de iniciação do processo de corrosão. Assim, os quatro corpos-de-prova de aço avaliados e embutidos nos dois blocos de concreto de mesmo traço apresentaram tempos diversos para o início do processo de corrosão ativa. Este comportamento diferenciado pode ser observado nas Figuras B.1-12, anexo B.

Eventualmente para uma comparação, os valores das densidades de corrente (i_{corr}) foram determinados no final da etapa de secagem e ao final da etapa de imersão dos ciclos, sendo os valores apresentados na Tabela A.3, em anexo A. No período de avaliação, observou-se que os valores dos E_{corr} no final da etapa de secagem foram mais positivos, acompanhados de menores densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) e maiores valores para a resistência de queda ôhmica (R_c). Após a etapa de imersão, os valores dos E_{corr} apresentaram-se mais negativos, acompanhados de maiores densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) e de menores valores para a resistência de queda ôhmica (R_c).

A Tabela 4.8 complementa os resultados obtidos no monitoramento do E_{corr} . Na mesma foram apresentados os valores (mais e menos catódicos) obtidos para os potenciais de corrosão (E_{corr}), quando as quatro barras de aço embutidas nos dois corpos-de-prova de concreto de diferentes traços estudados atingiram a faixa de corrosão ativa pela primeira vez, segundo o critério da ASTM C876 (1991), permanecendo na mesma faixa por mais alguns ciclos; a correspondente faixa de variação de duração do período de iniciação do processo de corrosão e a mediana para o período de iniciação. A mediana, apresentada na Tabela 4.8, representou o tempo de exposição necessário para que ocorresse a primeira queda do E_{corr} para valores menores do que -270 mV(ECS). É uma medida mais realista que a média aritmética e por isso foi usada para substituir a média como parâmetro de posição.

Observou-se uma relação inversa entre o período de iniciação (mediana) para a despassivação e a relação a/agl. Os resultados da mediana, mostrados na Tabela 4.8, também revelaram que os aços embutidos nos concretos sem pozolana se despassivaram, segundo o critério da ASTM, em um tempo maior do que aqueles embutidos nos concretos com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, por massa de cimento, excetuando-se o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 sem pozolana. Particularmente, neste caso, um dos quatro corpos-de-prova de

aço avaliados ainda não havia atingido o estado de corrosão ativa ao final dos 5 anos de avaliação, como pode ser constatado na Figura B.1, em anexo B. Ocorreram quedas drásticas, em alguns momentos do monitoramento do E_{corr} dos aços embutidos nos concretos com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e sem pozolana. Mas, logo em seguida o E_{corr} retornou para a zona de potenciais indicativos de um processo de corrosão passiva.

Tabela 4.8 Intervalo de iniciação do processo de corrosão, mediana do período de iniciação e o E_{corr} correspondente para quatro corpos-de-prova de aço embutido nos concretos de diferentes traços, sujeitos aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar por cerca de 5 anos.

CONCRETOS ↓	Intervalo de variação do E_{corr} (mV, ECS)	Período de iniciação (dias)	Período de iniciação Mediana (dias)
R4	- 281 a - 451	153 a 335	220
R5	- 366 a - 522	122 a 560	258
R7	- 271 a - 646	169 a 423	342
CA34	- 386 a - 470	381 a 993	785
CA35	- 296 a - 400	146 a 276	211
CA37	- 292 a - 484	34 a 293	165
CV14	- 303 a - 397	175 a 1.309	849
CV15	- 278 a - 419	132 a 524	236
CV17	- 289 a - 590	94 a 199	101
CV24	- 298 a - 389	479 a 1.336	887
CV25	- 330 a - 336	246 a 638	392
CV27	- 299 a - 548	13 a 118	68

Embora não se tenha observado um comportamento padrão, pôde-se concluir resumidamente que houve pelo menos uma tentativa de repassivação do aço embutido nos diferentes concreto avaliados após ter atingido um valor do E_{corr} menor do que -270 mV(ECS). Porém, para os aços embutidos nos concretos com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50 sem pozolana, a queda do E_{corr} foi mais drástica, indo de -110 mV(ECS) para -471 mV(ECS), em média. Com algumas exceções, os aços embutidos nos concretos com pozolana passaram novamente para a zona ativa/passiva ou passiva após uma queda do E_{corr} de -125 mV(ECS) para -330 mV(ECS), em média. Portanto, os aços

embutidos nos concretos sem pozolana, em média, sofreram uma queda mais íngreme antes de ocorrer, ou não, o retorno do E_{corr} para valores mais nobres. Em média, a queda do E_{corr} foi mais íngreme para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 sem ou com pozolana, decrescendo com a diminuição da relação a/agl .

O intervalo em que variou os potenciais de corrosão (E_{corr}), mostrados na Tabela 4.18, quando pela primeira vez os C.P.individualmente atingiram um potencial menor do que -270 mV(ECS) foi tanto menor quanto maior a resistência mecânica, conseqüentemente, quanto menor a relação a/agl dos concretos estudados com pozolana, ou sem. Este fato pode estar relacionado à maior homogeneidade das zonas de interface dos concretos de mais baixas relações a/agl .

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O potencial estacionário medido externamente, denominado de potencial de corrosão (E_{corr}), será um potencial misto, variando dentro de uma faixa limitada pelo potencial da reação anódica, reversível, de dissolução do metal ($Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$) e o potencial da reação catódica de redução do oxigênio ($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$), ocorrendo, ambas, na superfície do metal. Além da reação catódica de redução do oxigênio, também podem ser consideradas outras possibilidades, tais como as descritas no item 2 da revisão bibliográfica. Assim, o E_{corr} estabeleceu-se onde a soma das densidades de corrente das reações anódicas e catódicas anularam-se. Ao valor lido, acrescentou-se o sobrepotencial de queda ôhmica. Então, pode-se dizer que o potencial estacionário medido externamente no sistema aço-concreto foi igual a: $E_{corr} = E_{ECS} - E_{aço} + IR_c$ (equação 1, item 1.1.3)

Normalmente, a parcela IR_c é de difícil determinação, sendo o resultado do somatório de várias contribuições, algumas delas pequenas (Francois et al., 1995). Assim, aparecem adicionadas à parcela mais significativa, ou seja, a variação do potencial devido à resistividade elétrica do concreto, outras parcelas tais como: a variação do potencial que ocorre entre o ECS e a esponja umedecida, usada para melhorar o contacto entre o ECS e a superfície do concreto; a diferença de potencial entre a água da esponja e a do líquido intersticial dentro dos poros do concreto, que possui íons e concentração diferentes da solução de umedecimento e a variação do potencial na interface metal/solução dos poros do concreto. Esta técnica, entretanto, é independente da queda ôhmica, sendo IR_c uma fonte de erro comum nas demais técnicas eletroquímicas. Mas, estas variações de

potenciais que surgem no caminho entre o metal e o ECS, devem ser constantes para corpos-de-prova de mesmo traço, para que não seja introduzido um erro casual nas medidas dos E_{corr} .

Neste estudo se observou que os aços embutidos em um mesmo bloco de concreto não apresentaram o mesmo valor do E_{corr} . Normalmente, isto ocorreu nas medidas dos E_{corr} feitas para os aços embutidos nos concretos de mais baixas relações a/agl e, concomitantemente, ou não, com a presença da pozolana. Tessari (2001), avaliando o aço embutido em diferentes blocos de concreto, mas com o mesmo traço, executados com cimento CP V-ARI e relações a/c entre 0,30 a 0,80, também encontrou maior diferença nos valores dos E_{corr} para os aços embutidos nos concretos com mais baixas relações a/c estudadas (0,30 e 0,35). Estas diferenças encontradas devem estar relacionadas certamente com a interface pasta/aço dos concretos de baixas relações a/agl , pois sendo menos espessa, mais homogênea e densa proporciona poucas condições para o transporte iônico, quando comparada com a interface de concretos de maiores relações a/agl . Além desta questão, pode haver diferenças relacionadas com as circunstâncias particulares da superfície de cada metal e do meio próximo a ele, principalmente, no que se refere à composição e à natureza da solução dos poros do concreto na interface pasta/aço. As diferenças químicas do meio próximo a barra devido à diferença de alcalinidade, de concentração de íons cloreto, de disponibilidade de oxigênio ou ocasionada pela lixiviação de álcalis para a interface ou aquelas proporcionadas pelas heterogeneidades do concreto, tais como a presença de fissuras e vazios, incorporação da pozolana e aquelas originadas pelo fenômeno de exsudação (Castel et al., 1975), que tornam particular a microestrutura do concreto na interface pasta/aço, também tornam o valor do E_{corr} particular. É normal o valor do E_{corr} depender enormemente do meio e seu valor pode não estar relacionado com o estado de corrosão (Khan, 1991; Cigna et al., 1993; Figueiredo, 1994). Os defeitos estruturais, que geralmente existem na superfície do metal, tais como os contornos do grão, segregações, inclusões não metálicas, também podem induzir uma maior probabilidade de ocorrência de corrosão em um determinado metal e, necessariamente, não, num outro, mesmo que ambos estejam embutidos no mesmo bloco de concreto. Assim, como o E_{corr} sofre influências, tais como das condições da superfície do aço que fica exposta, das condições do meio onde está inserida a barra e da resistividade elétrica no caminho entre o eletrodo de referência e a barra de aço embutida, se esperaria que, na maioria das vezes, o valor do E_{corr} fosse difícil de ser reproduzido, como ocorreu neste trabalho.

Com a colocação em marcha dos ciclos de imersão e secagem, teve-se a influência destes no conteúdo de umidade e na microestrutura da matriz do concreto com o passar do tempo. O teor de umidade livre nos poros governou a entrada do oxigênio (mostrado na Tabela 4.30, item 4.12) e o mecanismo de transporte da água e de íons dissolvidos (discutido no item 2.1.5 da revisão de

literatura). Baseando-se nos estudos feitos por Hong e Hooton (1999), pode-se esperar que a difusão dos íons cloreto na matriz diminua com o aumento do número de ciclos, devido ao prosseguimento das reações de hidratação, fixação dos íons cloreto pelos compostos do cimento, etc, podendo ocorrer diminuição ou até mesmo o bloqueio dos locais anódicos, levando o E_{corr} a assumir valores mais nobres (Baweja et al., 2003), principalmente naqueles embutidos em concretos de menor relação a/agl. Com o aumento do número de ciclos, a secagem ficou mais lenta, pois a porosidade capilar mais tortuosa e fechada juntamente com a presença dos íons cloreto na matriz (devido ao seu caráter higroscópico) dificultaram a saída da água. Assim, pode-se esperar que a água contaminada com íons cloreto que entra na etapa de imersão percorra caminhos diferenciados na matriz, a cada novo ciclo de imersão e secagem, podendo, talvez, ser movimentada por mecanismo diferente da difusão em poros saturados, já que o concreto fica sujeito a uma distribuição heterogênea de água na porosidade interna. As variações proporcionadas pelos contínuos ciclos de secagem e umedecimento também podem introduzir alguma dificuldade para se reproduzir o valor do E_{corr} .

Enquanto se encontrava passivada, a superfície exposta do aço embutido no concreto exibiu um potencial mais positivo e uniforme para toda a superfície. O pequeno teor de umidade nos poros do concreto tornaram as medidas dos E_{corr} difíceis de serem feitas, oscilando próximo do zero mV, isto é, entre valores mais ou menos negativos, até se estabilizarem, após transcorridos alguns minutos. Este comportamento descrito é característico do estado de passividade do aço embutido no concreto e também foi observado por outros pesquisadores (Miretti et al., 1996). Quando o aço se encontrava passivado, dependendo das condições de umidade dos poros próximo a superfície do metal, o E_{corr} poderá variar numa faixa muito grande de potenciais (+175 mV a -594 mV, ECS) (Pourbaix, 1974; Hansson, 1984 e Wheat e Eliezer, 1985; Sagüés et al., 2003). Esta dependerá da quantidade de oxigênio disponível nas zonas catódicas, estando diretamente relacionado com o grau de saturação dos poros do concreto. Para o aço, já foram observados valores do E_{corr} na ordem de -650 a -600 mV(ECS) depois de algumas horas da moldagem dos corpos-de-prova em argamassa, quando deixados em um ambiente com U.R.=100% (Figueiredo, 1994). Embora os valores do E_{corr} tenham se apresentado bastante catódico neste caso, não foram indicativos de um processo de corrosão ativa, mas, sim, relacionados com a baixa disponibilidade de oxigênio nas proximidades da barra, como foi constatado por Semino e Galvele (1976), trabalhando com o ferro em soluções de-aeradas.

Por outro lado, valores do E_{corr} mais positivos, obtidos na condição seco ao ar aos 185 dias da hidratação do cimento, podem ser atribuídos à maior disponibilidade de oxigênio na interface pasta/aço, devido a retirada dos corpos-de-prova do ambiente de condicionamento com

U.R.=80-95% e $T \sim 23^{\circ}\text{C}$ e colocados para secagem no ambiente do laboratório. O ambiente não estando com U.R.=100%, ocasionou a perda de umidade com o passar do tempo, tanto mais quanto maior a relação a/agl e o teor de pozolana presente. Assim, a maior porosidade de alguns concretos estudados levou o E_{corr} destes a assumir valores bem mais positivos, principalmente, antes do início dos ciclos devido ao maior valor da parcela IR_c . Então, na avaliação por monitoramento do E_{corr} torna-se importante o conhecimento do grau de umidade dos poros do concreto porque este interfere muito no valor medido do potencial, concordando com Miretti et al. (1996) e González et al. (2004).

No aço embutido no concreto, as zonas anódicas (onde ocorre a dissolução do metal, liberando íons para a solução) e as catódicas (onde ocorre a reação de redução do oxigênio dissolvido, na superfície do metal) são mais ou menos separadas, formando microcélulas de corrosão. Neste caso, o potencial não é uniforme em toda a superfície do metal. Nas zonas anódicas, ocorre um decréscimo do potencial para valores bem mais negativos conforme for aumentando a dissolução do metal. Deste modo, criando-se uma grande diferença com relação ao potencial da zona catódica, que ao permanecerem passivadas, exibem um potencial mais positivo. Neste caso, a diferença de potencial medida externamente (E_{corr}) será um valor intermediário entre o potencial das zonas anódica (E_{corr}^a) e aquele das zonas catódica (E_{corr}^c), acrescida, principalmente, da queda ôhmica (IR_c). Segundo o critério da ASTM, este potencial externo deve ser menor do que -270 mV(ECS) para situar-se na zona de corrosão ativa. Assim, o aço exibiu um E_{corr} mais negativo quando estava no estado de corrosão ativa, sendo resultado da microcélula de corrosão, onde as áreas catódicas e anódicas, ou sua razão (isto é, A_c/A_A), variaram com o tempo de exposição aos ciclos e, conseqüentemente, o E_{corr} assumiu valores variáveis com o tempo de exposição, devido ao aumento do nível de contaminação e, talvez, a diminuição gradativa do pH. Entretanto, o pH das soluções saturadas de Ca(OH)_2 ou da solução dos poros do concreto varia muito pouco com o aumento da concentração de íons cloreto (Gjorv e Vennesland, 1976; Al-Hussaini et al., 1990; Al-Amoudi et al., 1991), mas depende do cátion associado (Al-Hussaini et al., 1990) e da reserva alcalina (Gjorv e Vennesland, 1976).

Entretanto, somente o deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos do que -270 mV(ECS) não é indicativo do início de um processo de corrosão ativa. Em solução de-aerada com $0,5 \text{ M NaCl}$, a 25°C , o ferro puro permanece passivo para potenciais entre -612 mV(ECS) e -562 mV(ECS) (Semino e Galvele, 1976), sendo -562 mV(ECS) , nestas condições, o potencial de pite quando o $\text{pH}=11$. Não ocorrendo grande variação no potencial de pite quando o pH se situar entre 8 e 13 (Strehblow e Titze, 1977). O início do processo de corrosão depende da influência de vários fatores que são interdependentes. No processo de corrosão localizada, além do potencial externo e do teor de

umidade nos poros do concreto, também exerce um papel importante a concentração de íons cloreto nas proximidades da barra (Mizuno, 1990). Provavelmente, a queda do valor do E_{corr} observado neste trabalho, esteja relacionada com a presença dos íons cloreto próximo à barra e a conseqüente quebra da passividade. Todavia, os valores dos E_{corr} pouco mais catódicos do que -270 mV(ECS) ficaram difíceis de serem relacionados com a quebra da passividade, podendo ficar situados dentro da probabilidade de 10% de que um processo de corrosão ativa não tenha sido instalado no metal. Mesmo assim, estes foram tomados como referência do início do processo de corrosão ativa, quando não houve um imediato retorno do E_{corr} para valores mais nobres. Na literatura, valores em torno de -550 mV (ECS) ou variando entre -450 a -550 mV(ECS) foram encontrados por González et al. (1998) e Gu et al. (2000), respectivamente, e relacionados com a quebra da passividade. A queda drástica para -300 mV(ECS) no monitoramento do aço em corpos-de-prova de argamassa a/c 0,60 submetidos aos ciclos de secagem e umedecimento, obtido por Nepomuceno et al. (1997), ou, o deslocamento progressivo até -600 mV(ECS) obtido no monitorado do E_{corr} para corpos-de-prova de argamassa a/c 0,50 parcialmente submersos, feito por Figueiredo (1994), também foi atribuído à quebra da passividade devido à ação dos íons cloreto. Semelhantemente ao sistema aço-concreto, o aço em solução saturada de $Ca(OH)_2$ com 1400 ppm de Cl^- teve uma queda drástica de -330 mV(ECS) ao iniciar-se um processo de corrosão ativa na sua superfície exposta (Hausmann, 1967). Valores estáveis do E_{corr} entre -400 mV(ECS) e -600 mV (ECS) foram determinados para o aço em soluções alcalinas com teores de NaCl variando de 0,008 M a 3,0 M, por Li e Sagüés (2001), quando um processo de corrosão ativa foi instalado no aço, sem que ocorresse o aparecimento de fresta no sistema estudado.

Sabe-se que os íons cloreto forçam a queda do E_{corr} para valores mais negativos e indicativos de um processo de corrosão ativa. E, quanto mais severa for a corrosão induzida por íons cloreto em condições aeradas, mais negativos serão os valores dos E_{corr} (Dehghanian e Locke, 1982; Videm e Myrdal, 1997), porque o teor de íons cloreto influencia na resistividade do concreto (Pruckner e Gjørnv, 2004), diminuindo a parcela IR_c . Tendo-se uma grande concentração de íons cloreto próximo à superfície exposta da barra, ocorrerá corrosão localizada devido à agressividade da solução (Szauer e Jakobs, 1976). Neste caso, os pites serão mais numerosos e profundos, quanto menor o pH da solução dos poros, não tendo sido observado pites para $pH \geq 10$ (Carnot et al., 2003). Quando a concentração de íons cloreto é pequena nas proximidades da barra exposta, há uma tendência de ocorrer corrosão localizada devido aos fatores metalúrgicos, tais como a composição, textura ou a presença de grande número de defeitos no metal. Segundo Still e Wipt (1997), o início do processo de corrosão localizada ocorre onde o filme passivo fica debilitado, acontecendo, preferencialmente, nos contornos dos grãos.

De um modo geral, considerando-se o tempo necessário para o E_{corr} atingir valores mais catódicos, isto é, menores do que -270 mV(ECS), pode-se inferir que a difusão dos íons cloreto foi dificultada principalmente nos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e com relação a/agl 0,50, com ou sem pozolana. Nestes casos, o processo de corrosão deve ter iniciado devido às heterogeneidades física ou química da camada passiva ou do meio próximo a barra. Contrariamente, nos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, com substituição de 25% CV ou 50% CV, o processo de corrosão apareceu logo nos primeiros 100 dias após iniciado os ciclos. Neste caso, então, deve ter iniciado pela agressividade da solução dos poros do concreto nas proximidades da barra, pois os aços apresentaram valores dos E_{corr} mais negativos do que os demais, característicos de maior contaminação do meio, certamente devido à maior porosidade aberta destes, que permitiu que um número maior de íons cloreto se difundissem para a matriz e interfaces, deixando uma grande quantidade de íons cloreto livres na solução dos poros. Em igualdade de resistência mecânica, os concretos com pozolana têm as desvantagens do consumo do C-H pelas reações pozolânicas e do menor teor de C_3A , um dos responsáveis pela retirada dos íons cloreto da solução dos poros (Suryavanshi et al., 1998). Então, a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ deve ter ficado maior. Neste caso o potencial de pite tende a decrescer quanto maior o valor da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ (Li e Sagüés, 2002).

A variação maior no intervalo de valores dos E_{corr} (Tabela 4.18), quando o C.P. atingiu o estado de corrosão ativa sugerido pela ASTM para os aços embutidos nas maiores relações a/agl , pode estar relacionada com a maior variabilidade da composição da microestrutura das zonas de interfaces e, principalmente, com relação à maior predisposição a microfissuras devido aos gradientes térmicos que se desenvolvem durante o resfriamento do concreto para a temperatura ambiente (Aïtcin, 2000).

Enquanto que os concretos com mais baixas relações a/agl possuem uma interface pasta/aço mais homogênea e densa (Aïtcin, 2003), com predisposição a microfissuras devidas à retração autógena ou química (Aïtcin, 2000), os concretos com mais altas relações a/agl apresentam uma interface heterogênea, caracterizada por uma relação a/c superior à existente na pasta da matriz do concreto e possivelmente devida ao efeito da exsudação (Puertas et al. 1991). Portanto, com maior porosidade do que a existente na matriz, onde se concentram cristais C-H intercalados com depósitos de etringita (Breton et al., 1993), grãos de cimento não hidratado e gel de C-S-H (Glass et al., 2001). Nos concretos convencionais ($a/c=0,50$), densas e compactas regiões coexistem com zonas de grande porosidade (Diamond, 2004). Em concretos sujeitos a secagem, devido às diferenças dos módulos de elasticidade, deformações diferenciais surgirão entre a matriz e o agregado graúdo, causando microfissuras na zona de transição (Hearn, 1999). Além do mais, quando os concretos

ficarem sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, a estrutura dos poros altera-se gradualmente, isto é, vazios e canais, que ligam os poros, são preenchidos em algum lugar e forma-se macro ou microfissuras em outros (Chatterji, 2004). A penetração de água contaminada com íons cloreto ($\text{pH}=11,5$) torna mais aberta a porosidade dos concretos sem pozolana, devido à dissolução dos cristais de C-H e contribui para acelerar as reações de hidratação dos concretos com pozolana, deixando-os com porosidade mais fechada (Gégout et al., 1992).

A propagação das microfissuras descontínuas existentes na matriz e interfaces, devido à ação dos ciclos de imersão e secagem, pode criar um caminho aberto para a entrada de água e íons agressivos (Andrade, 1995) e acelerar a iniciação do processo de corrosão. Situações que envolveram o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70, onde um reduzido tempo para a iniciação do processo de corrosão ativa se relaciona com valores dos E_{corr} mais catódicos, podem ser atribuídas às microfissuras inerentes ao concreto, os quais permitiram o ingresso da água com os íons cloreto dissolvidos mais rapidamente com o conseqüente aumento da concentração de íons na interface, baixando o valor do E_{corr} . Os casos mostrados nas Figuras B.3, B.6, B.9 e B.12, no anexo B, onde os aços embutidos nos concretos sem pozolana, com 30% CCA, com 25% CV e com 50% CV apresentaram o E_{corr} e tempo de iniciação do processo de corrosão, respectivamente, igual a $-646\text{mV}(\text{ECS})$, aos 169 dias; $-484\text{mV}(\text{ECS})$, aos 34 dias; $-590\text{mV}(\text{ECS})$, aos 13 dias e $-548\text{mV}(\text{ECS})$, aos 13 dias, podem ser exemplos da perda de durabilidade devido às microfissuras existentes no concreto.

Em todo o período avaliado, contado a partir dos 185 dias da hidratação do cimento, o E_{corr} mostrou-se mais ou menos negativo, dependendo do teor de umidade dos poros do concreto. A presença da umidade nos poros interferiu de modo indireto e de forma marcante no valor do E_{corr} , modificando a resistividade do concreto e levando este parâmetro a assumir valores mais negativos. A Figura 4.5 **(a)(b)(c)(d)** ilustra esta situação, pois as medidas feitas após a etapa de imersão dentro de cada ciclo, possuem o E_{corr} mais negativo devido à diminuição da parcela IR_c . Contrariamente, quanto mais seco se encontrava o concreto, maior foi a parcela IR_c e mais positivo foi o valor do E_{corr} , concordando com os resultados obtidos por Bauer e Souza (1989). Os valores obtidos para R_{ohm} , discutidos no item 4.10, comprovaram que a parcela IR_c parece ser relevante, em algumas situações, demonstrando que os valores dos E_{corr} podem ser muito influenciados pelo grau de umidade dos poros e pelo teor de pozolana presente no concreto, pois R_c está diretamente relacionado com a fase líquida/movimento iônico nos poros da pasta (Cabeza et al., 2002).

Deste modo, na prática, algumas vezes, ficou difícil relacionar os valores dos E_{corr} definidos pelo critério da ASTM C876 (1991) para a ocorrência, ou não, de corrosão devido à

influência indireta da resistência elétrica do concreto (R_c) no valor do E_{corr} , pois este parâmetro está relacionado com o teor de umidade dos poros, quantidade de íons cloreto presente, cobrimento, presença ou não de pozolana, etc. Sempre ocorrendo esta dificuldade no monitoramento do E_{corr} feito para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV ou 50% CV, quando estes se encontravam num estado de corrosão ativa.

Outros pesquisadores também observaram que os valores dos E_{corr} podem variar dependendo da composição do cimento e do tipo de pozolana presente (Huang et al, 1996; Sota et al., 1997; Dehwah et al., 2002), conforme foi observado neste trabalho. No estado de corrosão ativa, Montemor (2002) observou que houve uma dependência do valor do E_{corr} com o teor de substituição de 15% ou de 30% do cimento por CV usada no estudo. Quanto maiores os teores de substituição de CV, mais negativos foram os valores dos E_{corr} medidos pela autora. Contrariamente, Cigna et al. (1993) e Huang et al. (1996) não conseguiram estabelecer grandes diferenças nos valores do E_{corr} comparando concretos com e sem CV. No caso do uso de pozolana no concreto, estudos demonstraram (Shehata et al., 1999) que a alcalinidade da solução dos poros aumenta, quando o teor de cálcio e de álcalis na composição da CV aumenta, e decresce quando o teor de sílica da CV aumenta. Certamente que a diferença na composição das CV utilizadas pelos autores citados, pode ajudar a explicar as diferenças no comportamento do E_{corr} encontrados na literatura e neste trabalho, quando as medidas foram feitas para os aços embutidos nos concretos com CV.

O comportamento do potencial de corrosão (E_{corr}), mostrado na Figura 4.5, concordou com aquele observado por muitos autores (Maslehuddin et al., 1987; Al-Amoudi e Maslehuddin, 1993; Nepomuceno et al., 1997; Abreu et al., 1999; Cascudo, 2000; Vieira, 2003a; Dotto et al., 2004; Erdoğan et al., 2004), mesmo que trabalhando com o aço embutido em concretos com relações a/agl e tipo de pozolana diferente das propostas para este estudo, em ambiente contaminado por íons cloreto. Assim, para todos os autores citados, foi comum o E_{corr} inicialmente mais positivo passar a decrescer à medida que aumenta o número de ciclos de imersão e secagem. A redução do tempo de iniciação do processo de corrosão, que ocorreu para todos os aços embutidos nos concretos com maior relação a/agl ($=0,70$) aqui avaliados, também foi constatado pelos mesmos autores nas diferentes situações estudadas. Então, a relação a/agl parece ser um fator preponderante para que o processo de corrosão seja iniciado mais rapidamente, ou não. Entretanto, neste trabalho, o fator mais importante no controle da difusão dos íons cloreto externos para o interior da matriz do concreto foi o tipo/teor de pozolana utilizada. A profundidade de penetração dos íons cloreto na matriz dos concretos tem uma relação inversa com a reatividade das pozolanas empregadas no traço e com a quantidade de pozolana presente na mistura (Isaia, 1996b). Mas, se for considerado somente os concretos com

ou sem CCA deste trabalho, é de consenso que quanto menor a relação a/agl, menor a porosidade da pasta e, conseqüentemente, menor será a penetração de íons cloreto.

A flutuação observada nos valores dos E_{corr} , mais intensa para potenciais mais negativos do que -270 mV(ECS), parece indicar a formação de pite. Yonezawa et al. (1988), trabalhando com corpos-de-prova em argamassa contaminadas com 15% NaCl na mistura e com corpos-de-prova em argamassa imersas em solução com 15% NaCl, observaram uma queda no valor do E_{corr} após 20 ou 40 dias de imersão em solução saturada de $Ca(OH)_2$, sem ou com 15% NaCl, respectivamente, e posterior flutuação do E_{corr} . A queda do E_{corr} foi acompanhada por aumento na taxa de corrosão, evidenciando o início do processo de corrosão no aço com densidades de corrente de corrosão significativas. Neste trabalho, similarmente ao autor citado, observou-se que as flutuações do E_{corr} aconteceram em potenciais mais catódicos (<-270 mV, ECS) e, também foram acompanhadas por um aumento da i_{corr} .

Outrossim, variações maiores entre o E_{corr} medido antes ou após a etapa de imersão dos ciclos foram obtidas independentemente do traço. Não se observou a mesma tendência nos resultados levantados por Vieira (2003a), que obteve maiores flutuações para os valores dos E_{corr} medidos no aço embutido nos concretos de maiores relações a/agl estudadas.

Observando-se os valores das i_{corr} , determinados no final da etapa de secagem e no final da etapa de imersão dos ciclos (Tabela A.3, Anexo A), quando o sistema apresentou potenciais (E_{corr}) na ordem de -100 e -200 mV(ECS) (típicos do estado de corrosão passiva, segundo Hausmann, 1967) a resistência ôhmica do eletrólito não controlou a taxa de corrosão desenvolvida no sistema, o qual ficou na ordem de 10^{-9} A, concordando com as conclusões tiradas por Alonso et al.(1988). As diferenças encontradas nos valores das i_{corr} , quando o sistema se encontrava passivado, podem ser devidas ao aumento da área disponível para as reações, principalmente nos concretos mais resistentes, pois o sistema após a etapa de imersão dos ciclos se encontrava com maior umidade nos seus poros e a interface pasta/aço dos concretos com baixa relação a/agl é fina e mais homogênea (Aïtcin, 2003) o que dificulta a condutividade elétrica quando os mesmos se encontram semi-secos.

Quando os valores dos E_{corr} assumiram valores mais negativos, característicos de um estado de corrosão ativa instalada na superfície da barra, a cinética do processo de corrosão, na condição seco ao ar (isto é, antes da etapa de imersão dos ciclos) foi controlada pela queda ôhmica do sistema, que no caso dos concretos com pozolana foi de valor bastante expressivo. Na condição seco ao ar, o grau de saturação dos poros dos concretos deste trabalho estava em torno de 70%. Segundo González et al. (1993), quando o grau de saturação fica maior do que 65% começa haver

controle do acesso de oxigênio por difusão através da rede de poros, sendo que para este grau de saturação dos poros González et al. (1992) determinou a máxima taxa de corrosão para o aço embutido em argamassa com Cl⁻. A entrada de água durante a etapa de imersão dos ciclos, além de levar o valor do E_{corr} para o lado mais catódico, diminuiu a resistividade do concreto (menor valor da resistência de queda ôhmica) e, bem provavelmente, aumentou a área efetiva para as reações na interface, principalmente dos concretos com relação a/agl 0,40 que apresentaram, conseqüentemente, a maior diferença entre os valores das i_{corr} determinados antes ou após a etapa de imersão de um mesmo ciclo. Após a etapa de imersão, os concretos encontravam-se normalmente com o grau de saturação dos poros próximo de 100% e, deste modo se poderia esperar uma inibição do processo de corrosão devido à falta de oxigênio, entretanto, segundo Cabrera e Claisse (1999) e González et al. (1992) a fase aquosa dos poros contém oxigênio suficiente para sustentar o processo de corrosão.

O mesmo comportamento observado para as variáveis E_{corr} , R_c e i_{corr} deste trabalho foi observado por outros pesquisadores, estudando a capacidade de proteção de alguns cimentos nacionais (Monteiro e Nepomuceno, 1996), a influência da escória de alto forno na corrosão das armaduras (Bauer e Helene, 1996) e, também, avaliando sistemas de reparo (Cabral, 2000), quando seus experimentos foram conduzidos acelerando o processo de corrosão induzido por íons cloreto por meio de ciclos de imersão e secagem.

A cada novo ciclo de imersão e secagem, quando o teor de umidade aumenta (na etapa de imersão) a solução dos poros torna-se menos concentrada do que se encontrava na etapa de secagem dos ciclos (Johannesson, 2003). No entanto, esta variação na concentração pode aumentar o risco de corrosão (Glass e Buenfeld, 1997), não só pelo aumento da concentração de íons cloreto na solução dos poros devido à evaporação da água na etapa de secagem dos ciclos (Hong e Hooton, 1999), mas porque existe uma relação de dependência entre os íons cloreto fixados nos produtos de hidratação do cimento e a concentração de íons OH⁻ na solução dos poros mais diluída (Glass e Buenfeld, 2000).

Nos concretos de mais baixas relações a/agl sem ou com pozolana, a entrada de água e de íons cloreto é controlada, em parte, pelo mecanismo de transporte e, em parte, pela rede de poros interconectada por passagens estreitas e tortuosas (Jensen et al., 1996). A presença da pozolana dificulta ainda mais o movimento de água e de íons, pois as pequenas partículas de pozolana, colocando-se entre os grãos do cimento, causam o refinamento da microestrutura e o bloqueio de vazios e da conexão entre os poros (Mehta e Monteiro, 1994). Quando o sistema fica sujeito a ciclos de imersão e secagem, o mecanismo de transporte pode ser alterado, devido à heterogeneidade de distribuição da água e íons nos poros do concreto (Hong e Hooton, 1999), principalmente nos

concretos de mais baixas relações a/agl que secam mais lentamente (Parrott, 1991). Deste modo, justifica-se o período maior de iniciação do processo de corrosão ativa, devido à dificuldade de transporte dos íons cloreto até a interface pasta/aço. No entanto, quando existe o aceso de íons cloreto na interface pasta/aço dos concretos com menor relação a/agl , estes promovem a dissolução do metal em algum ponto isolado (considerando-se que a interface é semelhante à matriz, isto é, mais compacta e homogênea) baixando o pH da solução nas adjacências do metal e, com isso, podendo favorecer que as fases sólidas contendo íons cloreto fixados e com solubilidade em valores relativamente altos de pH ($>11,5$), passem a liberar os íons cloreto para a solução dos poros do concreto (Glass et al., 2000), aumentando a concentração de íons cloreto na solução dos poros local. Neste caso, poderia haver um aumento do risco de início de um processo de corrosão ativa, caso atinja o nível crítico de íons cloreto (Alonso et al., 2000), ou a aceleração de um processo já existente, principalmente nos concretos com pozolanas, pois parte do $Ca(OH)_2$ é consumido pelas reações pozolânicas, ficando o sistema sem a possibilidade de manutenção da alcalinidade local por dissolução desses cristais (Yonezawa et al., 1988; Gégout et al., 1992). Caso já existam produtos de corrosão depositados na interface, um aumento adicional das correntes medidas poderá ser esperado e devido à redução acontecendo na camada de produtos de corrosão formada, quando esta se encontra com maior teor de umidade. Ohtsuka e Komatsu (2005), avaliaram o efeito da adsorção do vapor d'água no produto de corrosão formado sobre o aço exposto em ambiente natural contendo íons cloreto, concluíram que quando o vapor d'água adsorvido no produto de corrosão for de 0%, este age como isolante, mas quando o vapor d'água adsorvido é de 80% o produto de corrosão age como um condutor, facilitando as reações de redução na camada umedecida de produtos de corrosão. Observação semelhante foi feita por Andrade et al. (2001) para o sistema aço-concreto contaminado com íons cloreto e mantidos em ambiente com U.R.= 100% durante três anos.

Além de considerar o que foi exposto, na determinação das i_{corr} pela técnica de R_p , considerando-se que a $i_{corr} = B/A.(R_p - R_c)$ (Stern e Geary, 1957), a área A adotada é a geométrica, já que a efetiva é incerta e a constante B não foi obtida para o sistema experimental particular estudado, mas foi adotado o valor de 26 mV (corrosão ativa) ou 52 mV (corrosão passiva) (Andrade e González, 1978). Tem-se que considerar, ainda, os erros que podem ter sido introduzidos na hora de determinar a resistência de queda ôhmica, R_c , pela técnica EIS. Assim, pode-se esperar erros na determinação do valor das i_{corr} , quando determinadas antes ou após a etapa de imersão dos ciclos. No entanto as diferenças encontradas nos valores das i_{corr} parecem ser de natureza mais ampla do que se conseguiu explicar, merecendo estudos mais aprofundados.

Finalmente, com relação à técnica de monitoramento do potencial de corrosão (E_{corr}), pôde-se concluir que:

- A técnica de monitoramento do potencial de corrosão, aplicada ao longo do tempo e utilizada conforme preconiza a ASTM C876 (1991), é uma técnica simples e mostrou-se eficaz para qualificar, de um modo geral, o estado de corrosão das barras de aço embutidas nos concretos estudados. Porém, quando o concreto apresentou baixo teor de umidade nos poros e o aço se encontrava passivado com o valor do E_{corr} próximo a zero mV, houve grande dificuldade de se obter o valor do E_{corr} , devido às oscilações nas leituras do potencial, principalmente, nos concretos com menor relação a/agl ($=0,40$) e com pozolana. Observou-se que a dificuldade de medida do E_{corr} foi crescente para o aumento do teor de CV e diminuição da relação a/agl . Os estudos feitos por Miretti et al. (1996) demonstraram que quando o concreto está com menor teor de umidade nos poros (por exemplo, concreto seco ao ar), pode-se levar cerca de 20 minutos para se obter um valor para o E_{corr} estável.

Neste trabalho, nos casos em que o concreto estava com um teor de umidade excessiva (com os poros saturados), excepcionalmente, quando se aumentou por 2 ou mais dias o tempo da etapa de imersão dos ciclos, obteve-se para o E_{corr} valores mais negativos do que aqueles obtidos para o período normal de imersão. Porém, este valor não foi correspondido com menores valores de R_p , evidenciando falha do método para teores de umidade dos poros do concreto mais alto. Assim, para um mesmo aço, após 7 dias da etapa de imersão dos ciclos, mediu-se o $E_{corr} = -551$ mV (ECS) e $R_p = 1$ k Ω . Depois de 10 dias em imersão, mediu-se o $E_{corr} = -665$ mV (ECS) e $R_p = 0,9$ k Ω . Então, no monitoramento do processo de corrosão por meio do E_{corr} existem duas limitações. Além das características puramente qualitativas, tem-se dificuldade de interpretação desta variável, pois esta depende de muitos fatores relacionados com a natureza do metal e do meio ambiente próximo à armadura (como por exemplo, o teor de umidade, a variação do pH e a disponibilidade de oxigênio), concordando com o que foi dito por Rodríguez et al. (1994) e Videm (1997).

- Na prática, a utilização desta técnica para se fazer o monitoramento e o mapeamento de linhas equipotenciais pode ser bastante útil para identificar regiões anódicas em estruturas de grandes dimensões, mas o monitoramento feito por um pequeno período de tempo, pode levar a uma conclusão errônea sobre o estado de corrosão do aço embutido no concreto. Neste trabalho, de tempos em tempos houve recuperação do valor do E_{corr} , isto é, um deslocamento desta variável para valores mais positivos (Figura 4.5). Isto pode estar relacionado com a camada de óxido aderente, que se forma na zona anódica, protegendo o local até que uma nova zona anódica se forme. Deste modo, um monitoramento levado até a primeira queda abrupta do E_{corr} , por exemplo, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, sem pozolana, iria concluir por um processo de corrosão ativa

desenvolvendo-se na interface aço/pasta. Entretanto, se fosse iniciado o monitoramento após 400 dias de iniciado os ciclos, o mesmo aço estaria passivado. Então, ao invés de qualificarmos um processo de corrosão acelerado, estaríamos sim, por meio da leitura de um valor do E_{corr} mais nobre, subestimando o processo de corrosão. Este fato evidencia que, em longos períodos de exposição, os produtos de corrosão formados podem interferir nas medidas eletroquímicas.

- O uso de uma esponja umedecida com água potável e detergente diluído para obter-se um contato melhor entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto, também pode ocasionar erros nas medidas dos E_{corr} . Quando o concreto se encontra mais seco, adiciona-se com este sistema um gradiente de umidade que pode causar pequena modificação nos valores dos E_{corr} . O umedecimento pode não garantir a continuidade do eletrólito, mas o uso desta prática, dependendo do grau de umidade dos poros, poderá levar o E_{corr} a flutuar por algumas horas até atingir um valor estável (González et al., 2004). Também, o uso de uma solução parecida com aquela contida nos poros do concreto para umedecer a superfície de contato levará a erros menores (Videm e Myrdal, 1997). Neste trabalho, as medidas feitas com os corpos-de-prova na condição seco ao ar e com a esponja mais ou menos umedecida levaram a diferenças, em média, de 10 mV a 50 mV no valor do E_{corr} . As diferenças encontradas foram maiores quanto maiores a relação a/agl e o teor de pozolana presente. Certamente que isto ocorreu devido à redução da parcela IR_c nos concretos mais resistivos, quando secos ao ar. No estudo feito por Sehgal et al. (1992), o umedecimento da superfície do concreto levou o E_{corr} a assumir valores mais negativos e mais estáveis, quanto maiores foram a resistividade do concreto e o seu cobrimento, concordando com as observações feitas neste trabalho.

- Com o passar do tempo pode ter ocorrido a carbonatação da superfície de contacto em maior ou menor escala, dependendo do traço, tanto quanto, certamente, ocorreu a difusão de íons cloreto. Então, estando a camada superficial do corpo-de-prova contaminada por íons cloreto difundidos ou carbonatada, pode-se esperar um erro maior, ou menor, no valor do E_{corr} por conta da diferença de resistividade entre a camada mais superficial contaminada e a matriz do concreto. Quando o concreto se encontra seco, a superfície contaminada com íons cloreto fica menos resistiva (0,64 k Ω .cm) e quando carbonatada fica mais resistiva (4,34 k Ω .cm), em relação à matriz (2 k Ω .cm) (Gowers e Millard, 1999). Um erro maior será introduzido na resistividade quando a superfície for umedecida e estiver carbonatada. A interferência deste efeito pode ser pequena nos valores dos E_{corr} se a leitura deste for feita após a homogeneidade da umidade nos poros do concreto. Neste trabalho, a camada carbonatada, se presente, foi bem pequena, considerando-se o que foi exposto na revisão bibliográfica (item 2.1.6), mas com algumas exceções.

4.7 RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO (R_p)

Os resultados da técnica de Resistência de polarização corrigidos da queda ôhmica (isto é, $R_p = \Delta V / \Delta I_{medida} - R_c$), para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70, com substituição, ou não, de 30% CCA, 25% CV e 50% CV, por massa de cimento, como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar no período de avaliação de cerca de 5 anos, iniciado a partir dos 185 dias da hidratação do cimento (tempo zero), para C.P. individual representativo do grupo, estão mostrados na Figura 4.6 **(a)(b)(c)(d)**.

Devido à exposição dos corpos-de-prova de concreto aos ciclos de imersão e secagem, provavelmente ocorreu uma contaminação crescente com o tempo, ocasionada pela difusão da frente de íons cloreto para a matriz e interface pasta/aço, aumentando a probabilidade da quebra da camada passiva e do início do processo de corrosão do aço embutido nos concretos estudados. Então, pode-se observar, na Figura 4.6 **(a)(b)(c)(d)**, que os valores das R_p diminuíram à medida que o número de ciclos de imersão e secagem foi aumentando. Os menores valores das R_p , observados no decorrer do tempo de exposição aos ciclos, denotaram que o controle por transferência de carga no processo de corrosão foi facilitado pela ação dos íons cloreto, pois o filme passivo foi perdendo sua propriedade de proteção gradativamente, certamente devido ao aumento da concentração dos íons cloreto com o tempo de exposição nas proximidades da barra embutida no concreto, até a R_p cair drasticamente.

Valores das R_p numa faixa de 260–52 $k\Omega.cm^2$ foram obtidos em tempos distintos de exposição aos ciclos de imersão e secagem, considerando-se os diferentes traços avaliados, sendo o período de iniciação do processo de corrosão no aço influenciados, principalmente, pela relação a/agl e pelo teor de pozolana utilizada nos concretos. Esta faixa da R_p citada corresponde às densidades de corrente de corrosão na ordem de 0,2 a 1,0 $\mu A.cm^{-2}$, isto é, densidades relacionadas a um processo de corrosão ativa, segundo o critério constante em Broomfield (1997). Alguns dos corpos-de-prova atingiram uma zona de valores das R_p menores do que 52 $k\Omega.cm^2$, o qual corresponde a um processo de corrosão mais severo. Situam-se, neste caso, principalmente os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 que permaneceram numa faixa de cerca de 10 $k\Omega.cm^2$ após a queda brusca do valor da R_p e permaneceram até o final do período de avaliação. Contrariamente, o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 e sem pozolana, aos 230 dias, apresentou um aumento significativo da R_p , após ter atingido um valor da $R_p = 69,66 k\Omega.cm^2$. Deste modo passou da zona de corrosão ativa para uma zona de valores das R_p maiores do que 260 $k\Omega.cm^2$, isto é, para uma zona característica da condição passiva ($R_p = 26 \times 10^3 k\Omega.cm^2$, aos 1020 dias de exposição aos ciclos de imersão e secagem).

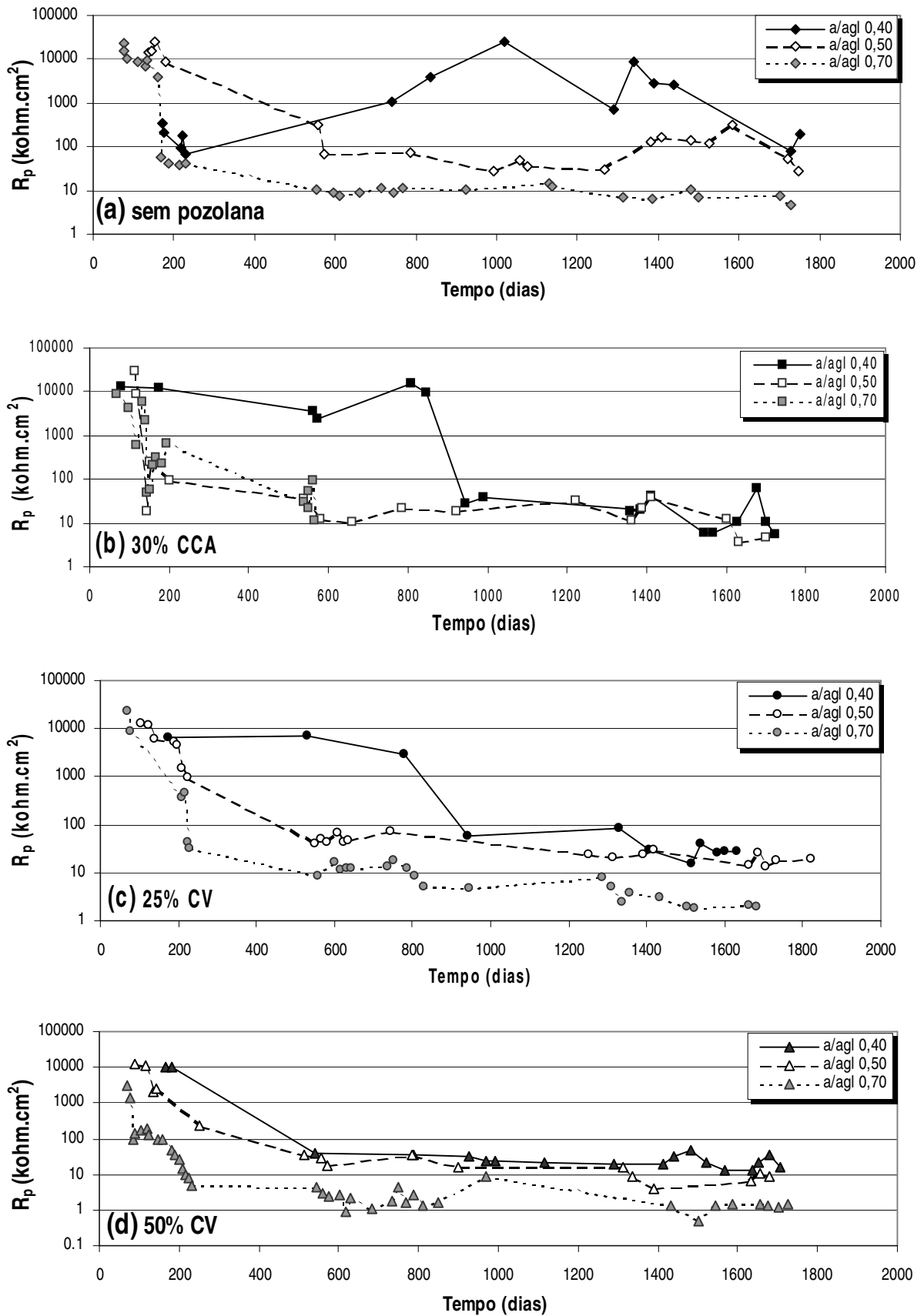


Figura 4.6 Resistência de polarização como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40; 0,50 e 0,70: (a) sem pozolana; (b) 30% CCA; (c) 25% CV; (d) 50% CV.

A Tabela 4.9 complementa os resultados mostrados na Figura 4.6 (a)(b)(c)(d). Na mesma estão apresentados os períodos de tempo para a iniciação do processo de corrosão, em dias, quando os corpos-de-prova de aço típicos, embutidos no concreto com diferentes traços, atingiram a zona de corrosão ativa ($R_p < 260 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Normalmente, os resultados das R_p apresentados corresponderam aos determinados após a etapa de imersão dos ciclos.

Considerando-se o período de iniciação do processo de corrosão, observa-se que os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 apresentaram um período de iniciação maior, com exceção do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, sem pozolana. Entretanto, neste caso particular, após o metal ter atingido um valor da $R_p = 218,42 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, este retornou para uma faixa de menor degradação (maior R_p), como pode ser visualizado na Figura 4.6 (a). Nos demais metais, o período de iniciação do processo de corrosão foi tanto maior quanto menor a relação a/agl .

Comparados com os demais, os aços típicos embutidos nos concretos com substituição de 50% CV apresentaram um período de iniciação do processo de corrosão menor, considerando-se o valor das R_p , para todas as relações a/agl estudadas neste trabalho.

Tabela 4.9 Período de iniciação do processo de corrosão, em dias, e valores das R_p e do E_{corr} correspondentes para os aços embutidos em concretos típicos, sujeitos à ação dos íons cloreto por difusão nos ciclos de imersão e secagem.

CONCRETOS ⇓	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Período de iniciação (dias)	E_{corr} (mV, ECS)
R4	218,42	174	- 415
R5	70,39	573	- 449
R7	57,26	169	- 638
CA34	28,11	946	- 501
CA35	17,89	146	- 408
CA37	49,02	146	- 442
CV14	57,72	941	- 511
CV15	40,62	552	- 536
CV17	41,62	223	- 373
CV24	38,19	539	- 458
CV25	223,28	252	- 412
CV27	98,36	84	- 592

Outrossim, os resultados, apresentados na Tabela 4.9, demonstraram que o processo de corrosão ativa iniciou para valores de potenciais de corrosão menores do que -373 mV (ECS), considerando-se o aço típico embutido nos concretos apresentados, mas estes resultados refletem o comportamento geral observado. Assim, os aços atingiram um estado de corrosão ativa, considerando os valores medidos das R_p , somente quando as medidas dos E_{corr} , feitas antes e após a etapa de imersão de cada ciclo, oscilaram dentro da faixa de corrosão ativa sugerida pela ASTM.

Os valores das i_{corr} , calculados após a etapa de imersão nos ciclos, conforme a equação ($i_{corr} = B/A.R_p$) para os quatro corpos-de-prova de aço embutidos nos concretos de relação a/agl 0,50, sem pozolana e com 50% CV, estão mostrados na Figura 4.7 de forma similar à representação convencional feita para as curvas de polarização (E_{corr} , ECS x $\log i_{corr}$). A constante B usada foi de 52 mV e 26 mV, respectivamente, para o estado de corrosão passiva e ativa.

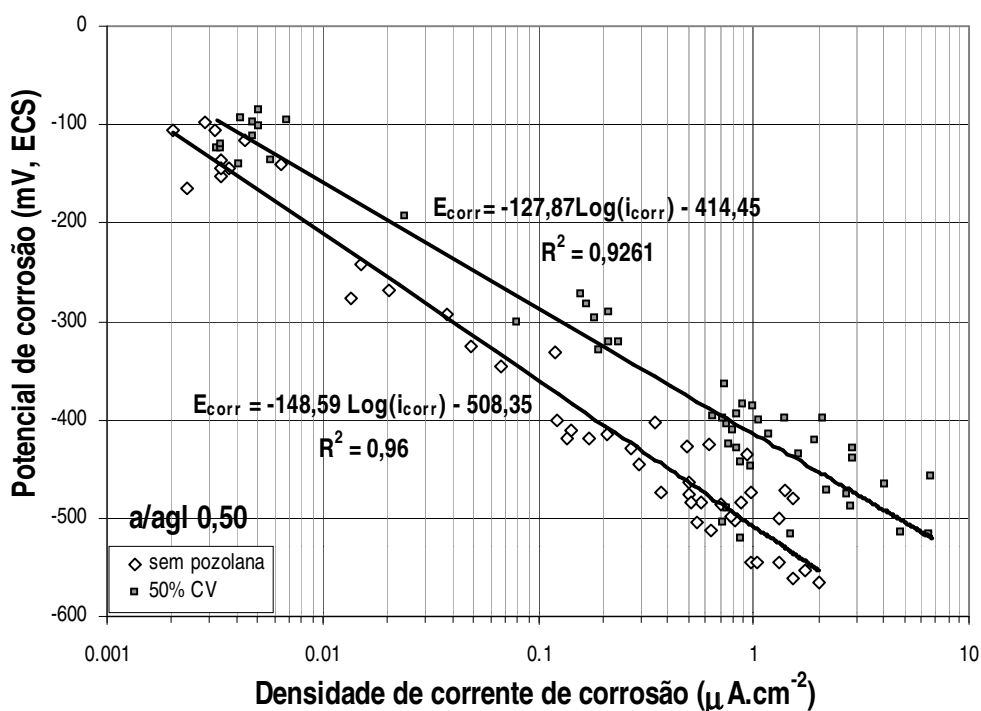


Figura 4.7 Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada pela técnica de Resistência de polarização (R_p).

Observou-se uma dependência entre E_{corr} e i_{corr} , isto é, uma diminuição do valor do E_{corr} correspondeu a um aumento do valor da i_{corr} para todos os traços estudados, principalmente, nas

zonas de corrosão passiva e ativa-passiva estabelecidas pelo critério da ASTM C876 (1991), estas como uma função do valor do E_{corr} . Entretanto, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV e 50% CV, por massa de cimento, com o aumento do tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem, a i_{corr} passou a crescer independente do valor do E_{corr} na faixa de potenciais que corresponderam à zona de corrosão ativa, isto é, de -485 mV(ECS) a -625 mV(ECS), como pode ser visto na Figura 4.8.

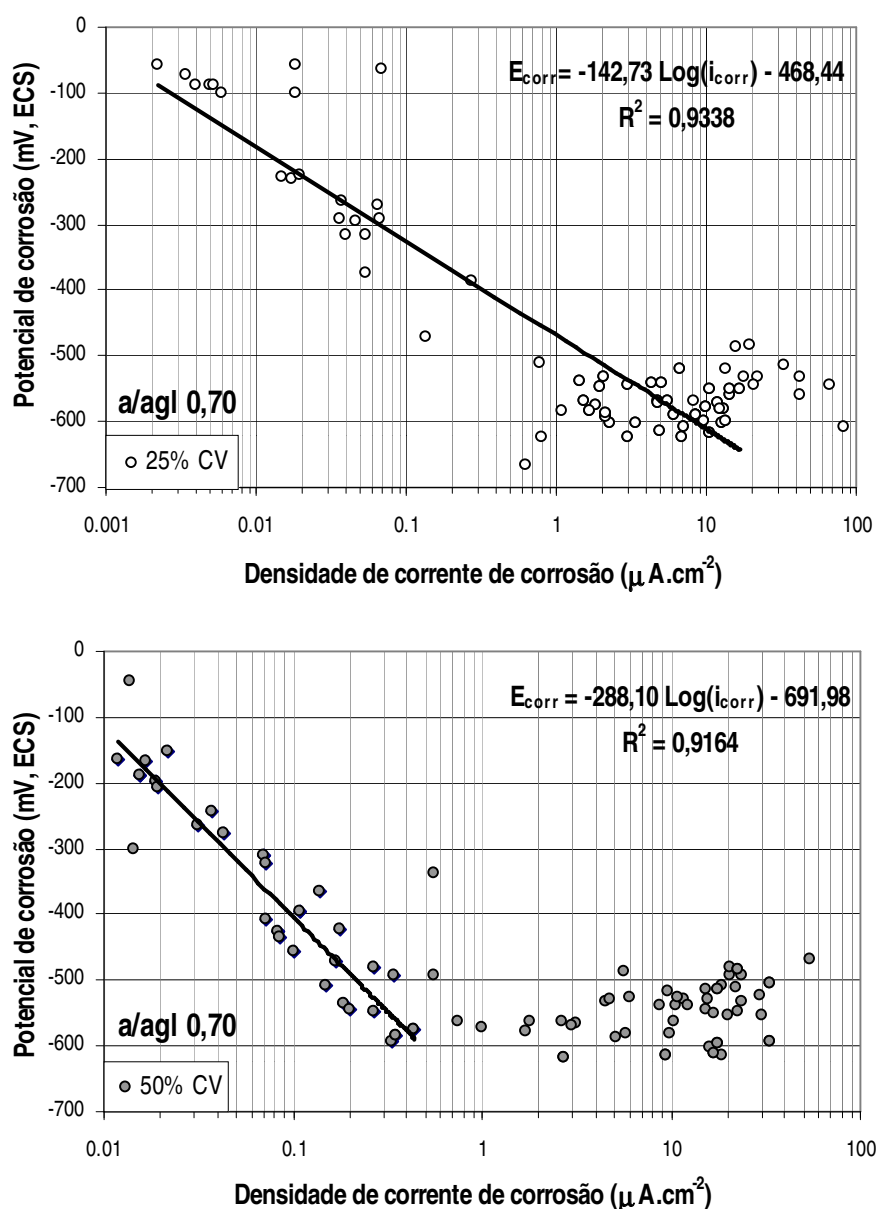


Figura 4.8 Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada pela técnica de Resistência de polarização (R_p), para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV ou 50% CV.

A análise por regressão linear dos resultados da $E_{\text{corr}} \times \log i_{\text{corr}}$ está sendo mostrada na Tabela 4.10, fornecendo uma inclinação em mV.década^{-1} para cada um dos traços estudados, considerando-se quatro corpos-de-prova de aço embutidos em dois corpos-de-prova de concreto. Cada valor de inclinação, em mV.década^{-1} , mostrado na Tabela 4.10, representa a inclinação da reta de Tafel do lado catódico da curva de polarização para o aço embutido nos concretos estudados sujeitos a um processo de corrosão induzido por íons cloreto, durante um período de tempo de cerca de 5 anos. Os resultados foram analisados separadamente, para poder-se considerar a influência da relação a/agl , do tipo e do teor de pozolana presente.

Observou-se que os concretos com relação a/agl 0,70, na maioria das vezes apresentaram maiores valores para a inclinação da reta catódica (b_c). Para os aços embutidos nos concretos com substituição de 50% CV, obteve-se a inclinação b_c mais íngreme e igual a $-288 \text{ mV.década}^{-1}$. Outrossim, as equações das retas de regressão linear levantadas permitiram determinar que: para as $i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$, corresponderam valores dos E_{corr} variando de -287 mV a -404 mV(ECS) e, para as $i_{\text{corr}} > 0,2 \mu\text{A.cm}^{-2}$, corresponderam valores dos E_{corr} variando de -325 mV a -490 mV(ECS) . Os valores limites deste intervalo citado foram obtidos para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 com substituição de 50% CV, respectivamente.

Tabela 4.10. Valores da inclinação da reta de Tafel catódica (b_c), em mV.década^{-1} , obtidos na análise por regressão linear da curva $E_{\text{corr}} \times \log i_{\text{corr}}$, para os concretos estudados.

CONCRETOS ↓	INCLINAÇÃO DA RETA DE TAFEL ($\text{mV} \cdot \text{década}^{-1}$)	COEF. DE DETERMINAÇÃO (R^2)
R4	- 123,87	0,9151
R5	- 148,59	0,9600
R7	- 150,23	0,9605
CA34	- 145,75	0,9041
CA35	- 128,60	0,9339
CA37	- 184,54	0,9654
CV14	- 146,81	0,9634
CV15	- 207,83	0,9415
CV17	- 142,73	0,9338
CV24	- 168,87	0,9640
CV25	- 127,87	0,9261
CV27	- 288,10	0,9164

É necessário lembrar que densidades de corrente de $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ou menores indicam um processo de corrosão insignificante e densidades de corrente na ordem de $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ indicam o limite entre um processo de corrosão significativo ou não.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No início do período de avaliação (tempo=zero), o aço embutido no concreto encontrava-se no estado de corrosão passiva, isto é, protegido por uma película passiva por se encontrar num ambiente não contaminado e com alta alcalinidade ($\text{pH}>12$). Os poros da matriz do concreto estavam na condição semi-seco, portanto sem limitação do acesso de oxigênio para a interface pasta/aço. Conseqüentemente, nas primeiras semanas de avaliação, não foi possível se aplicar a técnica de R_p , baseada na equação de Stern-Geary (equação 23), para a determinação da i_{corr} , já que teoricamente se tem, na condição de passividade, a inclinação da reta anódica tendendo para o infinito ($|b_a| \rightarrow \infty$) e a inclinação da reta catódica variando conforme a disponibilidade de oxigênio no sistema ($|b_c| \leq \infty$) (Song, 2000), sendo que, na passividade, a equação de Stern-Geary não é válida. Com o aumento do número de ciclos, o teor de íons cloreto ainda era muito pequeno próximo à interface pasta/aço em alguns dos traços estudados, ou se encontrava muito abaixo em relação ao nível crítico necessário para desencadear um processo de corrosão ativa. Então, os valores determinados para a R_p foram muito altos (10^5 - $10^6 \Omega$), pois o aço se encontrava ainda no estado de corrosão passiva ($E_{\text{corr}} > -220 \text{ mV}$, ECS, segundo o critério da ASTM C876).

Na passividade, houve muita dificuldade para se determinar este parâmetro, pois as correntes envolvidas foram muito pequenas (na ordem de 10^{-9} ampère). A dificuldade de medir-se a R_p foi maior, principalmente, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV ou quando as medidas foram feitas antes da etapa de imersão de cada ciclo (secos ao ar). A dificuldade encontrada para medir-se as mais baixas correntes deve estar relacionada com a microestrutura do concreto, que é complexa. Neste sistema, tanto a matriz como as zonas de transição apresentam uma distribuição heterogênea de diferentes tipos e quantidades de fases sólidas, poros e microfissuras. A porosidade interligada forma um complexo caminho para o deslocamento de íons, principalmente, na presença da pozolana, pois a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio se dá nos interstícios dos grãos de cimento, preenchendo os espaços capilares grandes, desconectando a porosidade capilar e melhorando a impermeabilidade do

sistema. Na etapa de secagem, os poros encontram-se com menor teor de umidade e, ainda, tem-se a dificuldade da água se localizar próxima à superfície do sólido, isto é, a água fica fisicamente adsorvida (Mehta e Monteiro, 1994). Nesta condição de unidade dos poros, o deslocamento da corrente elétrica pode ser freado devido à grande resistividade do meio. A concentração e a mobilidade dos íons, tanto quanto a porosidade e a distribuição do tamanho dos poros da pasta, controlam a condutividade elétrica no concreto. Concretos com menores relações a/agl são mais resistivos (Whittington et al., 1981; Hughes et al., 1985; Abreu, 1998).

A dificuldade de determinação do valor da R_p também esteve relacionada com a demora para se obter um valor do potencial de corrosão estável, quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva. Variações ou flutuações do valor do E_{corr} prejudicam o controle potencioestático, usado na técnica de R_p , a fim de obter a corrente que circula na célula, depois de aplicado o sobrepotencial de 10 mV a partir do E_{corr} . O umedecimento necessário para a melhoria do contato entre o eletrodo de referência (ECS) e a superfície do concreto, usado, principalmente, quando o corpo-de-prova se encontrava muito seco, ocasionou flutuações no valor do E_{corr} e demora em o mesmo estabilizar-se, pois o valor do E_{corr} ficou condicionado ao deslocamento da frente de umedecimento, sendo observado também por Miretti et al. (1996) e por González et al. (2004). Devido a esta dificuldade, no estado de corrosão passiva, o sobrepotencial de 10 mV foi aplicado após o E_{corr} ficar estabilizado e a corrente da célula medida depois de 60 segundos de aplicada a perturbação. As medidas das R_p , que eventualmente foram feitas sem o cumprimento destas condições, levaram a corrente medida na célula tender a zero ou até mesmo inverter seu sentido, quando o tempo de aplicação da perturbação, ocasionalmente, atingiu valores maiores do que 60 segundos, quando o aço se encontrava passivado.

Com o passar do tempo de exposição aos ciclos, houve o ingresso dos íons cloreto por difusão. Neste ambiente contaminado, o potencial do aço embutido no concreto (E_{corr}) baixou, pois o ferro em solução contaminada com NaCl apresenta um potencial menos nobre (segundo Gentil (1996) igual a -581 mV(ECS), em solução com 3% NaCl). A presença dos íons cloreto nas proximidades da superfície exposta da barra de aço, além de ocasionar a destruição do filme passivo, tende a aumentar a condutividade elétrica (Prucker e Gjorv, 2004) e conservar a umidade interna da matriz do concreto, devido ao caráter higroscópico destes íons. Conseqüentemente, diminuindo a resistividade elétrica do concreto. A determinação das R_p feitas quando o concreto estava mais contaminado com Cl⁻, isto é, apresentando um valor do E_{corr} menor do que -270 mV(ECS), ou no final da etapa de imersão de cada ciclo, foram mais acuradas, porque as correntes elétricas envolvidas foram maiores e permitiram medidas mais exatas. Normalmente, os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl ,

pelo fato de estarem mais contaminados e com maior teor de umidade nos poros em relação aos demais, apresentaram o valor do E_{corr} mais estável, atingindo o estado estacionário com maior rapidez. O aumento da relação a/agl dos concretos reduziu a resistência à difusão dos íons cloreto e do fluxo de água (Halamickova et al., 1995), facilitando as medidas das R_p .

Neste trabalho, os valores das R_p encontrados, de um modo geral, foram coerentes com os resultados esperados e condizentes com aqueles encontrados na literatura. Os concretos com maiores relações a/agl protegeram por menos tempo o aço embutido nos mesmos, como vastamente documentado na literatura (Al-Tayyib e Khan, 1988; Al-Amoudi, 1995; Gu et al., 2000; Tessari, 2001; Vieira, 2003a; Vieira, 2003b), pois os íons cloreto se difundem com maior rapidez devido à maior porosidade destes concretos (Dhir et al., 1994; Frey et al., 1994; Halamickova et al., 1995; Arora et al., 1997). A substituição de parte do cimento por 50% CV nos concretos com relação a/agl 0,70 não colaborou efetivamente para a melhoria da performance destes em meios contaminados com íons cloreto, considerando-se o período de tempo para atingir a faixa de valores das $R_p < 260 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, considerada de corrosão ativa. Normalmente, a CV é efetiva no controle do processo de corrosão. O estudo feito por Maslehuddin et al. (1987) e, também, o de outros pesquisadores, em trabalhos mais recentes (Thomas, 1996; Huang et al., 1996; Thomas, 2004), demonstraram isto. Nos concretos, em igualdade de resistência mecânica à compressão axial, a substituição de parte do cimento por CV reduz a difusão de íons cloreto com o aumento do teor de CV presente (Dhir et al., 1993a). Neste estudo, o fato dos aços embutidos nos concretos com substituição de 50% CV não terem apresentado um menor período de iniciação do processo de corrosão, considerando-se os demais aços embutidos nos concretos de igual relação a/agl , provavelmente esteve relacionado ao tamanho das partículas de pozolana utilizadas, que não proporcionaram o aumento da resistência mecânica à compressão axial nem a diminuição da porosidade aberta, quando avaliada pelo índice de vazios, conforme era esperado. Para o alcance de um certo nível de resistência mecânica, faz-se necessário um volume mínimo de sólidos resistentes por unidade de volume de pasta cimentícia, podendo ser atingido pela hidratação do cimento, pelas reações pozolânicas ou, ainda, pela ação física proporcionada pelas mais baixas relações a/agl ou pelo refinamento dos poros pelo bloqueamento ou efeito *filler* das partículas mais finas (Isaia et al., 2003). Nos itens 4.2 e 4.3 desta tese, já foram discutidos, mais longamente, o efeito da finura e do diâmetro médio das partículas de pozolana utilizadas nas propriedades físicas do concreto. Outrossim, não pode ficar esquecido que ao se substituir parte do cimento por um material menos reativo (Índice de Atividade Pozolânica menor do que 75%, Tabela 3.6) os concretos com maiores relações a/agl ficarão em desvantagem com relação aos de menores relações a/agl . Logo, a redução do transporte por difusão dos íons cloreto no concreto com alto teor de CV observada por Dhir et al. (1993a), por exemplo, deve-se ao uso de uma CV com alto teor de finos

(resíduo de 5,7%, na peneira # 0,045 mm), enquanto que a utilizada neste trabalho possuía um resíduo de 17,90% na mesma malha e diâmetro médio da partícula de 25 μm . Nos concretos com substituição de parte do cimento por pozolana, a hipótese de que a composição do cimento (menor $\%C_3A$) tenha influenciado na performance dos mesmos, quando em meios contendo íons cloreto, não deve ser descartada (Dehwah et al., 2002).

Os resultados revelaram que a técnica de R_p se mostrou complementar da técnica de monitoramento dos potenciais de corrosão (E_{corr}), quando aplicada para avaliar o estado de corrosão do aço embutido nos concretos estudados, quantificando o processo de corrosão por meio das densidades de corrente envolvidas. Desta forma, observou-se que as quedas bruscas dos valores das R_p , em quase todas as situações, corresponderam às quedas bruscas do valor do E_{corr} para todos os concretos avaliados. Também, houve uma correspondência dos maiores valores das R_p com os valores mais positivos do E_{corr} , após a permanência temporária do aço em uma faixa de maior degradação. Os picos observados na técnica de R_p para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 sem e com pozolana (30% CCA), também coincidiram com valores dos E_{corr} mais nobres, podendo ser atribuídos à repassivação local da zona anódica. Baweja et al. (2003) atribuíram este efeito à continuidade das reações de hidratação nas vizinhanças da barra de aço, como, também, pode ter ocorrido para os aços avaliados neste trabalho. Não se deve desconsiderar que o produto de corrosão formado, depositando-se nas zonas anódica, pode ter ocasionado um bloqueio local, levando o E_{corr} a assumir valores mais nobres, como mencionado acima.

A análise por regressão linear, feita com os valores dos E_{corr} (ECS) e das $\log i_{\text{corr}}$, considerando-se quatro corpos-de-prova de aço embutidos nos concretos de mesmo traço estudados, matematicamente mostrou que também existiu uma correspondência dos potenciais mais nobres ($E_{\text{corr}} > -220$ mV, ECS) com valores baixos das i_{corr} (variando de 5×10^{-9} a 30×10^{-9} A.cm⁻²), ocorrendo um aumento dos valores das i_{corr} quase que exponencial, quanto mais negativos foram os valores dos E_{corr} .

Os valores das $R_p < 260$ k Ω .cm², sendo correspondentes a um processo de corrosão ativa, ocorreram para valores dos E_{corr} a partir de -373 mV(ECS), como pode ser visualizado na Tabela 4.9. Pelo critério da ASTM C876 (1991), existe uma probabilidade de 90% de que a despassivação ocorra a partir do E_{corr} igual ou menor do que -270 mV(ECS), o qual foi confirmada pelos resultados obtidos na técnica de R_p , para todos os traços estudados neste trabalho. Entretanto, quando o aço se encontrava com o valor do E_{corr} igual ou pouco menor do que -270 mV(ECS), as densidades de corrente envolvidas foram menores do que $0,2$ μA .cm⁻², isto é, a i_{corr} apresentou-se variando entre 13×10^{-9} e 74×10^{-9} A.cm⁻², quando estas foram calculadas pela reta de regressão, obtida

da relação $E_{\text{corr}}(\text{ECS}) \times \log i_{\text{corr}}$. Então, somente para valores mais catódicos do E_{corr} houve a correspondência com valores das R_p indicativos de um processo de corrosão ativa. O deslocamento do valor do E_{corr} para valores pouco mais negativos do que $-270 \text{ mV}(\text{ECS})$ não garantiu que um processo de corrosão ativa estivesse instalado no sistema aço-concreto. Em vista do que foi exposto, pôde-se esperar uma superestimação do período de iniciação do processo de corrosão, utilizando-se o critério da densidade de corrente de corrosão com as i_{corr} sendo obtidas pela técnica de R_p , quando este período de iniciação foi comparado com aquele obtido pela técnica do monitoramento do E_{corr} . Então, pôde-se concluir que o início do processo de corrosão ativa ocorreu em potenciais mais negativos do que o critério da ASTM sugeriu. A análise feita da curva de regressão linear ($E_{\text{corr}}(\text{ECS}) \times \log i_{\text{corr}}$), relacionada ao processo de corrosão acontecendo para o aço em três diferentes soluções alcalinas simulando a solução dos poros do concreto, com teores crescentes de NaCl, também concluiu que o processo de corrosão começou a ficar significativo (isto é, $i_{\text{corr}} > 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) para valores dos E_{corr} mais catódicos do que $-270 \text{ mV}(\text{ECS})$. Neste caso, para valores dos E_{corr} menores do que $-350 \text{ mV}(\text{ECS})$ (Li e Sagüés, 2001), concordando com a conclusão tirada para o aço embutido nos concretos estudados neste trabalho.

A correlação obtida entre os valores dos E_{corr} (ECS) e das $\log i_{\text{corr}}$ para um processo de corrosão no aço, acontecendo ao longo do tempo de exposição pelo aumento da concentração dos íons cloreto ingressos por difusão, mostrou que houve um comportamento linear entre os valores dos E_{corr} e das $\log i_{\text{corr}}$, similar àquele observado por outros autores (Mangat e Molloy, 1991; Dhir et al., 1993b; Figueiredo, 1994; Glass et al., 1997a; Gu et al., 1999; Cabral, 2000; Gu et al., 2000; Li e Sagüés, 2001; Vieira, 2003a) e atribuído ao controle anódico do processo de corrosão. Como pode ser verificado, tanto na Figura 4.7 como na Tabela 4.9, a variação da i_{corr} em função do E_{corr} resultou na variação da cinética da reação anódica na superfície dos diferentes aços embutidos nos concretos estudados, porque houve variação da inclinação b_c . A relação encontrada sugere que a cinética da reação anódica foi controlada por transferência de carga, pois as inclinações catódicas obtidas para 75% dos traços estudados, mostrados na Tabela 4.10, ficaram entre $-124 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-169 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$. A evidência da existência de um controle por ativação na cinética da reação anódica confirmou que o uso da equação de Stern-Geary para a determinação da i_{corr} foi correto. Também, estes valores encontrados para b_c ficaram de acordo com o intervalo de valores obtidos por Zecevic et al. (1991), trabalhando com o ferro em solução tampão de borato com pH entre 8,6 e 13,8 ($120\text{-}160 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$).

Outrossim, o valor encontrado para a inclinação da reta na análise por regressão linear, obtida da relação $E_{\text{corr}} \times \log i_{\text{corr}}$ (Figura B.13, em anexo), foi igual a $-146 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ para os aços

embutidos nos concretos de relações a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, sem ou com pozolana, excetuando-se os resultados referentes ao aço embutido no concreto com valor mais íngreme para b_c . Este valor obtido ficou na mesma ordem de grandeza do valor encontrado por Dhir et al. (1993b) e igual a $-147 \text{ mV.década}^{-1}$, determinado para concretos com e sem CV, sob exposição natural, isto é, colocados durante 5 anos na zona de respingos da maré. Também concordou com o valor de $-145 \text{ mV.década}^{-1}$, determinado por Sagüés et al. (2003) ou Presuel-Moreno et al. (2005) para os concretos com relação a/c 0,45, parcialmente imersos em solução com 5% NaCl, após 681 dias de exposição. Da mesma forma que nos trabalhos citados anteriormente, o valor de $-156 \text{ mV.década}^{-1}$, encontrado na análise por regressão linear dos dados obtidos por Mangat e Molloy (1991) e por Dhir et al. (1993b), ficou muito próximo do valor estimado neste trabalho, considerando-se as diferenças no traço e no tempo de exposição dos corpos-de-prova ao ambiente agressivo antes das determinações de b_c . No estudo feito pelos primeiros autores, a relação básica linear entre os E_{corr} e as $\log i_{\text{corr}}$ foi obtida para concretos de cimento Portland a/c 0,58, expostos por 520 dias em um ambiente que simulou a zona das marés. Os segundos autores obtiveram a relação linear entre os E_{corr} e as $\log i_{\text{corr}}$ considerando concretos com e sem CV, colocados durante um ano em ambiente com névoa salina. Para Dhir et al. (1993b), fatores tais como a condição de cura, nível de resistência mecânica e a presença da CV não alteraram a relação linear básica. Entretanto, Sagüés et al. (2003), estudando colunas em concreto com relação a/c 0,45, parcialmente submersas em solução com 5% NaCl, observaram que na região abaixo da linha d'água, onde o concreto ficou submerso, a relação básica linear não ficou estabelecida. Enquanto que o E_{corr} foi aumentando no sentido catódico, a i_{corr} permaneceu inalterada. Também, os mesmos autores observaram que o grau de umidade dos poros influenciou as inclinações b_c obtidas, variando de $-112 \text{ mV.década}^{-1}$ para $-137 \text{ mV.década}^{-1}$, quando os corpos-de-prova passaram da condição seco ao ar (100 dias no ambiente do laboratório) para a condição parcialmente imersos (100 dias de imersão parcial).

Deste modo, a relação linear obtida neste trabalho, mostrada na Figura B.13, em anexo B, pode ser usada para estimar o valor da i_{corr} , entretanto ficando restrita ao aço embutido nos concretos com traços e condições de exposição estudados nesta tese. Nesta relação linear proposta se excetua os resultados para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 e substituição de 50% CV.

A inclinação da reta de Tafel catódica representa a reação de redução do oxigênio ($\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), pois esta é a principal substância que se reduz em meios alcalinos. A obtenção dos valores para b_c , por meio do cálculo da inclinação da reta obtida da relação $E_{\text{corr}} \times \log i_{\text{corr}}$, sendo a i_{corr} determinada pela técnica de R_p , pressupõe que o passo controlador do

processo de corrosão seja a reação de transferência de carga na interface pasta/aço, sendo esta facilitada ao longo do tempo de exposição aos ciclos pelo efeito do aumento da concentração de íons cloreto nas proximidades da barra. Entretanto, quando o processo de corrosão está sendo controlado por difusão, teoricamente, o valor da inclinação b_c torna-se bem mais acentuado (Song, 2000). Sendo este o motivo que levou Page e Havdahl (1985) a atribuírem a acentuada inclinação da reta catódica, obtida da relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$ ($-201 \text{ mV.década}^{-1}$) para o aço embutido numa pasta com 20% de sílica ativa, à dificuldade de difusão do oxigênio para as proximidades da barra, ocasionada pela grande densidade da matriz e da interface pasta/aço. Outros pesquisadores também encontraram valores acentuados para b_c , avaliando a relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$. Cabrera (1998) encontrou uma inclinação de $-272,9 \text{ mV.década}^{-1}$ para o aço embutido em concretos com relação a/agl variando de 0,30 a 0,46, sem ou com substituição de 20% de sílica ativa, mantendo os corpos-de-prova imersos em solução salina por 28 dias antes de cada ensaio. Gu et al. (2000) encontraram o valor de $-231 \text{ mV.década}^{-1}$, trabalhando com o aço embutido em concretos com relação a/agl 0,32-0,76, com ou sem a substituição de parte do cimento por 10% de sílica ativa ou 55% de escória, mantidos imersos em solução com 3,4% NaCl durante 6 meses.

Neste trabalho, uma parte dos traços estudados no programa experimental (25% do total) apresentou um valor para b_c mais íngreme, como mostrado na Tabela 4.10. Nesta parcela ficaram incluídos os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, com substituição de 50% CV ou 30% CCA e os com relação a/agl 0,50, com substituição de 25% CV, isto é, aqueles que apresentaram para a reta de Tafel, respectivamente, inclinações iguais a $-288 \text{ mV.década}^{-1}$, $-185 \text{ mV.década}^{-1}$ e $-208 \text{ mV.década}^{-1}$. Nestes casos, as inclinações acentuadas não poderão ser atribuídas ao acesso precário do oxigênio até as proximidades da barra devido à grande densidade da matriz ou das interfaces pasta/aço e pasta/agregado. Contrariamente, talvez possam estar associadas as maiores porosidades da matriz destes concretos, quando comparada aos demais. As medidas dos E_{corr} e das R_p , usadas para estimar o valor de b_c , foram feitas após a etapa de imersão dos ciclos, e principalmente nesta etapa, os poros permeáveis dos concretos com relação a/agl 0,70 sempre se encontravam com maior teor de umidade, comprovado pelo maior ganho de massa na etapa de imersão de cada ciclo (Figura 4.4 **(a)(b)(c)(d)**). Mesmo que não se tenha obtido uma diferença estatística significativa para a variável índice de vazios para os concretos com maior inclinação b_c , quando comparados com os demais concretos estudados com pozolana, pode-se considerar a influência do teor de água nos poros, pois a maior absorção de água durante a etapa de imersão dos ciclos pode ter dificultado o transporte e o livre acesso do oxigênio até as proximidades da barra de aço embutida nos concretos com relação a/agl 0,70 com pozolana, que apresentaram maior valor b_c , agindo como um controlador da reação catódica de redução do oxigênio como ocorre nos concretos

completamente saturados ou submersos. Por meio das curvas de polarização catódicas, feitas para o aço embutido nos concretos com os valores para b_c mais íngremes, pôde-se observar o aparecimento de uma pequena região com característica de controle por difusão de espécies nos concretos com substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV, quando os poros ficaram saturados de água. Ao abrir-se o corpo-de-prova de concreto com substituição de parte do cimento por 50% de CV observou-se que o interior do mesmo se mantinha umedecido enquanto que somente a capa superficial (~5 mm) se encontrava seca. Certamente, isto ocorreu devido ao caráter higroscópico dos íons cloreto, que estavam presentes em grande concentração nestes concretos, pois a concentração determinada de íons cloreto nas proximidades do maior foco de corrosão na barra foi de 4700 ppm. Então, a retenção do teor de água nos poros talvez justifique parcialmente os valores íngremes encontrados para b_c .

Outros fatores, tais como a composição do cimento (menor teor de C_3A), alta relação a/agl e o grande teor de pozolana presente, também podem ter contribuído para a maior contaminação dos concretos com substituição de 50% CV e, conseqüentemente, ter levado a maiores taxas de corrosão e com a formação de grande quantidade de produtos de corrosão. Outrossim, deve ser considerado que o produto de corrosão formado sobre a superfície da barra, também poderá exercer controle do acesso do oxigênio. Li e Sagüés (2001), estudando o aço em solução alcalina, determinaram uma inclinação de $-175 \text{ mV.década}^{-1}$, quando o aço ficou coberto com uma camada de produtos de corrosão, e $-145 \text{ mV.década}^{-1}$, quando permaneceu limpo, sugerindo que a camada de produtos de corrosão afetou a inclinação da reta catódica obtida.

A hipótese levantada por Beetge e Robinson (1977), atribuindo o alto valor encontrado para b_c , igual a $-234,6 \text{ mV.década}^{-1}$, às impurezas do aço comercial usado no estudo, pode ser adicionada àquela levantada no parágrafo anterior o qual considerou o efeito do suprimento ou transporte do oxigênio no valor encontrado para b_c . A barreira de energia pode ter sido deturpada pela presença das impurezas existentes na estrutura do aço e resultar numa grande inclinação para a reta de Tafel. Normalmente, o aço de construção é fabricado a partir de sucata, o que sustenta esta hipótese. Porém, as impurezas incidiram sobre todos os aços embutidos nos diferentes concretos estudados e, particularmente, não naqueles que tiveram os valores para a inclinação b_c mais íngremes.

Dos fatores enumerados acima, certamente, a porosidade aberta, proporcionando maior difusão da água e dos íons cloreto durante a etapa de imersão dos ciclos, ocasionando o aumento do nível de contaminação e, conseqüentemente, uma corrosão mais intensa nos corpos-de-prova com a formação de grandes quantidades de produtos de corrosão aderidos na superfície da barra, foi o fator que mais contribuiu no valor íngreme encontrado para b_c , provavelmente porque limitou o acesso do

oxigênio na superfície exposta da barra por bloqueio dos poros pela água e, indiretamente, colaborando com o aumento dos produtos de corrosão formados.

Ainda, os resultados obtidos neste trabalho para os concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV ou 50% CV, expresso por massa de cimento, demonstraram que a relação linear encontrada entre os valores dos E_{corr} e as $\log i_{corr}$ somente ficou estabelecida para os valores dos E_{corr} maiores do que -485 mV(ECS) e para valores das i_{corr} menores do que $0,2 \mu A.cm^{-2}$ (concretos com 50% CV) e menores do que $1 \mu A.cm^{-2}$ (concretos com 25% CV). Para os valores dos E_{corr} na faixa de -485 mV a -625 mV(ECS), isto é, na região de potenciais característicos de corrosão ativa, houve um crescimento das i_{corr} independentemente dos valores dos E_{corr} , sendo que os resultados se apresentaram bastante dispersos nesta mesma faixa, como pode ser visualizado na Figura 4.8. Outros pesquisadores já haviam observado este mesmo comportamento em aços embutidos em concretos que ficaram sujeitos a longos períodos de exposição aos íons cloreto. Flis et al. (1993), avaliando a estrutura de uma ponte construída em 1923 sujeita a sais de degelo, observaram que na parte mais úmida da estrutura o aumento das i_{corr} não correspondeu ao aumento dos valores dos E_{corr} , estes últimos permanecendo numa faixa entre $-323,5$ mV e $-373,5$ mV(ECS). Baweja et al. (2003) observaram o mesmo comportamento na região de valores do E_{corr} entre -500 mV e -600 mV(ECS), trabalhando com concretos sem e com pozolana (escória de alto forno e cinza volante), parcialmente imersos em solução com 3% NaCl, após 5 anos de exposição no ambiente do laboratório.

Considerando-se que os concretos com substituição de parte do cimento por até 50% CV têm capacidade de fixar íons cloreto crescente com o aumento do teor de CV (Dhir et al., 1997), mas apresentam menor performance com relação à corrosão induzida por íons cloreto, influenciado pela redução da concentração de OH^- da solução dos poros, devido ao consumo desta espécie pela reação pozolânica (Arya e Xu, 1995), pode-se esperar que a relação $[Cl^-]/[OH^-]$, usada como indicador da corrosão das armaduras, ficou alta. Os estudos feitos por Thomas (1996) claramente indicaram que menores teores de íons cloreto são necessários para iniciar o processo de corrosão em concretos contendo CV, em especial naqueles com altos teores de substituição (com até 50% CV). Nesta tese, além do que já foi discutido, os concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV ou 50% CV, por massa de cimento, corroeram com mais intensidade do que os demais no mesmo período de avaliação, apresentando valores médios das i_{corr} iguais a $15 \mu A.cm^{-2}$ e $21,8 \mu A.cm^{-2}$, respectivamente, sendo a i_{corr} inversamente proporcional à resistência mecânica adquirida aos 91 dias de idade. Nestes dois concretos, a difusão dos íons cloreto foi facilitada por serem estes mais porosos (maior índice de vazios e maior ganho de massa após a etapa de imersão).

Entretanto, tem que ser considerado que o aumento dos íons cloreto nos concretos com CV não causam, necessariamente, um aumento significativo da i_{corr} , segundo os estudos feitos por Dhir et al. (1994). Nem mesmo um aumento da i_{corr} pode ser esperado pelo aumento crescente das áreas corroídas (A_A) em relação às áreas não corroídas (A_C) com o tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem. A diminuição do valor do E_{corr} , como resultado do balanço do potencial das zonas anódicas e catódicas, corresponde ao aumento da i_{corr} até um certo limite. Contrariamente, estudos têm demonstrado que ocorre aumento crescente da taxa de corrosão com o aumento da relação $(A_C)/(A_A)$ (Vrable, 1982; Raupach e Gulikers, 1999). Então, a hipótese de que possa estar ocorrendo o aumento da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) devido à participação de um processo redox, (Fe^{2+}/Fe^{3+}), concomitantemente com o processo faradaico (Andrade et al., 2001), conseguem explicar com mais eficácia o comportamento dos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV ou 50% CV, por massa de cimento. De maneira clara, os resultados mostraram (Figura 4.8) que o aumento da i_{corr} foi independente dos valores do E_{corr} mais catódicos. Porém, para que a reação redox ocorra, são necessários: um grande teor de umidade nos poros (U.R.=100%), presença de produtos de corrosão formados e depositados na superfície, presença de íons cloreto e potenciais mais nobres do que -400 mV(ECS). Os estudos que indicaram para esta direção são recentes e, certamente, precisam ser aprofundados, pois não foram considerados os concretos com CV e o limite superior da faixa de potenciais citados pode ser diferente do proposto, dependendo da química do cimento utilizado, segundo os mesmos autores. Excluindo-se os valores dos potenciais do sistema, as demais condições exigidas estavam presentes neste estudo.

Calculando-se a constante B da equação de Stern-Geary, considerando-se o valor de b_c obtido por meio da equação de regressão linear $E_{corr} = -145,5 \log(i_{corr}) - 486,46$, o qual considera os resultados de todos os aços embutidos nos concretos de diferentes traços estudados, com exceção dos aços embutidos no concreto com relação a/agl 0,70 e com substituição de 50% CV (Figura B.13, anexo B), e tomando-se $b_a=b_c$ na equação (24), observou-se que o valor de B ficou igual a 31,6 mV. Este valor encontrado foi bastante semelhante ao valor de B obtido por Baweja et al. (2003), que usando a mesma relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$ aplicada para concretos sem ou com pozolana, obtiveram para B o valor de 30 mV, quando $-330 \text{ mV} > E_{corr} > -570 \text{ mV(ECS)}$. Pela simples observação da curva mostrada na Figura B.13, em anexo B desta tese, observou-se que o ajustamento da reta de regressão linear aos dados experimentais ficou mais bem representada para valores de $E_{corr} < -200 \text{ mV(ECS)}$, sendo este um limite superior mais nobre do que aquele obtido pelos autores citados acima. Para valores mais nobres do E_{corr} , neste trabalho, talvez fosse mais correto considerar a regressão levando em conta uma equação poligonal, com termos no segundo grau, por exemplo.

Finalmente, pôde-se concluir que a técnica de Resistência de Polarização (R_p), utilizada dentro da metodologia descrita no item 3.6.1.2, mostrou-se bastante adequada ao estudo do processo de corrosão dos aços embutidos nos concretos sem ou com a substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, permitindo quantificar a cada momento do período de avaliação a intensidade de corrosão por meio da i_{corr} , enquanto variava a concentração de íons cloreto ingressos por difusão, quando o aço se encontrou na condição de corrosão passiva e ativa.

Sendo a técnica de R_p uma das mais importantes e simples, usada na avaliação do processo de corrosão do sistema aço-concreto, torna-se importante destacar que:

- A equação de Stern-Geary é aplicável no potencial de corrosão em sistemas com corrosão uniforme macroscopicamente. No sistema aço-concreto, raramente as regiões anódicas e catódicas estão distribuídas uniformemente ao longo da superfície da barra, devido às heterogeneidades do concreto. Neste trabalho, onde a corrosão foi induzida por íons cloreto, pôde-se observar, por meio da inspeção visual realizada em alguns corpos-de-prova no final do período de avaliação, que a corrosão se caracterizou por ser de forma localizada (pite), preferencialmente ocorrendo na superfície do lado do cobrimento. Na prática, a técnica de R_p foi usada *a priori*, isto é, sem se fazer o questionamento da corrosão ser uniforme, ou não, e assumindo não existir controle por difusão de espécies participantes do processo de corrosão, no estado de corrosão ativa ou passiva.

Essa questão das heterogeneidades na distribuição das zonas anódica e catódica, envolvidas no processo de corrosão, afeta a determinação da R_p ($k\Omega.cm^2$) e da i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) se estes parâmetros forem relacionados à área. A área requerida para computar o valor real da R_p é incerta e difere da área total (A) utilizada no cálculo.

- A determinação da correção da queda ôhmica ou resistência elétrica do concreto (R_c) é importante, pois os concretos são muito resistivos. Neste trabalho, esta parcela se tornou ainda mais relevante, quando os aços embutidos no concreto se encontravam no estado de corrosão ativa, pois se obteve valores baixos para a R_p medida e, então, a correção R_c tornou-se uma parcela de grande influência no valor da R_p ($R_p = \Delta V / \Delta I_{medida} - R_c$), principalmente quando R_c for de valor expressivo. O erro relativo experimental igual à razão R_c/R_p pode ser grande quando o valor da R_p é pequeno, como no caso do aço sujeito a um processo de corrosão ativa. Para o aço passivado, o valor da R_p é muito alto (10^5 - $10^6 \Omega$) e o erro experimental torna-se insignificante. Neste trabalho, a correção R_c , obtida por meio da técnica de EIS e tratada nos itens 4.9.1 e 4.9.2, proporcionou maior precisão para os valores das R_p corrigidos, considerando os métodos tradicionais de correção da queda ôhmica usados (*positive feedback*, por exemplo). Isto somente ocorreu enquanto que o diagrama de *Nyquist*

apresentou os semicírculos capacitivos bem definidos. Quando o aço atingiu a faixa de corrosão passiva-ativa, os diagramas passaram a apresentar os semicírculos capacitivos, muitas vezes, pouco definidos, diminuindo a precisão do valor da R_p , devido à dificuldade de se obter o parâmetro R_c . Quando o processo de corrosão atingiu o estado de corrosão ativa, os diagramas de *Nyquist* para os aços embutidos nos concretos com maior relação a/agl e com pozolana passaram a apresentar um semicírculo indutivo na região de médias frequências, dificultando a tomada da correção R_c . Além disso, existiu uma dificuldade adicional, saber-se onde termina o primeiro semicírculo capacitivo, devido ao *plateau* resistivo que os concretos com menores relações a/agl e com pozolana apresentaram.

- A variação do potencial de corrosão (E_{corr}) pode afetar o valor da R_p , pois altera o controle potencioestático feito a partir da corrente da célula nula. Para que não ocorressem problemas com relação à modificação do valor do E_{corr} durante as medidas das R_p , deixou-se o sistema equilibrando por alguns minutos até sua estabilização, antes de se aplicar o sobrepotencial anódico de 10 mV. Esta sistemática foi necessária, principalmente, quando o aço se encontrava passivado, embora se tenha observado que o estado estacionário não era atingido em sua plenitude, pois dependendo do traço do concreto e do teor de umidade dos poros foi necessário de 1 a 2 horas para não se ter flutuação do valor do E_{corr} . Também se observou que, normalmente, não se conseguiu voltar ao mesmo valor do E_{corr} depois da retirada do equilíbrio pela primeira vez, significando que o sistema em estudo sofreu alteração (González et al., 1985). Os estudos feitos por Miretti et al. (1996) revelaram que, para os aços embutidos nos concretos não muito secos e com o pré-umedecimento superficial e no estado de corrosão ativa, são suficientes de 10 a 15 minutos para obter-se a estabilidade do E_{corr} .

- Há falta de linearidade na curva de polarização, nas proximidades do E_{corr} , isto é, na região que se aplica a técnica de R_p . Este fato sugere que as inclinações anódica e catódica devam ser iguais. Normalmente, b_a e b_c são distintos e, neste trabalho, pôde-se verificar esta diferença pelos resultados mostrados nas Tabelas 4.12 a 4.16, apresentadas no item 4.8.2, seguindo esta apresentação de resultados e discussão. Segundo Mansfeld (1986), o erro por falta de linearidade é pequeno, mas deve ser considerado que haverá diferença entre a densidade de corrente anódica e a catódica. Uma boa recomendação (Rocchini, 1993b) é usar um intervalo simétrico nas proximidades do E_{corr} para a obtenção da R_p , pois sendo a inclinação das retas diferente ($b_a \neq b_c$), tal procedimento pode levar a obtenção de uma inclinação média. Teoricamente, o erro na determinação da R_p medida em uma direção ($E_{corr}-10$; $E_{corr}+10$) mV é maior do que a medida em duas direções (-10 e $+10$) mV (Chu-nan, 1982). Na prática, este procedimento não foi adotado neste trabalho devido à dificuldade de

se medir as baixas correntes catódicas, quando aplicado o sobrepotencial de -10 mV, para o aço no estado de corrosão passiva, devido às flutuações dos valores do E_{corr} . Sendo assim, optou-se por adotar a mesma sistemática, de se determinar o valor da R_p somente no lado anódico, até o final da avaliação, consciente do erro experimental que este procedimento acarretou. Entretanto, o erro proporcionado por esta questão será, certamente, bem menor do que os outros erros que podem ocorrer, por exemplo, como o proporcionado pela inadequada correção da queda ôhmica ou devido à inclusão da parcela de difusão no valor da R_p .

- Para determinar-se o parâmetro cinético mais importante, que é o valor da i_{corr} , calculada por meio da técnica de R_p , faz-se necessário adotar um valor para a constante B da equação de Stern e Geary (1957). Os valores de B podem ser alterados dependendo da inclinação da reta de Tafel adotada, podendo ser bastante diferentes dos valores empíricos determinados por Andrade e González (1978) e iguais a 52 e 26 mV, para o aço no estado de corrosão passiva e ativa, respectivamente. Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram, com algumas exceções, que os valores da inclinação do ramo catódico da curva de polarização, variando de -124 mV.década⁻¹ a -169 mV.década⁻¹, foram pouco maior do que o valor teórico de -120 mV.década⁻¹ ($= -2,303 \times 2RT/F$), usado para obter-se o valor de $B = 26$ mV. Estudos têm demonstrado que a inclinação da reta de Tafel pode variar com a idade de hidratação do cimento (Yalçyn e Ergun, 1996), relação a/agl, teor e tipo de pozolana presente (Mangat e Molloy, 1991) e teor de umidade dos poros do concreto (Sagüés et al., 2003) ou do ambiente de condicionamento dos corpos-de-prova (Dhir et al., 1993b) como, também, será mostrado no item 4.8.2 desta tese. Segundo Baweja et al.(2003), o valor de B tem um efeito insignificante no valor da i_{corr} , quando o valor da $R_p > 300 \Omega$. Mas, onde a R_p assume valores menores (condição de corrosão ativa), diferentes valores de B resultam em significativas diferenças no valor da i_{corr} . Segundo os mesmos autores, deveria ser determinado o valor desta constante para cada sistema em particular, para ter-se o valor da i_{corr} com maior precisão, a fim de estimar a vida útil de serviço da estrutura de concreto acuradamente. Na prática, geralmente se aceita um erro no valor da i_{corr} de 2 vezes, por conta dos valores empíricos adotados para a constante B.

- Sendo a técnica de R_p aplicada na região próxima ao E_{corr} , onde ocorre o controle anódico e catódico por transferência de carga, a sistemática adotada nesta tese, fazendo-se as leituras da corrente envolvida, ΔI , num tempo de cerca de 120 segundos após aplicado o sobrepotencial de 10 mV, quando o aço se encontrava passivo, pode ter incluído nas medidas das R_p , não somente a resistência de polarização por ativação, mas, também, a resistência ao transporte de massa. O aumento do tempo para a aplicação do sobrepotencial pode permitir uma variação da concentração de espécies na vizinhança do aço embutido nos concretos. Entretanto, a possibilidade

de produzir alterações na interface pasta/aço é muito mais alta quando o metal está na condição passiva ou quando o processo de corrosão é controlado por difusão. Na passividade, os estudos feitos por Videm (2001) indicaram que o aço em solução 0,3 M KOH apresentou um valor da R_p quatro vezes maior, determinado após um longo tempo de polarização (1200 segundos), quando comparado com a determinação da R_p feita após um pequeno tempo de polarização (60 segundos). No estado de corrosão ativa, um longo tempo de polarização quase não influencia no valor da R_p medida, como, também, foi constatado neste estudo. Exemplificando, no estado de corrosão passiva, $E_{corr} = -232\text{mV}$ (ECS), leituras de corrente iguais a $0,027\ \mu\text{A}$ e $0,016\ \mu\text{A}$, feitas após 60 segundos e 120 segundos de aplicação do sobrepotencial de $+10\ \text{mV}$, resultaram numa R_p de $370\ \text{k}\Omega$ e $625\ \text{k}\Omega$, respectivamente. No estado de corrosão ativa, $E_{corr} = -595\text{mV}$ (ECS), leituras de corrente iguais a $45\ \mu\text{A}$ e $41\ \mu\text{A}$, feitas após 60 segundos e 120 segundos de aplicado o sobrepotencial de $+10\ \text{mV}$, resultaram numa R_p de $0,22\ \text{k}\Omega$ e $0,24\ \text{k}\Omega$, respectivamente.

Teoricamente, o tempo mínimo para se fazer a leitura da ΔI , após aplicado o sobrepotencial $\Delta E = 10\ \text{mV}$, é de $5-6 \cdot \tau$, sendo τ o produto da capacitância da dupla camada eletroquímica pela resistência elétrica do concreto (Rodríguez et al., 1994). Então, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, sem pozolana, o tempo mínimo corresponde a 1 ou 3 segundos, respectivamente, para o estado de corrosão passiva e ativa. Desta forma, sugere-se que o tempo de aplicação do sobrepotencial deva ser estimado por meio do conhecimento prévio do sistema, para obter-se valores mais próximos da realidade para a R_p e, conseqüentemente, para a i_{corr} . No entanto, dificilmente poderá ser levada a prática esse rigorismo, isto é, quando se necessitar aplicar a técnica de R_p , para avaliar o processo de corrosão acontecendo numa estrutura real, dificilmente teremos conhecimento dos parâmetros relacionados a sua durabilidade e que interferem no processo de corrosão. Mas, considera-se importante o conhecimento das limitações do emprego desta técnica.

- Dependendo de algumas condições (U.R.=100%, presença de íons cloreto e produtos de corrosão), o potencial de corrosão cai para valores mais catódicos e o valor da R_p pode ser altamente influenciado por processos redox, segundo Andrade et al.(2001), que levam à superestimação da i_{corr} .

- Mesmo que usada extensivamente, os resultados obtidos na técnica de R_p fornecem informações limitadas do processo de corrosão. Não se pode distinguir a contribuição dos vários processos ligados ao fenômeno de corrosão no sistema aço-concreto, tais como a resistência de queda ôhmica, resistência de transferência de carga e resistência do transporte de massa.

4.8 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICA

4.8.1 Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram as curvas de polarização típicas para o aço em solução simulada dos poros do concreto, sem ou com 0,3% NaCl, respectivamente.

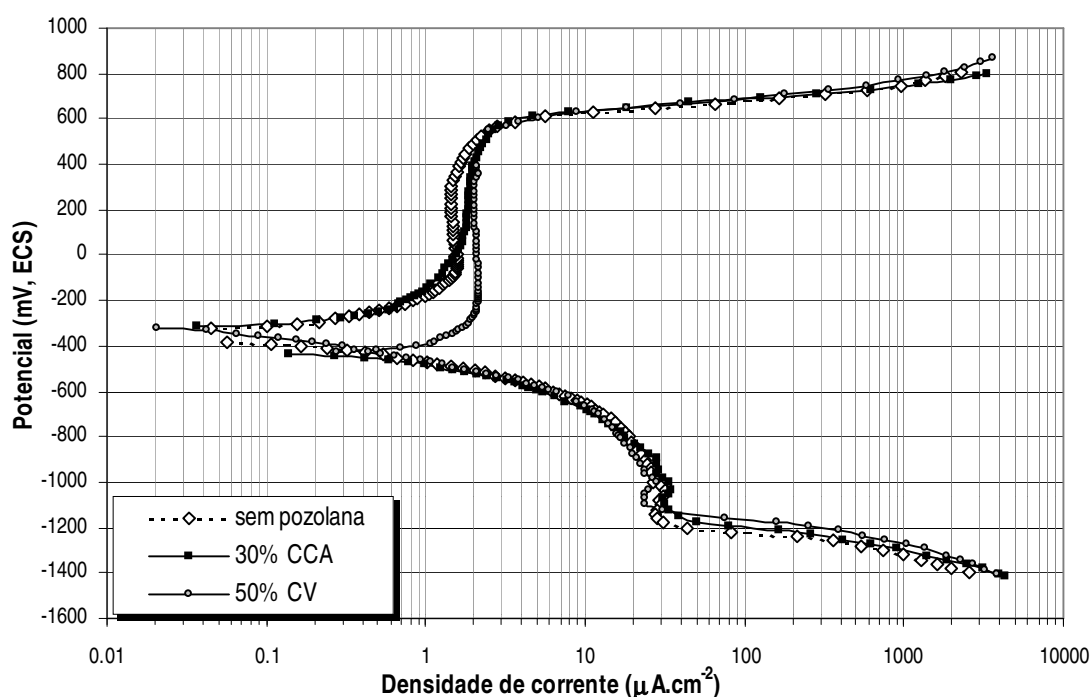


Figura 4.9 Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto.

Observando-se o ramo anódico das curvas para a solução simulada de cimento (100% CP V-ARI - sem pozolana) (pH=12,8), com 30% CCA ou com 50% CV (pH=12,5), vê-se que o aço se encontrou no estado de corrosão passiva na região que vai desde o potencial de corrosão ($E_{\text{corr}}^a = -320 \text{ mV a } -440 \text{ mV, ECS}$) até o potencial de desprendimento de oxigênio (+300 mV a +320 mV, ECS). As correntes passivas situaram-se em torno de $1,44 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $1,88 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $2,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para o aço em solução simulada de cimento (100% CP V-ARI), solução simulada com 30% CCA e solução simulada com 50% CV. Em todas as soluções estudadas, o ramo catódico apresentou-se semelhante, isto é, com a evolução do hidrogênio acontecendo a partir de -1095 mV (ECS) , iniciando logo após a zona de correntes limites ocasionada pela difusão do oxigênio.

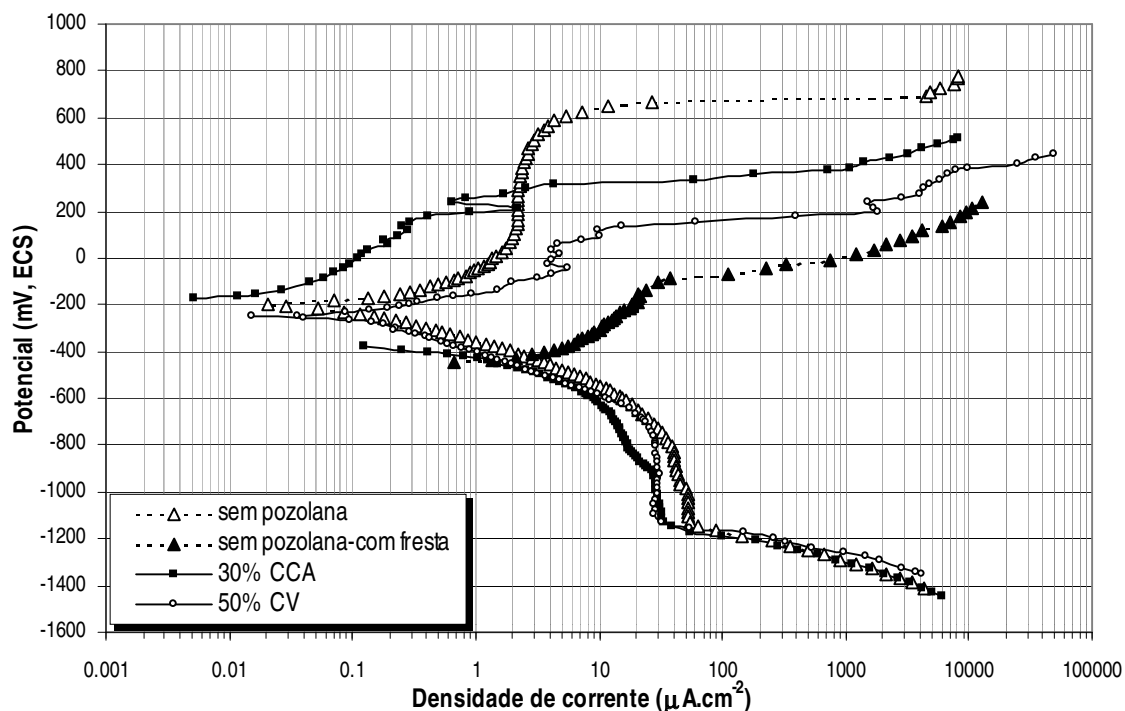


Figura 4.10 Curvas de polarização potencioestática do aço em solução simulada dos poros do concreto com 0,3% NaCl.

Nas curvas em meio contaminado com 0,3% NaCl, a zona passiva ficou definida somente para o aço em solução simulada de cimento, desenvolvendo-se uma corrente passiva em torno de $2,18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Nas demais soluções contaminadas, houve um aumento progressivo das correntes anódicas envolvidas para menores sobrepotenciais aplicados. Embora o potencial de corrosão (E_{corr}^a) envolvido seja mais positivo (-284 mV e -255 mV , ECS) do que aqueles encontrados nas curvas feitas para o aço em solução simulada de cimento sem 0,3% de NaCl, o aspecto da curva indicou corrosão por pite. Na Figura 4.10, também foi representada a curva anódica para o aço em solução simulada de cimento com 0,3% de NaCl em que ocorreu um ponto de corrosão na interface do isolamento, feito de resina epóxi, e da área exposta do corpo-de-prova, formando uma pequena fresta. Neste caso, o potencial de corrosão medido foi bem mais negativo ($E_{\text{corr}}^a = -455 \text{ mV}$, ECS) e as densidades de corrente foram crescentes, mas para sobrepotenciais bem mais catódicos do que o observado na corrosão por pite. Após o término da curva de polarização, por inspeção visual, observou-se que a superfície adjacente à fresta estava completamente limpa.

Foram determinadas as inclinações da reta de Tafel (b_a e b_c) para o aço na solução simulada dos poros do concreto, a fim de comparar com as mesmas constantes obtidas para o aço no sistema aço-concreto. A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos das curvas de polarização do aço em solução simulada de cimento (sem pozolana), solução simulada com 30% CCA e solução simulada com 50% CV, com ou sem 0,3% NaCl. Observou-se que os valores obtidos para b_a e b_c variaram com o tipo de solução usada, porém, a variação foi maior quando a solução simulada estava contaminada com 0,3% NaCl. Como esperado, os valores das i_{corr} foram dependentes dos valores das inclinações b_a e b_c , entretanto não se pôde estabelecer nenhuma regra definida de variação para estes parâmetros. Os resultados mostraram que os aços nas soluções simuladas contaminadas apresentaram maiores valores para as i_{corr} e indicaram que as soluções simuladas com 0,3% NaCl foram menos protetoras, quanto se teve presente a CCA ou a CV. Os valores das inclinações das retas de Tafel, b_a e b_c , para o aço nas três soluções sem 0,3% NaCl foram, em média, iguais a $+118 \text{ mV.década}^{-1}$ e $-86 \text{ mV.década}^{-1}$, enquanto que para o aço nas três soluções com 0,3% NaCl foram, em média, iguais a $+98 \text{ mV.década}^{-1}$ e $-120 \text{ mV.década}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4.11 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel (b_a e b_c) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço em diferentes tipos de soluções simuladas dos poros do concreto.

TIPOS DE SOLUÇÕES	E_{corr^a} mV, ECS	E_{corr^c} mV, ECS	b_a mV.década ⁻¹	b_c mV.década ⁻¹	i_{corr} x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²
CP V-ARI	-332	-370	+109,39	-81,38	54,25
CP V-ARI + 30%CCA	-320	-424	+119,80	-86,41	47,81
CP V-ARI + 50%CV	-265	-315	+125,74	-90,69	33,10
CP V-ARI + 0,3% NaCl	-455	-208	+116,70	-114,90	66,76
CP V-ARI+ 30%CCA-0,3%NaCl	-184	-370	+116,45	-82,96	196,30
CP V-ARI + 50%CV-0,3%NaCl	-255	-236	+59,36	-163,60	94,50

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O deslocamento para a esquerda, embora pequeno, da zona de menores densidades de corrente na curva de polarização anódica para o aço em solução de cimento demonstrou que esta solução foi mais protetora que aquelas com 30% CCA ou com 50% CV. O consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas pode estar relacionado a este fato, pois a determinação do pH das soluções usadas neste trabalho demonstrou que o mesmo foi mais baixo nas soluções com pozolana (pH=12,5). Abreu et al. (1999), trabalhando com a mesma técnica, mas usando aço em solução simulada dos poros do concreto com e sem a adição de 12% CCA, também observaram que as densidades de corrente na zona passiva para o aço na solução simulada com 12% CCA foram maiores do que aquelas encontradas para o aço na solução simulada de cimento. Baseando-se no difratograma de raios-X, feitos para argamassas com a mesma porcentagem de pozolana, as autoras concluíram que, devido ao consumo de hidróxido de cálcio nas reações pozolânica, pode ter ocorrido uma queda no pH na solução com 12% CCA.

O estudo feito por Montemor (1995), usando espectroscopia *Auger*, levou-a a concluir que a composição da solução usada influencia na espessura da camada passiva formada sobre o aço. Na solução de cimento (pH=12,5 a 12,8), a espessura do filme passivo formado foi de cerca de 800 a 850 Å, enquanto que na solução de cimento com 50% CV (pH=12,7 a 13,0), a espessura foi superior a 1000Å. Apesar de conduzir a um filme mais espesso, a presença da CV aumenta o teor de cálcio e de água no filme e, assim, as características protetoras do filme passivo decrescem na presença desta pozolana, segundo a mesma autora. Em soluções contaminadas, a espessura do filme aumenta na razão direta do teor de íons cloreto presente, porque há incorporação de maior quantidade de cálcio, íons cloreto, além da água, independentemente de se ter, ou não, presente na solução simulada a CV. Provavelmente o aumento da densidade de corrente na zona passiva ($=2,18 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), observada neste trabalho para o aço em solução de cimento contaminada com 0,3% NaCl, seja devido à maior incorporação de cálcio, íons cloreto e água no filme formado na solução contaminada.

A presença dos íons cloreto na solução simulada dos poros do concreto sem pozolana (Figura 4.10) não ocasionou corrosão por pite no aço. Mas, quando em presença de fresta, deixou de existir o patamar de densidades de corrente passiva na curva de polarização anódica, e a dissolução ocorreu para potenciais mais catódicos do que o observado no corpo-de-prova de aço em soluções simuladas dos poros do concreto com pozolana (30% CCA ou 50% CV) contaminadas com 0,3% NaCl. Os estudos conduzidos por Sagüés et al. (2000) demonstraram que a presença da fresta facilita a iniciação da corrosão do aço em solução simulada dos poros do concreto, podendo ocorrer a quebra

do filme passivo em soluções com baixo teor de íons cloreto, tal como 0,01 M. Para o mesmo autor, uma concentração maior do que 0,1 M de íons cloreto na solução leva o potencial de pite (E_{pite}) para o lado catódico, decrescendo mais do que -200 mV, ECS, quando o processo de corrosão se desenvolve pela existência de fresta e não pelo mecanismo de corrosão por pite, nas mesmas condições de estudo. As conclusões de Atz (1997), trabalhando com o aço em meios simulando a solução dos poros do concreto ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{pH}=12,4$), também apontaram para esta mesma direção, indicando que a corrosão por fresta pode ocorrer para um teor de íons cloreto iguais ou maior do que 0,01 M e em espessura de frestas iguais ou menores que $200 \mu\text{m}$, nucleando, para estas condições, em no máximo uma hora.

Então, para uma certa concentração de íons cloreto na solução simulada dos poros (por exemplo, como a usada neste estudo e igual a 0,3% NaCl), o processo de corrosão ativa pode acontecer ou não. Os estudos conduzidos com o aço em soluções alcalinas simulando a solução dos poros do concreto, contaminada por íons cloreto (Yonezawa et al, 1988; Kitowski e Wheat, 1997; González et al., 1998; Sagüés et al, 2000), chegaram à conclusão que para haver o desenvolvimento de um processo de corrosão ativa na superfície do metal, são necessários essencialmente: concentração crítica de íons cloreto nas proximidades da barra de aço e disponibilidade de oxigênio. A existência de heterogeneidades geométricas na interface solução/filme/metálico é uma condição necessária para que o processo de corrosão ativa inicie, quando a concentração de íons cloreto se encontra abaixo do valor crítico para dado sistema. Hausmann (1967) sugeriu que a despassivação é mais provável quando a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ da solução saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}=12,5$) contaminada com íons cloreto exceder 0,60, sendo detectado pelo autor o processo de corrosão acontecendo no metal por inspeção visual. Assim, os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que o processo de corrosão ativa, acontecendo para o aço na solução simulada sem pozolana ($\text{pH}=12,8$) com 0,3% NaCl, somente ocorreu devido à formação de uma pequena fresta, pois a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ficou em torno de 0,49, isto é, abaixo do valor considerado crítico para o sistema aço-solução alcalina. Entretanto, nas curvas levantadas para o aço em solução simulada com pozolana ($\text{pH}=12,5$) e com 0,3% NaCl, a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ ficou em torno de 0,89 e, neste caso, o processo de corrosão por pite pode ter iniciado pela existência de alguma heterogeneidade microscópica no meio próximo ao metal ou na interface metal/filme/solução, sem a obrigatoriedade da existência de uma fresta para que houvesse o desenvolvimento de um processo de corrosão ativa no aço, acontecendo em potenciais mais nobres (isto é, $+176$ mV(ECS), para o aço na solução com 30% CCA; $+55$ mV(ECS), para o aço na solução com 50% CV) do que o observado na corrosão por fresta, conforme era esperado.

4.8.2 Curvas de polarização do aço embutido em corpos-de-prova de concreto

Nas Tabelas 4.12 a 4.16, verificam-se alguns parâmetros quantitativos extraídos das curvas de polarização típicas, anódica e catódica. Estes foram obtidos para o aço embutido no concreto com ou sem substituição de parte do cimento por pozolana, relações a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70, em diferentes idades dos corpos-de-prova, teor de umidade dos poros e contaminação por íons cloreto, por incorporação na mistura ou sujeito à difusão externa. Os potenciais de corrosão do ramo anódico (E_{corr}^a) e do ramo catódico (E_{corr}^c), as inclinações das retas de Tafel (b_a e b_c) e as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidas por extrapolação do ramo anódico e catódico das curvas de polarização levantadas, variaram conforme variou a relação a/agl, o teor e o tipo de pozolana, a idade e o grau de umidade dos poros.

A determinação da inclinação das curvas de polarização anódica e catódica, tomando-se três pontos no intervalo de 20-70 mV(ECS) a partir do E_{corr} (Figura 4.11), forneceu os parâmetros b_a e b_c , apresentados nas Tabelas 4.12 a 4.16. Similarmente, González et al. (2001) constataram que a curva $E \times \log(i)$ apresentou-se linear na região de sobrepotenciais entre 60-80 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, e próximo a 50 mV, quando no estado de corrosão passiva.

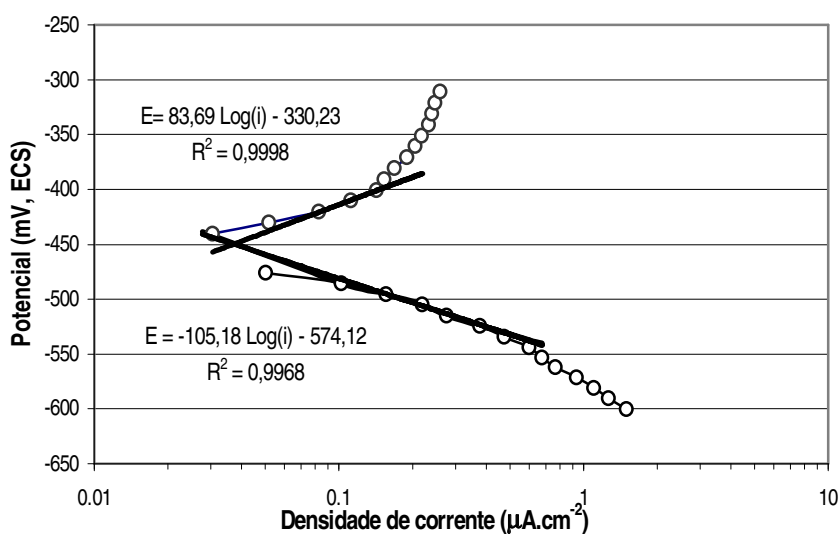


Figura 4.11 Determinação da i_{corr} por meio da extrapolação das retas de Tafel e inclinações das retas de Tafel (b_a e b_c) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 com os poros saturados.

Tabela 4.12 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados mantidos na condição de U.R.=80-95% e T~23°C aos 7 dias da hidratação do cimento.

CONCRETOS ↓	E_{corr^a} (mV, ECS)	E_{corr^c} (mV, ECS)	b_a (mV.década ⁻¹)	b_c (mV.década ⁻¹)	i_{corr} (x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²)
R4	-208	-212	283,13	-64,30	15,19
R5	-212	-200	155,40	-64,02	23,86
R7	-310	-274	135,30	-64,67	92,01
CA34	-174	-164	329,98	-65,21	42,94
CA35	-214	-152	295,86	-64,60	46,63
CA37	-192	-272	229,22	-64,24	46,45
CV14	-192	-204	302,38	-106,47	25,20
CV15	-198	-158	249,80	-77,22	35,95
CV17	-272	-270	97,80	-64,48	56,86
CV24	-208	-208	205,61	-88,40	14,58
CV25	-134	-176	181,11	-86,80	17,68
CV27	-300	-220	150,08	-80,97	138,16

Tabela 4.13 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados mantidos na condição de U.R.=80-95% e T~23°C aos 365 dias da hidratação do cimento.

CONCRETOS ↓	E_{corr^a} (mV, ECS)	E_{corr^c} (mV, ECS)	b_a (mV.década ⁻¹)	b_c (mV.década ⁻¹)	i_{corr} (x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²)
R4	-153	-266	283,13	-95,89	3,87
R5	-306	-224	244,05	-77,40	24,71
R7	-200	-158	226,40	-74,37	32,70
CA34	-154	-98	324,60	-89,46	11,27
CA35	-158	-184	165,24	-86,14	14,39
CA37	-354	-322	83,09	-65,94	186,12
CV14	-328	-292	148,32	-67,68	57,87
CV15	-306	-200	101,44	-60,78	326,09
CV17	-196	-406	79,56	-57,39	426,82
CV24	-365	-240	193,50	-124,12	0,64
CV25	-152	-104	173,41	-95,66	25,43
CV27	-354	-380	118,35	-85,29	181,76

Tabela 4.14 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos estudados com poros saturados.

CONCRETOS ↓	E_{corr}^a (mV, ECS)	E_{corr}^c (mV, ECS)	b_a (mV.década ⁻¹)	b_c (mV.década ⁻¹)	i_{corr} (x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²)
R4	-450	-466	83,69	-105,18	51,00
R5	-386	-321	84,65	-101,09	57,85
R7	-396	-276	124,95	-69,45	134,20
CA34	-325	-213	115,72	-188,14	5,73
CA35	-438	-382	145,79	-99,30	42,09
CA37	-371	-423	237,47	-97,98	38,20
CV14	-340	-243	104,63	-222,19	35,18
CV15	-339	-299	151,61	-149,83	11,97
CV17	-354	-327	182,78	-69,55	13,93
CV24	-307	-463	103,82	-100,79	3,72
CV25	-286	-471	102,87	-145,26	4,40
CV27	-291	-223	124,78	-140,76	7,68

Tabela 4.15 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr}^a) e catódico (E_{corr}^c), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos com adição de 2% NaCl na mistura e poros saturados.

CONCRETOS ↓	E_{corr}^a (mV, ECS)	E_{corr}^c (mV, ECS)	b_a (mV.década ⁻¹)	b_c (mV.década ⁻¹)	i_{corr} (x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²)
R4	-364	-336	121,57	-69,88	318,76
R5	-500	-533	143,53	-103,83	360,89
R7	-490	-492	220,41	-108,69	564,89
CA34	-557	-587	246,33	-109,66	1.993,61
CA35	-607	-600	187,03	-103,88	2.573,40
CA37	-558	-627	72,44	-75,73	5.472,60
CV14	-462	-471	164,05	-62,44	422,80
CV15	-344	-453	141,04	-79,87	800,57
CV17	-620	-607	62,19	-143,80	1.770,20
CV24	-569	-459	73,94	-63,60	242,06
CV25	-494	-606	60,20	-77,34	740,57
CV27	-524	-584	51,50	-116,46	753,43

Tabela 4.16 Valores do potencial de corrosão anódico (E_{corr^a}) e catódico (E_{corr^c}), inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) obtidos das curvas de polarização potencioestática do aço embutido nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem.

CONCRETOS ↓	E_{corr^a} (mV, ECS)	E_{corr^c} (mV, ECS)	b_a (mV.década ⁻¹)	b_c (mV.década ⁻¹)	i_{corr} (x10 ⁻⁹ A.cm ⁻²)
R4	-313	-334	112,87	-118,23	100,20
R5	-434	-509	94,85	-67,43	1458,40
R7	-468	-451	98,65	-66,12	843,00
CA34	-458	-595	128,80	-125,84	762,80
CA35	-583	-576	102,04	-133,29	1.712,00
CA37	-	-	-	-	-
CV14	-433	-389	72,93	-93,84	112,90
CV15	-471	-477	50,61	-57,22	1.223,90
CV17	-581	-587	35,25	-33,33	2.869,00
CV24	-444	-320	31,84	-88,80	367,00
CV25	-445	-385	29,83	-55,26	2.379,00
CV27	-504	-478	36,00	-38,84	5.221,00

Os potenciais de corrosão do aço embutido no concreto aos 7 dias da hidratação do cimento, (E_{corr^a} e E_{corr^c}), medidos antes do início da aplicação do sobrepotencial anódico ou catódico, não apresentaram a mesma grandeza, considerando-se que, em alguns casos, os diferentes C.P. de aço estavam embutido no mesmo corpo-de-prova de concreto. Os valores do E_{corr^a} e E_{corr^c} variaram entre -134 mV e -310 mV(ECS). Os valores mais positivos do potencial de corrosão, em geral, corresponderam aos aços embutidos nos concretos de menores relações a/agl (=0,40 e 0,50).

Na Figura 4.12, observou-se que os ramos anódicos das curvas de polarização levantados não apresentaram, nessa idade, uma zona passiva característica de baixas densidades de corrente, como era esperado. Estando os concretos armazenados em ambiente livre de contaminação, certamente os aços deveriam estar com sua superfície passivada. Também se observou, em muitos casos, um pequeno deslocamento do ramo anódico para a direita, tanto mais quanto maior a relação a/agl estudada.

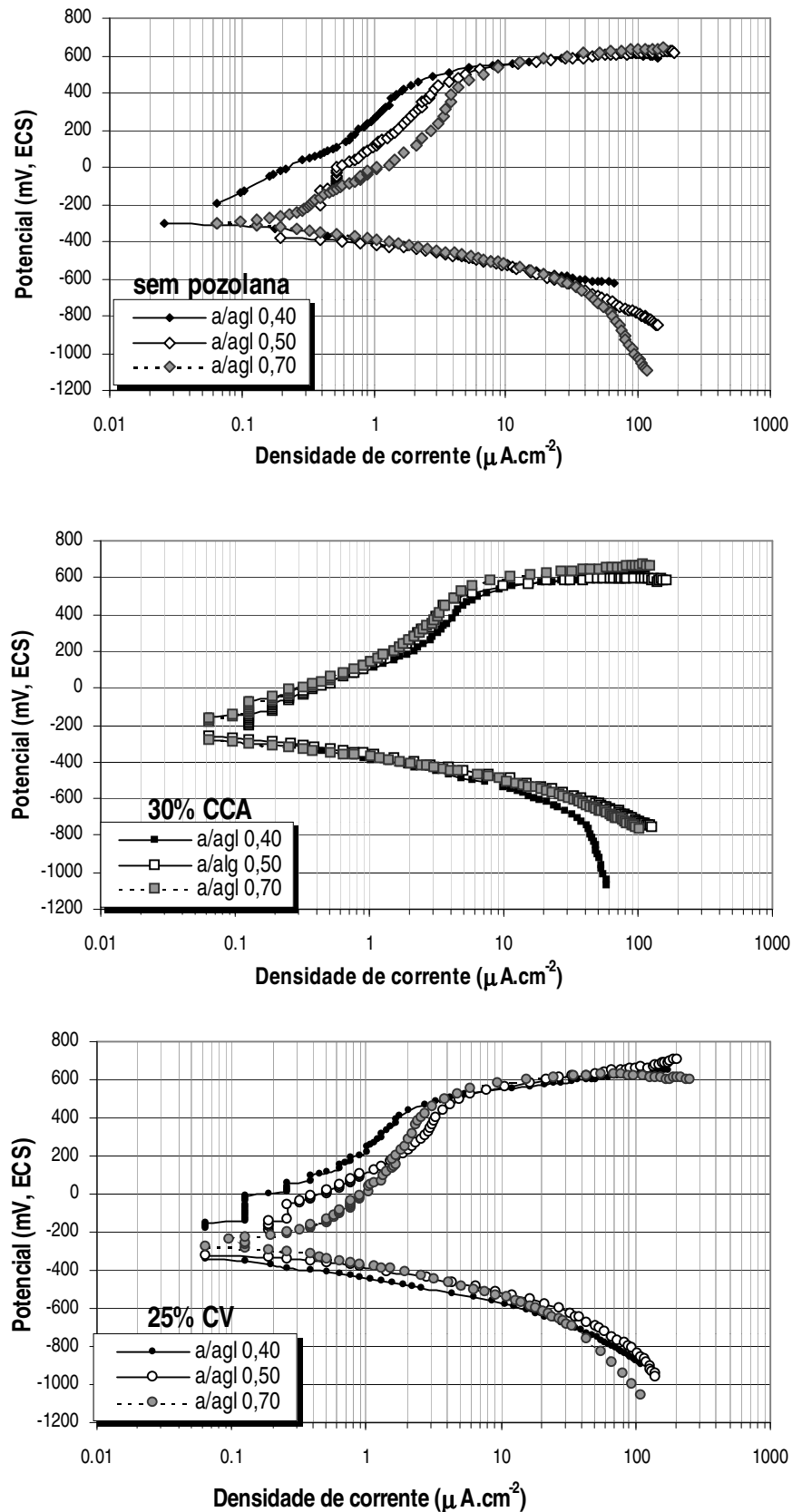


Figura 4.12 Curvas de polarização potenciostática para o aço embutido nos concretos mantidos na condição de U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$ aos 7 dias da hidratação do cimento.

A evolução do oxigênio tornou-se importante em potenciais ao redor de +389 mV(ECS) e +401 mV(ECS), respectivamente, para os aços embutidos nos concretos sem pozolana e aqueles com substituição de 25% CV, por massa de cimento, para todas as relações a/agl estudadas. No caso dos concretos com substituição de 50% CV e 30% CCA, por massa de cimento, a evolução do oxigênio tornou-se expressiva em torno de +500 mV(ECS) e + 494 mV(ECS), respectivamente, para todas as relações a/agl estudadas. A diferença de cerca de 100 mV encontrada para os potenciais pode estar relacionada ao pH mais baixo da solução dos poros dos concretos estudados com maior porcentagem de substituição, devido ao consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas.

Aos 365 dias da hidratação do cimento, o E_{corr}^a e o E_{corr}^c também se apresentaram com valores distintos, mesmo quando medidos para os aços embutidos no mesmo corpo-de-prova de concreto. Nesta idade, os valores dos E_{corr}^a e dos E_{corr}^c variaram num intervalo maior, isto é, entre -98 mV(ECS) e -406 mV(ECS), tendendo para valores mais negativos quanto mais alta a relação a/agl (=0,70) estudada e quando associados com a substituição de 50% CV ou 30% CCA (Tabela 4.13). Algumas das curvas de polarização anódica levantadas (Figura 4.13) apresentaram-se com a região passiva característica bem definida e com as densidades de corrente menores do que aquelas encontradas para a idade de 7 dias, demonstrando que o filme passivo estava mais bem formado aos 365 dias da hidratação. Exemplificando-se, tem-se uma densidade de corrente passiva de cerca de 2,84 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aos 7 dias de idade e uma de cerca de 0,58 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ aos 365 dias de idade, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70, com substituição de 50% CV, por massa de cimento.

Os aços embutidos nos concretos com poros saturados de água, contaminados na mistura ou não pelos íons cloreto (Tabela 4.14 e 4.15), exibiram potenciais de corrosão, E_{corr}^a e E_{corr}^c , mais negativos do que os valores já apresentados para os demais casos, isto é, variando entre -213 mV(ECS) e -627 mV(ECS). Quando se teve, além da saturação dos poros do concreto, a presença de íons cloreto e da pozolana, observou-se, em geral, que os valores dos E_{corr}^a e dos E_{corr}^c foram mais negativos para os aços embutidos nos concretos estudados com mais altas relações a/agl.

Os aços embutidos nos concretos contaminados externamente pela difusão dos íons cloreto também apresentaram valores mais negativos para os potenciais de corrosão, como pode ser observado na Tabela 4.16 para todos os traços estudados, sendo que os valores dos E_{corr}^a e dos E_{corr}^c foram tanto menores (mais negativos) quanto maior a relação a/agl.

As curvas de polarização, obtidas para os concretos mantidos na condição controlada até os 365 dias da hidratação e para os concretos mantidos na condição controlada por 58 dias e ensaiados após um ano e na condição de poros saturados, estão mostradas na Figura 4.13 e 4.14.

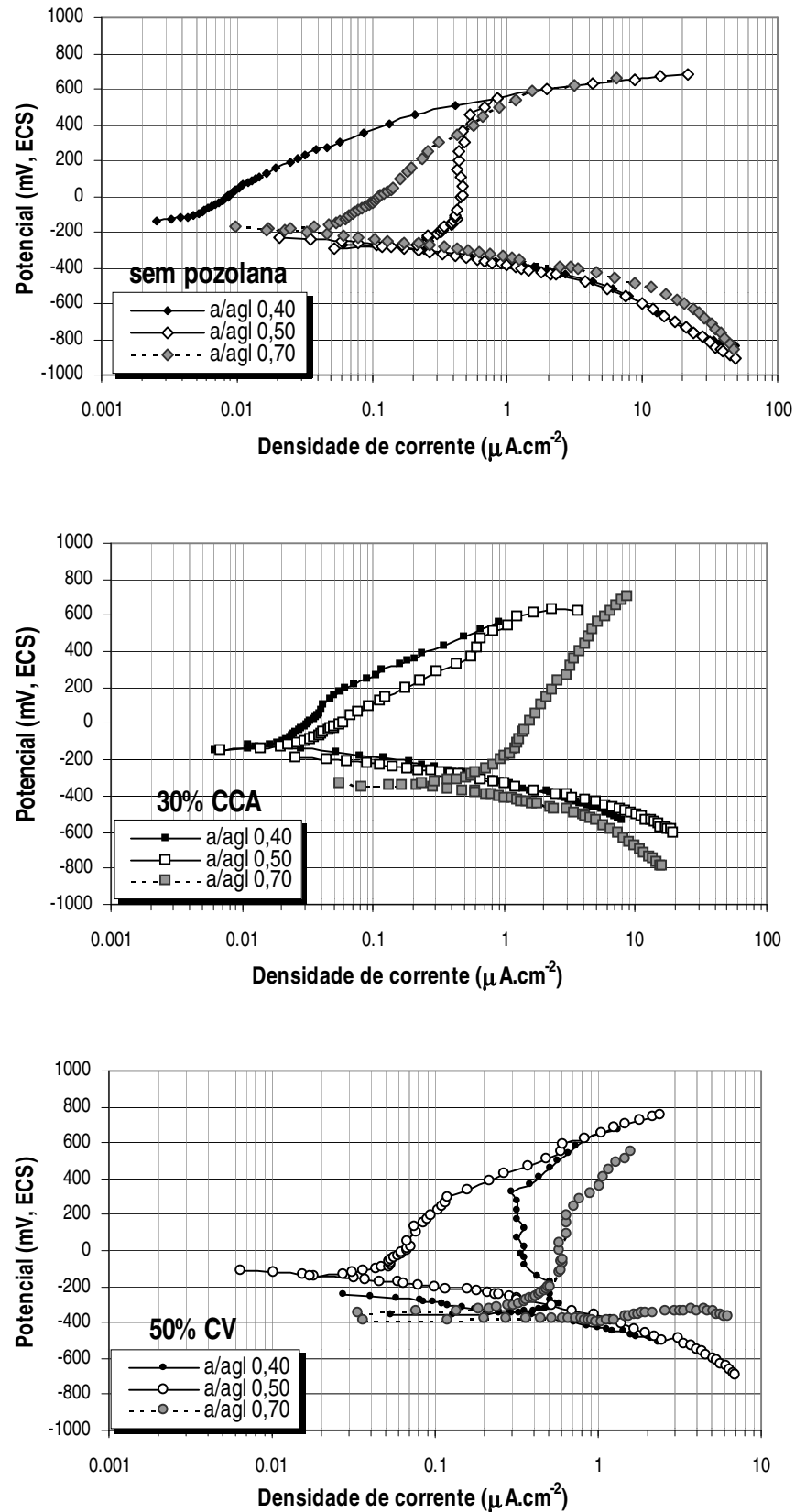


Figura 4.13 Curvas de polarização potenciostática para o aço embutido nos concretos mantidos na condição de U.R.=80-95% e $T\sim 23^{\circ}\text{C}$ aos 365 dias da hidratação do cimento.

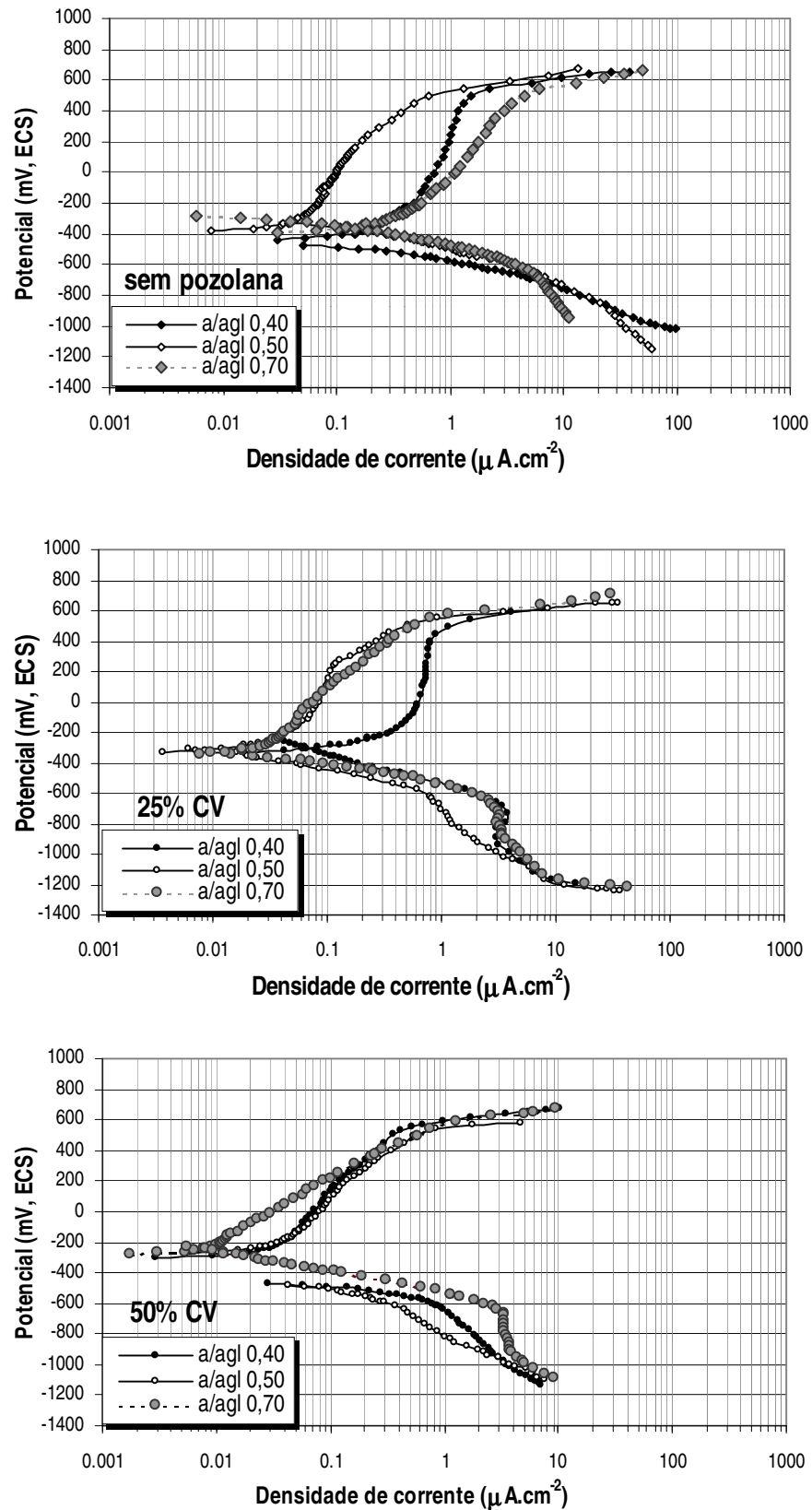


Figura 4.14 Curvas de polarização potenciostática para o aço embutido nos concretos com poros saturados.

Comparando-se as curvas de polarização obtidas na condição de U.R.=80-95% e T~23°C aos 365 dias da hidratação do cimento (Figura 4.13) com aquelas obtidas na condição de poros saturados (Figura 4.14), observou-se que a relação a/agl influenciou nas densidades de corrente na região de passividade da curva. Quando o teor de umidade dos poros do concreto foi menor do que o da condição de poros saturados (isto é, concretos mantidos em ambiente com U.R.=80-95% e T~23°C), as densidades de corrente foram maiores para as maiores relações a/agl estudada. Esta situação se inverteu na condição de poros saturados de água, isto é, nesta condição de umidade dos poros, quanto maior foi a relação a/agl menor a densidade de corrente observada na zona passiva. No entanto, este comportamento ficou limitado aos concretos com pozolana.

Os ramos catódicos das curvas de polarização, que aparecem na Figura 4.14 para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, mostraram uma pequena região com densidades de corrente limite visíveis, próxima ao potencial de -750 mV(ECS), seguida por uma região de densidades de corrente maiores e devidas à evolução de hidrogênio. As densidades de corrente observadas na região de potenciais onde ocorre a redução do oxigênio ficaram em torno de 0,59 $\mu A.cm^{-2}$; 3,29 $\mu A.cm^{-2}$ e 3,30 $\mu A.cm^{-2}$, respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV. Alguns valores de densidades de corrente catódicas (i_c , $\mu A.cm^{-2}$), retirados das curvas de polarização levantadas, foram semelhantes àqueles obtidos na determinação da i_{cat} (i_{cat} , $\mu A.cm^{-2}$), usadas no cálculo do coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$) e calculadas conforme foi mostrado no item 3.6.1.7 desta tese.

Os valores das densidades de corrente limite catódicas i_c ($\mu A.cm^{-2}$) retirados das curvas de polarização, e de i_{cat} ($\mu A.cm^{-2}$) obtidas pelo método potencioestático no estado estacionário, podem ser observados na Tabela 4.17. Quando não ficou explícita uma corrente limite catódica na curva de polarização, tomou-se o valor da densidade de corrente catódica no potencial mais próximo ao de -750 mV(ECS). Os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl e com pozolana apresentaram uma pequena faixa com corrente limite catódica visível na curva de polarização, quando na condição de poros saturados. As correntes limite catódicas foram consideradas, nestes casos, como sendo devido à reação de redução do oxigênio, que pode ser dominante no processo de corrosão ocorrendo na interface do sistema aço-concreto.

Os valores da corrente limite catódica, que ocorrem, geralmente, devido ao controle do suprimento ou do transporte do oxigênio para a superfície do metal, são de cerca de 500 $\mu A.cm^{-2}$ e menor do que 5 $\mu A.cm^{-2}$, respectivamente, em uma solução aerada ou em uma solução de-aerada

(West, 1971). Estes valores fornecem uma ordem de grandeza para os valores de corrente limite esperados no sistema e, assim, podem auxiliar na análise das densidades de corrente que apareceram no sistema em estudo, em potenciais onde só foi possível ocorrer a redução do oxigênio, mostradas na Tabela 4.17.

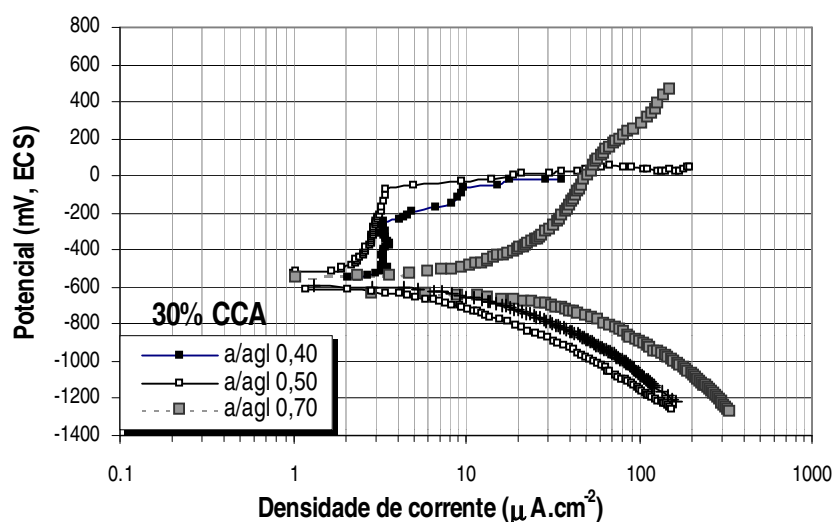
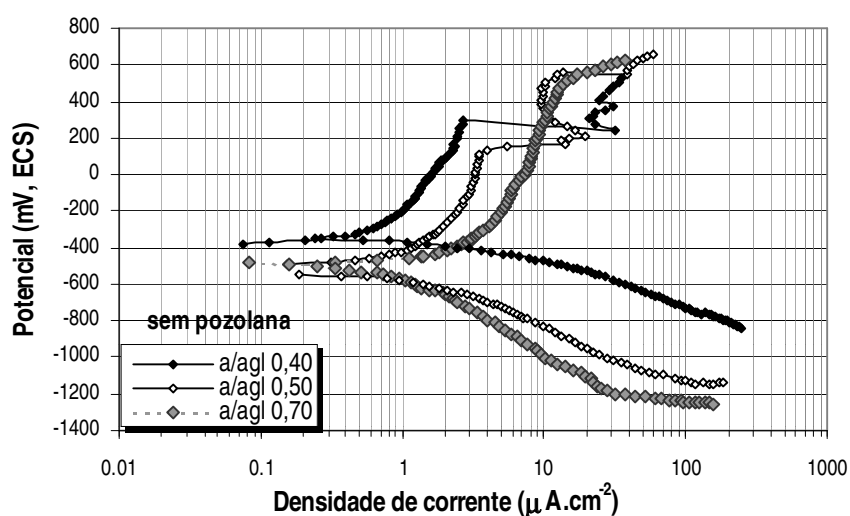
Tabela 4.17 Comparação entre as densidades de corrente (i_c , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) obtidas no ramo catódico da curva de polarização e as densidades de corrente (i_{cat} , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) obtidas pelo método potenciostático no estado estacionário para o aço embutido nos concretos com poros saturados.

CONCRETOS	E_{corr}^c (mV, ECS)	i_{cat} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	i_c ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
R4	-748,9	7,30	9,50*
R5	-750,0	1,03	11,40*
R7	-747,8	1,12	7,20*
CA34	-750,3	-	0,68*
CA35	-757,5	1,24	12,40*
CA37	-760,3	0,44	0,59
CV14	-890,5	0,76	3,04
CV15	-734,0	0,80	1,12
CV17	-746,6	0,52	3,29
CV24	-747,5	1,06	1,50*
CV25	-750,0	0,13	0,71*
CV27	-769,9	-	3,30

Nota: *corrente limite não explícita na curva de polarização catódica, tomada no potencial de -750 mV(ECS).

Nos aços embutidos nos concretos com 2% NaCl adicionados na mistura, por massa de aglomerante, observou-se, nas curvas de polarização para os aços embutidos nos concretos sem pozolana mostradas na Figura 4.15, que ocorreu a nucleação e a propagação de pites em um potencial de $+297$ mV(ECS) e $+115$ mV(ECS), respectivamente, para as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50; naqueles com substituição de 30% CCA, em um potencial de -246 mV(ECS) e -78 mV(ECS), respectivamente, para as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50. Observou-se uma zona passiva bem definida e com densidade de corrente maior do que aquelas encontradas nos concretos

de mesmo traço, mas não contaminados com 2% NaCl. Assim, para o aço embutido no concreto sem pozolana, ficaram em torno de $2,69 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $3,50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50; naqueles com substituição de 30% CCA em torno de $3,33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $3,46 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50. Nos demais concretos, como pode ser visto na Figura 4.15, o aço embutido nos mesmos apresentou corrosão intensa, isto é, com densidades de corrente crescentes em mais baixos sobrepotenciais. Ao abrir-se os corpos-de-prova, depois de executadas as curvas de polarização, observou-se por inspeção visual que os aços embutidos nos concretos com 25% CV, 50% CV e 30% CCA (relação a/agl 0,70), contaminados com 2% NaCl, por massa de aglomerante na mistura, apresentaram corrosão generalizada e muito intensa, isto é, pontos de nucleação de pites distribuídos por toda a superfície da área exposta, enquanto que aqueles sem pozolana apresentaram pequenas áreas atacadas, situadas, principalmente, no lado do cobrimento. A morfologia do processo de corrosão observada neste estudo explica o aspecto das curvas de polarização obtidas, isto é, com altas densidades de corrente em baixos sobrepotenciais.



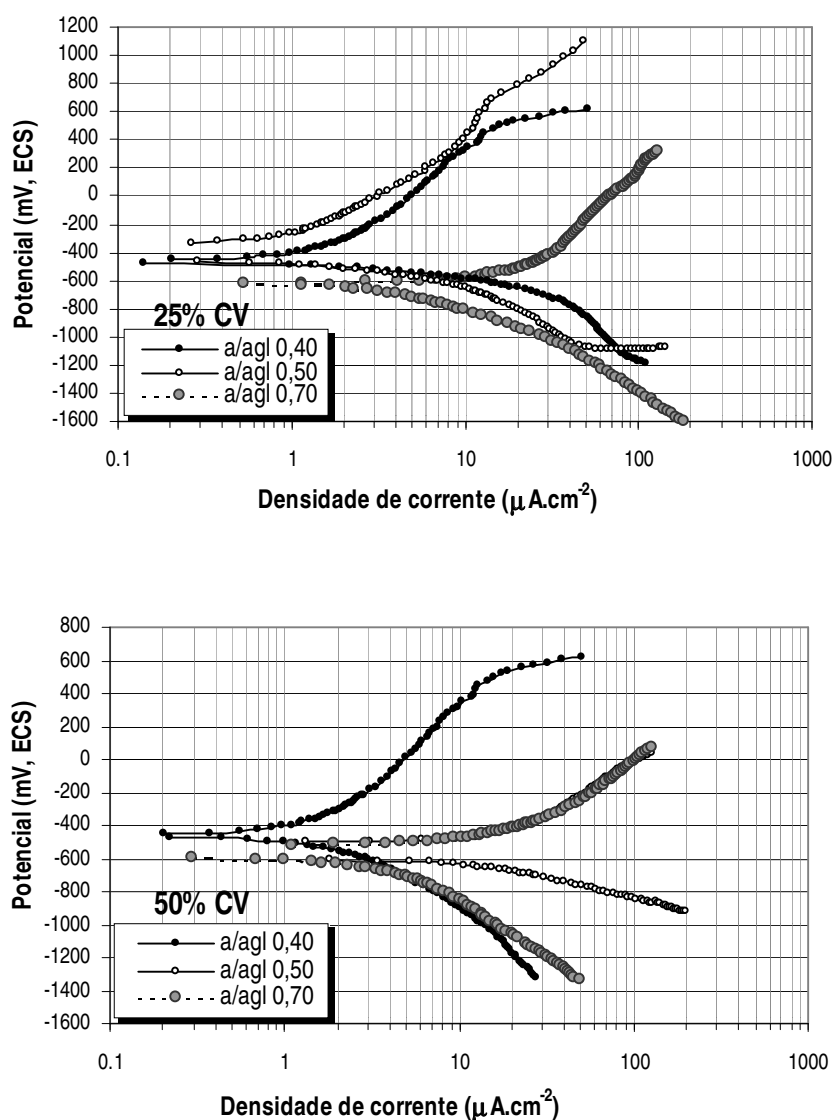


Figura 4.15. Curvas de polarização potenciostática para o aço embutido nos concretos contaminados na mistura com 2% NaCl, por massa de aglomerante, com poros saturados.

Outrossim, neste trabalho, pôde-se observar que as inclinações b_a e b_c variaram conforme variou a relação a/agl , ocorrendo para todos os traços estudados. Um acréscimo no valor de b_a , em geral, correspondeu a um decréscimo do valor de b_c , ou vice-versa. Este comportamento ficou evidenciado dentro de cada série de concretos estudados (relações a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70 e mesmo tipo e teor de substituição). Embora os valores encontrados para estes parâmetros tenham apresentado uma tendência, não se pode estabelecer uma correlação com o mecanismo de

transferência de carga que ocorre nesta região da curva de polarização para o sistema aço-concreto, para a totalidade de traços, idade e condições de umidade dos poros estudados.

De modo geral, os valores para as inclinações b_a e b_c obtidos para os aços embutidos nos concretos depois de 7 ou 365 dias da hidratação do cimento foram mais difíceis de serem determinadas, pois as correntes desenvolvidas próximas ao E_{corr} foram muito pequenas. Porém, quando contaminados, as correntes desenvolvidas foram maiores, facilitando a determinação das inclinações b_a e b_c , pois as curvas de polarização ficaram bem mais definidas. Contrariamente, as correções R_c foram pequenas aos 7 ou 365 dias da hidratação do cimento e grandes nas demais situações estudadas. Então, a influência exercida pela correção R_c foi maior quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, por se encontrar com maior idade. Ao mesmo tempo, houve maior dificuldade para a determinação do valor R_c , principalmente para os concretos com relação a/agl 0,70, com pozolana, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, devido à complexidade da retirada de R_c do diagrama de EIS.

Classificando-se os resultados obtidos para as inclinações da reta de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) semelhantes como uma função da i_{corr} , pode-se observar na Tabela 4.18 que as inclinações anódicas variaram entre $+283,4 \text{ mV.década}^{-1}$ e $+86,6 \text{ mV.década}^{-1}$ e as inclinações catódicas entre $-76,2 \text{ mV.década}^{-1}$ e $-66,8 \text{ mV.década}^{-1}$, quando a i_{corr} passou de cerca de $0,05 \mu\text{A.cm}^{-2}$ para cerca de $1,0 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Isto demonstrou que houve mais variação na inclinação da reta anódica do que da reta catódica, quando o processo de corrosão passou do estado de corrosão passiva ($i_{corr} < 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$) para o estado de corrosão ativa ($0,2 \mu\text{A.cm}^{-2} < i_{corr} < 1,0 \mu\text{A.cm}^{-2}$).

Tabela 4.18 Valores dos parâmetros eletroquímicos b_a , b_c e constante B em função da densidade de corrente de corrosão (i_{corr})

$i_{corr} (\times 10^{-6} \text{A.cm}^{-2})$	$b_a (\text{mV.década}^{-1})$	$b_c (\text{mV.década}^{-1})$	B (mV)
$i_{corr} < 0,05$	+283,4	-76,2	26
$0,05 < i_{corr} < 0,1$	+145,0	-75,0	21
$0,1 < i_{corr} < 0,2$	+119,1	-75,4	20
$0,2 < i_{corr} < 1,0$	+86,6	-68,4	17
$i_{corr} > 1,0$	+36,7	-46,2	9

Os valores das constantes B da equação de Stern-Geary, quando calculados com os valores médios das inclinações de Tafel para os aços embutidos nos concretos estudados, foram de 26 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva ($i_{\text{corr}} < 0,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); 20 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva/ativa ($0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} < i_{\text{corr}} < 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); 17 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa ($0,2 < i_{\text{corr}} < 1,0$); e 9 mV, quando o aço se encontrava em estado avançado de corrosão ($i_{\text{corr}} > 1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), como mostrado na Tabela 4.18. Um valor semelhante de B (=21 mV) foi obtido para o aço em solução de cimento sem 0,3% NaCl (item 4.8.1), quando $i_{\text{corr}} \sim 0,05 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), apresentadas nas Tabelas 4.12 a 4.16, aumentaram na ordem direta da relação a/agl. Também se observou um incremento da i_{corr} com a presença de grande teor de umidade (concreto com poros saturados) e quando houve a contaminação por íons cloreto por incorporação na mistura ou difusão. A pozolana influenciou menos no valor da i_{corr} , sendo que i_{corr} foi mais elevada para o aço embutido nos concretos com substituição de 25% CV ou 50% CV, seguido daqueles com substituição de 30% CCA. Uma ordem semelhante do crescimento da i_{corr} em função da presença, ou não, de pozolana pode ser observada na Tabela 4.11, item 4.8.1, que mostrou os resultados para o aço em solução de cimento contaminada com 0,3% NaCl.

Uma comparação das taxas de corrosão (i_{corr} , em $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $\text{mm}\cdot\text{ano}^{-1}$), para os concretos contaminados por difusão nos ciclos de imersão em solução com 3,5% de NaCl e secagem ao ar, após cerca de 5 anos de exposição, obtidas pelas técnicas de curvas de polarização potencioestática (extrapolação das retas de Tafel), resistência de polarização (R_p) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), encontram-se na Tabela 4.19.

Os resultados apresentados das i_{corr} foram médios, obtidos de dois corpos-de-prova de aço embutidos nos concretos de diferentes traços. Vê-se que a i_{corr} , em todas as estimativas feitas pelas diferentes técnicas, aumentou numa razão direta com a relação a/agl, sendo bem maior para os aços embutidos em concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de parte do cimento por pozolana (25% CV, 50% CV). As diferentes estimativas dos valores da i_{corr} foram somente da mesma ordem de grandeza quando os aços estavam embutidos nos concretos sem pozolana. Nos demais casos, em geral, houve um incremento dos valores da i_{corr} (entre 1,4 e 7,5 vezes) determinados pelas técnicas de R_p ou EIS, quando comparados com os valores obtidos pela extrapolação das retas de Tafel. Os valores da i_{corr} determinados pela técnica de EIS foram, em geral, maiores do que os determinados pela técnica de R_p .

A menor densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) observada para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 e com substituição de 30% CCA, deve-se ao menor tempo de exposição aos ciclos, em relação aos demais com mesmo teor de CCA. Isto demonstrou que quanto maior o tempo de exposição ao meio agressivo, maior será o processo de corrosão desenvolvido na superfície da barra.

Tabela 4.19 Taxas de corrosão ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$) obtidas de diferentes técnicas eletroquímicas para concretos expostos aos íons cloreto nos ciclos de imersão e secagem durante 5 anos de exposição.

CONCRETOS ↓	EXTRAPOLAÇÃO RETAS DE TAFEL ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ($\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$)	RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO LINEAR ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ($\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$)	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) ($\mu\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$)
R4	(0,100) (1,2)	(0,101) (1,2)	(0,099) (1,1)
R5	(1,458) (16,9)	(1,424) (16,5)	(1,460) (16,9)
R7	(0,843) (9,8)	(0,846) (9,8)	(0,950) (11,0)
CA34	(0,763) (8,9)	(3,152) (36,6)	(3,156) (36,6)
CA35	(1,712) (19,9)	(6,596) (76,5)	(6,556) (76,0)
CA37	-	(2,363) (27,4)	(1,910) (22,2)
CV14	(0,113) (1,3)	(0,270) (3,1)	(0,284) (3,3)
CV15	(1,224) (14,2)	(1,586) (18,4)	(1,746) (20,3)
CV17	(2,869) (33,3)	(15,192) (176,2)	(15,590) (180,8)
CV24	(0,367) (4,3)	(1,162) (13,5)	(2,749) (31,9)
CV25	(2,379) (27,6)	(3,445) (40,0)	(3,429) (39,8)
CV27	(13,271) (60,6)	(21,80) (252,9)	(24,50) (284,2)

Embora fosse importante para a comparação com as densidades de corrente de corrosão obtidas pelos diferentes métodos eletroquímicos, não foram feitas as determinações da perda de massa gravimétrica no final dos ciclos de imersão e secagem para os aços embutidos nos concretos sujeitos à ação dos íons cloreto, mostrados na Tabela 4.19. Nesta decisão se levou em consideração que o valor da R_p sofreu grande variação durante o tempo de exposição, que foi de cerca de 5 anos,

sendo impossível computar todas as medidas das R_p e da correção R_c de todos os corpos-de-prova durante os 122 ciclos para estimar esta variação. Também foi considerado o fato de que muitas barras apresentaram corrosão na parte que não ficou embutida no corpo-de-prova de concreto. Estas questões colocadas levariam a erros na determinação da perda de massa gravimétrica. Dificilmente se conseguiria comparar estas com as perdas de massa eletroquímica com sucesso.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma quantidade maior de água está presente no concreto de maior relação a/agl para uma mesma massa de cimento aos 7 dias da hidratação do cimento, devido ao condicionamento em ambiente com alta umidade relativa do ar ($U.R.=80-95\%$ e $T\sim 23^\circ C$). Neste estágio da hidratação, o volume de pequenos poros é mínimo, mas poros com diâmetro maior do que 50 nm são abundantes (Pandey e Sharma, 2000). Pode-se considerar, nesta idade, que o volume de água é igual à porosidade (Li et al., 2003). Em uma idade de hidratação maior, os resultados do $D_{ef}(O_2)$, mostrados no item 4.12 desta tese, demonstraram que existiu uma grande dificuldade para o oxigênio se movimentar nos poros dos concretos saturados, quando comparados aos que possuem um menor teor de umidade nos seus poros. Entretanto, os ramos catódicos das curvas de polarização aos 7 dias de hidratação não apresentaram evidência de controle catódico por difusão do oxigênio no processo de corrosão. Então, além do grau de umidade elevado, as restrições causadas por transformações físico-químicas exercem um papel importante na difusão livre das moléculas do oxigênio no interior dos poros do concreto, pois a estrutura dos cristais do cimento hidratado na interface está ainda muito aberta neste estágio da hidratação (Liao et al., 2004). Pôde-se observar, outrossim, que os valores obtidos para a queda ôhmica, usada na correção das curvas, ficaram condicionados pelo grau de umidade dos poros e pela maior porosidade encontrados nas maiores relações a/agl aos 7 dias da hidratação do cimento. Portanto, a queda ôhmica foi tanto menor quanto maior a relação a/agl estudada. Isto resultou em valores dos E_{corr} mais negativos, para os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl (Tabela 4.12), e uma zona passiva indefinida na curva de polarização anódica, isto é, com densidades de correntes crescentes a partir do E_{corr} e tanto maiores quanto maior a relação a/agl estudada, como pode ser observado na Figura 4.12. Certamente, a maior quantidade de água facilitou as reações acontecendo na superfície da barra exposta, principalmente para aqueles embutidos nos concretos com maior relação a/agl .

À medida que se aumenta a proporção de pozolana e diminui-se a de cimento, a quantidade de hidróxido de cálcio (C-H) liberado pelas reações de hidratação do C_3S e C_2S decresce, e aumenta o que será consumido, quanto maior a proporção de CV ou CCA presente no traço. Isaia (1995), determinando o teor de hidróxido de cálcio em relação à massa unitária de cimento contida em cada mistura por análise química, concluiu que o teor de C-H remanescente aumentou na razão direta da relação a/agl e diminuiu com a idade. Menores valores de C-H foram obtidos para concretos com substituição de 30% CCA e 50% CV, quando comparados com os sem estas pozolanas. Como o teor de C-H participa da alcalinidade da solução dos poros do concreto, pode-se esperar uma queda do seu valor em concretos com grande porcentagem de substituição. Wada et al. (2000) confirmaram que, entre as idades de 1 e 7 dias, existe um teor mais baixo de C-H na solução dos poros do concreto com CCA, devido à grande velocidade da reação pozolânica. O mesmo foi confirmado por Sota et al. (1997), estudando argamassas com 50% de pozolana natural moída. Nesta tese, provavelmente o consumo do hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas ocasionou um pequeno decréscimo no valor do pH da solução dos poros dos concretos com grande quantidade de pozolana, isto é, quando houve a substituição de 50% CV ou 30% CCA, por massa do cimento, ocasionando um incremento no valor do potencial na região onde a evolução de oxigênio tornou-se importante, podendo ser observado nas curvas feitas para os aços embutidos nos concretos, aos 7 dias da hidratação do cimento (Figura 4.12).

Com a continuidade das reações de hidratação, em idades maiores os grandes poros (>50 nm) vão sendo reduzidos consideravelmente, devido à deposição dos produtos da hidratação (etringita, C-S-H, C-H, etc) (Pandey e Sharma, 2000). O condicionamento no ambiente com U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ C$, não estando com U.R.=100%, fez com que a água livre dos poros do concreto se evaporasse na tentativa de equilibrar-se com o meio, como demonstrou o estudo feito por López e González (1993). Conseqüentemente, os concretos com maior relação a/agl , perdendo mais água para o meio, ficaram com mais vazios capilares. Então, nessa idade, o E_{corr} apresentou-se com valores mais positivos do que na idade anterior, pois a reação catódica deve ter sido facilitada e a resistividade do concreto, aumentada. Contrariamente, os concretos com menores relações a/agl , perdendo água para o meio numa taxa menor, mantiveram o seu interior umedecido por mais tempo, facilitando alterações nas propriedades físico-químicas internas pela presença da água, que interferindo na difusão do oxigênio através dos poros (Garboczi, 1990) e na resistividade elétrica do concreto, condicionaram o aço embutido nos concretos com menores relações a/agl a assumir valores dos E_{corr} mais negativos, quando comparado com os valores dos E_{corr} medidos para o aço embutido nos concretos com maiores relações a/agl .

A presença do aço no concreto influencia a microestrutura da pasta ao redor de si, assim como faz, também, o agregado. Segundo Mohamed et al. (2002b), na interface pasta/aço existem mais poros ou vazios do que na interface pasta/agregado, independentemente do cobrimento ou do tipo de cimento usado. Também apresenta uma concentração maior de grandes cristais de C-H (Monteiro et al., 1985), com orientação preferencial (Yue e Shuguang, 2001), formando uma camada descontínua, aparecendo também grãos de cimento anidro e gel de C-S-H (Glass et al., 2001). Então, faz parte do conhecimento técnico que concretos sem pozolana e com maiores relações a/c apresentem a interface pasta/aço menos densa devido a sua matriz mais porosa. Como o volume de poros com água em contato com a superfície do aço exposta é muito pequeno, a existência dessa região de interface facilita o contato entre a solução dos poros e a superfície do aço nos concretos de mais altas relações a/agl e, conseqüentemente, as reações de dissolução e deposição, que ocorrem na interface, serão facilitadas. Neste trabalho, para o aço embutido nos concretos aos 7 e 365 dias da hidratação do cimento, quase todas as curvas de polarização mostraram um aumento das densidades de corrente na zona passiva com o aumento da relação a/agl. Este fato pode estar relacionado com a maior porosidade da interface pasta/aço dos concretos com maior relação a/agl, proporcionando uma área ativa (anódica) maior do que aquela presente nos concretos de mais baixas relações a/agl. Outrossim, considerando-se a idade anterior (aos 7 dias da hidratação), a presença de uma zona com pequenas densidades de corrente aos 365 dias da hidratação do cimento mostrou que a camada passiva estava mais bem formada, pois o acesso do oxigênio para os arredores da barra de aço embutida pode ter sido facilitado em relação à idade anterior. Também, a resistividade elétrica do meio aumentou (maior valor da correção de queda ôhmica), diminuindo as densidades de corrente desenvolvidas na curva de polarização anódica para todos os aços embutidos nos concretos estudados. Bem provavelmente, a diminuição da área efetiva (área anódica), devido à hidratação do cimento e às reações pozolânicas ocorrendo na interface pasta/aço com o tempo, deve ter sido responsável pela diminuição das densidades de corrente anódica observadas.

Contrariamente, nos concretos saturados, relação a/agl 0,70 e com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV, as densidades de corrente na zona passiva foram menores, quando comparadas com as desenvolvidas para o aço embutido nos demais concretos, isto é, naqueles com menor relação a/agl e mesmo tipo/teor de substituição. Bem provavelmente, como os concretos com mais altas relações a/agl, por serem mais porosos, tem o acesso da água facilitado, esta promoveu a densificação da interface pasta/aço pela continuidade das reações de hidratação do cimento e das reações pozolânicas, que se desenvolveram numa taxa maior. Então, a área efetiva deve ter ficado menor, deslocando a curva anódica mais para a esquerda, como pode ser observado na Figura 4.14.

Embora que na opinião de Cabrera e Claisse (1999) seja difícil observar em laboratório a inibição do processo de corrosão devido à falta de oxigênio, pois normalmente o concreto tem oxigênio suficiente para sustentar o processo de corrosão, observou-se que no ramo catódico das curvas de polarização dos concretos saturados apareceu, claramente, uma pequena zona com controle por difusão de espécies. Este comportamento pode estar relacionado à dificuldade de transporte do oxigênio nos concretos saturados até as proximidades do aço, por bloqueio da chegada ou da saída desta espécie. Segundo Raupach e Gulikers (1999), a difusão do oxigênio começa a influenciar no processo de corrosão quando o $D_{ef}(O_2)$ for inferior a $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, mas a influência exercida só será considerável quando o $D_{ef}(O_2)$ for menor do que $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Assim, determinando-se o $D_{ef}(O_2)$ com as densidades de corrente obtidas das curvas de polarização no potencial de cerca de -750 mV(ECS) obteve-se valores iguais a $10,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $10,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $1,9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente, para os concretos de relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV, 50% CV e 30% CCA. Considerando-se que a corrente limite catódica será menor do que $5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (West, 1971) em uma solução com pouco oxigênio disponível, então, os valores de i_c ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), determinados próximos ao potencial de -750 mV(ECS) (Tabela 4.17), são valores característicos de corrente limite catódica, aparecendo no sistema aço-concreto, principalmente, quando o mesmo se encontrava com os poros saturados, maior relação a/agl e com a presença da pozolana. Segundo Goñi et al. (1990), quanto maior a proporção de poros capilares cheios de água em relação aos cheios de ar, mais facilmente ocorrerá o controle por difusão do O_2 no sistema aço-concreto. Sagüés et al. (2003) estimaram, pela curva $E \times \log(i)$, um valor de cerca $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio, considerando concretos com relação a/c 0,45, com consumo de cimento de $360 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e com poros saturados, estando próximo dos valores estimados neste trabalho para os concretos com relação a/agl 0,70, com pozolana. Entretanto, tal comparação somente pôde ser feita porque o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio praticamente independe da relação a/c, quando os poros do concreto estão completamente saturados de água.

As curvas de polarização feitas para o aço embutido nos concretos saturados e contaminados na mistura com 2% NaCl, por massa de aglomerante, apresentaram comportamento diferente entre si, variando conforme o tipo e o teor de pozolana presente. Os aços embutidos nos concretos sem pozolana, com substituição de 30% CCA e com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50, apresentaram uma zona passiva bem mais definida, mas com densidades de correntes maiores ($2,70\text{-}3,50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) do que as observadas para o aço embutido nos concretos saturados e sem Cl ($1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$). Neste trabalho, o contaminante foi adicionado proporcionalmente a massa do aglomerante no traço (cimento+pozolana), deste modo os concretos de mesma relação a/agl receberam a mesma quantidade de NaCl. Baseando-se nisto, era de se esperar que o potencial de iniciação do pite fosse o

mesmo em igualdade de relação a/agl , decrescendo com o aumento de íons cloreto presentes no meio, como sugeriu Sato (1990). Este fato não foi observado, devendo ter alguma ligação com o teor de C_3A das misturas (Suryavanshi et al., 1998). Certamente que o traço com maior teor de cimento (relação a/agl 0,40 – sem pozolana) formou mais cloroaluminatos do que o de menor teor (relação a/agl 0,40 – com pozolana), proporcionando um aumento do potencial de pite, devido ao menor teor de íons cloreto livres na solução dos poros. Entretanto, se compararmos os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 (consumo de cimento de 500 kg.m^{-3}) com os embutidos nos concretos de relação a/agl 0,50 (consumo de cimento de 388 kg.m^{-3}), ambos sem pozolana, observa-se que o potencial de pite foi mais nobre no concreto de maior consumo de cimento, como se esperaria. Neste caso, contrariando a idéia de que altas relações a/agl proporcionam mais condições para a formação de cloroaluminatos, pois as reações de hidratação são facilitadas pelo maior conteúdo de água e de porosidade capilar que possuem (Arya et al., 1990; Mangat e Molloy, 1995) e, conseqüentemente, levariam a potenciais de pite mais nobres. Então, outros parâmetros, além da relação a/agl , devem ter influenciado na capacidade de fixar íons Cl^- por estes concretos e afetado o potencial de pite. Além da sua natureza probabilística, o potencial de pite aumenta com o aumento de $[OH^-]$, decresce com o aumento da $[Cl^-]$ e da rugosidade da superficial da barra (Li e Sagüés, 2002). Pode ter ocorrido, neste caso, um incremento de Ca^{2+} na solução dos poros, permanecendo a concentração de OH^- invariável nas mais baixas relações a/agl com a idade, como demonstrou Sota et al. (1997).

Nos traços com substituição de 30% CCA, expresso em massa do cimento, o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50 apresentou um potencial de pite mais positivo do que o apresentado pelo aço no concreto com relação a/agl 0,40. Provavelmente, neste caso, além de se considerar o fato do concreto com maior relação a/agl poder fixar mais íons cloreto (Arya et al., 1990; Mangat e Molloy, 1995), a composição da CCA deve ter influenciado na alcalinidade da solução dos poros, pois normalmente possui alto teor de K_2O , originário do solo ou devido ao uso de fertilizantes (Zhang e Malhotra, 1996). Neste trabalho, a análise química feita para a CCA indicou um teor de 1,16% K_2O . À alcalinidade, proporcionada pelos componentes do cimento e representada pelo equivalente alcalino, pode-se adicionar o teor de K_2O contido na CCA, embora se saiba que o consumo de C-H pelas reações pozolânicas também pode afetar a alcalinidade da solução dos poros do concreto. Os álcalis têm efeito negativo na fixação de Cl^- , pois o aumento da alcalinidade ocasiona o aumento da concentração de íons cloreto na solução dos poros (Nielsen et al., 2005) e, também, de outros íons, tais como OH^- e SO_4^{2-} (Dehwah et al., 2002). Além disso, a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ decresce com o aumento do equivalente alcalino até 0,8% Na_2O . A partir deste teor, a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ passa a aumentar segundo o mesmo autor. Um aumento nas densidades de corrente de corrosão foi

observado com o aumento do teor de álcalis ($>0,8\%$ Na_2O) em concretos com relação a/c 0,45 (Dehwah et al., 2002).

Na análise feita das curvas de polarização potencioestática para o aço embutido nos concretos contaminados na mistura com 2% NaCl, por massa de aglomerante, com poros saturados (Figura 4.15), observou-se que os valores dos potenciais anódicos onde o aço perdeu a sua passividade foram mais nobres (+297 e +115 mV(ECS), para o aço no concreto sem pozolana; -78 e -246 mV(ECS), para o aço no concreto com substituição de 30% CCA) do que os valores obtidos na técnica de medida do potencial de corrosão (E_{corr}) e na técnica de R_p . Além da interferência das condições químicas da solução dos poros no potencial de pite (E_{pite}), Li e Sagüés (2002) estudaram a influência da varredura no valor deste potencial. Assim, para as condições experimentais propostas pelos pesquisadores (aço em solução alcalina com $\text{pH}=13,6$ em presença de 0,5 M de NaCl) o E_{pite} ficou em torno de -100 mV(ECS) para velocidades de varredura $\leq 0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Para o aço embutido nos concretos estudados nesta tese, esperava-se um valor do E_{pite} próximo a este valor, já que a curva de polarização foi levantada com um passo de 10 mV a cada 60 segundos, caso não houvesse uma grande concentração de íons cloreto na interface pasta/aço, como aconteceu, principalmente, nos concretos com maior relação a/agl. A constatação de valores para o E_{pite} mais nobres quando obtidos pelas curvas de polarização, em comparação com os valores indicativos de um processo de corrosão ativa no monitoramento do E_{corr} ou na técnica de R_p , sugere que os valores mais negativos do E_{corr} , freqüentemente encontrados para o sistema aço-concreto, podem estar relacionados com a existência de heterogeneidades geométricas na interface pasta/aço, justificando melhor a ocorrência dos potenciais mais catódicos observados para a despassivação do aço ($E_{\text{corr}} \leq -400 \text{ mV(ECS)}$) pela relação $E_{\text{corr}} \times \log(i_{\text{corr}})$, com i_{corr} obtido pela técnica de R_p), pois estaria relacionado com o processo de corrosão por fresta. Fundamentalmente, o mecanismo da corrosão por fresta é semelhante ao da corrosão por pite (Galvele, 1981), podendo o processo de corrosão por pite evoluir para um processo de corrosão por fresta, pois as regiões de ataque com características microscópicas no ataque localizado por pite (tais como imperfeições na rede cristalina, inclusões, etc) são substituídas por regiões de ataque macroscópicas (como vazios, microfissuras, heterogeneidades geométricas, etc). Estudos conduzidos com o aço em soluções simuladas dos poros do concreto (Yonezawa et al, 1988; Kitowski e Wheat, 1997; González et al., 1998; Sagüés et al, 2000) demonstraram que se faz necessário a disponibilidade de oxigênio, além de um nível crítico de íons cloreto nas proximidades da barra para o processo de corrosão ser desencadeado. Para os mesmos autores citados, a existência de heterogeneidades geométricas na interface pasta/aço determina preferencialmente o desenvolvimento de um processo de corrosão por fresta, facilitando o início e a quebra da passividade em níveis de íons cloreto tão baixos quanto 0,005M (González et al., 1998) e em potenciais bem

inferiores ao $E_{p_{ite}}$ (Galvele, 1981; Sagüés et al., 2000). No concreto com alta relação a/agl, é comum encontrar-se vazios interconectados numa região com espessura de 50 μm ao redor da barra de aço (Mohammed et al., 2002b), originados na etapa de produção do concreto pelo “efeito parede”, o qual dificulta o arranjo dos grãos de cimento próximos à interface. Entretanto, quando o sistema fica sujeito à ação das marés (Mohammed e Hamada, 2003), pode ocorrer a deposição do gel C-S-H e de etringita nos poros da interface pasta/aço, retardando ou mesmo impedindo a quebra da camada passiva. Mas é de consenso que a densificação da zona de interface é essencial quando o concreto ficar sujeito à ação dos íons cloreto, pois sempre haverá a possibilidade de existir uma heterogeneidade que funcione como uma pequena fresta, já que o início do processo de corrosão por fresta pode ocorrer com um teor de íons cloreto igual ou maior do que 0,01 M e em espessuras de fresta iguais ou menores do que 200 μm (Atz, 1997).

Nos concretos com substituição de 25% CV e 50% CV com poros saturados e contaminados na mistura com 2% NaCl, observou-se uma corrosão intensa por meio das curvas de polarização. Embora os resultados de Arya et al. (1990) e de Dhir et al. (1997) tenham demonstrado que os concretos com substituição de parte do cimento por CV possuem grande capacidade de fixar os íons cloreto, aumentando esta capacidade com o aumento do teor de substituição usada (se até 50%), os estudos feitos por Glass et al. (2000) demonstraram que a estabilidade do sal de Friedel e sua ferrita análoga são muito dependentes do pH da solução dos poros. Uma pequena mudança no pH ocasiona a solubilidade e a decomposição destes compostos. Como o consumo de C-H foi comprovado nos concretos com altos teores de substituição (Dhir et al., 1997; Isaia, 1995), a alcalinidade da solução dos poros fica dependente da composição da CV, podendo-se esperar uma pequena diminuição desta quando aumenta o teor de sílica na composição da CV, pois sendo pequena a razão Ca/Si, a formação de produtos hidratados resulta em grande quantidade de álcalis sendo removidos da solução dos poros (diminuindo o pH) (Shehata et al., 1999). Além da possibilidade de altos teores de CV ocasionarem uma diminuição da quantidade de cloroaluminatos formados (López e Sanz, 1997), também pode existir a interferência do superplastificante usado para melhorar a consistência do concreto. Segundo os estudos feitos por Kayyali e Haque (1995), os concretos com 13% CV e superplastificantes (polímero base sulfonado) apresentaram menor capacidade de fixação de íons cloreto, provavelmente devido à adsorção preferencial do superplastificante sobre as partículas de cimento, impedindo a reação do C_3A com os íons cloreto da solução dos poros. Assim, pode-se esperar várias causas colaborando para o estado de corrosão intensa apresentado pelos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 50% CV. Deste modo, como pode ser observado nas curvas de polarização levantadas, as densidades de corrente anódica e catódica foram tanto maior quanto maior o nível de contaminação,

semelhantemente ao que foi observado no estudo feito por Dehghanian e Locke (1982). Também as curvas feitas para o aço em solução com 0,3% NaCl apresentaram um aspecto semelhante, mas o processo de corrosão foi menos severo na solução simulada de cimento com 50% CV.

Então, neste caso, o processo de corrosão pode estar relacionado com a dificuldade dos compostos do cimento em fixar os íons cloreto da solução. Quando baixa o pH ($\approx 11,5$), ocorre a dissolução dos cristais de C-H e dos cloroaluminatos, ficando um teor maior de Cl⁻ livre na solução dos poros do concreto (Gégout et al., 1992). Também pode estar relacionado com a influência da pozolana e dos íons cloreto na formação e manutenção do filme passivo. Estudos feitos demonstraram que o uso da CV para substituir parte do cimento tornou o filme passivo mais debilitado (Montemor, 1995), ocorrendo um aumento das densidades de corrente na região passiva da curva de polarização anódica, ocasionado pelo menor teor de C₃A presente na composição do cimento, quando se faz a substituição de parte do cimento por CV (Cao et al., 1994).

Os íons cloreto adicionados na mistura ou difundidos a partir do exterior afetaram o processo de corrosão do aço embutido nos concretos estudados de modo distinto. Esta questão pode ser discutida, baseando-se nos resultados obtidos das curvas de polarização. As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentadas mostraram que os íons cloretos que se difundiram do exterior até a interface pasta/aço foram mais agressivos do que aqueles adicionados ao concreto fresco, pois os valores das i_{corr} foram maiores para os concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, excetuando-se os valores das i_{corr} para os concretos com relação a/agl 0,40. Segundo os estudos feitos por Dehghanian e Locke (1982) e Arya et al. (1990), este comportamento está relacionado com a reação dos íons cloreto com os compostos do cimento, que acontece, principalmente, durante os três primeiros dias da hidratação do cimento (Suryavanshi et. al., 1996), parecendo haver maior formação de cloroaluminatos quando os íons cloreto são adicionados à mistura fresca do que quando transportados por difusão na matriz endurecida, pois há maior facilidade de haver reação dos íons cloreto com o C₃A anidro (Midgley e Illston, 1984). A reação com o C₃A hidratado, segundo Suryavanshi et. al. (1996) e Csizmadia et al. (2001), será preferencial para os íons sulfatos (oriundos da adição do gesso ao clínquer durante o processo de fabricação do cimento). Somente depois de esgotada a reação com os íons sulfato (cerca de 5% C₃A reage com os íons sulfato), os íons cloreto da solução dos poros irão reagir para formar os cloroaluminatos. Desta forma, espera-se um aumento da i_{corr} dos concretos sem pozolana sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, quando os íons ingressam por difusão.

Os concretos com relações a/agl 0,50 e a/agl 0,70 com substituição de CV e sujeitos aos ciclos foram os que apresentaram maiores valores para a i_{corr} , quando comparados com aqueles de mesmo traço com 2% NaCl adicionados na produção. Bem provavelmente estes concretos sendo

mais porosos permitiram a entrada de maior quantidade de íons cloreto oriundos da solução com 3,5% NaCl, usada na etapa de imersão dos ciclos. Para um mesmo nível de íons cloreto, adicionado ou difundido, a quantidade de íons cloreto livre na solução dos poros será menor nos concretos com íons incorporados na mistura fresca (Dehghanian e Locke, 1982). Conclui-se que, além do que já foi exposto no parágrafo anterior, o aço ficou mais desprotegido nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, não só pelo tipo de contaminação, mas também pelo longo tempo de exposição que ficaram sujeitos os mesmos. Quando comparados com 17.290 mg de Cl^- por litro de água de amassamento colocados na mistura dos concretos (2% NaCl, expresso por massa de aglomerante), as concentrações de cerca de 3600 mg e 4700 mg de Cl^- por litro, respectivamente, para as proximidades das zonas anódicas onde ficaram acumulados os produtos de corrosão do aço embutido no concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV ou 50% CV, obtidas após o término da avaliação feita nos ciclos de imersão e secagem, foram grandes e determinaram um processo de corrosão mais intenso do que aquele encontrado nos concretos com íons cloreto colocados na mistura fresca. A análise do produto de corrosão aderido nestes aços, identificando-se a presença de goethita, magnetita e akaganeida, sugeriu que a concentração de íons cloreto estava muito grande no local analisado. Segundo Raharinaivo e Génin (1986) e Nishimura et al. (2000) o aparecimento da akaganeida está relacionado com o aumento da concentração de íons cloreto nas proximidades da barra de aço.

Os valores encontrados para as inclinações da reta de Tafel, mostrados nas Tabelas 4.12 a 4.16, não concordam, na sua grande maioria, com os valores teóricos de $\pm 120 \text{ mV.década}^{-1}$ obtidos para a reação de transferência de 1 elétron. Algumas exceções mostraram valores bem próximos aos teóricos, podendo ser observados nas mesmas tabelas citadas. Quando no estado de corrosão ativa, os valores de b_a apresentaram-se próximos do valor teórico (West, 1971), variando de +50 a +80 mV.década^{-1} , ocorrendo para o aço embutido em alguns concretos contaminados com íons cloreto por adição na mistura ou por difusão. Para um aço baixo carbono em solução com $1,6 \text{ g.dm}^{-3}$ de íons cloreto, Cash et al. (1990) encontraram para b_a um valor médio de +60 mV.década^{-1} , isto é, um valor semelhante ao encontrado neste trabalho, quando o aço se encontrava embutido nos concretos contaminados na mistura com NaCl (concretos com substituição de 50% CV) ou pela difusão nos ciclos (concretos com substituição de 25% CV). Também houve semelhança com o resultado obtido por Ries (1996), estudando o efeito do íon cloreto sobre a dissolução anódica do aço carbono. No trabalho da autora, as curvas de polarização exibiram uma inclinação na região de Tafel igual a +67 mV.década^{-1} . Azzeri et al. (1981), estudando o comportamento do aço carbono em água do mar natural, concluíram que o valor da constante B pode ser tomada igual a 10 mV para longos períodos de exposição. Deste modo, estando bem próximo do valor 9 mV encontrado neste trabalho para os

aços em estado avançado de corrosão, isto é, aqueles que apresentaram valores das i_{corr} maior do que $1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, quando sujeitos aos ciclos de imersão e secagem. Outrossim, os mesmos autores sugeriram o uso de $B=17 \text{ mV}$, quando o sistema ficar submetido a grandes tempos de imersão (3-6 meses), pois houve uma boa correlação com a perda de massa gravimétrica. O valor de B encontrado pelo autor concorda com o valor de B de cerca de 17 mV obtido neste trabalho, quando $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} < i_{corr} < 1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Tabela 4.18).

Quando os aços se encontram passivados ou quando ainda não tenham desenvolvido um processo de corrosão ativa significativo, grandes variações nos valores das inclinações da reta de Tafel são encontradas na literatura, principalmente para b_a , quando comparadas com aquelas obtidas neste trabalho. Entretanto, ainda se pode estabelecer uma tênue comparação com os valores da literatura e os obtidos nesta tese, quando sob certas condições específicas. Por exemplo, os valores para as inclinações das retas de Tafel, iguais a $+144 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-104 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$, obtidos para os concretos com relação a/agl 0,50, sem pozolana, com adição na mistura de 2% NaCl e com poros saturados, foram da mesma ordem de grandeza dos valores de b_a e b_c , iguais a $+116 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-102 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$, encontrados por Escudero e Macías (1995), trabalhando com o aço embutido em argamassas a/c 0,50, com adição de 2% NaCl, por massa de cimento, parcialmente imersas. Tula et al. (1999), trabalhando com aço embutido em concreto com nível médio de resistência de $34,4 \text{ MPa}$, determinaram inclinações de cerca de $+825 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-82 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$, por meio de curvas potenciodinâmicas ($v=0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), aproximadamente depois de um ano da moldagem dos corpos-de-prova. Neste caso, somente a inclinação b_c , encontrada pelos autores citados, foi da mesma ordem de grandeza daquela obtida de cerca de $-82,6 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ para os concretos sem pozolana deste trabalho aos 365 dias da hidratação do cimento. No estudo feito por Yalçyn e Ergun (1996) para o aço embutido no concreto com a/c 0,60 mantidos, após a cura úmida de 24 horas, em ambiente com $\text{U.R.}=40\%$ por 6 dias, foram encontradas inclinações médias iguais a $+481 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-203 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ aos 7 dias da hidratação do cimento. Estas foram bem mais acentuadas do que aquelas inclinações médias determinadas neste trabalho e iguais a $+145 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$ e $-64 \text{ mV}\cdot\text{década}^{-1}$, obtidas para concretos com relações a/agl 0,50 e a/agl 0,70 sem pozolana, mantidos em ambiente com $\text{U.R.}=80-95\%$ e $T\sim 23^\circ\text{C}$, também, aos 7 dias da hidratação do cimento. Bem provavelmente, as técnicas utilizadas para a obtenção das inclinações b_a e b_c devem ter interferido nos valores encontrados, principalmente de b_a . Sobretudo, a velocidade de varredura de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Escudero e Macías, 1995) ou $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Tula et al., 1999) ou, ainda, o passo galvanostático (Yalçyn e Ergun, 1996) foram diferentes do passo de $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$ aplicado nesta tese, por meio da técnica potencioestática. Teoricamente, considera-se uma barreira de energia de ativação simétrica, isto é, considera-se, via de regra, um coeficiente de transferência de carga anódico e catódico igual a

0,50 ($\alpha_a + \alpha_b = 1$). Na prática, dificilmente teremos o valor de $b_a = b_c$, pois os resultados obtidos também mostraram que existiu esta diferença. Por outro lado, as impurezas presentes no aço comercial utilizado também podem ter alterado os valores de b_a e de b_c . Neste trabalho, entretanto, provavelmente o que mais afetou os valores de b_a e de b_c foram as condições do meio na proximidade da barra embutida nos concretos estudados, por modificarem as condições química e física da camada passiva formada na superfície do aço, a interface pasta/aço e a natureza das reações acontecendo nesta interface. Então, de modo geral, b_c variou pouco, mas b_a sofreu uma grande variação, influenciada em ordem decrescente de importância pelo nível de contaminação, teor de umidade/grau de hidratação, presença da pozolana e relação a/agl. Sendo estes três últimos fatores citados, governando a porosidade e a composição da solução dos poros. Para Sagüés et al. (2003), o grau de umidade dos poros foi o fator que mais exerceu influência nos valores de b_c .

Outrossim, pode-se observar que os valores encontrados para a inclinação b_c , por meio da relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$, e apresentados na Tabela 4.10, usando-se a técnica de R_p para quantificar a i_{corr} , diferiu daqueles obtidos pelas curvas de polarização feitas para os mesmos corpos-de-prova, sujeitos aos ciclos de imersão e secagem no final do período de avaliação. Excetuando-se desta regra os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40, sem e com substituição de 30% CCA, que apresentaram o valor de b_c semelhante, quando determinado por ambas as técnicas utilizadas. Certamente, a diferença encontrada para os valores de b_c esteve relacionada ao diferente passo aplicado nas diversas técnicas utilizadas. Na técnica de R_p foi utilizado um passo de 10 mV, aplicado por cerca de 60-120 segundos, enquanto que na técnica de curvas de polarização se manteve o passo de 10 mV, aplicado a cada 60 segundos. Também tem que ser considerado que a relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$ foi obtida considerando-se quatro corpos-de-prova sujeitos à ação dos íons cloreto durante cerca de 5 anos. As curvas de polarização foram levantadas para dois corpos-de-prova de aço típicos, isto é, aqueles que apresentaram maior degradação (menor valor para R_p) durante o período de exposição aos ciclos de imersão e secagem. Portanto, o valor de b_c determinado pela relação $E_{corr} \times \log i_{corr}$, representa uma inclinação média obtida durante o andamento dos ciclos, considerando todas as faixas de potenciais que os corpos-de-prova ficaram sujeitos ao longo do período de exposição aos íons cloreto. Já o valor de b_c obtido pela inclinação da reta de Tafel, representa uma inclinação particular para a faixa de potenciais relacionados com a zona de corrosão ativa. Estudos têm sido feitos, propondo diferentes inclinações b_c para diferentes zonas de potenciais característicos do processo de corrosão (Baweja et al. 2003), procurando, com isso, melhorar a aproximação do valor da i_{corr} estimado pelas técnicas eletroquímicas do valor real da i_{corr} .

As questões que podem ter influenciado nos valores encontrados para as inclinações b_a e b_c , determinadas por meio das curvas de polarização, são as seguintes:

- No sistema aço-concreto, entre o eletrodo de trabalho (aço) e o de referência (ECS) sempre vai existir um caminho que envolve, dependendo do traço, uma grande resistividade. Então, entre o potencial aplicado (ΔE) e o potencial real (ΔE_r) existe uma diferença ($=IR_c$), correspondente ao caminho entre os dois eletrodos, expresso por: $\Delta E_r = \Delta E - IR_c$.

A determinação do termo R_c , usando-se os diagramas de *Nyquist* mostrados no item 4.9.1, foi problemática, principalmente quando o aço estava embutido nos concretos com grande teor de pozolana ao mesmo tempo em que se encontrava no estado de corrosão ativa. Esta dificuldade pode ter afetado as correções (R_c) feitas para a determinação dos parâmetros relacionados aos concretos com substituição de 25% CV, 50% CV ou 30% CCA, pois o primeiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*, cujo diâmetro (R_c) correspondente à resistência elétrica do concreto não ficou bem definido nas mais altas frequências. Quando o E_{corr} se tornou bastante catódico, o semicírculo capacitivo nas altas frequências tendeu a desaparecer no diagrama para o aço embutido no concreto com substituição de 25% CV ou 50% CV e surgiu, ao mesmo tempo, um semicírculo indutivo entre os dois semicírculos capacitivos do diagrama de *Nyquist*. Nos aços embutidos nos concretos com menores relações a/agl e com pozolana, surgiu um *plateau* resistivo. Isto dificultou a determinação da correção R_c , pois a interpretação dos diagramas ficou mais difícil, em ambos os casos. A correção R_c sobretudo foi importante quando existiram grandes correntes envolvidas, como no caso dos concretos contaminados com íons cloreto. A influência foi insignificante naqueles que, mesmo estando sujeitos ao mesmo nível de contaminação que os demais, não apresentaram valores altos de corrente nas proximidades do E_{corr} . Obviamente, a correção R_c , alterando a inclinação da curva de polarização, alterará, também, os parâmetros eletroquímicos b_a e b_c determinados.

- A velocidade de varredura (nas curvas potenciodinâmica) ou passo (nas curvas potencioestática) influencia os resultados obtidos, assim como a técnica utilizada. Mas é problemático decidir o tempo que será usado para varrer certa amplitude de potencial anódico e catódico para obtenção de informações sobre o sistema em estudo. Alguns pesquisadores têm se preocupado em determinar a velocidade de varredura ideal (Townley, 1991; Andrade et al., 2001). Entretanto, neste trabalho, o passo de 60 segundos, para estabilização da corrente medida em cada sobrepotencial de 10 mV aplicado, pareceu ter sido suficiente para a obtenção da corrente em um estado quase que estacionário.

Comparando-se os resultados da i_{corr} , mostrados na Tabela 4.19, podemos observar que as densidades de corrente de corrosão variaram conforme a técnica empregada. Os valores das i_{corr} foram estimados na técnica de R_p e EIS usando as equações do item 3.6.1.2, que utilizam b_a e b_c iguais a ± 120 mV ($B=26$ mV), isto é, valores constantes para a inclinação da reta de Tafel que, muitas vezes, foram bem diferentes daqueles obtidos por meio das curvas de polarização. Entretanto, se fosse considerado a constante B obtida da inclinação das retas de Tafel anódica (b_a) e catódica (b_c) apresentadas na Tabela 4.16, assim mesmo ter-se-ia uma grande diferença entre os valores das i_{corr} obtidos pelas técnicas de R_p ou EIS e aqueles calculados pela extrapolação das retas de Tafel. Observou-se, também, que a constante B se torna muito mais importante quanto maior for a taxa de corrosão envolvida.

Mas se chega à conclusão de que a técnica utilizada, para a determinação do parâmetro cinético i_{corr} , influi no seu valor. Na literatura, está claro que a obtenção deste parâmetro, por meio das curvas de polarização, levará a erros maiores. O maior problema das diferenças encontradas nos valores das i_{corr} , pode estar relacionado aos diferentes tempos de polarização usados o qual induzem variações no eletrodo. Principalmente na técnica de curvas de polarização onde ocorre um afastamento maior do potencial de corrosão (E_{corr}), a polarização anódica causa crescimento do filme e a polarização catódica reduz a sua espessura, podendo dificultar a obtenção correta das retas de Tafel e da i_{corr} , conseqüentemente (Videm e Myrdal, 1997). O aço embutido nos concretos com relação a/c 0,40, imersos em solução com 5% NaCl, durante 2 anos, apresentou valores das i_{corr} na mesma ordem de grandeza, quando determinados por meio das técnicas de curvas de polarização ($v=0,2$ mV.s⁻¹), técnica de R_p ($v=0,1$ mV.s⁻¹) e perda de massa, nos estudos feitos por Al-Tayyib e Khan (1988). Entretanto, para o aço embutido nas demais relação a/c estudadas pelos autores citados, houve um incremento de 20% a 33% no valor da i_{corr} quando determinado pela técnica de R_p em relação ao valor da i_{corr} determinado pelas tangentes às curvas de polarização. Escudero e Macias (1995) encontraram uma redução de 0,4% a 57% nos valores das i_{corr} , quando determinados pela técnica de R_p , comparados aos obtidos pela interseção das retas de Tafel, estudando o sistema aço-argamassa sem ou com 2% NaCl, parcial ou totalmente imerso. Com relação aos valores das i_{corr} obtidos para esta tese, somente para os aços embutidos nos concretos sem pozolana houve uma semelhança entre os valores das i_{corr} determinados pelos três diferentes métodos utilizados, concordando com Al-Tayyib e Khan (1988).

Uma grande divergência entre os valores obtidos para i_{corr} , considerando os diversos métodos usados, era esperada neste trabalho. Principalmente para os aços embutidos em concretos sujeitos à corrosão severa, induzida por íons cloreto, pois as dificuldades de determinação dos

parâmetros R_c e R_t , respectivamente, resistência elétrica do concreto e resistência de transferência de carga, quando retirados do diagrama de *Nyquist*, aumentaram com o tempo de exposição aos ciclos. Estes parâmetros serão mais bem discutidos no item 4.9.1. Diferenças entre os valores das i_{corr} medidos pela técnica de R_p e EIS sempre existiram, pois a interface pasta/aço é mais complexa do que aquela considerada na técnica de R_p como um simples circuito RC, em paralelo. Feliu et al. (1998a) comprovaram a existência de uma componente de difusão associada à interface pasta/aço. Na melhor das hipóteses, admitindo-se $\sigma = 0$, sendo σ o coeficiente de Warburg, a resistência de transferência de carga medida na técnica R_p (R_p) irá coincidir com aquela medida na técnica EIS (R_t). No entendimento de Feliu et al. (1998b) três situações são possíveis e dependem do tempo de polarização, quando $\sigma > 0$: a) em pequenos tempos de polarização, predomina o efeito do CPE com R_p muito menor do que R_t ; b) em grandes tempos, predomina o efeito da difusão com valores de R_p muito maior do que de R_t ; c) para tempos intermediários, possivelmente há predominância do efeito de R_t e uma compensação parcial do efeito da difusão e do CPE, com o valor de R_p aproximadamente igual ao de R_t . Neste estudo, ficou-se na situação intermediária, provavelmente, com o valor de R_p quase na mesma ordem de grandeza do valor de R_t , devido ao tempo de polarização de cerca de 120 segundos usado para a aplicação do sobrepotencial de 10 mV, na técnica de R_p , que deve ter incluído, parcialmente, o efeito da difusão, com algumas exceções. Gu et al. (1999), trabalhando com o aço embutido no concreto com CV, encontraram uma boa correlação dos resultados das i_{corr} , quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa. Valores mais baixos das i_{corr} foram determinados pela técnica EIS comparativamente com os determinados pela técnica de R_p , quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva.

De acordo com o mostrado e discutido no item 4.9.1.2, o primeiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist* relaciona-se com o concreto, de onde se retirou a queda ôhmica (R_c) para a correção dos valores das R_p medidas. Os outros dois semicírculos estão associados com o processo de corrosão na interface pasta/aço. Embora se tenha tomado o valor de R_5 como sendo a resistência de transferência de carga, não está completamente esclarecido qual das duas resistências (se R_3 ou R_5) poderiam ser consideradas, quando se determinou i_{corr} pela equação de Stern-Geary. No caso deste trabalho, os diagramas obtidos foram mais difíceis de serem interpretados no final dos ciclos de imersão e secagem para o aço embutido nos concretos com pozolana, e por isso se obteve maiores variações entre os valores das i_{corr} determinados pela técnica de R_p e EIS. No caso dos concretos com mais baixas relações a/agl e com pozolana, apareceu um *plateau* resistivo entre o primeiro e o segundo semicírculo capacitivo, mais acentuado do que aquele mostrado no item 4.9.1, Figuras 4.16, 4.17, para os concretos sem pozolana. Este *plateau* resistivo foi identificado por McCarter et al. (2004) e atribuído à presença do carbono na CV (perdas ao fogo), sendo este tanto maior quanto maior o teor

de substituição do cimento por pozolana (McCarter, 1994). O problema, neste caso, é se saber onde termina o primeiro semicírculo capacitivo o qual corresponde à correção de queda ôhmica (R_c), usada na técnica de R_p . O fim do arco inscrito na curva do diagrama de *Nyquist* nas altas frequências e o ponto do eixo da impedância real onde o valor da ordenada é um ponto de mínimo, muitas vezes, não foi coincidente. A diferença encontrada para R_c , em média, variando de 30 Ω a 600 Ω , quando a relação a/agl passou de 0,70 para 0,40, nos concretos com substituição de 50% CV pode superestimar o valor da i_{corr} .

Estas diferenças encontradas nos valores das i_{corr} demonstraram a dificuldade de se fazer determinações exatas dos parâmetros eletroquímicos (R_p , R_t , R_c , i_{corr}) para o sistema aço-concreto, sendo assim aceitável um erro de até duas vezes no valor da i_{corr} na prática.

Finalmente, pôde-se concluir que:

- As curvas de polarização experimentais, obtidas para o sistema aço-concreto, são difíceis de se interpretar porque a corrosão não é uniforme, principalmente quando a degradação se dá pela ação de íons cloreto, cujo ataque é pontual; o filme passivo pode estar mal formado, devido às heterogeneidades do aço de construção (composição, microestrutura, impurezas) ou pode existir outros elementos envolvidos que se reduzem ou que se oxidam além do oxigênio e do ferro. A dificuldade de análise, também, está no fato de que a curva experimental obtida representa uma diferença entre uma corrente anódica real e uma catódica real, e principalmente nas proximidades do E_{corr} , ambas são de mesma ordem de grandeza. Teoricamente, a partir de 0,03V do E_{corr} (West, 1971), isto é, na região onde foram determinadas as inclinações b_a e b_c , neste trabalho, já não se teria mais a interferência significativa de correntes catódicas no ramo anódico da curva ou vice-versa.

- Desta técnica se pode tirar muitas informações a cerca do sistema aço-concreto, tais como: o potencial de corrosão (E_{corr}); a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) por extrapolação das retas de Tafel; as inclinações b_a e b_c ; a da faixa de potencial em que o metal permaneceu passivo; densidade de corrente passiva desenvolvida; potencial de pite em caso de contaminação por íons cloreto e densidade de corrente limite catódica, ocorrendo devido à dificuldade de difusão de espécies participantes do processo de corrosão. Na prática, nem todas estas informações são obtidas, e o uso desta técnica para buscar informações sobre o sistema aço-concreto foi interessante, somente quando as curvas anódica e catódica ficaram bem definidas.

- Esta é uma técnica dita “destrutiva”, que exige pelo menos um corpo-de-prova de aço embutido no concreto para se executar cada ramo da curva de polarização. Após o término do ensaio, o C.P. pode ser avaliado. No aço, avalia-se a morfologia do ataque e os produtos de corrosão. No concreto avalia-se o pH e o nível de contaminação nas proximidades da zona anódica. A aplicação de altos sobrepotenciais anódicos e catódicos, para executar a curva completa, modifica a interface pasta/aço. Então, o corpo-de-prova dificilmente poderá ser reutilizado em curto prazo de tempo. A necessidade de repetição torna-se um entrave para o uso no sistema aço-concreto, pois normalmente se trabalha com um número grande de traços em cada experimento, para que se possa estabelecer um comportamento global para o sistema aço-concreto. Entretanto, no programa experimental desenvolvido por Tula et al. (1999), num total de 58 curvas feitas para avaliação de diferentes tipos de aço embutidos em concreto de mesmo traço, contaminados ou não por íons cloreto, apenas 10% do total de curvas apresentaram grandes desvios e foram rejeitadas. No mínimo, foram mantidas pelos autores três repetições para cada variável estudada. Deste modo, pode-se esperar maior confiabilidade nos resultados obtidos a partir de um corpo-de-prova típico, com foi feito nesta tese.

- Neste trabalho, as curvas de polarização foram executadas com um equipamento sem a possibilidade de aquisição de dados por meio de uma interface com saída para um computador. Então, dependendo do tempo de estabilização da corrente em cada sobrepotencial aplicado e da faixa de potencial a ser varrida, o tempo necessário para concluir um ramo da curva foi grande (cerca de 2 a 3 horas, neste trabalho). Porém, usando-se esta metodologia obteve-se uma noção mais realista das mudanças sofridas pelo sistema aço-concreto à medida que se aplicava os sobrepotenciais, podendo-se operar no equipamento sem a interferência de um software. Sistemas computadorizados para aquisição de dados experimentais e análise dos mesmos dependem do sistema numérico utilizado e de como foram resolvidas as condições de contorno, as condições iniciais do sistema e a convergência, para não se ter limitações na análise dos dados experimentais e tornar-se um problema na determinação dos parâmetros.

- Nesta técnica, a correção da queda ôhmica (R_c) foi imprescindível para a correta determinação da i_{corr} , b_a e b_c (Rocchini, 1993a), sendo feita individualmente para cada corpo-de-prova, isto é, o caminho entre o eletrodo de trabalho (aço) e o eletrodo de referência (ECS) dificilmente foi o mesmo para os dois corpos-de-prova de aço embutidos no mesmo concreto, porque dependeu da distribuição da umidade interna, temperatura e umidade relativa do ar. Como os parâmetros i_{corr} , b_a e b_c foram determinados numa região próxima do E_{corr} , onde as correntes são menores, a correção da queda ôhmica influenciou mais na inclinação das retas de Tafel quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa do que quando se encontrava no estado de corrosão passiva.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)

4.9.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao sistema aço-concreto

4.9.1.1 Exposição por 180 dias aos íons cloreto

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as curvas experimentais típicas de impedância (diagramas de *Nyquist* e *Bode*), obtidas no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70 sujeitos aos ciclos de imersão e secagem nos primeiros 180 dias de exposição.

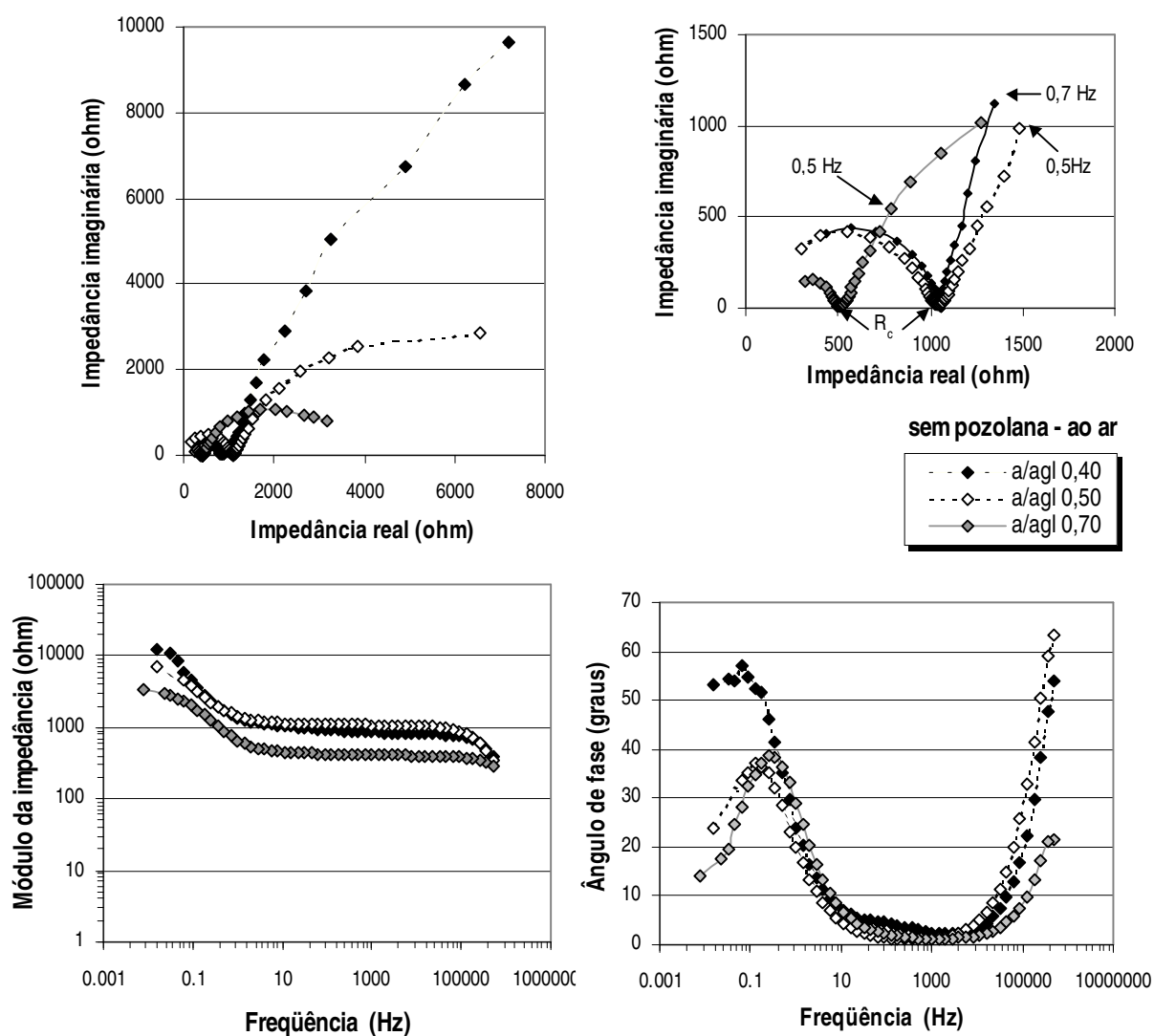


Figura 4.16 Diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos no potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} > -166$ mV, ECS) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 secos ao ar e no estado de corrosão passiva.

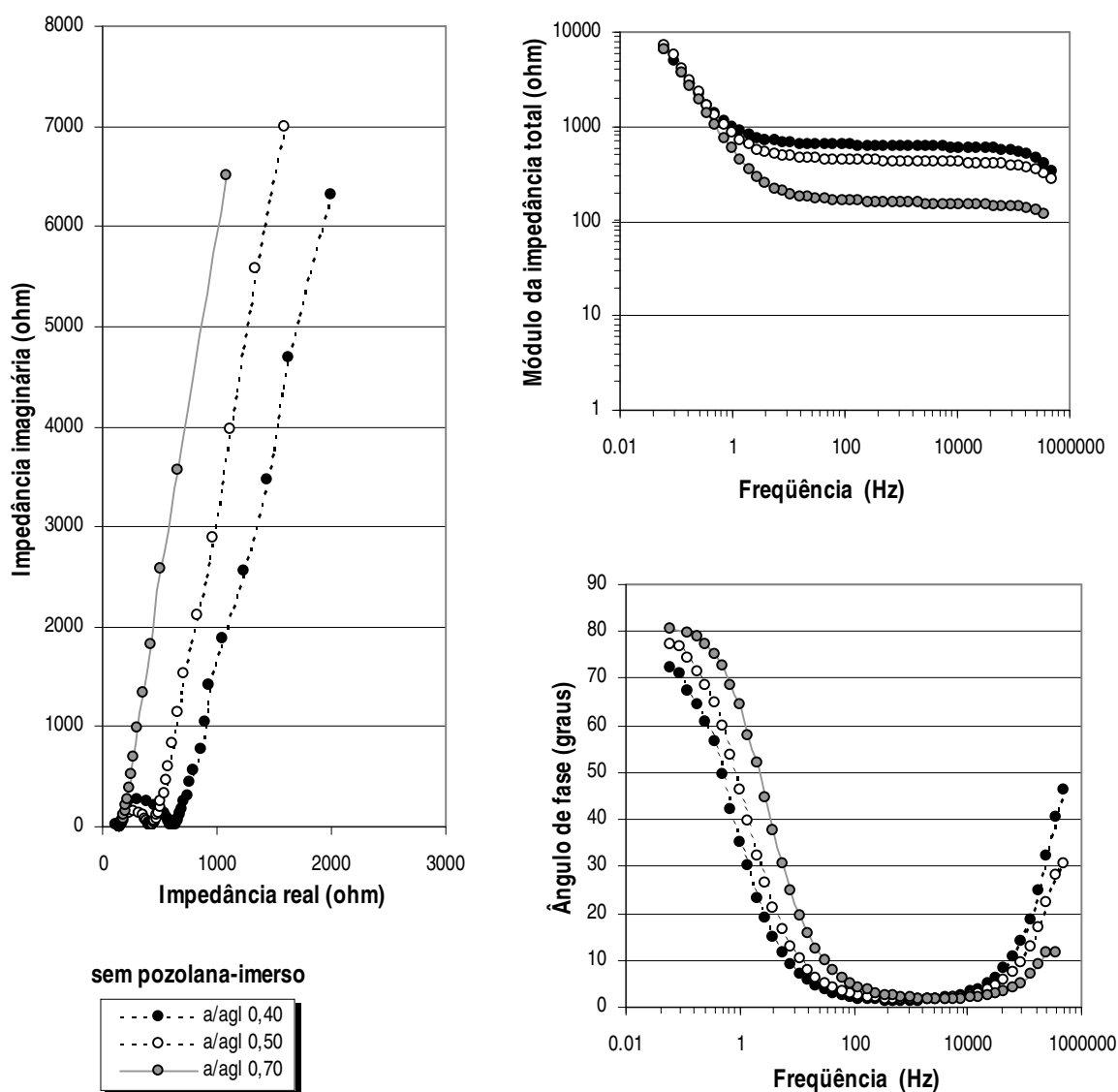


Figura 4.17 Diagramas de *Nyquist* e *Bode* obtidos no potencial de corrosão ($E_{\text{corr}} > -170$ mV, ECS) para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e no estado de corrosão passiva.

Nos diagramas de *Nyquist* ($j.Z''$ x Z') podem ser visualizados dois semicírculos incompletos, provavelmente correspondendo às respostas da matriz do concreto e da interface pasta/aço ao potencial senoidal aplicado. Ambos semicírculos apareceram incompletos, devido aos limites impostos na faixa de frequências. Nas altas frequências, trabalhou-se com o valor máximo de frequências do equipamento (≈ 500 kHz). Nas baixas frequências, devido à grande dispersão dos resultados nesta região, principalmente, quando o sistema aço-concreto se encontra passivado,

trabalhou-se com freqüências de até 10 mHz. Nas Figuras 4.16 e 4.17 foram apresentados os diagramas de *Nyquist* particulares, que nem sempre representaram adequadamente os valores médios globais obtidos para o sistema estudado.

Nos diagramas de *Bode* ($\log |Z| \times \log f$), podem ser observadas três regiões: a da matriz do concreto e a da interface pasta/aço, que apareceram na extremidade à esquerda e à direita, respectivamente, e uma região entre as duas primeiras com um grande *plateau* resistivo, que correspondeu ao valor da resistência elétrica do concreto (R_c). Este *plateau* é uma característica deste sistema e apareceu em todos os diagramas analisados no início dos ciclos (nos primeiros 180 dias de exposição) em uma faixa de freqüências de 125 kHz a 1 Hz, para as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e em uma faixa de 250 kHz a 2 Hz, para a relação a/agl 0,70. O segundo *plateau* não conseguiu ser diferenciado no diagrama ($\log |Z| \times \log f$) e corresponderia ao somatório da resistência elétrica do concreto e da resistência interfacial (R_c+R_3). No diagrama de *Bode* ($\theta \times \log f$), o valor dos ângulos de fase ($\theta_{m\acute{a}x}$) obtidos na faixa de 20 mHz a 180 mHz foram menores do que $81,5^\circ$, $73,5^\circ$ e $72,5^\circ$, respectivamente, para os concretos com relação a/agl 0,70; a/agl 0,50 e a/agl 0,40, considerando-se as duas condições de exposição em que foram feitas as medidas de impedância. O ângulo de fase ($\theta_{m\acute{a}x}$) permitiu comprovar a existência da segunda constante de tempo ($\tau_3=R_3C_3$), correspondente à parte (R_3CPE_3) do circuito equivalente proposto que não apareceu claramente nos demais diagramas (isto é, nos diagramas $j.Z'' \times Z'$ e $\log |Z| \times \log f$). A inclinação da curva $\log |Z| \times \log f$ na posição do ângulo de fase máximo ($\theta_{m\acute{a}x}$), variando entre $-1,00$ e $-0,76$, indicou que o aço embutido nos concretos se encontrava passivado (Montemor, 1995).

Os diagramas de *Nyquist* experimentais obtidos foram analisados e o software *Equivalent Circuit* (Boukamp, 1989) forneceu as constantes cinéticas para o modelo proposto, mostrado na Figura 4.18. Os dados experimentais de impedância ajustaram-se as equações obtidas pela simulação, apresentando uma concordância razoável com o valor qui-quadrado na ordem de 10^{-3} a 10^{-5} . A ordem de grandeza do parâmetro estatístico qui-quadrado levou à conclusão que o circuito equivalente proposto, mesmo sendo representado de uma forma simplificada, conseguiu explicar a impedância do sistema aço-concreto, quando este se encontrava no estado de corrosão passiva.

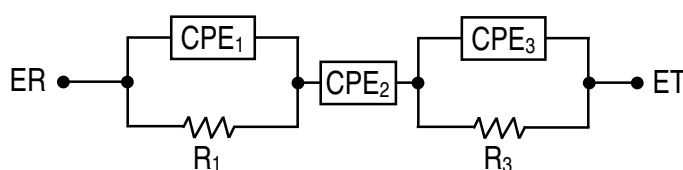


Figura 4.18 Circuito elétrico equivalente para o sistema aço-concreto no estado de corrosão passiva.

Assim, o ajuste dos dados experimentais resultou em um circuito composto por duas combinações de um resistor com um elemento de fase constante (CPE), em paralelo, mais um outro elemento CPE, colocado entre os dois paralelos, relacionado à difusão de espécies. Foi usado um CPE porque os semicírculos capacitivos, aparecendo nos diagramas de *Nyquist* (Figuras 4.16 e 4.17), não se apresentaram como um semicírculo capacitivo perfeito, isto é, apareceram com o centro posicionado fora do eixo dos reais, implicando na existência de uma capacitância não ideal. Este fenômeno é comum, quando se aplica esta técnica (McCarter e Brousseau, 1990; Gu et al., 1993b). Nas mais altas frequências, a deformação do semicírculo capacitivo pode ser atribuída à:

- Ampliação do tempo de relaxação, isto é, aumento do tempo para a orientação de íons e moléculas sob influência do campo elétrico, devido às limitações geométricas (tamanho dos poros, sua distribuição de tamanhos e tortuosidade dos canais capilares) e interações químicas entre os íons adsorvidos e os compostos do cimento, alterando fisicamente as paredes dos poros do concreto;
- Rugosidade das paredes dos poros e vasos capilares;
- Distribuição do tamanho dos poros o qual pode limitar a frequência de oscilação dos íons e das moléculas de água, quando sob a ação de um campo elétrico alternado. Íons e moléculas de água oscilam em frequências na ordem de MHz. No concreto, entretanto, quando estão em condições normais, oscilam com frequências na ordem de GHz. Uma porosidade mais aberta poderia ser associada a uma grande deformação do semicírculo ou a um grande ângulo de depressão (Gu et al., 1993b; Gu et al., 1994c).

Nas mais baixas frequências, a deformação do semicírculo capacitivo pode ser causada por:

- Heterogeneidades na superfície do eletrodo (Hladky et al., 1980) e sua rugosidade superficial (Carnot et al., 2003), que ocasionam a não uniformidade da espessura do filme passivo e uma distribuição de densidade de defeitos (vacâncias) no filme. Tais heterogeneidades podem conduzir a deformação do semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*.

A impedância do elemento CPE é definida como: $Z_{CPE} = Y_0^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-n}$, onde $0 < n < 1$, $j = \sqrt{-1}$, ω é frequência angular, Y_0 é uma constante que independe da frequência e n é um expoente. Dependendo do valor de n , o elemento CPE representa uma resistência ($n=0$, $Y_0^{-1}=R$), uma capacitância ($n=1$, $Y_0=C$), uma impedância de Warburg ($n=0,5$, $Y_0=W$) ou uma indutância ($n=-1$, $Y_0^{-1}=L$). A deformação do semicírculo pode ser avaliada por intermédio do valor do ângulo de depressão, α , em graus, definido como: $n = 1 - (2\alpha/180)$.

Como os valores do expoente n_2 , obtido para todas as relações a/agl estudadas, tenderam para 0,50, existiu uma grande característica de difusão para o elemento CPE₂ e, portanto, este elemento ficou relacionado com a limitação do transporte de massa por difusão ou migração. Então, uma impedância do tipo Warburg, definida por: $Z_w = \sigma \cdot (\omega)^{-0.5} (1-j)$, onde σ é o coeficiente de Warburg, também apareceu no circuito equivalente proposto na simulação.

A impedância total, do circuito equivalente proposto, será dada por:

$$Z_{TOTAL} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (35)$$

Sendo: $Z_1 = \frac{R_1}{1 + R_1 C_1 (j\omega)^{n_1}} \quad Z_2 = \sigma_2 \cdot (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad Z_3 = \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 (j\omega)^{n_3}}$

Onde: $Z_{TOTAL} \Rightarrow$ impedância total, considerando-se ω = freqüência angular, $j = \sqrt{-1}$, n = expoente e $C = Y_o (\omega_{m\acute{a}x})^{n-1}$, segundo Hsu e Mansfeld (2001).

R_1 e $C_1 \Rightarrow$ representam, respectivamente, a resistência elétrica (R_c) entre o eletrodo de trabalho e o de referência e a capacitância efetiva da matriz do concreto (C_c).

$\sigma_2 \Rightarrow$ representa o coeficiente de Warburg, associado à difusão de espécies através da matriz ou do filme da interface pasta/aço. No resultado da simulação, apareceu como sendo igual a $1/Y_{o,2} \sqrt{j \cdot \omega}$.

R_3 e $C_3 \Rightarrow$ representam a resistência interfacial e a capacitância interfacial associadas com o processo de corrosão, respectivamente, podendo representar a resistência de transferência de carga (R_t) e a capacitância da dupla camada eletroquímica (C_{dc}).

Neste trabalho, o circuito equivalente foi usado com o objetivo de auxiliar a interpretação dos fenômenos que ocorreram no sistema aço-concreto em resposta ao sinal senoidal aplicado. Outros circuitos mais complexos do que aquele apresentado na Figura 4.18 também poderiam representar o sistema estudado, porém com um ajuste qui-quadrado um pouco maior.

Os valores médios, obtidos do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles, respectivamente, para os concretos secos ao ar e após a etapa de imersão dos ciclos (imersos), estão mostrados nas Tabelas 4.20 e 4.21. Os valores apresentados foram para os aços embutidos nos concretos sem pozolana e com relações a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70, usando-se a técnica EIS

aplicada ao potencial de corrosão (E_{corr}), no período inicial de implantação dos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar (isto é, resultados obtidos até os 180 dias de exposição).

Tabela 4.20 Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 ao ar e aço no estado de corrosão passiva.

CONCRETOS \Rightarrow	R4	R5	R7
E_{cor} (mV, ECS)	-105	-166	-131
R_1 (Ω)	998	959	537
n_1	0,931	0,886	0,870
C_1 (nF.cm ⁻²)	0,068	0,071	0,268
f (Hz)	≥ 500 -355	≥ 500 -355	≥ 2000 -1250
n_2	0,490	0,482	0,505
$(Y_{o,2})^{-1}$ (Ω)	2053,43	1040,59	665,25
f (Hz)	355 - 16	178 - 22	502 - 63
R_3 (Ω)	$2,5 \times 10^6$	$3,6 \times 10^5$	$6,1 \times 10^5$
n_3	0,855	0,903	0,920
C_3 (μ F.cm ⁻²)	24,68	45,50	126,95
f (Hz)	< 7.953	< 63	< 126

Tabela 4.21 Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e aço no estado de corrosão passiva.

CONCRETOS \Rightarrow	R4	R5	R7
E_{cor} (mV, ECS)	-141	-158	-170
R_1 (Ω)	633	377	187
n_1	0,955	0,874	0,784
C_1 (nF.cm ⁻²)	0,109	0,126	0,349
f (Hz)	≥ 700 -500	≥ 1400 -700	≥ 2800 -2000
n_2	0,488	0,508	0,503
$(Y_{o,2})^{-1}$ (Ω)	2192,20	771,27	422,90
f (Hz)	502 - 63	502 - 63	502 - 45
R_3 (Ω)	$2,3 \times 10^6$	$3,1 \times 10^6$	$1,2 \times 10^6$
n_3	0,874	0,849	0,899
C_3 (μ F.cm ⁻²)	34,39	34,44	38,42
f (Hz)	< 22	< 89	< 89

No espectro de impedância (diagrama de *Nyquist*), o primeiro semicírculo capacitivo foi atribuído à resistência elétrica da matriz do concreto (R_1) e a dispersa capacitância (C_1) da rede de microporos. Normalmente, este semicírculo aparece parcialmente (Crespo, 1996; Feliu et al., 1998b). Doravante, os parâmetros resistência elétrica da matriz e capacitância da matriz do concreto serão denominados de R_c e C_c , respectivamente.

Examinando-se os resultados mostrados nas Tabelas 4.20 e 4.21, vê-se que os valores de R_c decresceram com o aumento da relação a/agl . Os maiores valores deste parâmetro foram obtidos quando o concreto estava na etapa de secagem dos ciclos. Esta diminuição de R_c era esperada, já que a condutividade do concreto cresce à medida que a porosidade e a quantidade de poros interconectados aumenta, principalmente nos concretos com mais altas relações a/agl e quando os poros possuem um certo teor de umidade, pois estas situações propiciam maior mobilidade para os íons.

As capacitâncias ($C_1=C_c$ e C_3) foram obtidas de duas maneiras: graficamente, tomando-se os pontos de inflexão do gráfico impedância real *versus* o produto da impedância imaginária e a frequência angular ($Z' \times \omega Z''$); analiticamente, obtida na frequência onde a impedância imaginária Z'' teve valor máximo ($C_c=Y_{o,1}(\omega_{m\acute{a}x})^{n-1}$, segundo Hsu e Mansfeld, 2001). Comparando-se os valores encontrados para as capacitâncias, optou-se quase sempre pelo valor retirado do gráfico, pois normalmente o termo ($Y_{o,1}$) ficou associado a erros de estimação na ordem de 30%. A capacitância relacionada ao concreto sofreu variação conforme variaram a relação a/agl e o teor de umidade nos poros do concreto. Quando imersos, os concretos apresentaram um aumento de até 1,75 vezes no valor estimado da capacitância, quando comparados aos concretos secos ao ar. Os concretos com relação a/agl 0,70 apresentaram um valor de capacitância 64% maior do que aquela dos demais concretos, para as duas condições de umidade dos poros consideradas neste estudo. Valores mais baixos de capacitâncias correspondem ao aumento da densidade da matriz do concreto e ao pequeno tamanho de poros (Gu et al., 1993b).

A resistência (R_3) juntamente com o elemento CPE_3 , em paralelo, corresponderam ao segundo semicírculo do diagrama de *Nyquist*, aparecendo na zona de médias e baixas frequências ($f < 2800$ Hz). Ambos relacionam-se com o processo de corrosão na superfície do aço e talvez representem a resistência de transferência de carga (R_3) e a capacitância da dupla camada (C_3). Os valores de R_3 foram altos ($10^5\Omega$ - $10^6\Omega$) e de difícil determinação devido à existência do processo de difusão, representado no circuito equivalente pelo elemento CPE_2 , ou melhor, uma impedância tipo Warburg ($n_2 \sim 0,50$). A reta de difusão inclinada a 45° escondeu o final do semicírculo nas mais baixas

freqüências e, desta maneira, R_3 somente pôde ser obtido por extrapolação do arco traçado a partir dos pontos iniciais da curva.

Observou-se maior variação dos resultados quando as medidas foram feitas depois da etapa de imersão e, outrossim, maior dispersão da resposta nas medidas feitas antes da etapa de imersão nos ciclos. Em sistemas sujeitos a ciclos de imersão e secagem, a estrutura de poros é gradualmente alterada, originando variações nos resultados devido à formação de micro ou microfissuras, aumento ou diminuição dos poros, sendo proporcionados pela interação da solução usada nos ciclos com os componentes do cimento (Chatterji, 2004).

Os valores das capacitâncias estimadas, relacionadas ao elemento CPE_3 , variaram entre $25 \mu F.cm^{-2}$ a $127 \mu F.cm^{-2}$, sendo que os maiores valores foram obtidos para os concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, na condição seco ao ar. Os valores do expoente n_3 ($\sim 0,88 \pm 0,06$), obtidos por meio da simulação feita para do elemento CPE_3 , sendo associados ao ângulo de depressão do semicírculo capacitivo, variando de $19,8^\circ$ a $3,6^\circ$, mostraram que houve uma característica capacitiva neste elemento. Esta capacitância interfacial pode ser calculada por meio da relação $C_{dc} = 1/(\omega_{m\acute{a}x}.R_3)$, podendo representar a capacitância da dupla camada eletroquímica (C_{dc}), principalmente para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e as duas condições de umidade dos poros estudadas.

Considerando que a interface pasta/aço possa ser representada tão somente por um capacitor (C_3) e um resistor (R_3), em paralelo, a constante de tempo ($\tau_3 = R_3C_3$) variou entre 8 e cerca de 10 minutos. Então, quanto maior o valor da resistência interfacial (R_3), maior o tempo para o carregamento da dupla camada caso o aço se encontre passivado. Sendo esta uma informação interessante quando se deseja trabalhar com a técnica de R_p , por exemplo.

O elemento CPE_2 , com o expoente $n_2 \sim 0,50$, apresentou características de difusão, aparecendo entre os dois semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist* numa faixa de freqüências de (16-500) Hz. Muitas vezes, esta faixa de freqüências coincidiu com o início do segundo semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist*. Os valores do coeficiente de Warburg ($\sigma_2 = 1/Y_{o,2}$) variaram com a condição de umidade dos poros do concreto e foram tanto maiores quanto menor a relação a/agl estudada.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva ($E_{\text{corr}} > -170\text{mV}$, ECS), apareceram dois semicírculos capacitivos incompletos no diagrama de *Nyquist* (Figuras 4.16 e 4.17). Frequentemente se obtém os diagramas de impedância de forma incompleta, dificultando a retirada dos parâmetros eletroquímicos de forma direta. Adicionado a esta dificuldade, existe a dispersão que normalmente acompanha os resultados obtidos para o sistema aço-concreto na região de mHz (Feliu et al., 2002). Assim, infelizmente muitos diagramas de impedância, que foram obtidos no período inicial dos ciclos, ficaram carentes de definição e dificultaram a interpretação quantitativa dos parâmetros eletroquímicos.

Nas altas freqüências, o semicírculo capacitivo está relacionado com as propriedades da matriz do concreto, ou seja, sua porosidade (Gu et al., 1993c), distribuição do tamanho dos poros (Xu et al., 1993), concentração dos íons na solução dos poros (Xu et al., 1993; Gu et al., 1993c), sua mobilidade e permeabilidade (Liu e Beaudoin, 1999) ou com a porosidade associada à zona de transição pasta/agregado (Gu et al., 1993a). A faixa de freqüências em que aparece este semicírculo depende do grau de hidratação do cimento (McCarter e Brousseau, 1990), durante as primeiras idades. Pode-se esperar um semicírculo capacitivo aparecendo numa faixa de menores freqüências com o aumento do grau de hidratação. Em idades maiores, um semicírculo de grande diâmetro e de pequeno valor de capacitância indica uma matriz densa (Gu et al., 1993b) e com sistema de poros com grandes descontinuidades (Gu et al., 1993a). Neste trabalho, foi observado que o primeiro semicírculo capacitivo se desenvolveu em freqüências maiores do que 355 Hz nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50 e maiores do que 1,25 kHz nos concretos com relação a/agl 0,70. Então, os semicírculos capacitivos de maiores diâmetros corresponderam aos concretos de maior densidade, como era esperado. A razão para tal comportamento foi atribuída à microestrutura mais densa que as relações a/agl mais baixas proporcionaram ao concreto. Considerando-se a avaliação feita do índice de vazios no item 4.3, pôde-se verificar que os concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50 possuem menor porosidade aberta do que aqueles com relação a/agl 0,70. Então, pôde-se concluir que existiu uma relação inversa entre o índice de vazios e o diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo, que apareceu nas mais altas freqüências no diagrama de *Nyquist*.

A microestrutura do concreto, que contém na sua rede de poros capilares íons dissolvidos na solução dos poros, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{++} e OH^- , determinam as propriedades elétricas do concreto, isto é, sua condutividade e permissividade. Quando uma pequena diferença de potencial senoidal é imposta ao sistema, por ação do campo elétrico ocorre a polarização, isto é, a

separação dos íons e moléculas conforme a sua carga, alterando suas posições com o tempo. A constante de tempo ($\tau=R_c C_c$) ou o tempo para a orientação dos íons e moléculas da água não apresentou uma relação inversa com a relação a/agl , como era esperado, pois as constantes de tempo encontradas foram tanto maiores quanto maiores as relações a/agl . Até os 180 dias de exposição aos ciclos, as constantes de tempo foram muito pequenas, na ordem de 10^{-9} segundos, ficando muito difícil se estabelecer um paralelo com a relação a/agl . Separar-se as cargas positivas existentes nos átomos, íons e moléculas, das negativas, estando estas espécies num sistema onde existe uma rede de poros de diversas dimensões, formando canais longos e tortuosos, contínuos ou não, e ainda podendo estar parcialmente, ou não, cheios de água e tendo-se, ainda, presentes produtos da hidratação, partículas inertes e não hidratadas, torna-se dificultoso, principalmente em sistemas sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, como no caso deste trabalho (Hong e Hooton, 1999; Chatterji, 2004). Além disto, ao se aumentar o teor de agregados em relação ao teor de cimento, tem-se uma diminuição da condutividade, pois a pasta é a maior responsável pela condutividade elétrica do sistema (Wee et al., 1999). Então, poder-se-ia esperar um aumento da impedância com o aumento do teor de agregados nos concretos com maior relação a/agl (McCarter, 1994; Crespo, 1996). Contrariamente, há um aumento dos poros capilares conectados nas mais altas relações a/agl , ocasionando a diminuição da R_c , pois a condutividade elétrica é essencialmente de natureza iônica, ocorrendo através dos poros capilares contínuos da pasta de cimento (Whittington et al., 1981).

Por outro lado, para a constante de tempo da interface pasta/aço na condição de passividade foi achado um valor muito grande. Desta forma concordando com o resultados obtidos por outros pesquisadores (Walter, 1977; Gu et al., 1997).

Normalmente, a capacitância do concreto (C_c), determinada por diversos pesquisadores, gira em torno de $pF-nF.cm^{-2}$ (Sagoe-Crentsil et al., 1992; Keddah et al., 1994; Crespo, 1996; González et al., 1998; Feliu et al., 2002). Neste trabalho, para o concreto no início dos ciclos de imersão e secagem, os maiores valores de capacitância encontrada foram iguais a 2,08 nF ($0,268 nF.cm^{-2}$) e 2,70 nF ($0,349 nF.cm^{-2}$) para a relação a/agl 0,70, respectivamente, quando seco ao ar e imerso. Maiores valores de capacitância são esperados para maiores relações a/agl . Embora vários fatores possam interferir na microestrutura e na química da solução dos poros do concreto (tempo e tipo de cura, porcentagem de agregados, composição do cimento, etc) e modificar o valor da capacitância associada ao concreto, o valor encontrado por Gu et al. (1997), para a capacitância do concreto com relação a/c 0,50, curado por 7 dias e mantido imerso até a data do ensaio, foi de $0,0725 nF.cm^{-2}$, que se encontra na mesma ordem de grandeza do valor da capacitância determinada neste trabalho para o concreto com relação a/agl 0,50 ($0,072$ e $0,126 nF.cm^{-2}$). O teor de água e a

estrutura do caminho dentro da matriz são os fatores que determinam as propriedades elétricas da pasta, isto é, sua resistividade e permissividade (Beek e Hilhorst, 1999; Cabeza et al., 2002).

Estes valores apresentados de C_c não representaram a capacitância ideal para este sistema, pois foram relacionados com um semicírculo capacitivo deformado, que apresentaram um ângulo de depressão (α) tanto maior quanto maior a relação a/agl estudada nos primeiros 180 dias de exposição aos ciclos (Figuras 4.16 e 4.17). O ângulo de depressão varia numa razão direta com a distribuição do tamanho de poros (Gu et al. 1993b). Então, o índice de vazios pode ajudar de uma certa forma nesta questão, mesmo que não tenha dado uma idéia da distribuição do tamanho dos poros dos concretos testados, comprovou-se que os concretos com relação a/agl 0,70 foram significativamente mais porosos que os demais concretos sem pozolana.

Estas capacitâncias determinadas permitiram estimar o valor da constante dielétrica do concreto. Neste trabalho, os valores para esta constante variaram na faixa de 780 a 4000. São valores altos, mas estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados por Coverdale et al. (1994), Christensen et al. (1994) e Gu et al. (1997), que encontraram valores variando entre 10^3 e 10^5 , sendo estes tanto maiores quanto maior a relação a/c das pastas usadas na estimação da constante dielétrica. Tais valores excessivamente altos são explicados na literatura com base no DAF (“*dielectric amplification factor*”). Supõe-se que devido ao complexo arranjo geométrico dos produtos da hidratação do cimento, a microestrutura da matriz do concreto pode ser formada por um sistema com longos canais capilar condutores, bloqueados somente por delgadas películas de C-S-H. O aumento da capacitância, neste sistema proposto, tem como conseqüência o aumento anormal da constante dielétrica do concreto. Evidentemente se pode esperar um aumento efetivo da constante dielétrica com relação ao aumento da relação a/agl , devido à presença de vasos capilares com maior diâmetro na sua matriz e por estes se encontrarem parcial ou totalmente cheios de água. De fato, neste trabalho se pôde observar que os maiores valores encontrados para a constante dielétrica efetiva estavam associados com a maior relação a/agl estudada (a/agl 0,70), concordando com os resultados obtidos por Coverdale et al. (1994). A umidade livre dos poros capilares possui propriedade dielétrica diferente daquela água que está física ou quimicamente aderida nos produtos da hidratação e, então, dependendo do teor de umidade, ter-se-á variações na constante dielétrica efetiva.

Os valores encontrados por Keddam et al. (1997) para a constante dielétrica de uma pasta com relação a/c 0,40, condicionada em ambiente ou com U.R. ~0%, ou com U.R. ~50%, foram de aproximadamente 10 e 80, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores esperados para este parâmetro, que devem se situar entre 1,00054 e 78 (Halliday e Resnick, 1978), respectivamente, para a constante dielétrica do ar e para a constante dielétrica da água. Crespo

(1996) também encontrou valores lógicos. Para uma pasta com relação a/c 0,40, quando seca (U.R.= 0%), o valor encontrado para a constante dielétrica foi de 7,6, e quando em ambiente com U.R.=100%, próximo de 70. Para a determinação da constante dielétrica, os autores citados utilizaram-se de altas freqüências (MHz) e de um corpo-de-prova cúbico com eletrodos planos e colocados na superfície do corpo-de-prova, assemelhando-se a um capacitor de placas paralelas.

Neste trabalho, provavelmente os valores altos encontrados para caracterizar a constante dielétrica real do concreto tenham tido relação com a geometria do corpo-de-prova utilizado, que não possuía uma configuração adequada para a determinação desta constante (Andrade et al., 1995b). Na configuração do corpo-de-prova, usada neste trabalho, ficou difícil dimensionar o volume do campo elétrico ao redor dos eletrodos polarizados, pois as linhas de força sofreram distorção, principalmente nas proximidades dos eletrodos. O uso de um corpo-de-prova cúbico de concreto, colocado entre dois eletrodos de lâminas de grafite, por exemplo, formando um capacitor de placas paralelas foi usado por vários pesquisadores (Crespo, 1996; Keddani et al., 1997; Loulizi et al., 2000 e Wen e Chung, 2001), sendo um método bastante efetivo para se fazer determinações acuradas do valor da constante dielétrica do concreto. Outros fatores, que podem ter contribuído para o valor alto encontrado para a constante dielétrica do concreto, foram: a determinação feita na faixa de freqüências de kHz (250 kHz ou 355 kHz) e a partir de uma única constante de tempo. Segundo Keddani et al. (1997), para tais determinações a freqüência usada deve ser maior do que 10 MHz e obtida por mais de uma constante de tempo (Crespo, 1996; Cabeza et al., 2002). Além disso, para a estimativa da constante dielétrica, usou-se a capacitância não ideal, obtida do ajuste dos dados experimentais ao circuito de Randles na região das mais altas freqüências.

Nas primeiras idades de hidratação, o predomínio da influência da interfase pasta/aço no valor da impedância do sistema começa aparecer em freqüências menores do que 100 kHz (Beek e Hilhorst, 1999). Então, pode-se esperar um decréscimo da freqüência com o aumento do grau de hidratação do cimento. Para uma pasta com a/c 0,27, após 100 dias da hidratação do cimento, foi observado o segundo semicírculo capacitivo iniciando em 1,49 kHz (McCarter e Brousseau, 1990). Neste trabalho, na faixa de freqüências entre 7,9 kHz e 22 Hz iniciou o segundo semicírculo capacitivo, bem provavelmente relacionado com a interface pasta/aço. Então, o diâmetro deste independe da relação a/agl.

Os valores determinados para R_3 foram bastante altos ($10^6 \Omega$ – $10^5 \Omega$). Se estes forem comparados aos valores da resistência de transferência de carga, obtidos por meio da técnica de R_p , neste mesmo período de avaliação e para os mesmos concretos, conclui-se que o aço se encontra passivo, pois $R_p > 260 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Esta comparação somente foi possível porque R_3 representa a

resistência de transferência de carga na interface pasta/aço, teoricamente equivalente ao valor de R_p corrigida da queda ôhmica. O valor do $E_{corr} > -220$ mV(ECS), segundo o critério proposto pela ASTM C876 (1991), também indicou que o aço se encontrava passivado, quando foram feitas as avaliações com a técnica EIS.

Considerando-se que houve uma grande dificuldade de se fazer as determinações dos parâmetros R_p (resistência de transferência de carga obtida pela técnica R_p) e de R_3 (resistência de transferência de carga obtida pela técnica EIS), a Figura 4.19 mostra que existiu uma boa correlação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. Isto é, houve uma boa correlação dos valores de R_p sem a correção da queda ôhmica ($R_p + R_c = \Delta V / \Delta I_{medida}$), assumindo a correção igual a resistência do concreto (R_c), e o valor de $(R_c + R_3)$, ambos obtidos para a passividade. Quanto maiores os valores de R_3 e de R_p mais dispersos foram os pontos no diagrama $(R_c + R_p)$ versus $(R_c + R_3)$, devido às incertezas na determinação destes dois parâmetros.

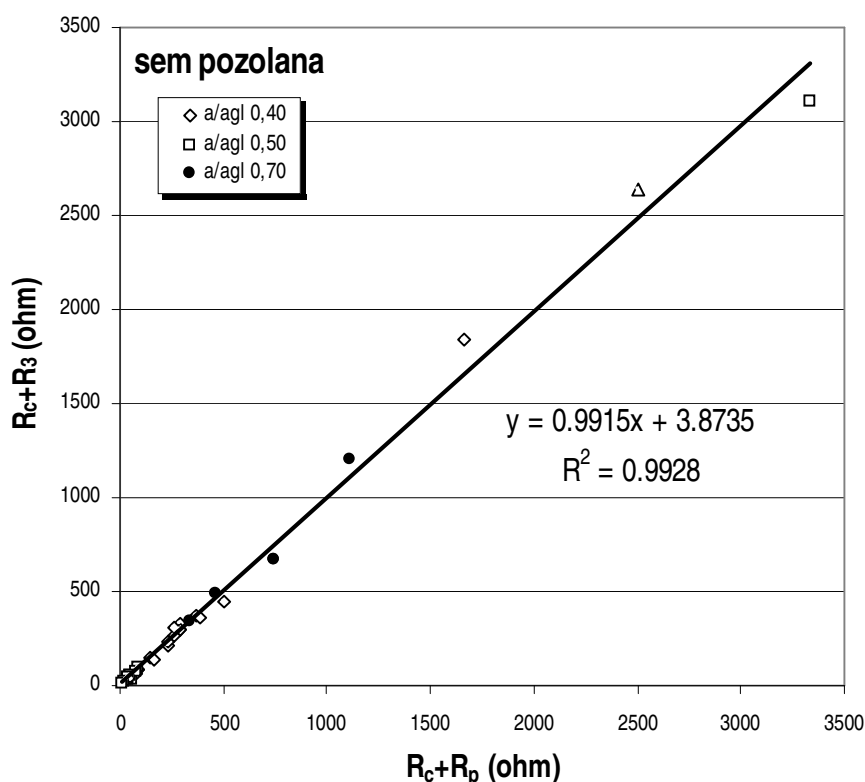


Figura 4.19 Relação entre a resistência de transferência de carga ($R_c + R_p$) obtida pela técnica de R_p e a resistência de transferência de carga ($R_c + R_3$) obtida pela técnica de EIS.

O elemento CPE_2 do circuito equivalente proposto, aparecendo entre os dois semicírculos capacitivos do diagrama de *Nyquist* experimental, conferiu a este parâmetro uma forte relação com o processo de difusão, devido ao expoente $n_2 \sim 0,50$. Os estudos feitos por Feliu et al. (1998ab) confirmaram a participação de uma parcela de difusão na resposta do sistema aço-concreto, aparecendo na região de baixas frequências (< 1 mHz) e explicando a difusão lenta de espécies na interface pasta/aço (McCarter e Brousseau, 1990). No sistema estudado nesta tese, é muito pouco provável que o processo de corrosão tenha sido controlado pelo movimento das vacâncias de cátions Fe^{3+} e de ânions O^{2-} através do filme passivo por difusão ou migração, pois o coeficiente de difusão de espécies através da fina camada do filme passivo formada sobre o aço é muito menor ($D_{VO} = 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Macdonald e Smedley, 1990) do que o coeficiente de difusão de espécies na matriz e interfaces de pastas, argamassas ou de concretos ($D_{ef}(O_2) = 2,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, argamassa com $a/c = 0,50$, Figueiredo et al., 1997 ou $D_{Cl} = 1,98 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pasta com $a/c = 0,50$, Sergi et al., 1992). Considerando-se que a impedância Warburg (Z_W) é representada no diagrama de *Nyquist* por uma reta com coeficiente angular 1 (inclinação de 45° com os dois eixos, real e imaginário) e de equação igual a $Z_W = \sigma \cdot (\omega)^{-1/2} - j \cdot \sigma \cdot (\omega)^{-1/2}$, o coeficiente σ descreve o processo de transferência de massa envolvido na difusão iônica de espécies e quanto mais alta for a frequência, mais desprezível se torna o termo $(\omega)^{-1/2}$. Conseqüentemente, este elemento aparecendo na faixa de Hz deve corresponder à difusão de espécies de maior coeficiente de difusão, pois o coeficiente de Warburg é inversamente proporcional à raiz quadrada do coeficiente de difusão D , como ficou demonstrado por Shi et al. (1999), quando relacionaram a difusão de íons cloreto na matriz do concreto com o coeficiente de Warburg, obtido na técnica EIS. Provavelmente o elemento CPE_2 , que apareceu na faixa de frequências entre 20-500 Hz neste estudo, esteja relacionado com a difusão de espécies na matriz do concreto ou na zona de cerca de 30-50 μm da interface pasta/aço, as quais, ambas, têm sua porosidade e estrutura dos poros dependente da relação a/agl (Tashiro et al., 1987), da mesma forma que o coeficiente de Warburg também pareceu depender neste estudo.

Logo, comparando-se o valor do coeficiente de Warburg ($1/Y_{o,1} = 35.900\Omega - 123.670\Omega$), obtido para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl com o obtido para o aço embutido nos concretos nos primeiros 180 dias de exposição aos ciclos ($1/Y_{o,2} = 420\Omega - 2.200\Omega$), observou-se que no sistema aço-solução este foi de duas a três ordens de grandeza maior do que o determinado para o sistema aço-concreto. Enquanto que no sistema aço-solução o coeficiente de Warburg pode estar relacionado com a difusão de espécies na interface solução/filme/metal, no sistema aço-concreto este mesmo coeficiente pode estar relacionado com a difusão de espécies na matriz do concreto ou na interface pasta/aço e, assim, justificar os menores valores determinados para este parâmetro quando ficou relacionado ao concreto.

O valor estimado para a capacitância (C_3), considerando todas as relações a/agl estudadas na condição imersos e as relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50, secos ao ar, foram valores típicos da capacitância da dupla camada eletroquímica (30-60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$). Os resultados obtidos foram concisos com os resultados obtidos por outros pesquisadores (Hachani et al., 1992; Crespo, 1996; Suryavanshi et al., 1998). Em particular, Sagoe-Crentsil et al. (1992) estimaram para a capacitância da dupla camada um valor de 40-60 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, considerando uma argamassa a/c 0,50, mantida a 40°C e U.R.=100%, por um período 28 a 240 dias. Entretanto, não se tem total garantia de que a capacitância estimada neste trabalho seja somente devido à existência da dupla camada eletroquímica. A capacitância interfacial estimada para o concreto com relação a/agl 0,70, seco ao ar, foi bem maior (=126,95 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), mas da mesma ordem de grandeza do valor estimado (=113 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) por Hachani et al. (1992) para o aço embutido no concreto com relação a/c 0,60, após 40 dias do início dos ciclos. Neste caso, a capacitância da dupla camada pode estar associada, em série, com uma capacitância relacionada à adsorção de espécies na superfície do metal (Feliu e Feliu, 1985; Gu et al., 1997). A hipótese de que possam existir, nesta região, dois semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist* com constante de tempo semelhante, não deve ser descartada, pois os semicírculos poderiam estar associados à reação de transferência de carga na interface metal/filme e ao transporte de vacâncias e/ou íon metálico intersticial através do filme (Amaral e Müller, 1999). Esta situação não permitiu a determinação direta da capacitância da dupla camada, sendo que o valor determinado foi uma soma de capacitâncias em série. Segundo a discussão feita por Martini (1996), a contribuição capacitiva é uma soma, em série, das capacitâncias da interface metal/filme, do filme e da interface filme/solução, que inclui a dupla camada de Helmholtz. Para o filme, a capacitância estimada é da ordem de 1,8 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Carnot et al., 2003). Quando o aço se encontra embutido nos concretos, os valores encontrados para C_3 e discutidos acima estão na mesma ordem de grandeza dos valores de capacitâncias obtidos para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl, como pode ser visualizado na Tabela 4.24, deste trabalho.

Então, nos primeiros 180 dias de exposição aos ciclos, pôde-se considerar que a resposta dominante no diagrama de EIS foi um semicírculo capacitivo relacionado ao processo de transferência de carga, originado pela reação de dissolução do aço. A resistência de transferência de carga foi de grande valor e na ordem de $10^5 \Omega$ - $10^6 \Omega$, concordando com os resultados obtidos para o estudo feito para o aço em solução simulada dos poros do concreto (isto é, a resistência da interface solução/filme/metal (R_2), variando de $(1,09 - 1,32) \times 10^5 \Omega$, mostrada na Tabela 4.24, foi da mesma ordem de grandeza).

4.9.1.2 Exposição por 1640 dias aos íons cloreto

Os resultados da impedância (diagramas de *Nyquist* e *Bode*) estão mostrados nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70,. Os diagramas apresentados foram obtidos no final do período de avaliação nos ciclos, chegando até 1640 dias (122 ciclos).

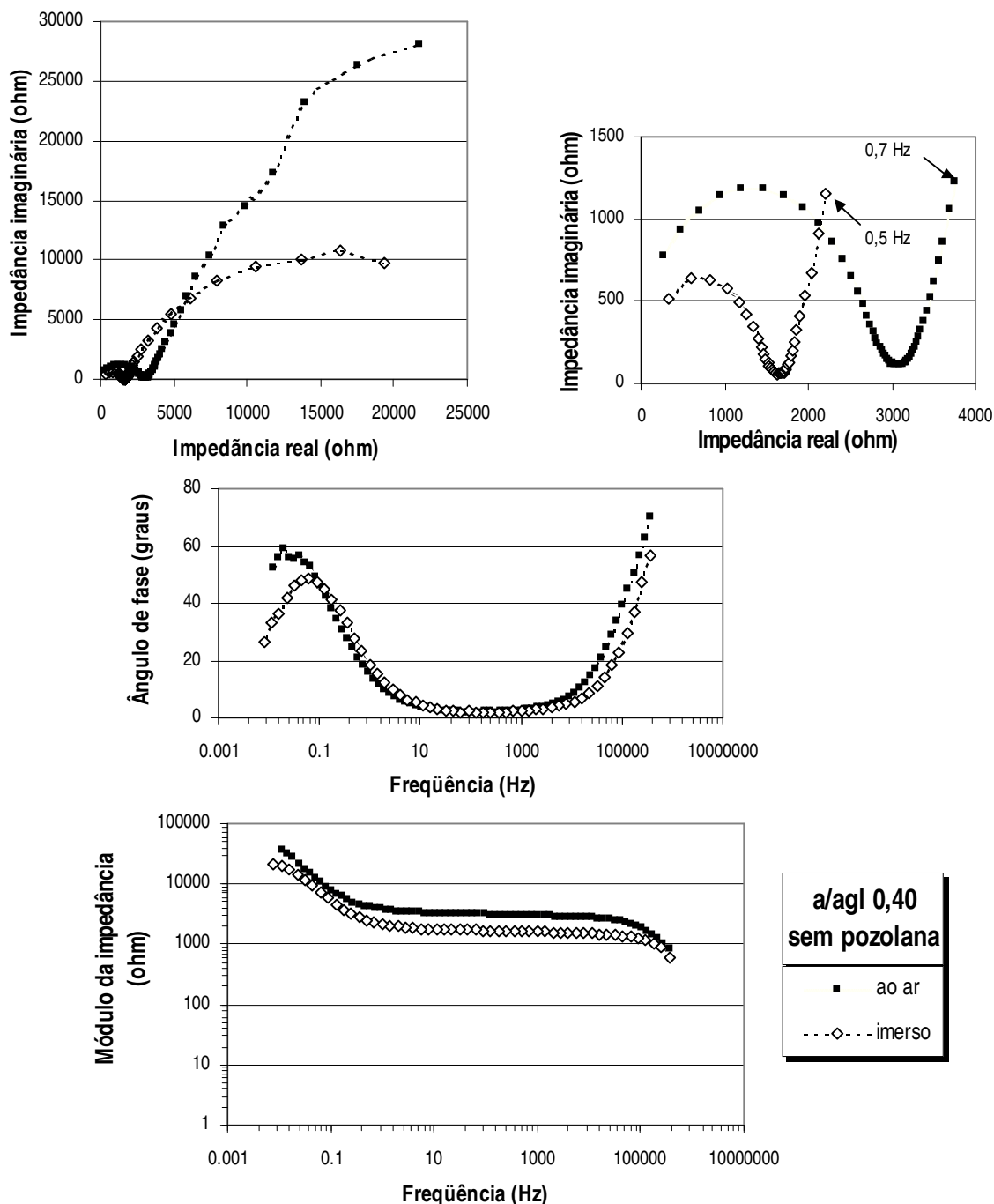


Figura 4.20 Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem.

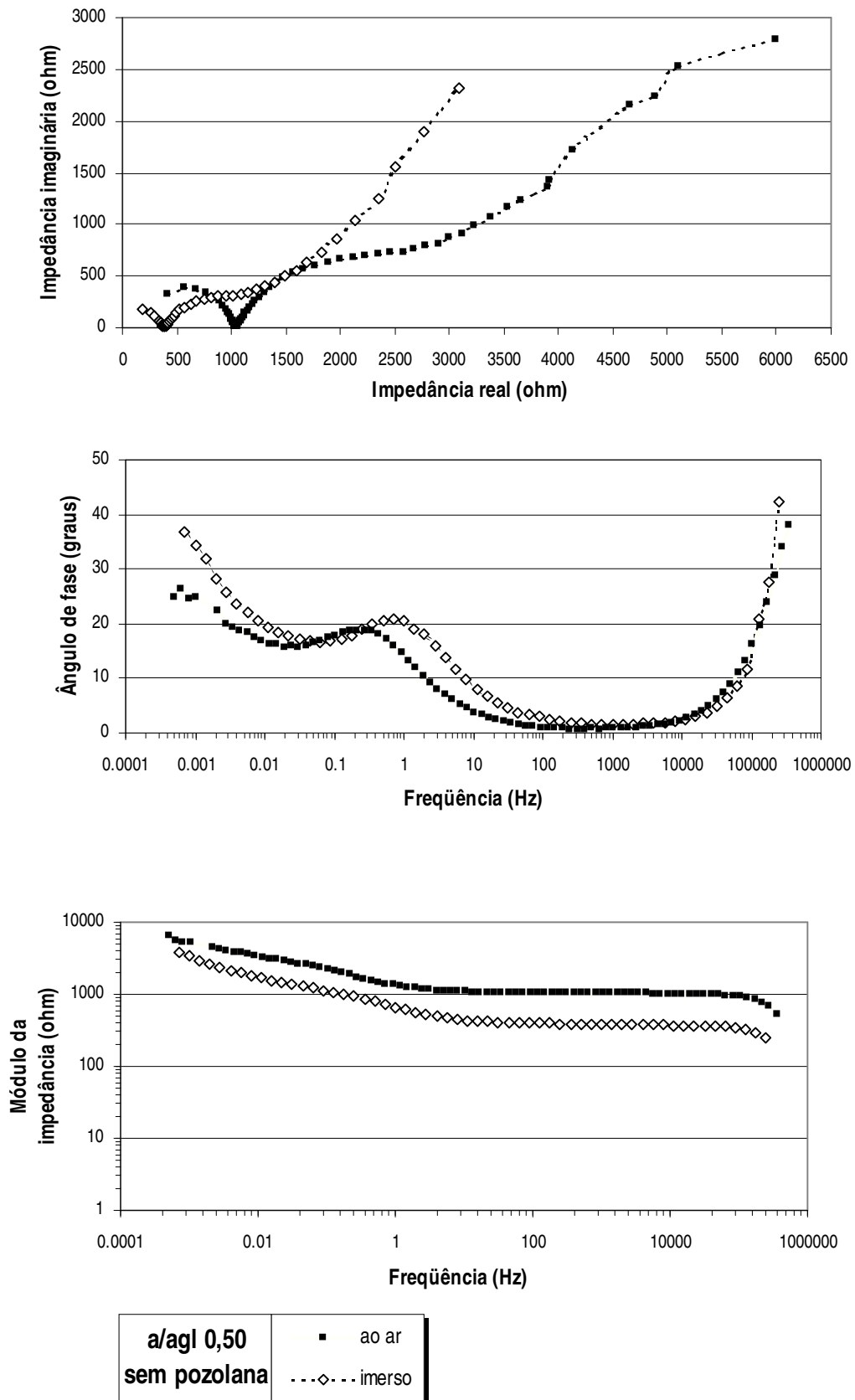


Figura 4.21 Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem.

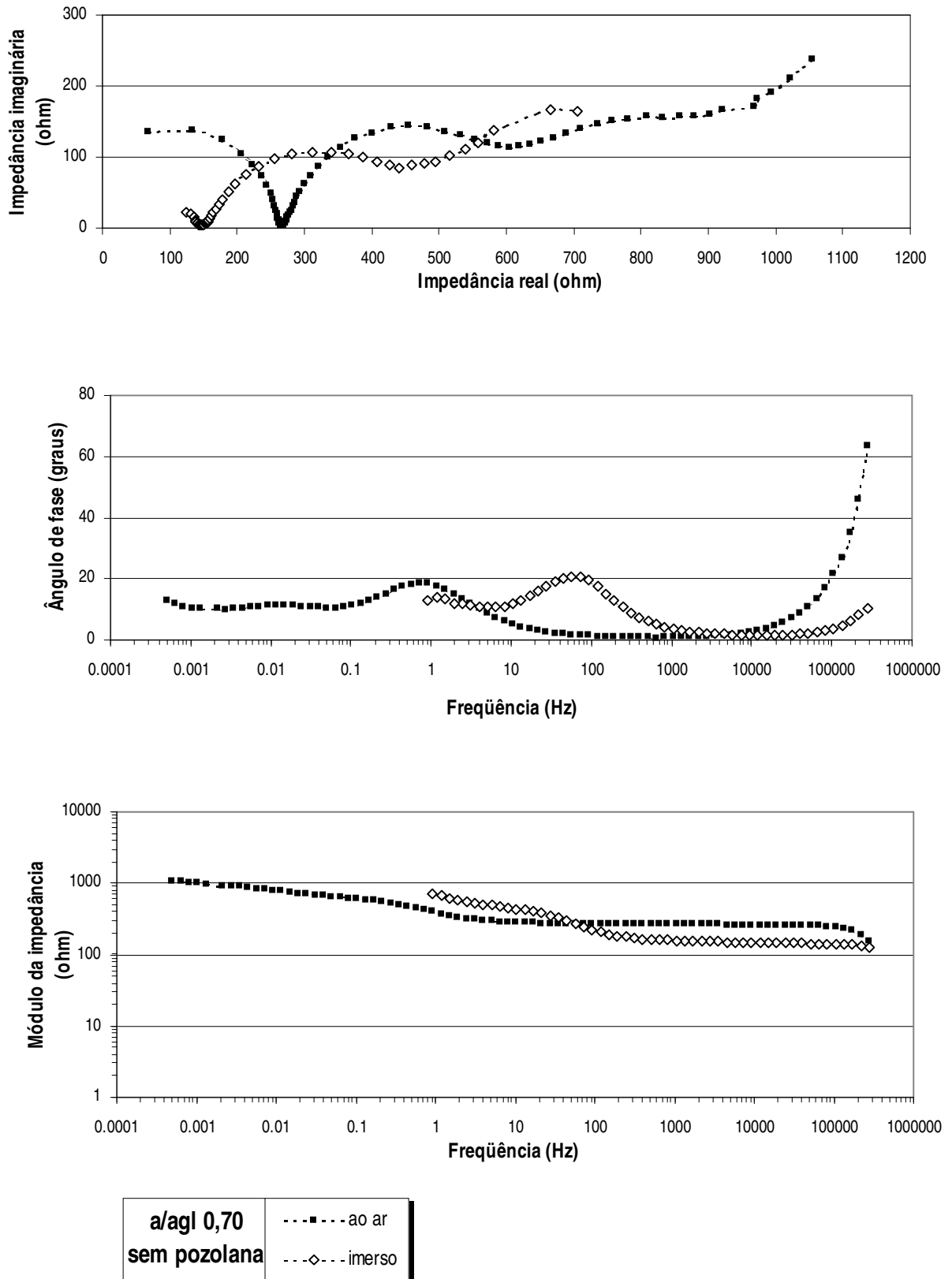


Figura 4.22 Diagramas de *Nyquist* e *Bode* para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70, contaminados por difusão dos íons cloreto e após um período de 1640 dias em exposição aos ciclos de imersão e secagem.

Quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, os semicírculos capacitivos apareceram mais bem formados do que na situação passivada, isto é, os semicírculos capacitivos ficaram mais fechados no diagrama de *Nyquist*, pois se pôde avançar até uma faixa de freqüências mais baixas ($\sim 500 \mu\text{Hz}$), sem ocorrer grande dispersão na resposta. Para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, no final do período de avaliação, identificou-se duas constantes de tempo, que correspondem aos dois semicírculos capacitivos incompletos que apareceram no diagrama de *Nyquist* (Figura 4.20). Entretanto, os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 exibiram três semicírculos capacitivos e uma reta de difusão, claramente visível nas mais baixas freqüências, como pode ser observado nas Figuras 4.21 e 4.22, correspondendo a três constantes de tempo no circuito equivalente proposto. Para o caso típico do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70, o terceiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist* apareceu logo nos primeiros ciclos de imersão e secagem (~ 24 ciclos). Nos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, o terceiro semicírculo capacitivo apareceu pouco antes dos 80 ciclos, sendo que no final do período de avaliação (depois de 122 ciclos), devido à repassivação do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, este semicírculo adicional não foi mais observado nos diagramas de *Nyquist*, como pode ser constatado na Figura 4.20.

A Figura 4.23 mostra o circuito equivalente proposto para o aço no estado de corrosão ativa embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70. Este circuito equivalente proposto, obtido no modelamento dos dados experimentais de impedância, apresentou uma boa correspondência com as respostas ao sinal senoidal aplicado (qui-quadrado na ordem de $10^{-4} - 10^{-5}$). No final do período de avaliação, o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 seguiu o mesmo modelo apresentado para o estado de corrosão passiva (Figura 4.18). Para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50, também pode ser considerado um outro modelo, tendo o elemento CPE_2 em série com R_3 e, ambos, em paralelo com CPE_3 . Esta opção adicional de modelamento apresentou uma boa concordância com os dados experimentais, semelhantemente a que foi obtida no circuito equivalente proposto na Figura 4.23.

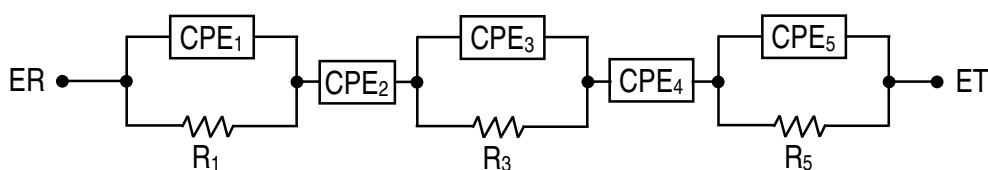


Figura 4.23 Circuito elétrico equivalente para o sistema aço-concreto no estado de corrosão ativa.

A impedância total, para os aços embutidos nos concretos com relações a/agl 0,50 e a/agl 0,70, será dada por:

$$Z_{TOTAL} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5 \quad (36)$$

Sendo:

$$Z_1 = \frac{R_1}{1 + R_1 C_1 (j\omega)^{n1}} \quad Z_2 = \sigma_2 \cdot (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad Z_3 = \frac{R_3}{1 + R_3 C_3 (j\omega)^{n3}}$$

$$Z_4 = \sigma_4 \cdot (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad Z_5 = \frac{R_5}{1 + R_5 C_5 (j\omega)^{n5}}$$

Onde: $Z_{TOTAL} \Rightarrow$ impedância total, considerando-se ω = frequência angular, $j = \sqrt{-1}$, n = expoente e $C = Y_0 \cdot (\omega_{m\acute{a}x})^{n-1}$, segundo Hsu e Mansfeld (2001).

R_1 e $C_1 \Rightarrow$ representam a resistência elétrica (R_c) entre o eletrodo de trabalho e o de referência e a capacitância efetiva da matriz do concreto (C_c), respectivamente.

σ_2 e $\sigma_4 \Rightarrow$ representam o coeficiente de Warburg, relacionados à difusão de espécies. No resultado da simulação, a impedância de Warburg apareceu com sendo igual a $1/Y_{0,2} \sqrt{j\omega}$ e $1/Y_{0,4} \sqrt{j\omega}$, respectivamente, sendo que $\sigma_2 = 1/Y_{0,2}$ e $\sigma_4 = 1/Y_{0,4}$.

R_3 e $C_3 \Rightarrow$ representam a resistência e a capacitância, respectivamente, associadas com a zona da interface pasta/aço.

R_5 e $C_5 \Rightarrow$ representam a resistência e a capacitância associadas com a corrosão do aço, respectivamente.

As Tabelas 4.22 e 4.23 mostram os valores médios para os elementos do circuito equivalente proposto (Figura 4.18 e 4.23) para os aços embutidos nos concretos de relações a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70 sem pozolana e no final do período de avaliação nos ciclos de imersão e secagem (1640 dias de exposição ou depois de 122 ciclos), aplicando-se a técnica de impedância no potencial de corrosão (E_{corr}). No final do período de avaliação, nem todos os aços mostraram valores característicos de um estado de corrosão ativa. Entretanto, devido à permanência prolongada no ambiente contaminado por íons cloreto, todos os aços sofreram degradação. Isto ficou evidente pela presença do terceiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*, quando os aços estavam embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, e pelo aumento de C_3 e diminuição de R_3 , quando o aço estava embutido no concreto com relação a/agl 0,40, sendo estas características relacionadas ao processo de corrosão ocorrendo na interface pasta/aço.

Tabela 4.22 Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais a um circuito de Randles, para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 ao ar e aço no estado de corrosão ativa.

CONCRETOS \Rightarrow	R4	R5	R7
E_{corr} (mV, ECS)	-255	-308	-460
R_1 (Ω)	2.263	861	271
n_1	0,870	0,910	0,960
C_1 (nF.cm ⁻²)	0,060	0,108	0,288
f (Hz)	≥ 126	$\geq 650-500$	≥ 650
n_2	0,486	0,500	0,460
$(Y_{0,2})^{-1}$ (Ω)	2021,40	795,50	226,63
f (Hz)	93 – 8	93 – 13	508 – 32
R_3 (Ω)	$6,8 \times 10^4$	1.740	458
n_3	0,810	0,720	0,840
C_3 (μ F.cm ⁻²)	44,12	68,79	119,35
f (Hz)	< 32	< 93	< 35
n_4	-	0,510	0,490
$(Y_{0,4})^{-1}$ (Ω)	-	175,53	29,38
R_5 (Ω)	-	4.705	783
n_5	-	0,740	0,570
C_5 (mF.cm ⁻²)	-	0,98	4,06

Tabela 4.23 Valores médios dos E_{corr} e do ajuste dos dados experimentais a um circuito de Randles, para concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 imersos e aço no estado de corrosão ativa.

CONCRETOS \Rightarrow	R4	R5	R7
E_{corr} (mV, ECS)	-376	-367	-493
R_1 (Ω)	1.392	428	152
n_1	0,895	0,940	1,000
C_1 (nF.cm ⁻²)	0,083	0,186	0,545
f (Hz)	≥ 250	$\geq 650-500$	≥ 650
n_2	0,505	0,510	0,481
$(Y_{0,2})^{-1}$ (Ω)	2112,70	564,97	206,25
f (Hz)	73 – 8	45 – 4	502 – 17
R_3 (Ω)	$3,2 \times 10^4$	793	376
n_3	0,800	0,680	0,856
C_3 (μ F.cm ⁻²)	52,25	72,31	113,58
f (Hz)	< 8	< 126	< 89
n_4	-	0,520	0,470
$(Y_{0,4})^{-1}$ (Ω)	-	85,39	17,38
R_5 (Ω)	-	1.656	1.076
n_5	-	0,700	0,415
C_5 (mF.cm ⁻²)	-	3,49	5,86

O primeiro semicírculo capacitivo observado (R_1CPE_1) no diagrama de *Nyquist*, nas altas frequências (≥ 126 Hz), neste período de avaliação também ficou relacionado com a microestrutura do concreto, como foi visto no item 4.9.1.1. Com os resultados apresentados, pôde-se ter uma idéia da condutividade (R_c) e permissividade (C_c) deste material após os repetitivos ciclos de imersão e secagem (122 ciclos). Assim, nas Tabelas 4.22 e 4.23, apresentando resultados do final dos ciclos, observou-se que o diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo (R_1) e as capacitâncias relacionadas com a matriz do concreto (C_1), denominadas doravante de R_c e C_c , respectivamente, variaram pouco com o tempo de exposição aos ciclos, mantendo a mesma variação encontrada nos resultados obtidos na passividade (Tabelas 4.20 e 4.21), quando sob a óptica da relação a/agl e da condição de umidade dos poros. Então, no estado de corrosão ativa ($E_{corr} < -272$ mV, ECS, aos 1640 dias), os valores das R_c não variaram muito, quando comparados com os valores obtidos no estado de corrosão passiva, com exceção da R_c estimada para o concreto com relação a/agl 0,40. O valor da capacitância, para o concreto de relação a/agl 0,40, tendeu para valores mais baixos, enquanto que os demais concretos tiveram um aumento no valor deste parâmetro. As constantes dielétricas estimadas, da mesma forma que anteriormente, foram altas e anormais para representar a capacitância de um dielétrico.

Esta variação da resistência elétrica do concreto (R_c) e da sua capacitância (C_c), associada ao elemento CPE_1 , podem ser melhor analisadas na Figura 4.24, que também mostra a evolução dos parâmetros E_{corr} e do ângulo de depressão (α_c) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem. Então, pode-se visualizar que à medida que o número de ciclos de imersão e secagem foi aumentando, houve um aumento do nível de contaminação por íons cloreto, ingressos por difusão/sucção capilar. Isto pôde ser confirmado pelo valor menos nobre do E_{corr} , pela diminuição do valor da R_c e pelo aumento do valor estimado para a C_c , embora estas variações tenham sido pequenas. Ao chegar próximo aos 80 ciclos, os concretos avaliados tiveram um comportamento esperado, com exceção do concreto com relação a/agl 0,70, seco ao ar, que apresentou para a C_c , inexplicavelmente, um valor bem menor. De modo geral, valores maiores de capacitâncias corresponderam a um maior ângulo de depressão, como pode ser visualizado na Figura 4.24.

No final dos ciclos houve uma mudança no comportamento dos parâmetros avaliados (E_{corr} , R_c , C_c). Os valores dos E_{corr} ficaram pouco mais positivos e a R_c , para o concreto com relação a/agl 0,40, aumentou visivelmente. Os valores das capacitâncias estimadas para os concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 aumentaram, enquanto que aquelas associadas ao concreto com relação a/agl 0,40 diminuíram. No final dos ciclos, ao aumento do valor estimado da C_c correspondeu uma deformação menor do semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*, que pode ser observado na Figura 4.24 por meio do ângulo de depressão (α_c). No final dos ciclos, observou-se que houve maior

deformação do semicírculo capacitivo com a diminuição da relação a/agl . Esta constatação feita contraria a idéia de que para maiores deformações do primeiro semicírculo capacitivo corresponda a uma maior porosidade da microestrutura da matriz e interfaces (maior relação a/c) (Gu et al., 1993b).

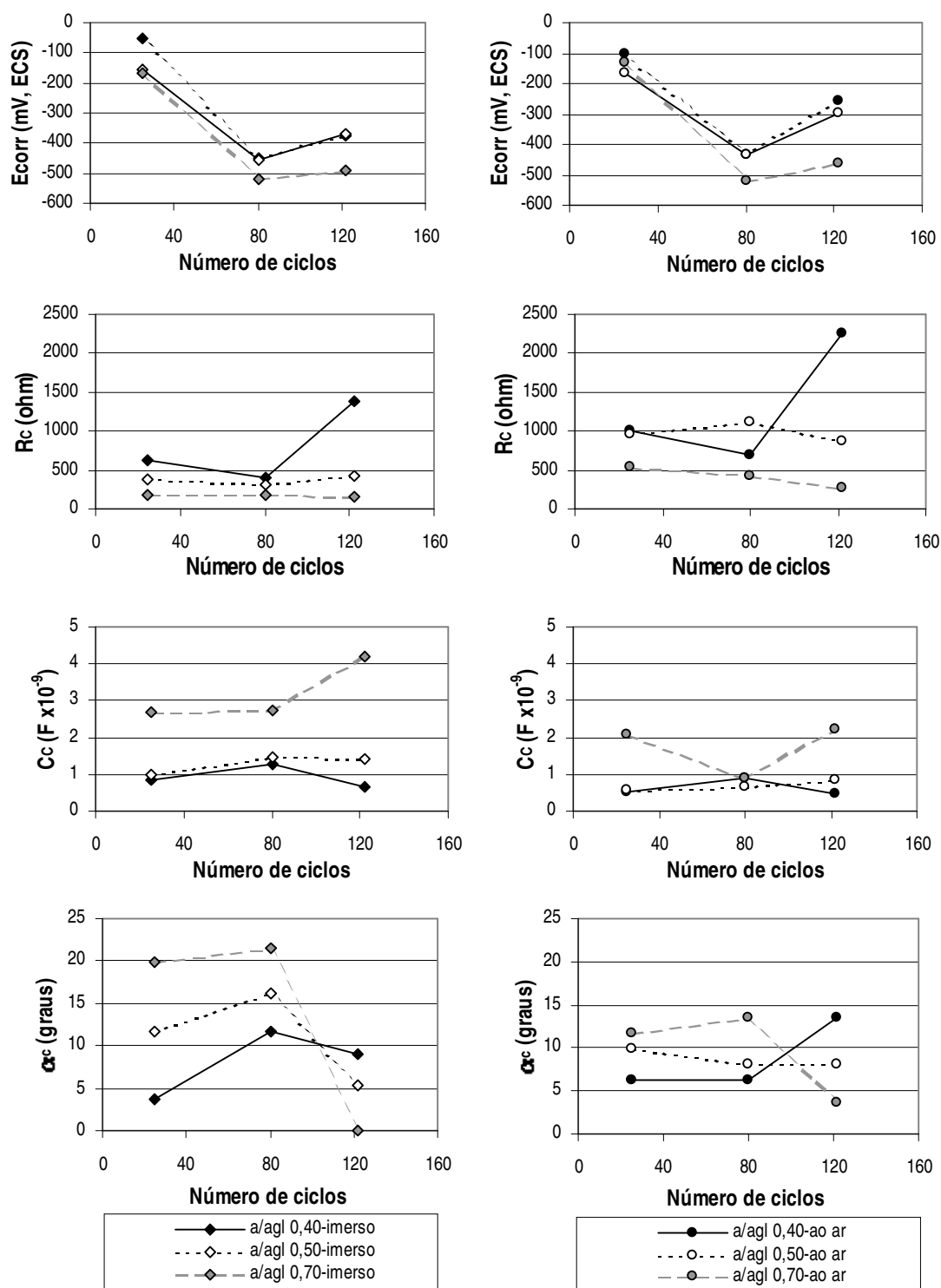


Figura 4.24 Evolução dos parâmetros E_{corr} , resistência elétrica (R_c), capacitância do concreto (C_c) e ângulo de depressão (α_c) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem

O segundo semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist*, que iniciou numa região de frequências menores do que (650–126) Hz, foi representado no circuito equivalente proposto por uma associação de um resistor (R_3) e um elemento (CPE_3), em paralelo. Este semicírculo capacitivo normalmente está relacionado com o processo de corrosão acontecendo na superfície exposta da barra. Todavia, quando os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 se encontravam no estado de corrosão ativa, o termo do circuito equivalente proposto (R_3CPE_3), que representa o segundo semicírculo capacitivo, bem provavelmente esteve relacionado com a zona de transição pasta/aço, que impregnada por produtos da corrosão do aço mudou suas propriedades elétricas, começando a ser identificada por um semicírculo adicional no espectro de impedância, depois de iniciado o processo de corrosão ativa no aço.

Então, no final do período de avaliação dos ciclos, observou-se que os valores médios obtidos para R_3 para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, mostrados nas Tabelas 4.22 e 4.23, variaram entre 32 k Ω e 68 k Ω , respectivamente, para a condição seco ao ar e após a imersão. Da mesma forma que aos 180 dias de avaliação nos ciclos, os valores das R_3 foram relacionados à resistência interfacial (resistência de transferência de carga adicionada da resistência do filme). Para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, as R_3 variaram entre 1,70 k Ω e 0,38 k Ω . Entretanto, nestes casos, estes podem estar associados à zona de transição pasta/aço. Para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, os resultados obtidos mostraram que a R_3 decresceu em relação ao tempo de exposição inicial (180 dias), indicando que a camada existente sobre o aço estava menos protetora no final do período de avaliação (1640 dias). Outrossim, o diâmetro do segundo semicírculo capacitivo, obtido para os aços embutidos nos concretos de maior relação a/agl , decresceu com o aumento da relação a/agl . Certamente, isto pode estar relacionado com a espessura da zona de transição ao redor da barra de aço, que se mostra diretamente proporcional à relação a/c , considerando-se os estudos feitos por Ping et al. (1991) para a zona de transição pasta/agregado.

Os valores médios das capacitâncias associadas ao elemento CPE_3 , no final dos ciclos, foram iguais a 44 $\mu F.cm^{-2}$ e 52 $\mu F.cm^{-2}$ para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40. Estes valores representaram as capacitâncias interfaciais para as duas condições de umidade dos poros estudados, respectivamente, secos ao ar e imersos. Para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, as capacitâncias estimadas variaram entre 69 $\mu F.cm^{-2}$ e 119 $\mu F.cm^{-2}$, considerando-se, respectivamente, as duas condições de umidade dos poros avaliadas nos ciclos (ao ar e após imersão). No final do período de avaliação, os maiores valores da capacitância estimada C_3 foram observadas no aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70, mostrando a mesma

tendência dos valores obtidos aos 180 dias de exposição. Entretanto, no início do período de avaliação, o semicírculo capacitivo, representado pelo elemento (R_3CPE_3) no modelamento proposto, foi associado às características elétricas da zona interfacial, isto é, a resistência e a capacitância ligadas ao processo de corrosão. No final do período de avaliação, poderá não ficar associado às características elétricas da zona interfacial. No caso do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, o segundo semicírculo capacitivo ficou representado pelo mesmo elemento (R_3CPE_3), tanto no início (180 dias) como no final do período de avaliação (1640 dias), observando-se maior deformação no final ($n \sim 0,80$), demonstrando que ocorreu aumento da porosidade do filme de óxido da interface.

Numa faixa de frequências entre (508–17) Hz ou entre (93–4) Hz, respectivamente, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 e para os aços embutidos nas demais relações a/agl , apareceu o elemento CPE_2 , apresentando expoente $n \sim 0,50$ no modelamento dos dados experimentais. Tudo indica que este elemento esteja relacionado à difusão de alguma espécie iônica na matriz do concreto ou na zona de interface pasta/filme passivo. Este mesmo elemento já esteve presente no modelamento feito para o sistema até os 180 dias de exposição aos ciclos, também aparecendo entre o primeiro e o segundo semicírculo capacitivo, mas presente em uma faixa de frequências pouco menor do diagrama de *Nyquist*. Entretanto, no final dos ciclos de imersão e secagem, o valor do coeficiente de Warburg ($\sigma_2 = (Y_{o,2})^{-1}$) foi menor, podendo indicar ou o aumento da contaminação da matriz do concreto por íons cloreto (Shi et al., 1999), ou o aumento da porosidade, ou diminuição da espessura do filme de C-H.

No final do período de avaliação, o terceiro semicírculo capacitivo, que apareceu no diagrama de *Nyquist* logo que o aço iniciou um processo de corrosão ativa, esteve presente nos diagramas para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70. Entretanto, somente para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70, este semicírculo capacitivo adicional foi observado claramente, apresentando-se, normalmente, incompleto e iniciando numa faixa de valores menores do que aproximadamente 90 mHz, sendo esta uma faixa que apresentou geralmente muita dispersão dos resultados de impedância (região de baixas frequências). Na Figura 4.21, porém, pode-se observar que o terceiro semicírculo foi difícil de ser determinado para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50. Ele apareceu quase que totalmente coberto por uma reta de difusão, que pareceu controlar o processo de corrosão acontecendo na interface pasta/aço. Entretanto, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50, como as constantes de tempo associadas com os semicírculos foram diferentes, isto é, $\tau_3=0,44$ e $\tau_5=45$, sendo $\tau_3 < \tau_5$, pôde-se distinguir nos diagramas de impedância, pelo menos, dois processos ocorrendo na interface pasta/aço, mas com pouca resolução, segundo Feliu et al. (1990). Para os aços embutidos nos

concretos com relação a/agl 0,70, as mesmas constantes de tempo assumiram valores iguais a $\tau_3=0,33$ e $\tau_5=49$. No final do período de avaliação, nos concretos com relação a/agl 0,40, este terceiro semicírculo se desenvolveu, provavelmente, concomitantemente com outro processo acontecendo na interface pasta/aço, ambos com constante de tempo semelhantes, isto é, $\tau_3 = \tau_5$.

No circuito equivalente proposto, o terceiro semicírculo capacitivo foi representado pelo termo (R_5CPE_5), ficando evidente somente nos diagramas obtidos para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70. Aparecendo após o início do processo de corrosão ativa e permaneceu até o final do período de avaliação, quando não houve uma repassivação local ou bloqueio. Para estas duas relações a/agl , as R_5 assumiram valores iguais a 4,7 k Ω e 0,78 k Ω , sendo acompanhadas por uma grande capacitância estimada, (979 – 5860) $\mu F.cm^{-2}$, como podem ser apreciados nas Tabelas 4.22 e 4.23 com os resultados obtidos para o final do período de avaliação dos ciclos. Observou-se que os valores das R_5 foram inversamente proporcionais à relação a/agl e os valores estimados das C_5 foram diretamente proporcionais. Também se observou que os valores do coeficiente de Warburg ($\sigma_4 = (Y_{o,4})^{-1}$) foram inversamente proporcionais ao aumento da relação a/agl . As estimativas das R_5 e dos σ_4 , obtidas para os elementos do circuito equivalente proposto a partir dos dados experimentais (diagrama de *Nyquist*), mostraram que estes parâmetros diminuíram com o aumento da relação a/agl , sugerindo que a película passiva ficou mais degradada com o aumento da porosidade capilar. Embora os resultados obtidos na literatura atribuam este semicírculo capacitivo ao processo de corrosão acontecendo na interface, não se tem absoluta certeza de que o termo (R_5CPE_5), que apareceu no circuito equivalente proposto, representou a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada eletroquímica. Entretanto, houve uma boa correlação dos resultados obtidos para a R_p e a R_3 para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, ou da R_p e da R_5 para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, no final do período de avaliação. Na Figura B.14, em Anexo B, pode ser visualizado a relação estabelecida entre as resistências de transferência de carga obtidas pelas técnicas de R_p e de EIS.

A Figura 4.25 mostra a evolução dos parâmetros E_{corr} , resistência (R_3/R_5), capacitância associada ao elemento CPE_3/CPE_5 e o ângulo de depressão (α_3/α_5) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem para os corpos-de-prova de aço individualmente identificados por M60, M59 e M114, respectivamente, embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70. Os parâmetros mostrados estão relacionados com o semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist* associado com o processo de corrosão acontecendo na superfície do aço. Dependendo da relação a/agl e do estado de corrosão no metal, apareceram um ou dois semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist* relacionados com a interface pasta/aço.

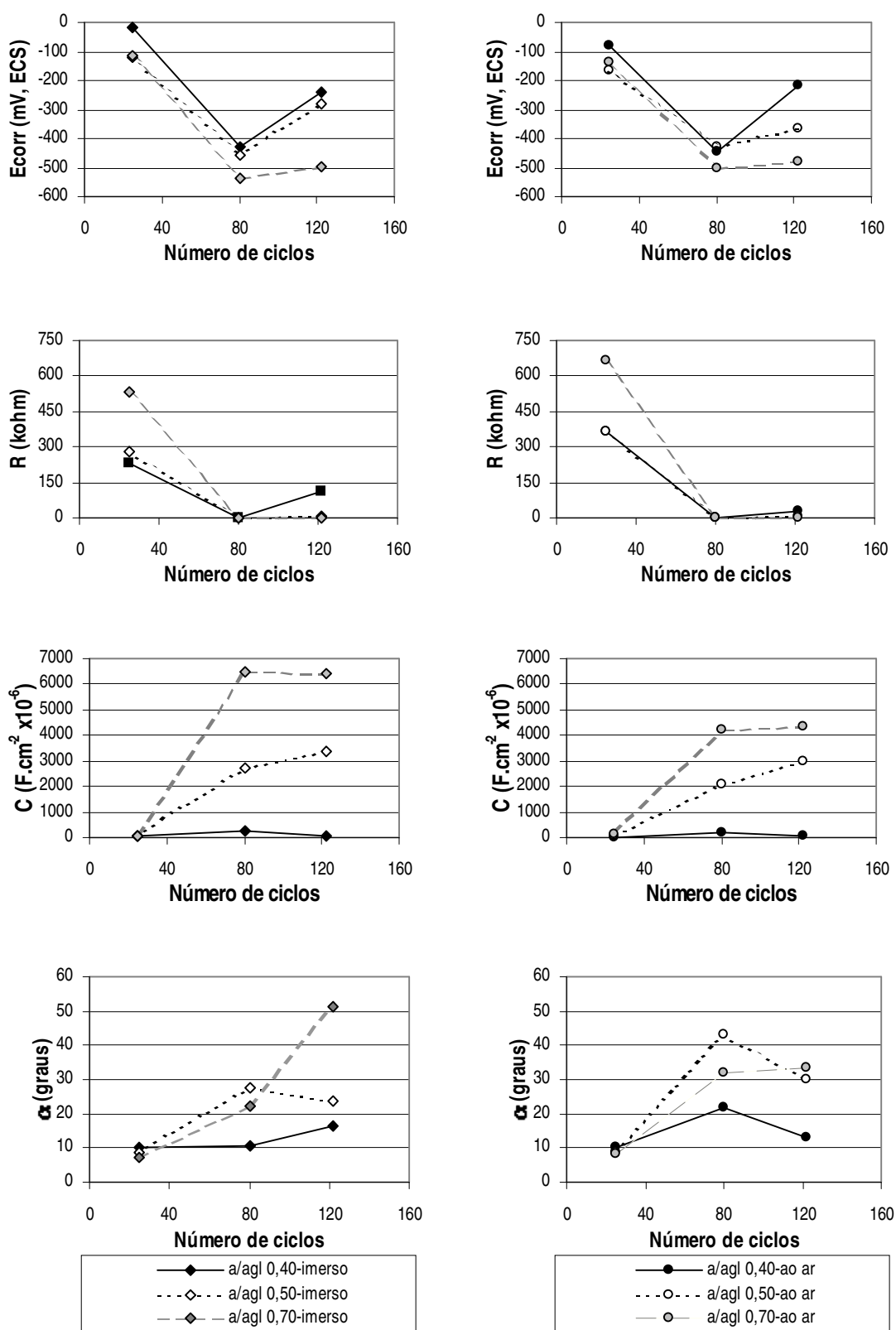


Figura 4.25 Evolução dos parâmetros E_{corr} , resistência (R), capacitância (C) e ângulo de depressão (α) com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem.

Observou-se que os parâmetros apresentados (isto é, potencial de corrosão, resistência interfacial; capacitância interfacial e o ângulo de depressão) sofreram uma grande variação, quando os aços passaram do estado de corrosão passiva (E_{corr} mais positivo) para o estado de corrosão ativa (E_{corr} mais negativo).

Assim, os valores mais catódicos dos E_{corr} , obtidos próximos dos 80 ciclos, foram acompanhados pela diminuição da resistência interfacial e aumento da capacitância interfacial estimada, sendo este um comportamento típico para o aumento de íons cloreto na interface pasta/aço.

Os valores mais catódicos dos E_{corr} , observados nesta ocasião para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, foram acompanhados por um semicírculo adicional no diagrama de *Nyquist*, somente aparecendo nas medidas feitas após a etapa de imersão dos ciclos. Então, aos 1000 dias de exposição (cerca de 80 ciclos), os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70 sem pozolana tiveram, todos, sua impedância representada pelo mesmo modelo proposto, isto é, composto por três constantes de tempo como mostrado na Figura 4.23.

Depois de atingido o estado de corrosão ativa, houve uma variação menor dos parâmetros citados com o aumento do número de ciclos. Observou-se uma tendência de repassivação, principalmente dos aços embutidos nos concretos de menor relação a/agl . Justificando-se esta observação pelo aumento do valor do E_{corr} e da resistência interfacial e pela diminuição da capacitância no final do período de avaliação (122 ciclos).

De modo geral, os parâmetros obtidos, mostrados na Figura 4.24, foram afetados pela umidade dos poros. Assim, o valor da R_c foi muito maior, quando o concreto estava seco ao ar (medidas feitas antes da etapa de imersão dos ciclos), indicando que a umidade teve grande influência na condutividade da matriz por possibilitar maior mobilidade para os íons, talvez exercendo maior influência que a presença dos íons cloreto. O aumento da condução iônica no meio não ficou evidente somente pela diminuição da resistência R_c . Ao passar da condição de seco ao ar para imerso, os valores da resistência interfacial (R_3 ou R_5), mostrados na Figura 4.25, diminuíram, indicando um aumento da velocidade de corrosão (aumento da i_{corr}) com o aumento do teor de umidade dos poros. A capacitância associada (C_3 ou C_5) também aumentou, sendo em alguns casos se apresentando com valores excessivamente altos, devido à presença da umidade, indicando aumento da rugosidade do eletrodo, como consequência do processo instalado de corrosão ativa na superfície exposta do aço embutido nos concretos.

No final do período de avaliação, o *plateau* resistivo do diagrama de *Bode* ($\log |Z| \times \log f$), apareceu numa faixa de frequências pouco menor que no início dos ciclos, isto é, entre 100 kHz e

1 Hz, para o aço embutido nos concretos com relações a/agl 0,40 e a/agl 0,50, e entre 150 kHz e 2,5 Hz, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70. O ângulo de fase ($\theta_{m\acute{a}x}$), obtido nas faixas de freqüências variando de (600-1400) mHz, (200-730) mHz e (8-65) mHz, foi sempre na ordem de 25°, 26° e 68°, respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com relações a/agl 0,70; a/agl 0,50 e a/agl 0,40. Houve uma diminuição do ângulo de fase e seu deslocamento para uma faixa de freqüências maiores, considerando-se a avaliação feita inicialmente (isto é, nos primeiros 180 dias de ciclos), demonstrando que houve uma evolução do processo de corrosão nos aços avaliados.

No diagrama de *Bode*, os declives das curvas ($\log |Z| \times \log f$) na região onde o ângulo de fase foi um máximo ($\theta_{m\acute{a}x}$) apresentaram uma boa correlação linear com as resistências de transferência de carga (R_t), com um coeficiente de determinação $R^2 = 93 \%$, como mostrado na Figura B.15, em anexo B. Verificou-se que a diminuição do declive esteve associado a uma diminuição de R_t . Como os diagramas de *Nyquist* apareceram muitas vezes incompletos na região de mais baixas freqüências ou cobertos pela reta de difusão, também se observou que se tornou mais prático monitorar a evolução do processo de corrosão por meio da inclinação do diagrama de *Bode*, somente apresentando maior dificuldade para a determinação da inclinação, quando as resistências envolvidas foram muito próximas umas das outras.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O aumento do nível de contaminação nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem proporcionou uma pequena diminuição no valor da R_c e aumento do valor da capacitância (C_c), associada ao elemento CPE_1 . Estas variações podem ser atribuídas à maior facilidade de difusão dos íons cloreto nestes concretos (Wee et al., 1999; Monteiro et al., 2005) por possuírem um substancial volume de poros contínuos com diâmetro maior do que 100nm (Page et al., 1981) e a presença destes íons na matriz do concreto aumenta a sua condutividade (Pruckner e Gjorv, 2004). Contrariamente, por possuir baixa porosidade, matriz mais homogênea e praticamente ausência de zonas de transição pasta/agregado (Aïtcin, 2003), no concreto com relação a/agl 0,40 há maior dificuldade de difusão capilar da água com íons cloreto dissolvidos. Além disso, sendo o teor de cimento mais elevado, há mais possibilidade de formação de cloroaluminatos de cálcio ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) ou sua ferrita análoga ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) pela combinação dos íons cloreto livres na solução dos poros com o C_3A do cimento (Mehta, 1977; Hussain

et al., 1995; Mangat e Molloy, 1995; Suryavanshi et al., 1998; Basheer et al., 2001 e Mohammed et al., 2002a). A deposição do sal de Friedel nas paredes dos poros grossos ($> \sim 60\text{nm}$ de diâmetro) causa grande constrição da porosidade e tortuosidade, o qual impede a subsequente penetração de íons cloreto (Suryavanshi e Swamy, 1998). Com o aumento do tempo de exposição, tem-se um aumento da quantidade de íons cloreto fixados (Mangat e Molloy, 1995), podendo estar relacionado com o valor alto da R_c e com os menores valores da capacitância estimada para o concreto com relação a/agl 0,40. A possibilidade de continuidade das reações de hidratação do cimento, devido à presença de umidade nos poros durante o período de imersão, não pode ser descartada (McCarter et al., 2003). Então, é possível que tenha ocorrido efeitos contrários, isto é, fechamento da porosidade devido às interações químicas dos compostos do cimento com os íons cloreto ou hidratação de compostos e aumento da condutividade e do conteúdo de umidade pela contaminação crescente e caráter higroscópico dos íons cloreto. Pareceu que, nos concretos com relação a/agl 0,40, prevaleceu o fechamento da porosidade, pois R_c aumentou, concordando com os resultados de resistência ôhmica obtida por Nepomuceno et al. (1997) na técnica de R_p . Outrossim, o primeiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*, desenvolvendo-se numa faixa de frequências menores (650 - 126) Hz do que as que foram observadas nos primeiros 180 dias de avaliação nos ciclos (isto é, 2800 – 355 Hz), indicou que a porosidade do concreto estava menor. Sempre ocorre um deslocamento do diagrama de *Nyquist* para as mais baixas frequências, ou com o aumento do grau de hidratação do cimento (McCarter e Brousseau, 1990) ou com a diminuição da porosidade (Gu et al., 1993c).

Devido às diferenças proporcionadas pela relação a/agl na microestrutura do concreto, os resultados obtidos sugeriram que o processo de corrosão, depois de atingido um estado de corrosão ativa, poderia seguir modelos diferentes, variando com a relação a/agl estudada. Sendo assim, neste trabalho se procurou discutir o processo de corrosão do aço embutido no concreto separadamente, isto é, para cada relação a/agl estudada, pois cada termo do circuito proposto na Figura 4.23 pode corresponder a um parâmetro físico diferente, quando o aço se encontra no estado de corrosão ativa.

O semicírculo capacitivo que apareceu no diagrama de *Nyquist* nas mais baixas frequências correspondeu ao processo de corrosão no metal e variou conforme a extensão do processo de corrosão. Assim, no aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, o semicírculo capacitivo apareceu ainda incompleto no final do período de avaliação, significando que o aço ou não atingiu um processo de corrosão ativa, ou se repassivou. Deste modo, o processo de corrosão estava ainda sob o controle da transferência de carga. Para os aços embutidos no concreto com relação a/agl 0,70, os dois semicírculos capacitivos relacionados com a interface pasta/aço ficaram visíveis e o processo de corrosão mostrou-se sob o comando da resistência de transferência de carga, pois devido

à maior porosidade deste concreto, houve certamente o livre acesso do oxigênio até a interface pasta/aço. Entretanto, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50, o semicírculo capacitivo nas mais baixas frequências ficou coberto por uma reta de difusão, demonstrando que houve, neste caso, controle difusional. Na literatura, esta mesma observação foi feita para o aço embutido no concreto sujeito aos ciclos, sendo usadas diferentes soluções agressivas na etapa de imersão dos ciclos (Hachani et al., 1992). Os diagramas de *Nyquist*, obtidos na região de mais baixas frequências (mHz) pelos autores, mostraram-se relacionados com o teor de íons cloreto presente na solução usada na etapa de imersão dos ciclos, evidenciando que, quanto maior a contaminação da interface, mais produtos de corrosão foram formados e o processo de corrosão passou de um controle por transferência de carga para um controle difusional, bem provavelmente devido à dificuldade de chegada do oxigênio até a superfície do metal por bloqueio do produto de corrosão formado.

Em concretos com menor relação a/agl (entre 0,30 e 0,40) a composição da interfase pasta/aço é semelhante a da matriz e não há evidência na literatura de excesso de C-H (Glass et al., 2001; Aïtcin, 2003). Conseqüentemente, uma microestrutura mais densa na interface dos concretos com menor relação a/agl impede a formação de grandes cristais de C-H. A reação da água contaminada com 3,5% NaCl, usada na etapa de imersão dos ciclos, com os produtos da hidratação do cimento (C_3A), poderá reduzir a porosidade da matriz com o tempo de exposição aos ciclos (Mohammed et al., 2002b). Logo, a chegada dos íons cloreto até as proximidades da superfície do aço será dificultada. Sendo assim, para o aço embutido nos concretos com menor relação a/agl , geralmente o processo de corrosão acontece numa velocidade menor, pois tanto a matriz como as interfaces (pasta/agregado e pasta/aço) se apresentam mais compactas devido às propriedades intrínsecas do material, podendo haver constrição da porosidade pela exposição do concreto aos ciclos de imersão e secagem (Suryavanshi e Swamy, 1998).

Para os aços embutidos no concreto com relação a/agl 0,40 no final do período de avaliação, os diagramas de *Nyquist* experimentais apresentaram-se com apenas dois semicírculos capacitivos e a impedância deste sistema na interface pasta/aço foi representada por uma combinação, em paralelo, de uma resistência (R_3) e de um elemento (CPE_3), como mostrado no circuito equivalente proposto (Figura 4.18). Neste, R_3 e a capacitância estimada C_3 representam a resistência e a capacitância interfacial, respectivamente, associados com o processo de corrosão ocorrendo na interface pasta/aço. Os valores apresentados nas Tabelas 4.22 e 4.23, retirados dos diagramas de impedância (*Nyquist*) após 1640 dias de exposição aos ciclos, indicaram a presença de uma camada de óxido na superfície do aço ainda resistiva. Valores das R_3 , em média, iguais a 32.k.Ω e 68.k.Ω, para os aços embutidos nos corpos-de-prova de concreto imersos (após a etapa de imersão

nos ciclos) e seco ao ar (após a etapa de secagem nos ciclos), respectivamente, foram encontrados. Neste caso demonstrando que o processo de corrosão ainda estava sendo controlado pela resistência de transferência de carga (considerando que $R_3/(Y_{o,2})^{-1} > 10$, segundo Feliu et al, 1998a) no final do período de avaliação nos ciclos. Entretanto, comparando-se os valores das R_3 obtidos no final dos ciclos (Tabelas 4.22 e 4.23) com os valores obtidos no início (Tabelas 4.20 e 4.21), constatou-se que o filme passivo estava mais debilitado no final (menor R_3). Entretanto, no final do período de avaliação, o coeficiente de Warburg ($\sigma_2=(Y_{o,2})^{-1}$) permaneceu com valores quase idênticos aos que foram estimados no início do período de avaliação. O coeficiente de Warburg (σ_2), sendo ligado à difusão de espécies na matriz do concreto ou na zona de interface pasta/aço, ao manter o seu valor inicial demonstrou que a difusão de espécies na matriz do concreto ou através do filme formado na interface metal/produtos da corrosão não foi facilitada com o tempo de exposição aos ciclos, como era esperado. Os valores médios das capacitâncias estimadas (C_3) e iguais a $44,12 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $52,25 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para a condição seco ao ar e após imersão, ainda foram valores típicos para a capacitância da dupla camada eletroquímica. O aumento do valor da C_3 em até 80%, em relação ao período inicial de avaliação (180 dias), esteve relacionado com a presença dos produtos de corrosão sobre a superfície do metal, que aumentam a rugosidade do eletrodo (Bonnel et al., 1983). Dependendo da concentração de íons cloreto na interface pasta/aço, a estrutura do produto de corrosão formado pela dissolução do metal poderá ser mais ou menos porosa (Rodríguez et al, 2002), influenciando no valor da capacitância estimada.

Os diagramas de *Bode*, apresentando ângulo de fase menor do que 68° e 74° numa faixa entre (10-65)mHz e (8-50)mHz, respectivamente, para os concretos imersos e seco ao ar, também demonstraram que a presença dos íons cloreto na matriz e interfaces ou não afetaram a capacidade de proteção do filme formado sobre a superfície dos aços embutidos no concreto com relação a/agl 0,40, ou levaram à repassivação do mesmo com o passar do tempo de exposição aos ciclos. Neste caso, o valor de $\theta_{\text{máx}}$ ficou próximo do valor que foi determinado no período inicial de avaliação nos ciclos (180 dias de exposição), isto é, igual a $72,5^\circ$ para ambas condições de umidade dos poros e aparecendo numa faixa pouco maior de frequências, isto é, entre (60-180)mHz.

No entanto, espaços vazios, microfissuras e cristais orientados são relativamente comuns nas zonas de transição e não dependem somente da relação a/c , mas, também, do grau de compactação, da exsudação e da cura do concreto (Mehta e Monteiro, 1994). Particularmente, espaços vazios e microfissuras podem ter estado presentes em um dos C.P. pertencente a repetição usada do concreto com relação a/agl 0,40, pois a iniciação do processo de corrosão aconteceu muito antes do esperado (Tabela 4.8), podendo ter ocorrido devido ao adensamento manual ineficiente ou

devido à floculação dos grãos de cimento nas vizinhanças do metal pelo não uso de superplastificante neste traço. A suscetibilidade de ocorrer vazios devido ao adensamento ineficiente é maior nos concretos de menor relação a/agl , sendo ocasionado pela menor quantidade de água em relação à de cimento usada no traço. Uma região de interface mais compacta também exerce um papel importante, contribuindo para que a iniciação do processo de corrosão não ocorra numa velocidade maior (Mohammed e Hamada, 2003). Próximo aos 80 ciclos, os valores do E_{corr} estavam, em média, mais catódicos. Comparando-se os valores dos E_{corr} obtidos neste período citado com aqueles obtidos no início ou no final do período de avaliação dos ciclos, segundo o critério da ASTM C 876, justifica-se um processo instalado de corrosão ativa na barra. Deste modo, uma evolução dos resultados obtidos foi observada para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40. Aos 160 dias do início dos ciclos, com o $E_{corr} = -18$ mV, ECS, foram estimados para a resistência (R_3) e a capacitância interfacial (C_3), respectivamente, 228 k Ω e 41,19 $\mu F.cm^{-2}$ após a etapa de imersão dos ciclos. Aos 1065 dias, para $E_{corr} = -436$ mV, ECS, foram estimados valores de $R_3 = 812 \Omega$ e $C_3 = 235,65 \mu F.cm^{-2}$. A partir daí, num certo momento e após 1553 dias de exposição aos ciclos, o E_{corr} passou para -238 mV, ECS, diagnosticando a estagnação do processo de corrosão ativa e, então, R_3 assumiu um valor igual a 109 k Ω e C_3 foi estimado em 57,37 $\mu F.cm^{-2}$. Provavelmente, este crescimento da R_3 ocorreu devido aos produtos de corrosão depositados na interface pasta/aço no final do período de avaliação dos ciclos, pois tendo poucos espaços vazios para se acomodar, os produtos da corrosão acabaram, conseqüentemente, tornando ainda mais denso o local ou levando à repassivação. Deste modo, longos períodos de exposição dos corpos-de-prova levaram a ocorrência de ciclos de despassivação-repassivação, como ficou demonstrado no monitoramento do E_{corr} , mostrado na Figura 4.5 **(a)(b)(c)(d)**. Os produtos de corrosão sendo depositados próximos à região anódica, formam um filme de óxido ainda mais protetor (Yonezawa et al., 1988; Wenger et al., 1997; Rodríguez et al, 2002). O retorno do valor do E_{corr} para a faixa da ASTM característica da passividade ocorreu, principalmente, quando o aço se encontrava embutido nos concretos de menores relações a/agl . E, como pode ser observado nas Tabelas 4.22 e 4.23, o valor médio da R_3 foi menor do que o obtido pelo espécime analisado acima, que diferentemente dos demais do seu grupo, este passou a apresentar um estado de corrosão ativa já no início do período de avaliação dos ciclos (171 dias após o início dos ciclos). A conclusão tirada deste estudo concorda com as observações feitas por outros autores. Nishimura et al. (2000), com base na análise dos diagramas de *Nyquist*, obtiveram a resistência da camada de produtos de corrosão formada sobre o aço aumentada com o tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem, como deve ter acontecido nesta avaliação.

Considerando-se que os produtos de corrosão acabaram interferindo nas avaliações do estado de corrosão do aço embutido no concreto com menor relação a/agl , aumentando a resistência

da camada formada na interface pasta/aço com o passar do tempo de exposição aos ciclos, recomenda-se na prática que, para diagnosticar-se um processo de corrosão acontecendo na superfície do metal embutido no concreto com maior segurança, se deva conduzir o monitoramento do E_{corr} somente objetivando fazer um histórico do processo de corrosão no sistema aço-concreto. E, quando necessário, deve-se quantificar a densidade de corrente envolvida por meio da técnica de R_p , pois para longos períodos de exposição aos íons cloreto, os produtos de corrosão formados interferem nas medidas obtidas, como foi constatado neste estudo. Então, tomando-se os resultados obtidos para um espécime de aço particular embutido no concreto com relação a/agl 0,40 aos 739 dias de iniciado os ciclos para exemplificar, onde se determinou: $E_{\text{corr}} = -472$ mV e $R_p = 2,64$ k Ω (valores indicativos de um processo de corrosão ativa instalado). Entretanto, aos 1509 dias de iniciado os ciclos, o mesmo espécime de aço apresentou-se com o $E_{\text{corr}} = -265$ mV e a $R_p = 133$ k Ω (ou seja, valores indicativos de um processo de corrosão passiva).

Outrossim, os diagramas de *Nyquist* experimentais obtidos sempre que o aço apresentou um valor para o E_{corr} mais catódico, por exemplo, como aconteceu por volta dos 80 ciclos para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, mostraram a existência de três semicírculos capacitivos. O primeiro relacionado à matriz do concreto e os demais com as condições da interface pasta/aço. Este semicírculo adicional, certamente, pode estar relacionado com o processo de corrosão acontecendo na interface pasta/aço nesta ocasião. Este fato do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 ter chegado a um estado de corrosão ativa já havia sido constatado pelas demais técnicas aplicadas ao longo do período de avaliação dos ciclos (ou seja, pelo monitoramento do E_{corr} e pela técnica de R_p). Os dois semicírculos capacitivos, que apareceram no diagrama de *Nyquist* e atribuídos ao processo de corrosão acontecendo na interface pasta/aço, foram observados muito depois nas medidas de impedância, pois os diagramas para este sistema foram sempre acompanhados de grande dispersão dos resultados, impedindo a obtenção do semicírculo capacitivo na região de mHz e, então, resultando normalmente em diagramas incompletos que apenas esboçavam o início do semicírculo. O semicírculo adicional no diagrama de *Nyquist* foi observado nas medidas feitas após a etapa de imersão dos ciclos, devido à menor dispersão que acompanha os resultados, quando os poros do concreto se encontram com maior teor de umidade.

Quando no estado de corrosão ativa, o processo de corrosão acontecendo no aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 pôde ser representado pelo mesmo modelo proposto para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, apresentado na Figura 4.23, mas sem o elemento ligado à difusão (CPE₄). Então, pela análise dos resultados, os semicírculos capacitivos obtidos e relacionados à interface pasta/aço, assumiram os seguintes valores médios:

$R_3 = 812 \Omega$ e $C_3 = 235,65 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$; $R_5 = 545 \Omega$ e $C_5 = 1,31 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, sendo as constantes de tempo iguais a: $\tau_3 = R_3 \cdot C_3 = 1,4 \text{ s}$ e $\tau_5 = R_5 \cdot C_5 = 5,5 \text{ s}$, temos que $\tau_3 < \tau_5$. Então, concluiu-se que os dois processos que ocorreram na interface pasta/aço foram distinguidos, mas com pouquíssima resolução (Feliu et al., 1990). Portanto, além da dispersão na resposta na região de mais baixas frequências, muitas vezes impossibilitando a interpretação adequada, houve grande dificuldade de se visualizar separadamente os semicírculos capacitivos por estarem estes se desenvolvendo quase que concomitantemente.

Outrossim, as constantes de tempo, obtidas (isto é, τ_3 e τ_5) no final do período de avaliação nos ciclos e para os aços embutidos nos concretos com relações a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70, foram tanto maiores quanto maiores a relação a/agl estudada, mostrando que os semicírculos capacitivos se desenvolveram com maior resolução à medida que aumentou a relação a/agl , podendo estar relacionado com a porosidade da zona de interface pasta/aço e, conseqüentemente, com a concentração de íons cloreto, que interferindo nos produtos de corrosão formados podem sugerir a existência de modelos diferenciados para explicar os dados experimentais, variando com a relação a/agl usada nos concretos.

Porém, os resultados obtidos na literatura têm sugerido que o semicírculo capacitivo adicional no diagrama de *Nyquist* pode estar relacionado com a presença de pite ativo na superfície do aço embutido no concreto, já tendo sido observado um semicírculo capacitivo adicional em vários sistemas, por exemplo, como o do aço/solução simulada dos poros do concreto com pH 7 (Carnot et al., 2003) e aço/verniz/solução com 3% NaCl (Feliu et al., 1990). Outrossim, o semicírculo capacitivo adicional no diagrama de *Nyquist* também já foi relacionado ao efeito da concentração de polímeros na zona de transição pasta/aço de argamassas modificadas com polímero (Zhong et al, 2002). Em concretos com maiores relações a/agl , os produtos de corrosão ficando impregnados na microestrutura da interface pasta/aço, também podem ocasionar o surgimento de um semicírculo capacitivo adicional no diagrama de *Nyquist* por modificação das propriedades elétricas. No sistema aço/concreto com relação a/c 0,60 sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, este fato foi observado por Dhouibi-Hachani et al. (1996).

Considerando-se que a zona de transição pasta/aço pode ser praticamente ausente nos concretos de mais baixas relações a/agl , como no caso do sistema usado neste estudo, a corrosão localizada (pite), ocorrida no aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, pode ser tratada como um poro no circuito equivalente, como sugeriu Carnot et al. (2003). Neste caso, a resistência da solução dentro do pite e a capacitância associada, poderiam ser representados pelo elemento

(R_5CPE_5) no circuito equivalente proposto. Entretanto, embora se tenha atribuído ao elemento (R_5CPE_5) a responsabilidade de representar a corrosão localizada, não ficou claro qual dos dois elementos (R_3CPE_3 ou R_5CPE_5) poderiam estar relacionados com os pites ativos na superfície do aço exposta no sistema aço-concreto. Outros recursos são necessários para resolver esta questão, tal como um software mais sofisticado do que a versão usada neste estudo (Boukamp, 1989).

Segundo Chatterji e Kawamura (1992), na dupla camada eletroquímica da interface pasta/agregado existe uma concentração preferencial de íons de cálcio ($80\%Ca^{2+}$ e $20\%Na^+$) que favorecem o rápido crescimento de grandes cristais de C-H, geralmente observados nas interfaces dos concretos com maiores relações a/c (Papadakis et al., 1999), pois a influência exercida pela presença do agregado na zona de interfaces depende da relação a/c (Zimbelmann, 1985; Ping et al., 1991). Semelhante fenômeno ocorre na interface pasta/aço. Então, devido à maior porosidade desta região, houve o fácil acesso de íons cloreto até as proximidades da superfície do aço embutido nos concretos de mais altas relações a/c. Assim, tem-se uma probabilidade maior de ocorrência da iniciação e da quebra da camada passiva em uma velocidade maior nestes concretos e a dissolução do ferro (Fe/Fe^{2+}) será evidente num tempo bem menor. E, o óxido formado pela dissolução do metal, segundo os estudos feitos por Aligizaki et al. (2000) e Duffó et al. (2004), precipita-se em duas camadas: uma de magnetita, densa e firmemente aderida na superfície do aço, e uma outra mais externa de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) ou de oxi-hidróxidos ($\alpha-FeOOH$ e $\gamma-FeOOH$) na interface dos agregados da região. Sendo que esta última, mais porosa e não aderente, obstrui os poros nas proximidades do metal.

No estado de corrosão ativa, os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70 e a/agl 0,50 apresentaram três semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist*. O terceiro semicírculo não apareceu no estado de corrosão passiva e também esteve ausente quando se trabalhou com o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl. Esta constatação já havia sido feita por outros pesquisadores (Hachani et al., 1992; Gu et al., 1996; Gu et al., 1997), os quais sugeriram que a zona de transição pasta/aço, por ser mais porosa e formada pelos produtos da hidratação do cimento, contendo uma camada de cristais de C-H, principalmente, nos concretos de mais alta relação a/agl, seja a responsável mais provável pelo aparecimento de mais uma constante de tempo na resposta do sistema aço-concreto, quando se tem instalado no aço um processo de corrosão ativa. Então, o semicírculo capacitivo adicional atribuído à camada de C-H na literatura, que apareceu na faixa de médias e baixas frequências neste estudo, somente pôde ser visualizado no estado de corrosão ativa porque passou a possuir uma constante de tempo diferente do concreto da matriz ou diferente do filme passivo da interface neste estado de corrosão. Fisicamente, a porosidade desta região pode ter sido

modificada, conseqüentemente, interferido nas propriedades elétricas da camada existente na zona de transição pasta/aço. Inicialmente, a modificação da porosidade pode ter ocorrido devido à dissolução dos cristais de C-H, o qual se dissolve para refrear a queda do pH local, quando a solução próxima à barra começa ficar acidificada pela perda da passividade (Page, 1975; Yonezawa et al., 1988; Gégout et al., 1992) e, secundariamente devido à impregnação da camada da interface pasta/aço com os produtos da corrosão do aço combinados com os produtos da hidratação do cimento. A estrutura do produto de corrosão formado na superfície do metal pode variar dependendo do teor de íons cloreto nas vizinhanças da barra de aço embutida no concreto, como pode ser observado no diagrama de equilíbrio do ferro em solução com pH=12 para vários teores de íons cloreto, apresentado no item 2, Figura 2.2, proposto por Sagoe-Crentsil e Glasser (1989). A interferência do teor de íons cloreto no produto de corrosão formado sobre o metal e, conseqüentemente, na porosidade da camada interfacial foi confirmada pelos estudos feitos por vários pesquisadores (Raharinaivo e Génin, 1986; Nishimura et al., 2000; Cascudo, 2000 e Rodríguez et al., 2002). Segundo Feliu et al. (1990), um semicírculo capacitivo adicional aparecerá no diagrama de *Nyquist* sempre que a porosidade da camada da zona de interface atingir um certo valor crítico, pois somente assim as constantes de tempo poderão ser distintas e os semicírculos capacitivos poderão ser visualizados separadamente.

Então, baseando-se no modelo apresentado na Figura 4.24, usado para descrever o processo de corrosão acontecendo na barra de aço embutida nos concretos com relação a/agl 0,70, a impedância da interface pasta/aço deste caso pode ser descrita como sendo composta por dois filmes: um de óxido passivo (Fe_2O_3) e outro, mais externo, formado por produtos da hidratação com grandes cristais de C-H e produtos da dissolução do metal, os quais foram caracterizados por duas combinações, em paralelo, de uma resistência e um elemento CPE, respectivamente, representados por (R_5CPE_5) e (R_3CPE_3) no circuito equivalente proposto. No caso dos concretos de relação a/agl 0,70, antes da iniciação do processo de corrosão, supôs-se que os dois filmes apresentaram-se com as constantes de tempo semelhantes, não podendo ser diferenciados os dois semicírculos capacitivos envolvidos no diagrama de *Nyquist*. Com o passar do tempo de exposição aos ciclos, houve uma contaminação crescente por íons cloreto e ambos filmes perderam parte de sua capacidade de proteção. Provavelmente o filme de óxido passivo ficou mais debilitado, devido à incorporação de íons cloreto e de cálcio na sua estrutura por difusão a partir da solução (Montemor, 1995), enquanto que os cristais de C-H sofreram provavelmente dissolução para manter a alcalinidade local (Yonezawa et al., 1988; Gégout et al., 1992) e esta camada foi incorporando os produtos da dissolução do aço. Do mesmo modo que os íons cloreto ao migrarem para a interface pasta/aço (Mohammed et al., 2002) aumentaram a condutividade da mesma, os produtos de corrosão formados podem fazer o mesmo (Martini, 1996). Então, pôde-se constatar uma diminuição dos valores de R_3 e

de R_5 , associados ao diâmetro do semicírculo capacitivo do filme de C-H e do filme de óxido, respectivamente, e pelo valor do coeficiente de Warburg (σ_4), que representando a difusão de espécies nas interfaces solução/filme C-H e filme de óxido/metal, também sofreu redução, indicando maior degradação de ambos os filmes com o aumento do número de ciclos de imersão e secagem. E, conforme esperado, houve o aumento, de ambas capacitâncias associadas.

Outros pesquisadores (Sagoe-Crentsil, 1992; Rodríguez e González, 1994; Gu et al., 1996; Crespo, 1996; Gu et al., 1997) adotaram um circuito equivalente similar ao proposto neste trabalho (Figura 4.23), representado por três constantes de tempo, mas sem os elementos de difusão. Neste trabalho, a reta ligada à difusão de espécies apareceu, muitas vezes, cobrindo quase todo o semicírculo capacitivo que se desenvolveu nas mais baixas frequências, depois de um longo tempo de exposição aos ciclos. Isto ocorreu, bem provavelmente, devido à grande quantidade de produtos de corrosão formados na interface pasta/aço. Neste caso, o processo de corrosão passou a ser controlado, mais pela difusão de espécies através da camada de produtos de corrosão formados do que pela resistência de transferência de carga.

No final do período e avaliação, a evolução dos valores dos expoentes n_3 e n_5 , mostrados nas Tabelas 4.22 e 4.23, diminuindo com o aumento do número de ciclos, também demonstraram estar relacionados ao processo de corrosão e o decréscimo dos seus valores, quando comparados aos valores estimados no período inicial de avaliação dos ciclos, aventaram o estado de degradação dos filmes interfaciais. O expoente n_3 , apresentando valores próximos a 0,84 e 0,86, não sofreu tanto quanto n_5 , que tendendo para valores menores do que 0,50 demonstrou que o filme de óxido protetor sofreu um grande ataque pelos íons cloreto. A evolução do ângulo de depressão (α), mostrado na Figura 4.25, também deixou evidente a degradação do filme de óxido no final do período de avaliação. Assim, pode-se visualizar que o semicírculo capacitivo relacionado com o processo de corrosão estava muito mais deformado no final, principalmente, para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70.

Na faixa de potenciais que se encontraram os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 deste trabalho ($E_{corr} < -400$ mV, ECS), segundo Andrade et al. (2001), é esperado ocorrer o processo de oxidação do ferro e a oxidação da magnetita, simultaneamente. Assim, o semicírculo capacitivo do diagrama de Nyquist que apareceu nas mais baixas frequências, representado no circuito equivalente por uma combinação dos parâmetros R_5 e CPE_5 , em paralelo, poderia estar relacionado com um processo redox acontecendo na camada de óxidos formada sobre a superfície do aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50. Se for assim, as capacitâncias estimadas (C_3) e iguais a 68,79 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ e 72,31 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para a condição seco ao ar e imerso,

representariam a capacitância interfacial do sistema aço-concreto depois de 1640 dias de exposição aos ciclos. Se as capacitâncias C_3 estiverem relacionadas com a interface pasta/aço, os valores estimados estão na mesma faixa de valores encontrados na literatura para a capacitância da dupla camada eletroquímica. Um crescimento no valor da capacitância da dupla camada de até $100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pode ser esperado, devido ao aumento da superfície específica relacionada à presença dos produtos de corrosão formados na interface, quando o aço se encontra no estado de corrosão ativa e em potenciais mais nobres do que -400 mV , ECS (Andrade et al., 2001). A diminuição do valor do expoente n_3 neste trabalho, sendo um indicativo do aumento do grau de rugosidade da superfície exposta da barra, pode sugerir que houve grande formação de produtos de corrosão na interface.

Todavia, além do potencial externo, são necessários para justificar uma reação redox: a presença de uma grande camada de produtos de corrosão formados e um grande teor de umidade nos poros nas proximidades da barra embutida. Embora os concretos deste trabalho não tenham ficado submetidos a grandes períodos de imersão, que levam ao preenchimento global dos poros com água, o ingresso dos íons cloreto durante o longo tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem, devido ao seu caráter higroscópico, deve ter propiciado a retenção de água na matriz e interface pasta/aço, deixando o corpo-de-prova umedecido interiormente mesmo depois da etapa de secagem dos ciclos, do mesmo modo que foi observado por Crespo (1996).

Por outro lado, neste trabalho, houve uma boa correlação dos valores das R_p com os valores estimados para as R_5 , como pode ser visualizado na Figura B.14, em Anexo B. Então, não se pode afirmar convictamente qual dos valores obtidos (se R_3 ou R_5) representam a resistência de transferência de carga. Então, nesta análise ficou levantada uma dúvida. Outrossim, não se pode descartar a hipótese de que o segundo semicírculo capacitivo ($R_3\text{CPE}_3$) esteja relacionado com a zona de transição pasta/aço e o terceiro ($R_5\text{CPE}_5$) com o processo de corrosão acontecendo na interface, conforme discutido anteriormente para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70.

Levando em consideração os resultados obtidos por Gu et al. (1996), que adotou o mesmo modelo proposto e apresentado na Figura 4.23, mas sem os elementos de difusão, observou-se que alguns dos parâmetros determinados pelos autores estão na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos neste trabalho. Então, para concretos com relação a/c 0,50 em solução com 1,5% NaCl, os autores citados estimaram 1679Ω e $0,026 \text{ F}$, respectivamente, para os parâmetros resistência e capacitância relacionados com o filme passivo, sendo estes valores muito semelhantes aos de $R_5 = 1656 \Omega$ e $C_5 = 0,027 \text{ F}$ ($3,49 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), determinados após a etapa de imersão nos ciclos neste trabalho. Para a resistência e a capacitância do filme composto de C-H e produtos de hidratação do cimento, Gu et al. (1997) encontraram 156Ω e $23 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ no sistema aço-argamassa a/c 0,50 com

4% NaCl adicionado na mistura, expresso por massa de cimento. Estes valores encontrados pelos autores citados foram pouco menores, mas na mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos neste trabalho ($R_3 = 793 \Omega$ e $C_3 = 72 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$) para o filme composto de produtos da hidratação do cimento e produtos da dissolução do metal, quando a barra avaliada estava embutida no concreto com relação a/agl 0,50. A diferença encontrada na comparação dos resultados deve estar relacionada com o longo tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem que os concretos deste trabalho ficaram sujeitos, bem provavelmente aumentando os valores da resistência e da capacitância estimadas pelo aumento da quantidade de produtos de corrosão formados e da concentração dos íons cloreto nas proximidades da zona de transição pasta/aço.

Na literatura, quando o aço se encontra em processo de corrosão ativa, é comum encontrar-se valores altos para as capacitâncias relacionadas aos resultados experimentais obtidos na faixa de mais baixas frequências. Assim, o valor médio igual a $3488 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a capacitância (C_5) estimada neste trabalho no final dos 5 anos de exposição, obtida após a etapa de imersão nos ciclos para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50, foi da mesma ordem de grandeza do valor determinado por Andrade et al. (2001), trabalhando com o aço embutido no concreto a/c 0,60 com 2% CaCl_2 incorporados na mistura, após 3 anos em U.R.=100%, que estimaram uma capacitância de $4870 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Considerando-se que há uma tendência do aumento da capacitância com o aumento da relação a/agl ou com o aumento da relação cimento/agregado, quando os corpos-de-prova estão contaminados por íons cloreto (Crespo, 1996), conclui-se que os resultados obtidos, pelos autores citados, concordam com os valores estimados neste estudo para a capacitância C_5 .

Na literatura, grandes valores de capacitâncias são atribuídos à maior rugosidade superficial do eletrodo, devido à presença dos óxidos na sua superfície (Wenger et al., 1997; Andrade et al., 2001; Dehghanian, 2003). Neste trabalho, ao aumento da capacitância estimada, correspondeu uma diminuição da R_5 , podendo ser visto nas Tabelas 4.22 e 4.23. Estando o diâmetro do terceiro semicírculo capacitivo relacionado com a extensão do processo de corrosão, os valores mais baixos da R_5 podem indicar uma estrutura mais aberta do produto de corrosão formado ou maior teor de íons cloreto presente.

A camada de óxido formada na superfície do aço forma uma barreira o qual controla a difusão de espécies agressivas até a interfase filme/metal. O elemento ligado à difusão no circuito equivalente proposto (CPE_4) pode estar relacionado ao impedimento da difusão das espécies químicas participantes do processo de corrosão, tais como o oxigênio, que deverá se difundir até a superfície do metal, ou o cátion metálico produzido na dissolução do metal, que deverá migrar até a interface eletrólito/metal. Por outro lado, considerando-se a região de frequências em que apareceu o

elemento CPE_2 , pode-se esperar que o mesmo esteja relacionado com a difusão de espécies na matriz do concreto ou na zona de interface pasta/aço. Shi et al. (1999), determinando o coeficiente de difusão de íons cloreto em concretos com resistência mecânica variando entre 30 e 60 MPa, por meio de uma relação envolvendo o coeficiente de Warburg, determinado pela técnica EIS na região de frequências da ordem de Hz, chegaram a resultados coerentes com os encontrados na literatura para este coeficiente ($D_{Cl^-} = 25,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $10,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente, para concretos com 30 MPa e 60 MPa). E, semelhantemente ao observado no trabalho dos autores citados, nesta tese, o coeficiente de Warburg (σ_2) também foi tanto maior quanto maior a resistência mecânica do concreto e tanto menor quanto maior o nível de contaminação do concreto por íons cloreto, conforme era esperado.

Embora se tenha feito a análise e determinação dos parâmetros do circuito equivalente por meio do diagrama de *Nyquist*, o diagrama de *Bode* mostrou-se, também, muito apropriado para a análise dos fenômenos acontecendo na interface pasta/aço, devido a sua maior sensibilidade (Mansfeld, 1988; Montemor, 1995). Então, com relação à análise destes diagramas, pode-se dizer que o ângulo de fase ($\theta_{\text{máx}}$), obtido pela relação de $(\theta \times \log f)$, também foi um bom indicador do grau de corrosão da superfície do aço. Após 180 dias do início de exposição aos ciclos, os diagramas de *Nyquist* mostraram dois semicírculos capacitivos. Seus *Bodes* correspondentes, por sua vez, mostraram um ângulo de fase ($\theta_{\text{máx}}$), obtido na faixa de (20–180) mHz, sempre menor do que $81,5^\circ$, $73,5^\circ$ e $72,5^\circ$, respectivamente, para os concretos com relação a/agl 0,70; a/agl 0,50 e a/agl 0,40, considerando as duas condições de umidade dos poros em que foram feitas as medidas de impedância. Quando próximos aos 1640 dias de exposição aos ciclos, os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 ainda apresentaram um grande ângulo de fase ($\theta_{\text{máx}}=68^\circ$) na faixa de frequências de (8–65) mHz. Contrariamente, nos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70, o ângulo de fase máximo diminuiu acentuadamente ($\theta_{\text{máx}}= 25,5^\circ/ 26,5^\circ$) e apareceu numa faixa de frequências entre (200–1400) mHz. Um processo de corrosão ativa acontecendo na superfície do aço embutido no concreto pode ficar claramente evidente pelo deslocamento da curva para as mais altas frequências no diagrama de *Bode* e, também, pela diminuição do ângulo de fase (Gu et al., 1994a; Gu et al., 1997). A presença do ângulo de fase máximo ($\theta_{\text{máx}}$) numa faixa de frequências igual a (0,010–10) Hz pode ser associada a um processo de corrosão ativa ocorrendo no metal e, sendo assim, os resultados obtidos neste estudo concordaram com os de Conde e Damborenea (2002).

Resumidamente, pode-se expressar os resultados obtidos por esta técnica, para o processo de corrosão induzida por íons cloreto como:

- DURANTE O PERÍODO DE INICIAÇÃO

⇒ Apareceram dois semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist*. Um relacionado com o concreto, aparecendo nas mais altas frequências, e o outro relacionado com a interface pasta/aço, desenvolvendo-se nas médias e mais baixas frequências. Os dois semicírculos são comuns para as mais baixas relações a/agl (0,40) e para as mais altas relações a/agl (0,50 e 0,70).

⇒ R_c e C_c , respectivamente, são a resistência e a capacitância do concreto e dependem da relação a/agl e de todos os fatores que afetam a microestrutura e a solução dos poros do concreto.

⇒ R_3 e C_3 , respectivamente, são a resistência e a capacitância interfacial. R_3 foi um valor grande ($10^6 \Omega$) e C_3 foi um valor na ordem de $\mu F \cdot cm^{-2}$, nas menores relações a/agl (0,40 e 0,50). Nas maiores relações a/agl (0,70), C_3 pode estar associada, em série, à capacitância devido às espécies adsorvidas.

⇒ Apareceu um elemento ligado à difusão de espécies na matriz ou na zona de interface no modelo proposto para o aço embutido no concreto de mais baixas e mais altas relações a/agl.

- DURANTE O PERÍODO DE PROPAGAÇÃO

⇒ Apareceram três semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist*. Um relacionado com o concreto, nas mais altas frequências, e os outros dois relacionados com a interface pasta/aço e com o processo de corrosão, desenvolvendo-se nas médias e mais baixas frequências. Os dois semicírculos capacitivos desenvolvidos nas médias e baixas frequências foram comuns para as mais baixas relações a/agl (0,40) e para as mais altas relações a/agl (0,50 e 0,70), quando o aço se encontrou em um estado de corrosão ativa.

⇒ R_c aumentou com o tempo de exposição aos ciclos nos concretos com relação a/agl 0,40, devido à continuidade das reações de hidratação e das reações entre os íons cloreto e o C_3A . Nas demais relações a/agl, R_c diminuiu devido ao aumento da contaminação. Os valores de C_c diminuíram para todas as relações a/agl.

⇒ R_3 e C_3 estão associados ao processo de corrosão na interface pasta/aço nos concretos com relação a/agl 0,40. R_3 tendeu assumir valores menores com o tempo de exposição aos ciclos, devido à degradação da película passiva. C_3 tendeu assumir valores maiores, devido ao aumento da rugosidade no eletrodo pela presença dos produtos de corrosão.

Nos concretos de maiores relações a/agl (0,50 e 0,70), R_3 e C_3 podem estar relacionados com a camada de C-H na interface pasta/aço impregnada com produtos de corrosão.

⇒ R_5 e C_5 não apareceram explicitamente no concreto com relação a/agl 0,40 e nos concretos de maiores relações a/agl (0,50 e 0,70) ficou associado à degradação da película passiva. R_5 diminuiu com o aumento dos ciclos e C_5 aumentou, devido à presença dos pites que deram maior porosidade à superfície, podendo estar relacionados com um processo redox acontecendo na camada de produtos de corrosão formados, principalmente no aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50.

R_5 foi de pequeno valor ($10^3 \Omega$) e C_5 foi um valor na ordem de $mF.cm^{-2}$ para os aços embutidos nas maiores relações a/agl (0,50 e 0,70).

⇒ n_2 e n_4 , estando relacionados com a difusão de espécies que controlam o processo de corrosão, diminuiram com o tempo de exposição aos ciclos.

Finalmente, pôde-se relacionar as seguintes vantagens e desvantagens, quando se aplica esta técnica no sistema aço-concreto para a avaliação do processo de corrosão:

- É suscetível à ruídos e, portanto, o sistema tem que estar protegido com um filtro de linha e/ou uma gaiola de Faraday. Neste trabalho, o corpo-de-prova ficou protegido contra a influência de campos elétricos externos dentro de uma gaiola de Faraday durante os ensaios, sendo que o sinal aplicado e a resposta foram monitorados por meio de um osciloscópio para a verificação da qualidade dos mesmos. Na condição de passividade, entretanto, a resposta do sistema sempre veio acompanhada de grande dispersão dos resultados, mas com o uso do sistema de proteção se evitou a presença do ruído externo, que poderia interferir no pequeno sinal de 10 mV aplicado ao sistema, mascarando a resposta.

- Repetitivas perturbações, por um longo período de tempo, principalmente nas medidas feitas nas frequências mais baixas, podem resultar em variações do estado de corrosão do eletrodo.

- São necessários longos períodos de tempo para obter-se um diagrama de impedância, muitas vezes, horas.
- Os diagramas de impedância, em geral, permitiram determinar, com certa facilidade, os valores dos distintos parâmetros do circuito equivalente que contribuem no processo de corrosão e deduzir os tipos de controle que o processo de corrosão ficou sujeito. Porém, depende da experiência do pesquisador e, muitas vezes, de um software sofisticado.
- Em geral há uma grande dificuldade de se obter os parâmetros eletroquímicos, quando o aço se encontra no estado de corrosão passiva, devido à forma incompleta dos semicírculos capacitivos, associado com a dispersão na região de mHz. Entretanto, neste trabalho se observou uma melhor definição dos diagramas de impedância no estado de corrosão passiva, quando o aço se encontrava embutido nos concretos com maiores relações a/agl. Segundo McCarter (1994) este fato está relacionado à maior percentagem de agregados presente nos concretos de maior relação a/agl. Um aumento na quantidade de agregados leva ao aumento dos poros capilares da pasta de cimento (Wee et al., 1999) e aumento das zonas de transição pasta/agregado (Monteiro et al., 1985), favorecendo a condução iônica.
- Existiu uma grande dificuldade para se estimar o principal parâmetro cinético R_t (resistência de transferência de carga). Neste trabalho, o semicírculo capacitivo relacionado com o processo de corrosão que apareceu no diagrama de *Nyquist*, não ficou bem definido no estado de corrosão passiva devido à dispersão dos resultados na região de mHz. No estado de corrosão ativa, o parâmetro R_t somente ficou conhecido, na maioria das vezes, por extrapolação do semicírculo capacitivo ou pelo uso de um programa computacional (Boukamp, 1989) para a determinação do circuito equivalente, pois o mesmo apareceu coberto por uma reta de difusão. Seu valor dependeu, então, da experiência do pesquisador em trabalhar com este sistema.

4.9.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço em solução simulada dos poros do concreto

Os valores apresentados nas Tabelas 4.24 e 4.25 foram obtidos pela análise dos diagramas de *Nyquist* experimentais para o aço em solução simulada dos poros do concreto, com o auxílio do software *Equivalent Circuit* (Boukamp, 1989). Para o aço em soluções simuladas dos poros do concreto sem NaCl (Tabela 4.24), os resultados foram médios. Para o aço em soluções simuladas dos poros do concreto com NaCl, pH=12,8 (Tabela 4.25), os resultados foram para um C.P. individual, representativo do grupo, pois dificilmente se conseguiu reproduzir os mesmos quando a contaminação esteve presente em grande porcentagem e, deste modo, fez-se uma análise global do conjunto.

Tabela 4.24 Valores experimentais dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, aplicada no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl.

SOLUÇÕES	E_{corr} (mV, ECS)	R_1 (Ω)	$Y_{0,2} \times 10^{-5}$ (mho)	n_2	R_2 (Ω)	C_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	pH
100%CP V-ARI	-121	25,5	3,60	0,82	$1,32 \times 10^5$	51,0	12,8
30% CCA	-129	26,7	2,29	0,64	$1,09 \times 10^5$	25,3	12,5
50% CV	-151	27,2	3,53	0,75	$1,15 \times 10^5$	36,8	12,5

Tabela 4.25 Valores experimentais dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, aplicada no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto (100% CP V-ARI, pH=12,8) com várias % de NaCl.

% NaCl na solução simulada	E_{corr} (mV,ECS)	R_1 (Ω)	$Y_{0,2}$ $\times 10^{-4}$ (mho)	n_2	R_2 (Ω)	C_2 ($\mu F.cm^{-2}$)	$Y_{0,3}$ $\times 10^{-4}$ (mho)	n_3	R_3 (Ω)	C_3 ($\mu F.cm^{-2}$)
3	-455	6,02	1,97	0,61	925	48,6	3,40	0,85	1.915	233
4,5	-544	4,22	6,28	0,58	750	265,7	8,49	0,78	1.051	817
6,4	-549	3,39	6,18	0,54	452	153,7	15,3	0,77	1.118	1.288
10	-544	2,72	9,81	0,62	221	286,8	20,5	0,58	917	2.692

Observou-se que os valores do potencial de corrosão foram mais positivos na solução simulada de cimento (100% CP V-ARI) ($\text{pH}=12,8$) sem NaCl. Os íons cloreto forçaram a queda do E_{corr} para valores mais negativos, que indicam corrosão ativa sem causar grande redução no pH (Gjorv e Vennesland, 1976). Os valores estimados para as R_1 nas soluções sem NaCl foram de até 10 vezes maiores do que os valores das R_1 obtidos para as soluções contendo o mesmo contaminante, como era esperado, pois a R_1 representa a resistência ôhmica da solução. As diferentes soluções simuladas dos poros sem NaCl não influenciaram nos parâmetros eletroquímicos de forma marcante. Entretanto, pôde-se observar uma pequena diferença nos valores dos E_{corr} , R_1 , R_2 e da C_2 determinados para o aço na solução simulada dos poros com pozolana (30% CCA ou 50% CV) em relação àqueles determinados na solução simulada sem pozolana, provavelmente devido à velocidade da reação e ao consumo do hidróxido de cálcio pela reação pozolânica, ambos influenciando no pH das soluções.

Os diagramas de *Nyquist* para o aço em solução sem NaCl apresentaram um semicírculo capacitivo incompleto, desenvolvido em frequências menores do que 89 kHz. No diagrama de *Bode* ($\theta \times \log f$), o ângulo de fase chegou a 72° , 63° e 55° , nas proximidades da frequência de 1,4 Hz. No diagrama de *Bode* ($\log |Z| \times \log f$), as inclinações dos segmentos lineares foram iguais a $-0,76$, $-0,62$ e $-0,60$, respectivamente, para o aço em soluções simuladas dos poros com 100% CP V-ARI (sem pozolana), 50% CV e 30% CCA, como pode ser visualizado na Figura 4.26.

À medida que foi aumentando o teor de NaCl na solução simulada dos poros do concreto, o início do primeiro semicírculo capacitivo foi deslocando-se para uma região de mais baixas frequências, variando entre 22,4 kHz e 7,95 kHz quando o teor de NaCl passou de 3% para 10%. Na resposta da interface ao sinal senoidal aplicado, apareceu um segundo semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist*. O primeiro semicírculo capacitivo (R_2CPE_2) pode ser visualizado na Figura 4.27, mas com dificuldade, pois ficou pouco separado do segundo. Por ser mais sensível, o diagrama de *Bode* revelou as duas constantes de tempo existentes com mais clareza. Nas soluções contaminadas, o ângulo de fase no diagrama de *Bode* ($\theta \times \log f$) assumiu os valores de $\sim 49^\circ$, aparecendo numa faixa de frequências entre 708 Hz e 45 Hz, e de $\sim 37^\circ$ nas proximidades de 1 Hz. A inclinação do trecho linear no diagrama ($\log |Z| \times \log f$) foi de cerca de $-0,50$ para todos os teores de NaCl estudados. O efeito do aumento das concentrações de íons cloreto na solução simulada ficou evidente também pelo decréscimo do primeiro e do segundo semicírculos capacitivos no diagrama de *Nyquist* e, principalmente, pelo aumento da capacitância C_3 e pela diminuição do valor do expoente n_3 correspondente. O aumento da rugosidade da interface e da porosidade do filme, característicos de um processo de corrosão ativa, facilitou a transferência dos elétrons, pois a R_3 foi diminuindo, quando a % NaCl na solução simulada passou de 3% para 10%, como pode ser observado na Tabela 4.25.

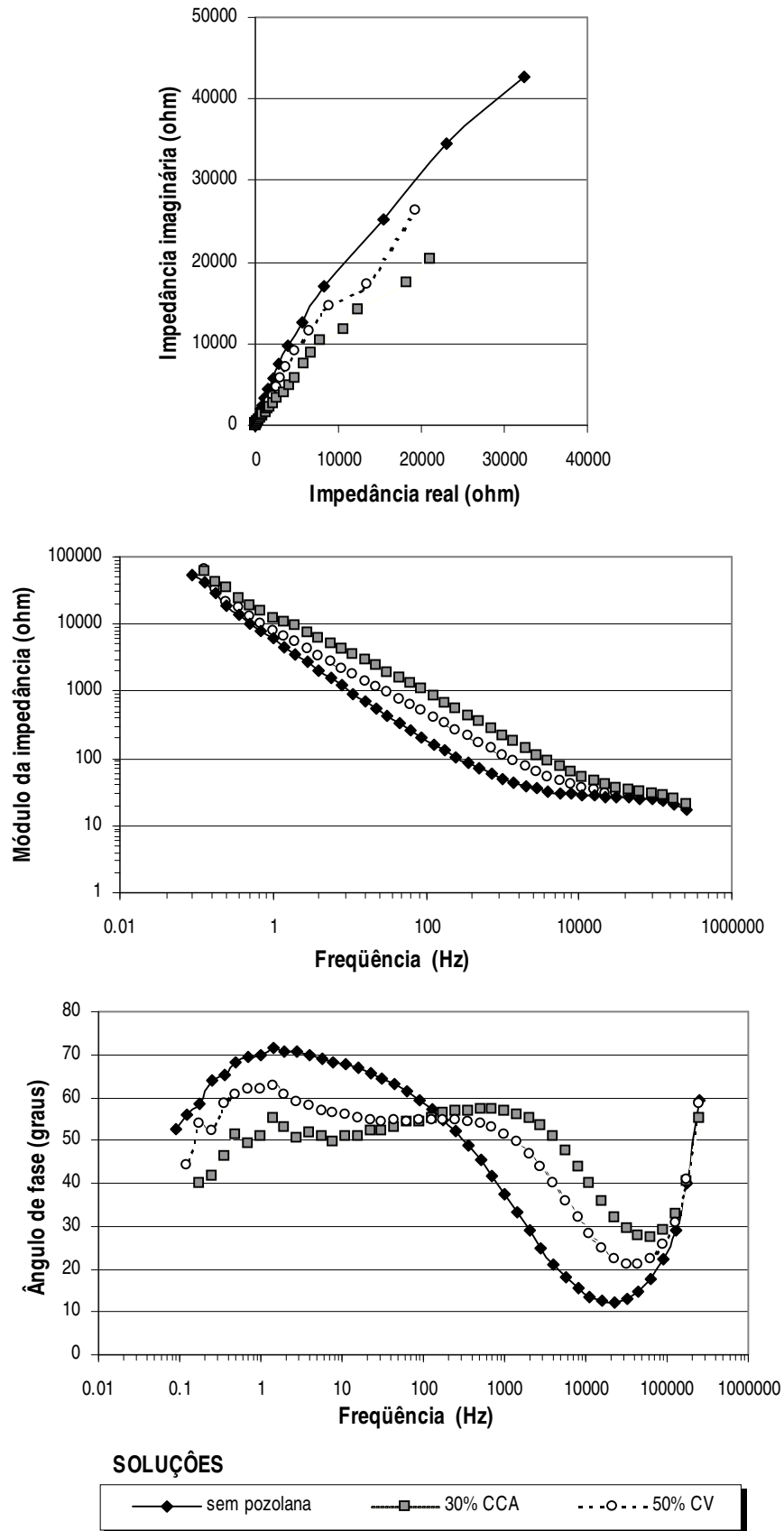


Figura 4.26 Diagramas de *Nyquist* e de *Bode* obtidos no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto com ou sem pozolana.

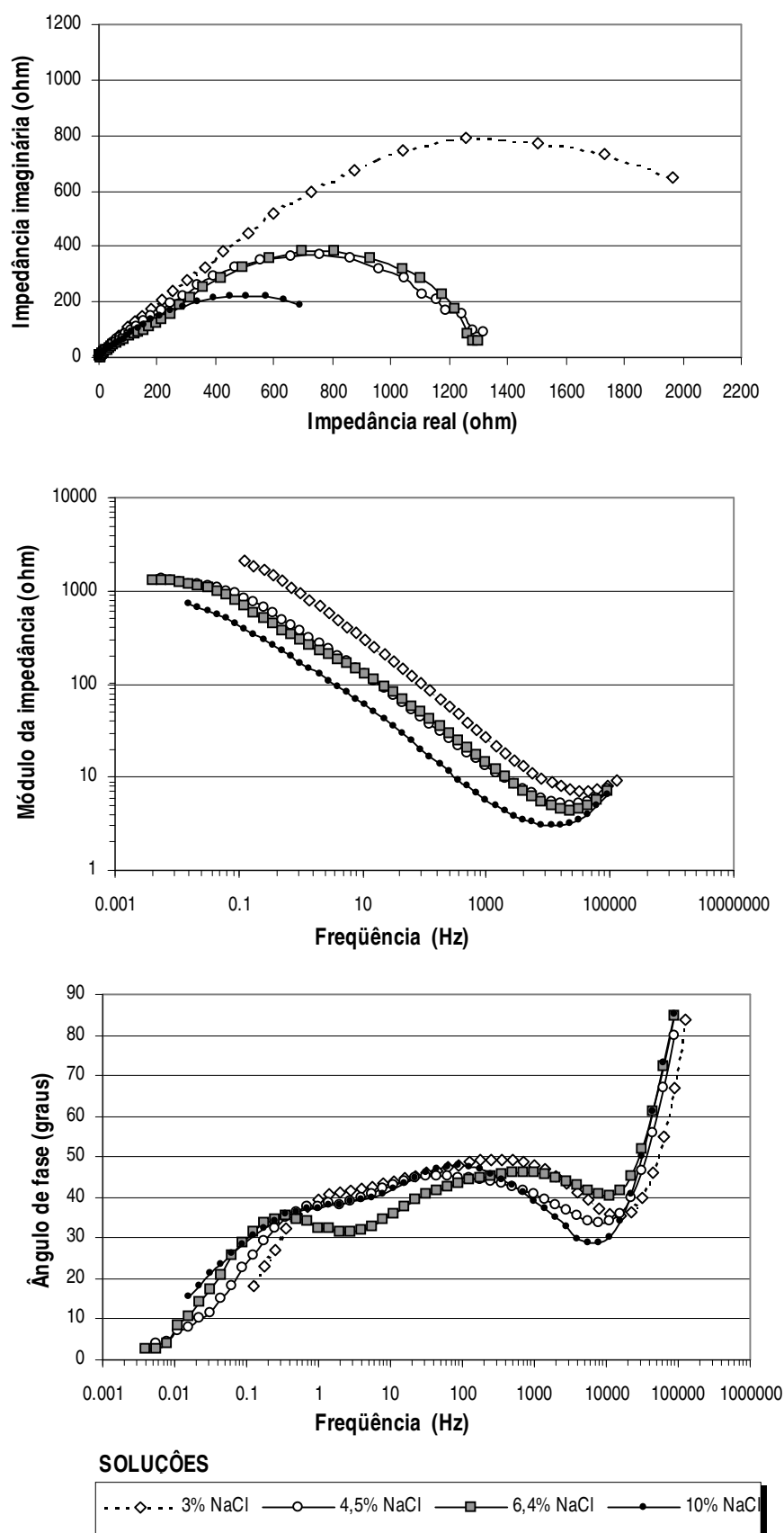


Figura 4.27. Diagramas de *Nyquist* e de *Bode* obtidos no potencial de corrosão (E_{corr}) para o aço em solução simulada dos poros do concreto com diferentes teores de NaCl.

Os circuitos propostos que melhor se adaptaram aos dados experimentais, apresentando um qui-quadrado de cerca de 10^{-3} a 10^{-4} , estão mostrados na Figura 4.28. Modelando os dados experimentais por meio do circuito equivalente, objetivou-se obter uma melhor compreensão dos processos que exercem o controle no sistema metal/filme/solução alcalina. Porém, estes modelos apresentados devem ser considerados com cautela, pois alguns elementos apresentaram um erro associado de cerca de 36%.

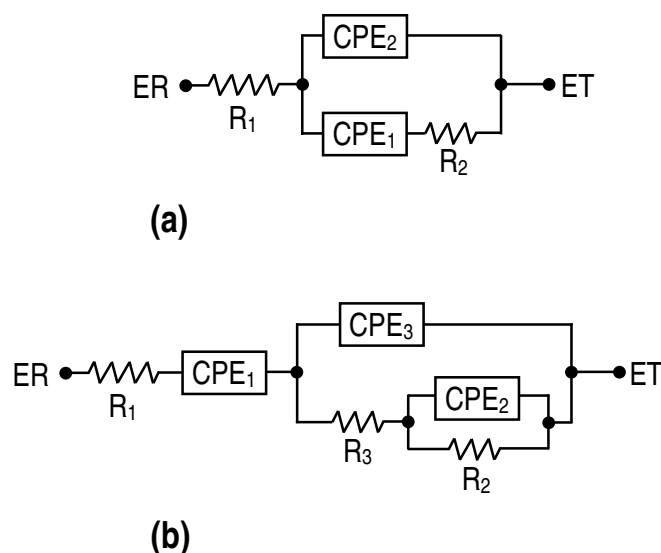


Figura 4.28 Circuito equivalente proposto para o aço em solução simulada dos poros do concreto.

(a) aço no estado de corrosão passiva, em solução sem NaCl;

(b) aço no estado de corrosão ativa, em solução com NaCl.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No estado de corrosão passiva, o comportamento da interface foi simulado por um elemento de fase constante (CPE_2) definido pelos elementos $Y_{o,2}$ e n_2 , mostrados na Tabela 4.24, conectado, em paralelo, a um resistor (R_2) e a uma impedância Warburg (CPE_1). Este modelo obtido, mostrado na Figura 4.28 **(a)**, foi semelhante ao circuito equivalente clássico, usado por pesquisadores para modelar as interfaces (Wender et al, 1997). Então, quando o aço se encontrava passivo, no estudo feito para o aço na solução simulada dos poros do concreto sem NaCl, apareceu uma única constante de tempo no diagrama de *Nyquist* (R_2C_2), simultaneamente, com um elemento relacionado à difusão de espécies e, ambos, controlando o processo de corrosão na interface metal/filme/solução. Entretanto, o valor do coeficiente de difusão estimado ($\sigma_1 = 1/Y_{o,1}$) foi grande, pois o $Y_{o,1}$ assumiu

valores entre 1×10^{-5} e 9×10^{-6} mho. Quando se comparou σ_1 com o valor da resistência R_2 (Tabela 4.24), da mesma forma proposta por Feliu et al (1998a), observou-se que a relação $R_2/\sigma_1 < 10$, indicando que o comando do processo de corrosão esteve ao encargo da resistência de transferência de carga. Considerando-se que a R_2 represente totalmente a resistência de transferência de carga na interface metal/filme, a relação citada pode ser um bom indicador de que a reação catódica estava sendo controlada por meio da lentidão na difusão de espécies na interface meta/filme/solução, pois quanto maior for o valor do coeficiente σ_1 tanto maior será a dificuldade para o íon se difundir através dos poros do filme passivado. Os valores do expoente n_1 , relacionado ao componente CPE_1 , sendo iguais a 0,75 e 0,69, respectivamente, para o aço na solução simulada dos poros sem e com pozolana, conferiu aos mesmos um caráter misto, isto é, entre capacitivo ($n=1$) e de difusão Warburg ($n=0,50$). A hipótese de que o elemento CPE_1 se referiu ao processo de transporte de massa através do filme explicou os dados experimentais obtidos com uma melhor concordância qui-quadrado. Sendo assim, esta asserção concordou com aquela sugerida por Amaral (1996) e por Martini e Müller (2000), respectivamente, trabalhando com ferro em solução alcalina (pH=12) e ferro em solução mediantemente alcalina (pH=9). As autoras, ao determinarem para o expoente n o valor 0,71 ou 0,83, assumiram que o elemento CPE, que apareceu no modelo proposto, tratava-se de uma parcela ligada ao processo de difusão de espécies.

Os valores estimados para a capacitância interfacial (C_2), obtida para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl deste trabalho, ficou dentro do intervalo de valores normalmente encontrados para a capacitância da dupla camada eletroquímica, que varia entre 30-60 $\mu F.cm^{-2}$. Estes também concordaram com os valores propostos por Amaral e Müller (1999), Saremi e Mahallati (2002) e Dhouibi et al. (2002), que encontraram para a capacitância interfacial os valores de 31,15 $\mu F.cm^{-2}$, 26 $\mu F.cm^{-2}$ e 40 $\mu F.cm^{-2}$, respectivamente, trabalhando com ferro em solução 0,01 mol.litro⁻¹ de NaOH (pH=12), aço em solução de hidróxido de cálcio saturado (pH~12,3) e ferro- α em solução de hidróxido de cálcio saturado (pH~12,3). Todas as soluções usadas pelos autores citados estavam com o pH pouco abaixo daquelas usadas nesta tese, as quais ficaram com o seu pH em torno de 12,5 e 12,8. Neste trabalho, normalmente se associou, *a priori*, a capacitância interfacial determinada à capacitância da dupla camada eletroquímica. Entretanto, na contribuição capacitiva da interface do sistema metal/filme/solução, além da capacitância da dupla camada existente na interfase filme/solução, pode estar associadas outras capacitâncias em série, discutidas por Martini (1996), como a capacitância da interface metal/filme e a do filme.

A resistência interfacial R_2 , obtida para o aço em solução simulada dos poros do concreto sem NaCl, foi similar ao valor de $1,14 \times 10^5 \Omega$, determinado por Amaral e Müller (1999) para o ferro em

solução $0,01 \text{ mol.litro}^{-1}$ de NaOH ($\text{pH}=12$). Este parâmetro representa o somatório da resistência do filme e da resistência de transferência de carga, ambas ocorrendo na interface metal/filme/solução.

Entretanto, quando o aço passou para o estado de corrosão ativa, devido à presença dos vários teores de NaCl na solução simulada dos poros, o diagrama de *Nyquist* caracterizou-se por possuir duas constantes de tempo (R_2C_2 e R_3C_3). Na faixa de potenciais de corrosão que se encontrou o aço na solução simulada dos poros com NaCl, a interpretação física do modelo apresentado na Figura 4.28 permitiu que o primeiro semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist* com uma constante de tempo (R_2C_2) fosse atribuído ao produto de corrosão formado sobre o metal. O elemento CPE_1 , que apareceu no modelo mostrado na Figura 4.28 (b), apresentando o expoente n_1 estimado em 0,55, demonstrou que este elemento ficou relacionado com o processo de transporte de massa, ocorrendo através do produto de corrosão formado na interface.

Com a adição de 3% NaCl na solução simulada, o valor da C_2 foi baixo e a R_2 pequena, indicando uma fina camada de produtos de corrosão, que ofereceu pouca proteção. Com o aumento da % NaCl, houve um aumento considerável da C_2 , indicando que a camada de produtos de corrosão ficou mais espessa e muito menos protetora, pois a R_2 diminuiu. Por sua vez, o segundo semicírculo capacitivo pôde ser atribuído à interface filme/metal e referiu-se ao processo de transferência de carga ocorrendo nesta interface. Observou-se que a capacitância C_3 , obtida para o aço na solução simulada dos poros com 3% NaCl, foi cerca de 5 vezes maior do que a capacitância estimada para o aço na solução sem NaCl, e R_3 foi cerca de 70 vezes menor. Nesta faixa de potenciais mais catódicos ($< -400\text{mV}$, ECS) que se encontrou o sistema estudado, a capacitância interfacial pode atingir valores na ordem de mF.cm^{-2} , com isso indicando que a capacitância da dupla camada se sobrepõe à capacitância do processo redox, associado com o processo de corrosão (Fe/Fe^{2+} e $\text{Fe}^{2+}/\text{magnetita}$) (Andrade et al., 2001). O parâmetro R_3 também pode ser relacionado ao processo de corrosão. O decréscimo do valor da R_3 e do expoente n_3 , podem representar uma evolução do número ou do tamanho (diâmetro e profundidade) dos pites na superfície do metal com o aumento do teor de NaCl (Wenger et al., 1997; Carnot et al., 2003), induzindo uma porosidade cada vez maior no filme.

4.10 DETERMINAÇÃO DA QUEDA ÔHMICA POR INTERRUPTÃO DE CORRENTE

Nas Tabelas 4.26 a 4.28, estão apresentados os resultados obtidos da correção de queda ôhmica ou, simplesmente, queda ôhmica (R_{ohm}), determinados por meio das técnicas de Interrupção da Corrente e EIS, para concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e a/agl 0,70 e com substituição, ou não, de parte do cimento por pozolana. A determinação do valor da queda ôhmica foi feita para diversas condições de umidade dos poros do concreto. Na técnica EIS, os valores apresentados correspondem ao diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist* (R_c , mostrado na Figura 4.16), mais precisamente, o ponto das abscissas (eixo real) que correspondeu ao menor valor de ordenada (eixo imaginário) na região de altas frequências.

A condição de exposição dos corpos-de-prova, influenciando no seu grau de umidade interna, foi o fator que mais interferiu nos resultados obtidos de queda ôhmica. Também influenciaram as variáveis: relação a/agl , tipo e teor de pozolana presente.

Tabela 4.26 Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos expostos ao ambiente com controle de umidade e temperatura (U.R.=80-95% e T~23°C) aos 365 dias da hidratação

CONCRETOS ↓	INTERRUPTÃO DE CORRENTE (ohm)	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (ohm)
R4	941	959
R5	732	743
R7	1.015	1.111
CA34	7.754	7.816
CA35	5.574	5.534
CA37	10.086	10.155
CV14	6.524	5.173
CV15	3.491	3.493
CV17	2.786	2.831
CV24	13.063	13.031
CV25	12.446	12.378
CV27	11.779	11.007

Tabela 4.27 Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos com adição de 2% NaCl na mistura, por massa de cimento, expostos ao ambiente sem controle de temperatura e umidade (ao ar) durante cerca de 1 ano.

CONCRETOS ↓	INTERRUPÇÃO DE CORRENTE (ohm)	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (ohm)
R4	1.815	1.806
R5	4.161	4.188
R7	8.699	8.751
CA34	8.507	8.392
CA35	12.847	12.707
CA37	-	-
CV14	10.352	10.731
CV15	12.025	12.036
CV17	16.517	16.468
CV24	22.427	22.332
CV25	28.446	29.017
CV27	41.346	41.746

Tabela 4.28 Valores da queda ôhmica (em ohm) obtidos pelas técnicas de Interrupção de Corrente e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para concretos com poros saturados de água.

CONCRETOS ↓	INTERRUPÇÃO DE CORRENTE (ohm)	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (ohm)
R4	556	552
R5	363	366
R7	354	351
CA34	809	837
CA35	538	529
CA37	-	492
CV14	988	982
CV15	573	578
CV17	397	394
CV24	-	2.199
CV25	1.859	1.813
CV27	1.431	1.398

Quando os concretos ficaram sujeitos ao ambiente do laboratório por cerca de um ano, os valores da queda ôhmica foram de 1,1 a 8,5 vezes maiores do que aqueles obtidos para os concretos que permaneceram por um ano em ambiente com temperatura e umidade controladas. Com pequeno grau de umidade (Tabela 4.27), os valores de queda ôhmica foram crescentes com o aumento da relação a/agl e com o teor de CV presente, evidenciando o efeito conjunto da relação a/agl e do teor de pozolana na variação deste parâmetro. Na condição de poros saturados, obteve-se os valores mais baixos para a queda ôhmica, ocorrendo para todos os traços estudados, conforme era esperado. Os concretos com e sem pozolana, com poros saturados de água, apresentaram diferenças entre si menores para os resultados da queda ôhmica. As maiores diferenças, nesta condição de umidade dos poros, ficaram por conta dos concretos com substituição de 50% CV, quando comparados aos concretos sem pozolana.

Curvas típicas do potencial x tempo para o concreto com relação a/agl 0,70, obtidas no osciloscópio, estão mostradas na Figura 4.29. As curvas de decaimento do potencial em função do tempo mostraram nitidamente os tipos de sobrepotenciais envolvidos no processo de corrosão, quando o aço embutido no concreto se encontrava passivado. Assim, pode-se observar o sobrepotencial de queda ôhmica na primeira parte, com uma constante de tempo na ordem de μs ou menor, aparecendo na Figura 4.29 como uma linha vertical (IR_{ohm}). A segunda parte corresponde ao processo de carregamento da dupla camada, provavelmente seguido do sobrepotencial de difusão associado, sendo ambos representados pela curva aparentemente exponencial.

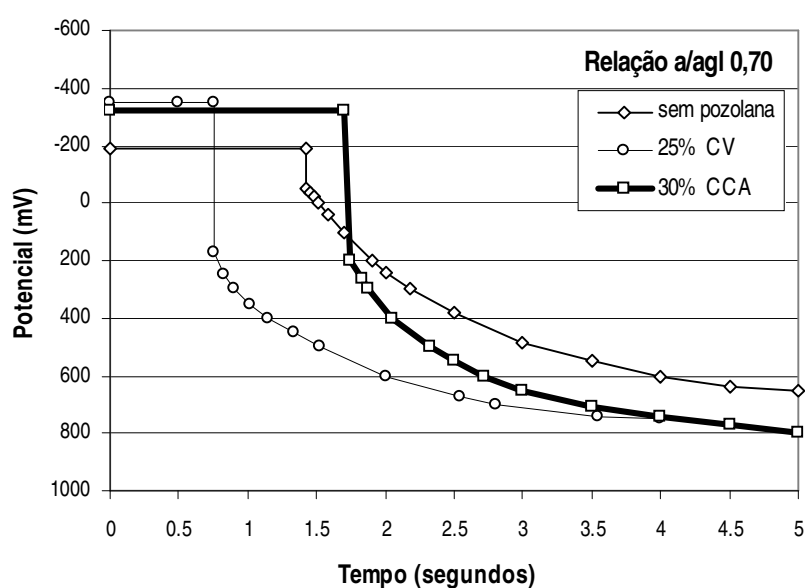


Figura 4.29 Curvas potencial x tempo, típicas de carregamento, para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 no estado de corrosão passiva e submetido a uma corrente $I = 0,170$ mA.

Os valores da correção de queda ôhmica, da capacitância interfacial e da resistência interfacial para os concretos sem pozolana e sujeitos aos ciclos de imersão e secagem estão mostrados na Tabela 4.29. Neste caso, provavelmente a capacitância e a resistência interfacial representem a capacitância da dupla camada eletroquímica e a resistência de transferência de carga, respectivamente.

Tabela 4.29 Valores do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência do concreto (R_c), correção da queda ôhmica (R_{ohm}), capacitância da dupla camada eletroquímica (C_{dc}) e da resistência de transferência de carga (R_p , R_t) obtidos pelas técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Interrupção de Corrente para concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem.

CONCRETOS ↓	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA				INTERRUPÇÃO DE CORRENTE		
	E_{corr} (mV,ECS)	R_c (Ω)	C_{dc} (μ F)	R_t (k Ω)	R_{ohm} (Ω)	C_{dc} (μ F)	R_p (k Ω)
Ao ar							
R4	-433	836,7	375,9	15,40	1224,4	356,3	14,60
R5	-368	1271,8	378,8	16,90	1242,3	373,5	16,60
R7	-523	437,4	909,3	2,71	438,4	898,0	2,77
Após imersão							
R4	-438	589,4	388,3	16,60	589,4	384,4	16,50
R5	-300	387,0	338,6	61,50	400,0	354,7	57,00
R7 (M114)*	-602	176,1	1900,0	3,02	173,5	2050,0	3,06
R7 (M23)*	-146	193,9	308,0	100,00	179,6	306,0	77,00

Nota: *Identificação do corpo-de-prova de aço: M=metal; número= n° de ordem.

A capacitância interfacial (C_{dc}) na técnica de Interrupção de Corrente foi obtida pela inclinação da curva exponencial na sua porção inicial ($t=0$), aplicando-se a equação: $C_{dc} = I \cdot (dt/dE)_{t \rightarrow 0}$, onde C_{dc} é a capacitância da dupla camada eletroquímica; t é o tempo; E é o potencial no tempo t ; I é a corrente constante aplicada. Então, assumindo-se que a interface pôde ser modelada por uma simples combinação de um capacitor e um resistor, em paralelo, quando o sistema aço-concreto se encontrava passivo ou na situação passivo-ativo, houve similaridade dos resultados da capacitância obtidos pelas duas técnicas usadas nesta análise. Também os valores da queda ôhmica foram similares aos valores encontrados para este parâmetro pela técnica EIS. Os valores apresentados da

resistência de transferência de carga (obtidos pela técnica de R_p), calculados segundo González et al. (2001), são valores incertos. Para a determinação acurada da resistência de transferência de carga, R_t , necessita-se da curva completa do decaimento do potencial em função do tempo, que nem sempre foi possível se obter. Ou, então, precisa-se conhecer previamente qual será a porção da curva de decaimento que deve ser tomada para a determinação deste parâmetro, caso existam mais do que uma constante de tempo associada à interface pasta/aço. Os resultados encontrados para a R_t foram aproximados, principalmente quando o aço se encontrava passivado. Na extrapolação da curva do diagrama de *Nyquist*, poderão ser obtidos vários semicírculos capacitivos diferentes, pois devido à dispersão dos resultados nas baixas frequências, têm-se somente os pontos iniciais da curva impedância real (Z') x impedância imaginária ($j.Z''$). Nos casos de dúvida, foram tomados os resultados que apresentaram o menor qui-quadrado.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Observou-se que os valores de queda ôhmica (R_{ohm}), quando calculados a partir das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, foram da mesma ordem de grandeza dos valores R_c , obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). As variações encontradas nos resultados obtidos nesta tese, provavelmente podem ser devidas à dificuldade de determinação da queda ôhmica nas curvas do potencial x tempo visualizadas no osciloscópio, pois o tamanho das escalas ficou limitado ao tamanho da tela do equipamento (10 x 8 cm). Também, quando os concretos se encontravam muito seco, pode ter ocorrido problema de contacto do eletrodo de referência (ECS) e a superfície do corpo-de-prova, pois nada garante que haja continuidade do eletrólito da superfície externa até a matriz do concreto e interfaces. São esperadas, na condição de pouca umidade nos poros, grandes variações nos valores da queda ôhmica em concretos com grande resistividade elétrica, pois grandes níveis de ruídos estarão presentes na resposta (Gu et al., 1993b). Quando na condição de poros saturados, dependendo do traço, a queda ôhmica obtida neste trabalho foi pequena. Logo, como as escalas do equipamento eram limitadas, muitas vezes ficou difícil se determinar a grandeza exata deste parâmetro na curva de decaimento do potencial x tempo. Entretanto, outros problemas podem surgir quando este parâmetro for determinado pela técnica de EIS (Andrade et al., 1995b). Não somente podem ocorrer problemas com o contato entre o eletrodo de referência e a superfície do concreto, mas a posição do mesmo em relação ao eletrodo de trabalho pode afetar o valor da resistência elétrica do concreto ou sua queda ôhmica. Pech-Canul et al. (1998)

testando diferentes posições e tamanhos do contra-eletrodo em relação aos demais eletrodos, também encontraram diferenças nos valores da queda ôhmica obtida pela técnica EIS. Problemas que ocasionam uma variação na distribuição de corrente dentro do corpo-de-prova de concreto, tal como o mau contato do contra-eletrodo, principalmente quando este for usado externamente ao corpo-de-prova, causam variações e dificultam a reprodutibilidade das medidas de queda ôhmica, quando este parâmetro for determinado pela técnica de EIS. Neste estudo, como o contra-eletrodo foi colocado embutido no corpo-de-prova de concreto, ficou-se livre deste problema em particular, mas as medidas podem ter sofrido influência da posição e do contato do eletrodo de referência com a superfície do concreto, embora se tenha tido o cuidado de colocá-lo sempre ocupando a mesma posição na superfície e envolvido por uma esponja umedecida em solução com detergente, em ambas as técnicas utilizadas para a determinação da queda ôhmica. As maiores diferenças encontradas na determinação deste parâmetro, certamente devem estar relacionadas com o efeito das heterogeneidades presentes na matriz e interfaces do corpo-de-prova de concreto (Gu et al., 1994), muito comuns neste sistema. Entretanto, sem desconsiderar o que foi colocado inicialmente.

Examinando-se os resultados obtidos da queda ôhmica para as diversas condições de umidade dos poros do concreto, observou-se que este parâmetro esteve relacionado principalmente com a porosidade e com o grau de saturação dos poros, fatores que também governam a resistividade deste material (Abreu, 1998). O fato de a queda ôhmica apresentar-se inversamente proporcional ao grau de saturação dos poros do concreto, também já foi observado por outros pesquisadores durante os ciclos de imersão e secagem, usados para acelerar o processo de corrosão (Nepomuceno et al., 1997; Cabral, 2000; Vieira, 2003a), ou durante a medida da condutividade elétrica do revestimento superficial (McCarter et al., 2003).

Além da condição de exposição, a influência da pozolana na queda ôhmica foi claramente identificada para todas as relações a/agl estudadas, onde se pôde observar que as substituições parciais do cimento por 30% CCA, 25% CV ou 50% CV aumentaram, nesta ordem, os valores da queda ôhmica na condição de exposição ao ar. Baseando-se nos resultados obtidos pela curvas de secagem ao ar em função do tempo, mostradas na Figura 4.3, o tipo e o teor de pozolana usada afetou a porosidade de forma diferenciada, proporcionando maior ou menor refinamento dos poros dos concretos estudados. Assim, o concreto com 50% CV, possuindo maior velocidade de perda de água na secagem, perdeu mais água para o ambiente que os demais, refletindo-se em um maior valor de queda ôhmica, devido ao aumento da resistência elétrica que, por sua vez, foi crescente com o aumento da relação a/agl .

Com poros saturados de água, os concretos com maiores relações a/agl ficaram com maior quantidade de água no seu interior, por conterem maior número de poros acessíveis à água. Em consequência, a queda ôhmica foi tanto menor quanto maior a relação a/agl nestes concretos. Além do grau de umidade dos poros ter afetado a queda ôhmica, reduzindo-a, as características físicas da matriz e químicas da solução dos poros também influenciaram no valor deste parâmetro.

As medidas feitas para a queda ôhmica, nos corpos-de-prova mantidos durante 365 dias sob condições controladas (U.R.=80-95% e $T \sim 23^{\circ}\text{C}$), tiveram o comportamento esperado neste ambiente. Assim, observou-se que os concretos com menor relação a/agl apresentaram maior queda ôhmica. Regra válida para os concretos com substituição de 25% CV ou 50% CV. Certamente que a manutenção dos corpos-de-prova em ambiente com alto teor de umidade favoreceu a continuidade das reações de hidratação do cimento nos concretos de menores relações a/agl, ocasionando uma maior densificação da sua microestrutura. No entanto, em igualdade de resistência mecânica aos 91 dias de idade (30 MPa), observou-se que a presença de 30% CCA no concreto com relação a/agl 0,70 proporcionou ao mesmo um valor de queda ôhmica cerca de 10 vezes maior do que aquela ocorrida no concreto sem pozolana. Outrossim, a substituição de 25% CV proporcionou um incremento de 2,5 vezes na queda ôhmica. O acentuado incremento observado neste parâmetro, principalmente, para o valor medido para o concreto com 30% CCA, em igualdade de resistência mecânica, pode estar ligado, não somente ao efeito físico da presença da pozolana que devido a sua habilidade em proporcionar o refinamento da porosidade (mostrado indiretamente na Figura 4.3) reduz o volume de poros capilares (Gastaldini e Isaia, 1998), mas, também, ao efeito químico. A retirada de íons da solução dos poros (Sota et al., 1997) reduz o transporte iônico na solução contida na rede de poros capilares, levando ao aumento da resistividade elétrica do sistema (Alonso et al., 1988) e, conseqüentemente, também ao aumento da queda ôhmica.

Houve bastante semelhança nos resultados da queda ôhmica e da capacitância da dupla camada eletroquímica, obtidos pelas duas técnicas utilizadas neste trabalho, cujos resultados foram apresentados na Tabela 4.29, somente para o aço embutido nos concretos sem pozolana sujeito aos ciclos de imersão e secagem. Provavelmente isto ocorreu porque na idade da determinação dos parâmetros citados, o sistema aço-concreto poderia ser representado somente por duas constantes de tempo. Uma relacionada ao concreto e a outra à interface pasta/aço. Então, assumindo-se que o segundo semicírculo capacitivo do diagrama de *Nyquist* represente tão somente o processo de transferência de carga na interface pasta/aço, pôde-se comparar a constante de tempo igual a $\tau = 6,45$ segundos, obtida pelo produto da $R_p = 16.600 \Omega$ e da $C_{dc} = 388 \mu\text{F}$, considerando-se os resultados apresentados pelo aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40 após a etapa de

imersão dos ciclos (Tabela 4.29), com o tempo t igual a 4,00 segundos tirado da curva de decaimento do potencial x tempo para a mesma espécie. Então, viu-se que foram da mesma ordem de grandeza, pois o tempo t encontrado na curva corresponde a aproximadamente $0,63\tau$, isto é, 63% do valor de equilíbrio da carga do capacitor interfacial. Os resultados também demonstraram que o tempo t do decaimento da curva do potencial x tempo foi diminuindo à medida que o aço embutido no concreto foi passando do estado de corrosão passiva para o estado de corrosão ativa. Logo, o tempo para o decaimento da curva do potencial x tempo, para o estado de corrosão ativa foi cerca de dez vezes menor do que o mesmo valor determinado para o aço no estado de corrosão passiva, também observado por Glass et al. (1993), Glass et al. (1997b) e Feliu et al. (2002), mas com diferentes proporções para o valor do tempo t .

Por outro lado, Feliu et al. (2002) encontraram grandes diferenças entre as constantes de tempo (τ) relacionadas à interface pasta/aço, quando determinadas pelas técnicas EIS e interrupção de corrente. Os autores atribuíram essa discordância encontrada à complexidade da interface pasta/aço, que bem provavelmente seja representada por um modelo mais sofisticado do que aquele formado por um resistor e um capacitor em paralelo. Assim, estes autores, baseando-se em dados experimentais e teóricos, concluíram que a curva de decaimento do potencial em função do tempo, descrita normalmente por uma relação exponencial do tipo: $E = E_0 \times \exp(-t/\tau)$, onde E é o potencial no tempo t ; E_0 é o potencial no tempo $t=0$ e τ é a constante de tempo igual ao produto $R_p C_{dc}$ (sendo que R_p é a resistência de transferência de carga e C_{dc} é a capacitância da dupla camada eletroquímica), não descreve a curva de decaimento do potencial em função do tempo para o sistema aço-concreto com perfeição, pois não existe na interface deste sistema somente um controle por ativação. Depois de poucos segundos da interrupção da corrente, as discrepâncias encontradas pelos autores na tentativa de relacionar a função exponencial aos dados experimentais foram atribuídas ao efeito da natureza não ideal da capacitância interfacial (representada por um CPE). Depois de algum tempo, foram atribuídas ao efeito da difusão de espécies. Deste modo, uma função empírica não exponencial foi proposta por Glass et al. (1993) e uma outra foi usada por Birbilis et al. (2003), visando corrigir os desvios que ocorrem quando se tenta descrever a curva de decaimento do potencial em função do tempo para o sistema aço-concreto, usando-se o modelo exponencial simplificado. Os autores obtiveram uma boa correlação ao utilizarem os modelos não exponenciais.

Neste trabalho, os resultados obtidos ficaram restritos ao período inicial da fase experimental e, sendo assim, o processo de corrosão pôde ser representado por somente uma constante de tempo e a curva de decaimento foi considerada exponencial. Entretanto, não se pôde garantir que a capacitância interfacial encontrada seja somente da dupla camada eletroquímica. Mas,

os valores médios das capacitâncias, iguais a $48,9 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (ao ar) e $45,8 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (após imersão), calculados para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,50 e no estado de corrosão passiva-ativa, foram da mesma ordem de grandeza dos valores médios obtidos por González et al. (2001) e Birbilis et al. (2003) para o estado de corrosão passiva, usando a técnica do transiente de corrente. Valores para as capacitâncias de $40 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $31 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram obtidos pelos autores citados, respectivamente, para um concreto e uma argamassa com relação a/c 0,50, utilizando-se de um modelo não exponencial para descrever a curva de decaimento do potencial em função do tempo. Os valores citados para as capacitâncias foram menores do que os obtidos para a interface pasta/aço dos concretos com relação a/agl 0,50 deste trabalho, pois enquanto os valores dos E_{corr} do sistema envolvido nas medidas feitas pelos autores citados estavam mais positivos, os deste trabalho estavam mais catódicos, significando que o aço estava com um processo de corrosão mais acentuado, justificando as maiores capacitâncias encontradas. Exemplificando-se com os resultados obtidos e mostrados na Tabela 4.29. Assim, o decréscimo do potencial de corrosão na superfície do aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 indo de -146 mV(ECS) para -602 mV(ECS) representou um aumento do processo de corrosão, isto é, a R_p passou de $77 \text{ k}\Omega$ para $3,06 \text{ k}\Omega$, ficando associada a um aumento da capacitância interfacial, que passou de $39,4 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para $265,5 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, conforme era esperado.

A determinação da capacitância da dupla camada eletroquímica, feita por meio das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, mostrou-se mais simples do que a determinação feita pela técnica de EIS, que necessitou do uso de um software (Boukamp, 1989) para a análise do espectro de impedância. Outrossim, enquanto a primeira técnica foi quase instantânea, a segunda necessitou de 10 minutos para se obter um espectro incompleto, quando o sistema estava passivado e cerca de 2 horas, quando estava no estado de corrosão ativa. Na região de baixas frequências, onde se determinaram os parâmetros de interesse (C_{dc} e R_t), normalmente os pontos ficaram bastante dispersos nos diagramas de EIS, principalmente quando o aço se encontrava passivado. Ainda deve ser considerado, que houve sempre necessidade de se fazer uma extrapolação do semicírculo capacitivo na região correspondente à interface pasta/aço, pois este ficou sempre incompleto, podendo esta extrapolação ter acarretado erros nas determinações dos parâmetros C_{dc} e a R_t .

Entretanto, o interesse do emprego da técnica de Interrupção de Corrente neste trabalho foi somente para a determinação do valor da queda ôhmica do sistema aço-concreto. Neste caso, a carga aplicada ou a duração da mesma, durante a perturbação, não causaram alteração no parâmetro avaliado. Todavia, para determinar-se o parâmetro cinético i_{corr} , o pulso de corrente aplicado tem que

ser limitado a um pequeno valor de modo a proporcionar uma perturbação dentro da zona linear da curva corrente x potencial, segundo Stern-Geary (1957), e aplicado num tempo suficiente para permitir o carregamento do capacitor interfacial (Glass et al., 1997b). Porém, neste trabalho os pequenos pulsos aplicados dificultaram a obtenção da resposta do sistema pela presença do ruído que veio associado à resposta. Todavia, o estudo feito por González et al. (2001) concluiu que a magnitude da perturbação usada não prejudicou significativamente a aplicação da técnica de pulsos galvanostáticos em grandes estruturas de concreto para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos C_{dc} e R_p . Os autores usaram pulsos que proporcionaram variações de até 110 mV no sistema. Glass et al. (1997a), trabalhando com correntes aplicadas que proporcionaram uma grande variação no potencial (150 mV), concluíram que este recurso pode ser usado para estimar as densidades de corrente de corrosão, quando não houver controle do processo de corrosão por difusão do oxigênio, conseguindo uma boa correlação daquelas com os valores das i_{corr} , obtidas pela técnica de R_p .

Finalmente, pode-se inferir que a queda ôhmica não manteve uma relação inversa com o logaritmo das densidades de corrente de corrosão desenvolvidas, como era esperado. Andrade (1992) mostrou que existe uma relação entre a i_{corr} e a resistência ôhmica determinada entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Neste trabalho, os concretos que apresentaram, em geral, uma grande queda ôhmica, por exemplo, como o concreto com relação a/agl 0,70, com substituição de 50% CV, tiveram um período de iniciação do processo de corrosão menor que os demais, e corroeram com densidades de corrente elevadas. Outros pesquisadores também não observaram uma relação linear entre $\log i_{corr}$ e a queda ôhmica, concordando com os resultados obtidos nesta tese (Cabral, 2000; Vieira, 2003a).

Então, dependendo, principalmente, da condição de exposição dos corpos-de-prova de concreto, a queda ôhmica será uma parcela importante influenciando na determinação da i_{corr} , se este parâmetro cinético for calculado por meio das técnicas de R_p ou pela extrapolação das retas de Tafel, tangentes às curvas de polarização. A correta determinação da queda ôhmica levará a valores das i_{corr} mais acurados e mais segurança na estimação da vida útil de projeto.

Alguns pesquisadores (Newton e Sykes, 1988; Rodríguez e González, 1994; Glass et al., 1997b; González et al., 2001; Feliu et al., 2002; Birbilis et al., 2003) têm avaliado, discutido os métodos envolvendo a aplicação de um pequeno pulso galvanostático ou analisado a curva de descarregamento/carregamento do capacitor interfacial no sistema aço-concreto pelas vantagens que tais técnicas proporcionam. Além do que já foi comentado anteriormente, cabe salientar algumas vantagens e desvantagens na obtenção de parâmetros eletroquímicos por meio do uso das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, a seguir enumeradas para o sistema aço-concreto:

- Pode-se obter o valor do sobrepotencial de queda ôhmica, da capacitância da dupla camada eletroquímica e da resistência de transferência de carga, assumindo-se que o sistema segue o modelo exponencial simplificado. Entretanto, no estado de corrosão ativa e para alguns traços, o circuito equivalente proposto apareceu composto por três constantes de tempo, conforme visto no item 4.9.1.2, e nem sempre se pôde assumir que a constante de tempo estivesse representando com exclusividade o processo de transferência de carga na interface pasta/aço. Somente com o uso de uma instrumentação adequada, ou um modelo matemático apropriado ou, ainda, por meio da mudança da inclinação da curva do logaritmo do potencial em função do tempo se poderia separar e, assim, obter as duas combinações RC e, em particular, $R_p C_{dc}$, que apareceram na interface pasta/aço. É importante considerar o possível efeito do CPE e da difusão, associados com o processo de transferência de carga na análise da curva de decaimento do potencial em função do tempo. Para isto se faz necessário um modelo mais complexo para a interface pasta/aço e que consiga descrever com maior precisão as curvas de decaimento, como sugerido por Feliu et al. (2002).

- A resposta obtida por esta técnica não é dependente da correção da queda ôhmica, maior fonte de erros nos métodos tradicionais de determinação da i_{corr} .

- Alguns efeitos podem ser minimizados, tais como o transporte de massa, pois a perturbação aplicada é quase instantânea.

- Avalia-se a i_{corr} , causando-se uma pequena perturbação na interface metal/filme, sendo muito menor do que a causada pelos métodos mais tradicionais, tais como a R_p e EIS. Neste trabalho, muitas vezes usou-se uma perturbação de pequena duração, mas com magnitude de pulso maior do que a aconselhada. Sendo o objetivo principal a determinação da queda ôhmica, optou-se por aplicar um pulso de corrente maior ao sistema em estudo, para ler-se com maior clareza a resposta do sistema na tela do osciloscópio, devido ao ruído associado com o sinal. O valor do pulso não interfere no valor da queda ôhmica.

- A dificuldade desta técnica está na aquisição dos dados, quando os mesmos não forem retirados via computador, ou quando não se tem um modelo apropriado para representar a curva de decaimento do potencial em função do tempo. As leituras das curvas do potencial x tempo feitas diretamente no osciloscópio podem levar a erros expressivos, devido ao pequeno tamanho da tela do equipamento. Nos concretos com grande queda ôhmica, a curva de decaimento não apareceu completa, porque o sobrepotencial de queda ôhmica ocupou quase toda a escala, dificultando a visão dos outros sobrepotenciais envolvidos no sistema e, deste modo, pode se tornar impossível retirar os valores de R_t , caso seja necessário.

Neste trabalho, mesmo estando trabalhando com um osciloscópio com aquisição de dados digitais, não foi possível se efetivar a retirada dos resultados via computador, devido à falta de sincronismo entre os recursos técnicos e financeiros disponíveis e a idade dos corpos-de-prova.

- É apropriado determinar as inclinações da curva do potencial x tempo entre 0,5 e 1 segundos após a interrupção da corrente, estando o sistema no estado de corrosão ativa, e após 10 ou 20 segundos, quando no estado de corrosão passiva (González et al., 2001), a fim de se obter valores seguros para a capacitância da dupla camada eletroquímica. A posição tomada na curva do potencial x tempo, usada para determinar a R_t e a C_{dc} , interfere nos valores destes parâmetros.

Para concluir, observou-se que os resultados obtidos de queda ôhmica geralmente foram particulares para cada barra, mesmo que estas estivessem embutidas no mesmo corpo-de-prova de concreto. Deste modo, na maioria das vezes, não se conseguiu trabalhar com a média deste parâmetro, optando-se por corrigir a queda ôhmica a cada medida feita (por exemplo, na correção dos valores medidos das R_p).

Nesta tese, normalmente as diferenças encontradas no valor da queda ôhmica pela análise da curva de decaimento do potencial em função do tempo foram confirmadas pela técnica de EIS, considerando-se as diferentes misturas avaliadas. Então, a análise da curva de decaimento é uma boa opção para a determinação da correção da queda ôhmica, quando não se tem no potenciostato utilizado um módulo para a correção de queda ôhmica.

4.11 MEDIDA DA DENSIDADE DE CORRENTE GALVÂNICA

4.11.1 Potencial de corrosão da macrocélula de corrosão

As Figuras 4.30 a 4.33 mostram a evolução do potencial de corrosão para o aço embutido em concretos sem e com substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV, por massa de cimento. Os valores apresentados correspondem ao potencial de corrosão da parte do corpo-de-prova contaminado com CaCl_2 (E_{corr}^A) e da parte sem CaCl_2 (E_{corr}^C), em duas repetições, medidos a partir dos 12 dias da hidratação do cimento e antes da conexão dos eletrodos para a medida da corrente galvânica.

Nas Figuras 4.30 a 4.33, observa-se que o E_{corr}^A e o E_{corr}^C dos diversos concretos testados apresentaram a mesma tendência. No início do período de avaliação, os valores dos E_{corr} , tanto do provável ânodo (E_{corr}^A) como do provável cátodo (E_{corr}^C), apresentaram-se bastante negativos. Entretanto, os E_{corr}^C apresentaram-se, geralmente, com valores mais nobres do que o E_{corr}^A . Normalmente, a presença da pozolana conduziu para valores mais negativos dos E_{corr}^A e dos E_{corr}^C . Todas as barras de aço embutidas nos concretos aos 12 dias de idade apresentaram uma diferença de cerca de -250 mV(ECS) entre os valores ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$), com exceção dos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, sem pozolana, que tiveram um comportamento diferenciado, apresentando uma diferença nos valores ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$) de cerca de -35 mV(ECS).

Com o aumento do tempo de exposição no ambiente do laboratório, o potencial de corrosão evoluiu para valores mais positivos, mas sempre mantendo uma diferença entre os valores do E_{corr}^A e do E_{corr}^C . À medida que foram secando, os aços embutidos nos concretos sem pozolana permaneceram com a mesma diferença ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$) que foi encontrada no início do período de avaliação, isto é, de aproximadamente -50 mV(ECS). Os aços embutidos nos concretos com pozolana apresentaram uma diferença menor e variável com o tipo e teor da pozolana presente, pois o E_{corr}^A e o E_{corr}^C foram se aproximando. Houve pequenas variações nos valores dos potenciais devido às estações do ano. No verão, as diferenças ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$) foram pouco menores.

Quando os concretos foram colocados em imersão parcial, aos 697 dias da hidratação do cimento, observou-se uma queda dos valores dos E_{corr}^C e, principalmente, dos valores dos E_{corr}^A . Em média, os E_{corr}^C decresceram de 65, 200 e 350 mV(ECS) e os E_{corr}^A de 300, 300 e 450 mV(ECS), respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40; a/agl 0,50 e

a/agl 0,70. Observou-se que a queda dos E_{corr}^A e dos E_{corr}^C foram mais acentuadas para os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl. Os valores dos E_{corr}^A permaneceram num patamar mais negativo, vindo a assumir valores mais positivos no final do período de avaliação. Os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, sem e com pozolana, apresentaram os valores mais negativos dos E_{corr}^A , chegando até o valor de -660 mV(ECS).

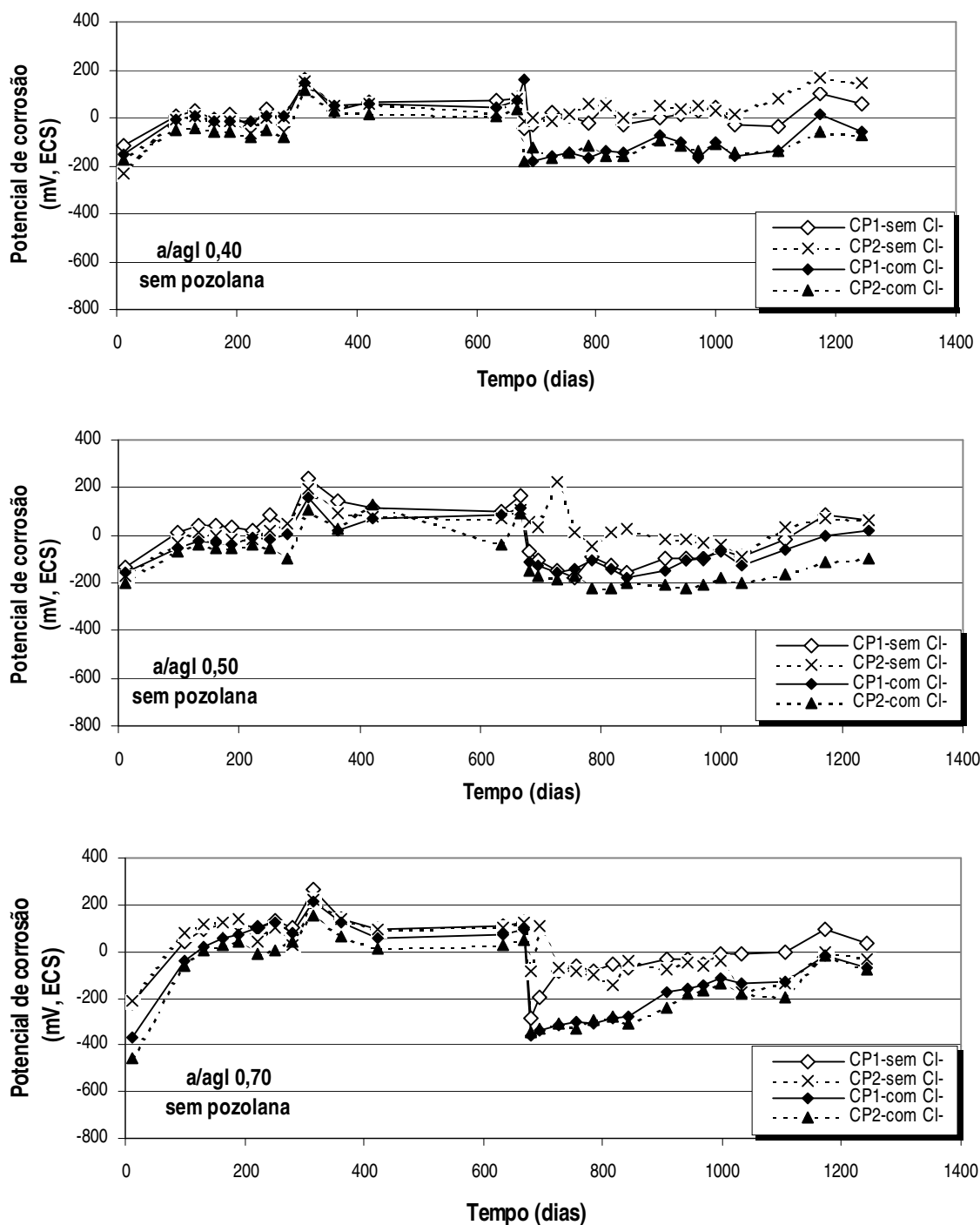


Figura 4.30 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 sem pozolana.

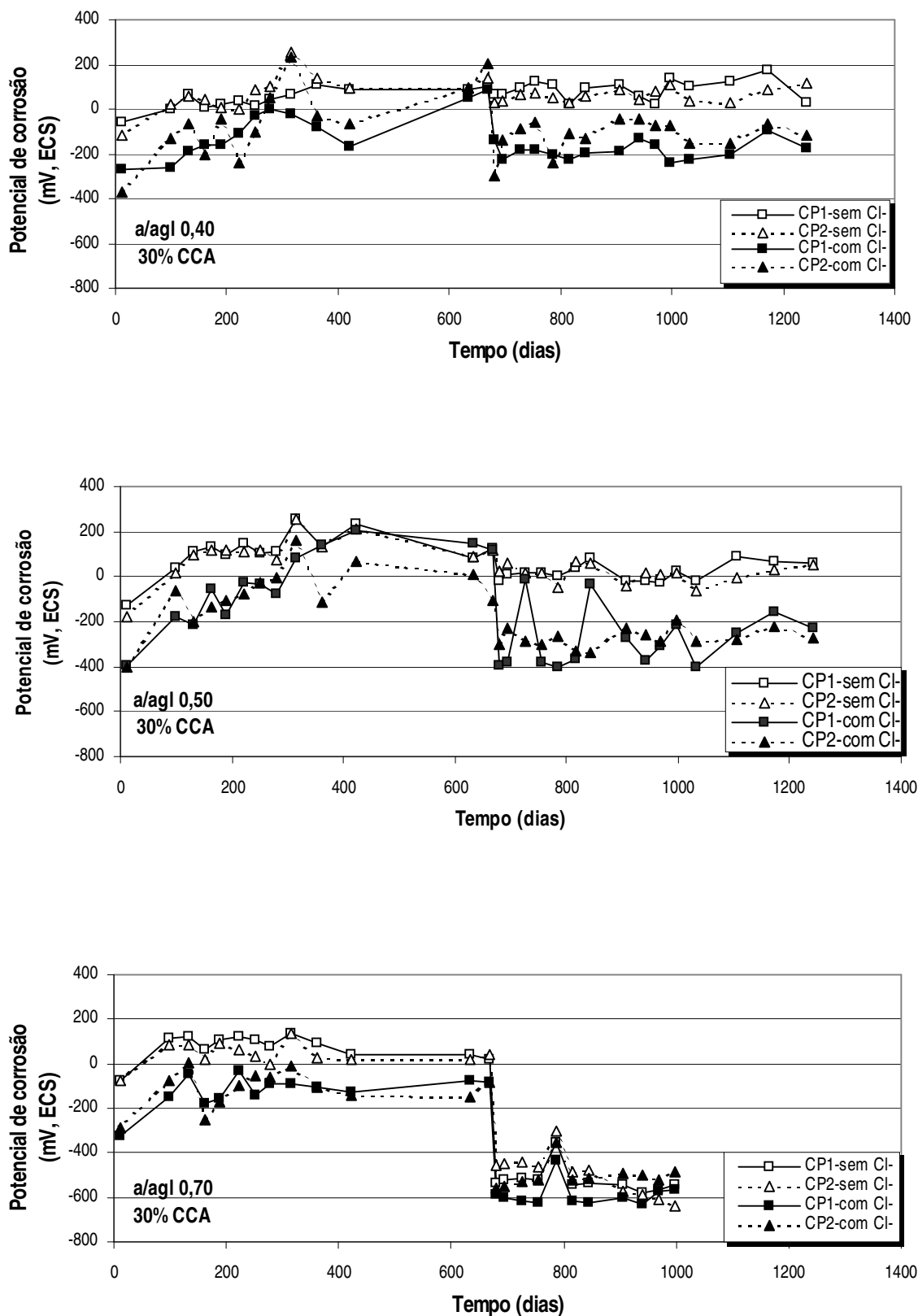


Figura 4.31 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 30% CCA, por massa de cimento.

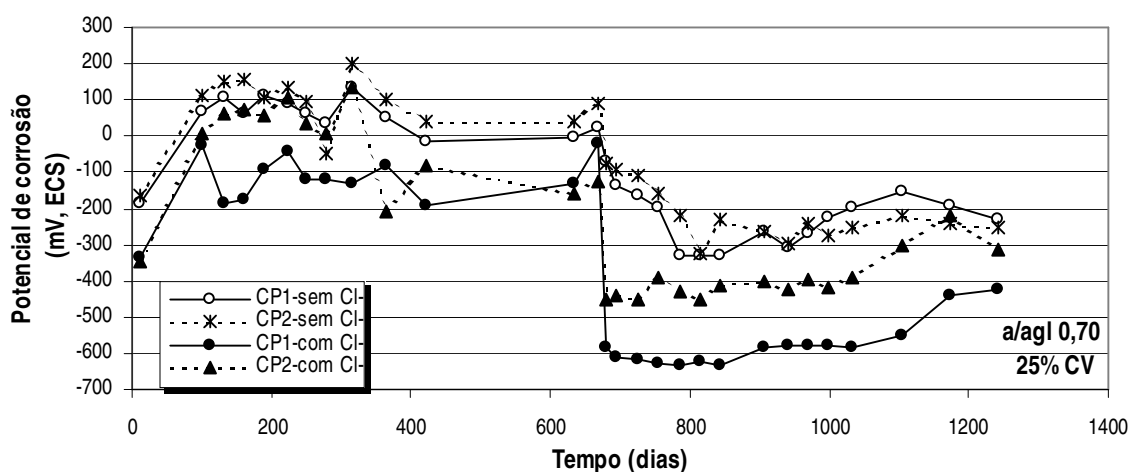
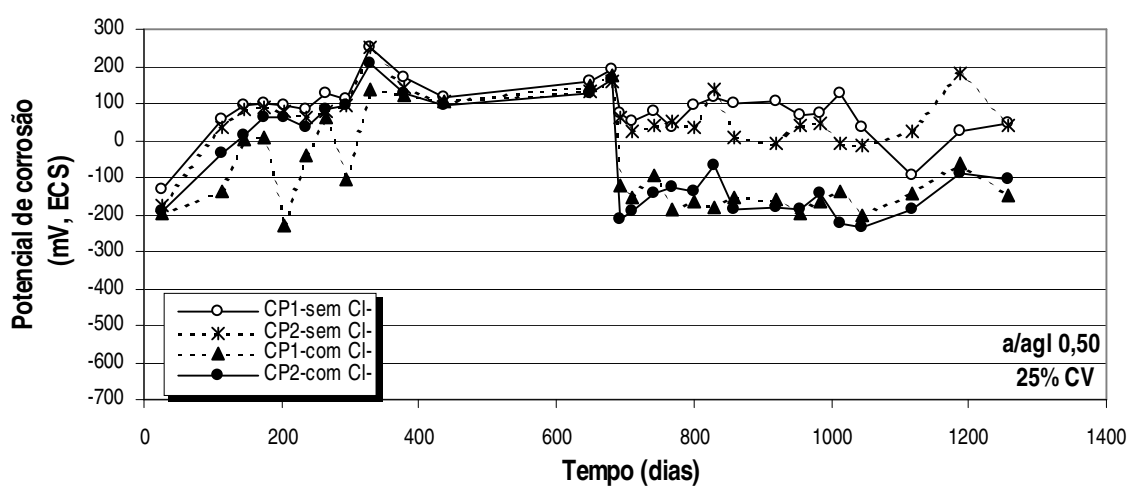
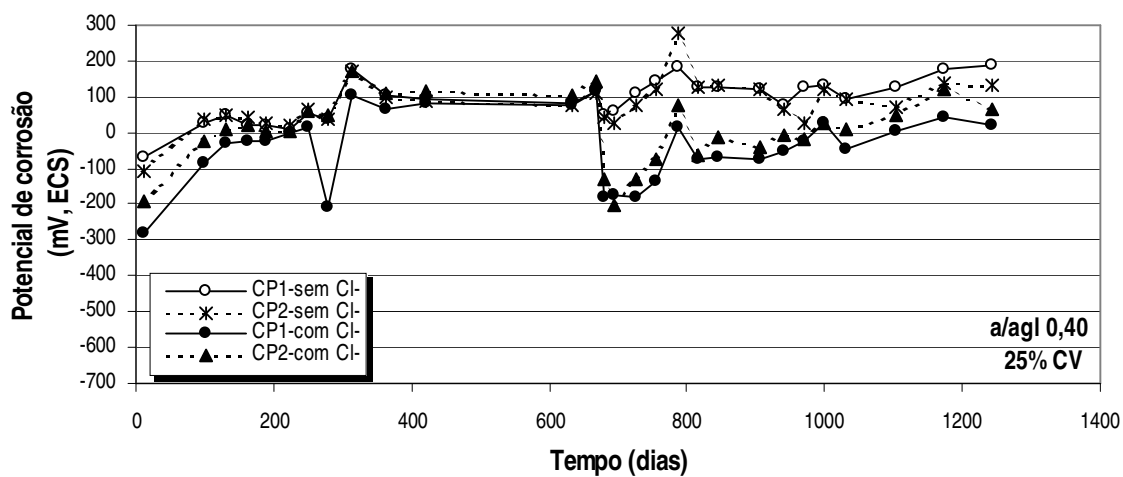


Figura 4.32 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agi 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 25% CV, por massa de cimento.

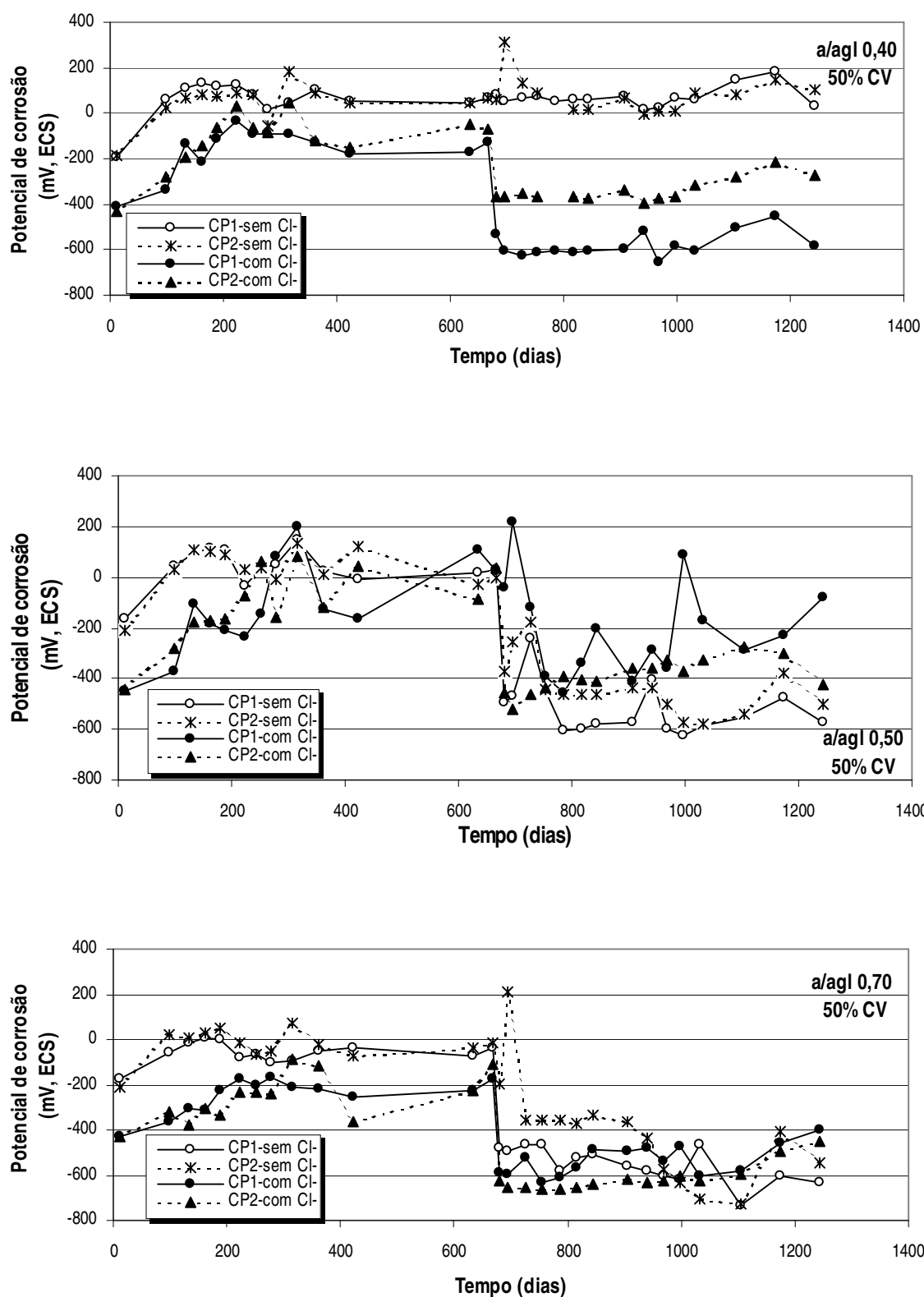


Figura 4.33 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}^C e E_{corr}^A) para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 com substituição de 50% CV, por massa de cimento.

4.11.2 Densidade de corrente galvânica (i_g)

As Figuras 4.34 a 4.37 mostram as densidades de corrente galvânica (i_g), isto é, as densidades de corrente que surgem quando se une o provável cátodo ao provável ânodo, embutidos nos dois espécimes de concreto. As medidas das i_g foram feitas a partir dos 190 dias da hidratação do cimento e os valores foram considerados negativos quando a i_g foi do provável ânodo para o provável cátodo. Quando no ambiente do laboratório (ao ar), aproximadamente até os 670 dias de idade, os aços embutidos nos concretos sem pozolana apresentaram valores das i_g , para todas as relações a/agl estudadas, variando em torno de $0,041 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, excluindo-se os valores observados aos 315 dias, pois não foram valores típicos. Os aços embutidos nos concretos com pozolana apresentaram valores maiores para as i_g , ficando, em média, em torno de $0,067$; $0,070$ e $0,078 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com substituição de 25% CV, 30% CCA e 50% CV. Após a permanência em imersão parcial, os concretos sem pozolana apresentaram valores das i_g menores ($<0,026 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) que no período anterior e estes foram decrescendo à medida que o tempo de imersão parcial foi aumentando, chegando a valores menores do que $0,012 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os aços embutidos nos concretos com substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV apresentaram as i_g maiores ($<1,92 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), também decrescendo à medida que os poros do concreto foram ficando cheios de água. Em alguns casos houve mudança de sentido da i_g , devido à inversão do potencial de corrosão, isto é, $E_{\text{corr}}^A > E_{\text{corr}}^C$.

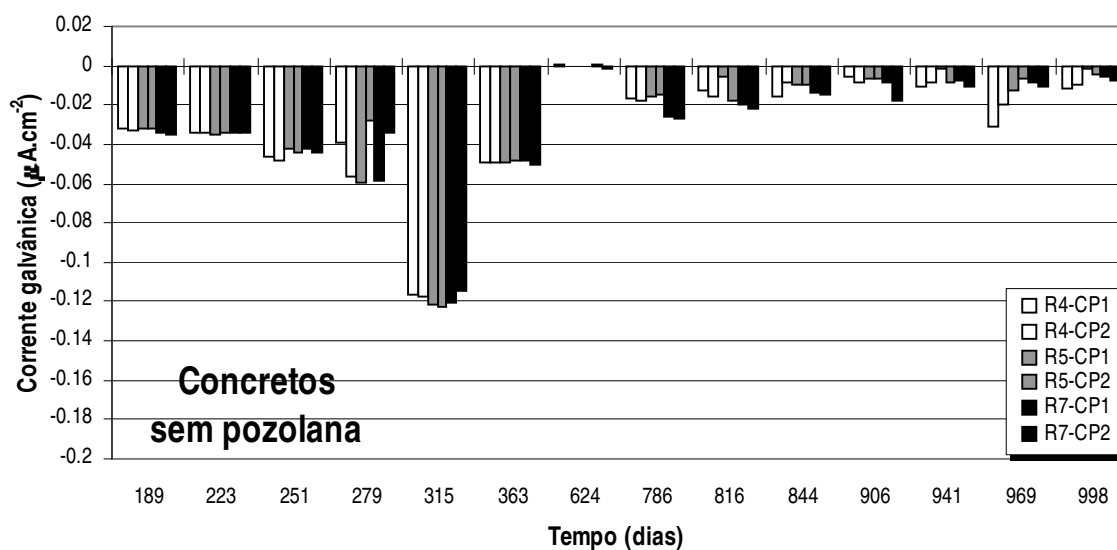


Figura 4.34 Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos sem pozolana.

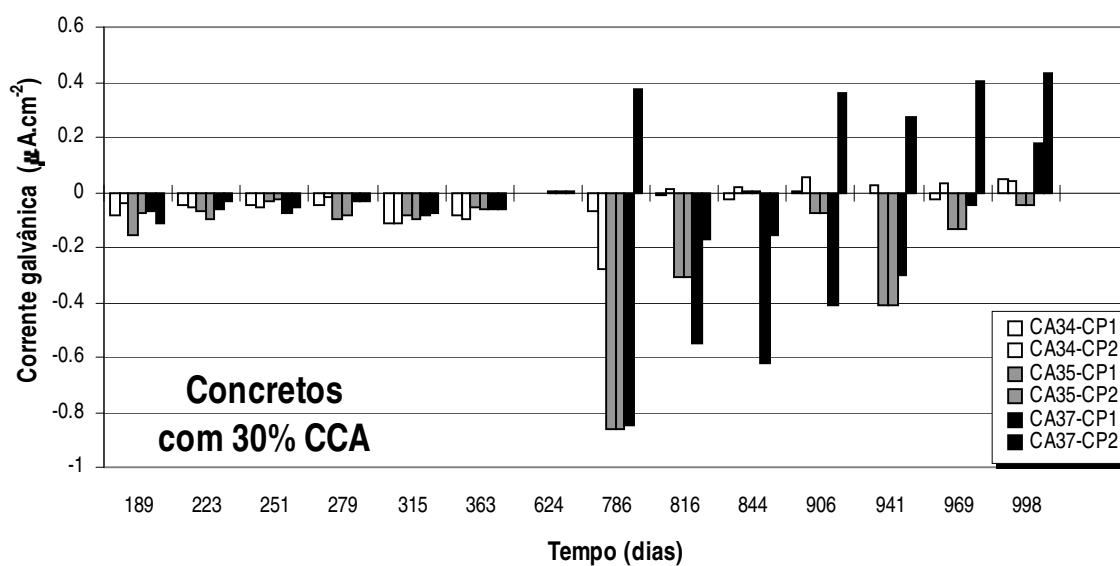


Figura 4.35 Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 30% CCA, por massa de cimento.

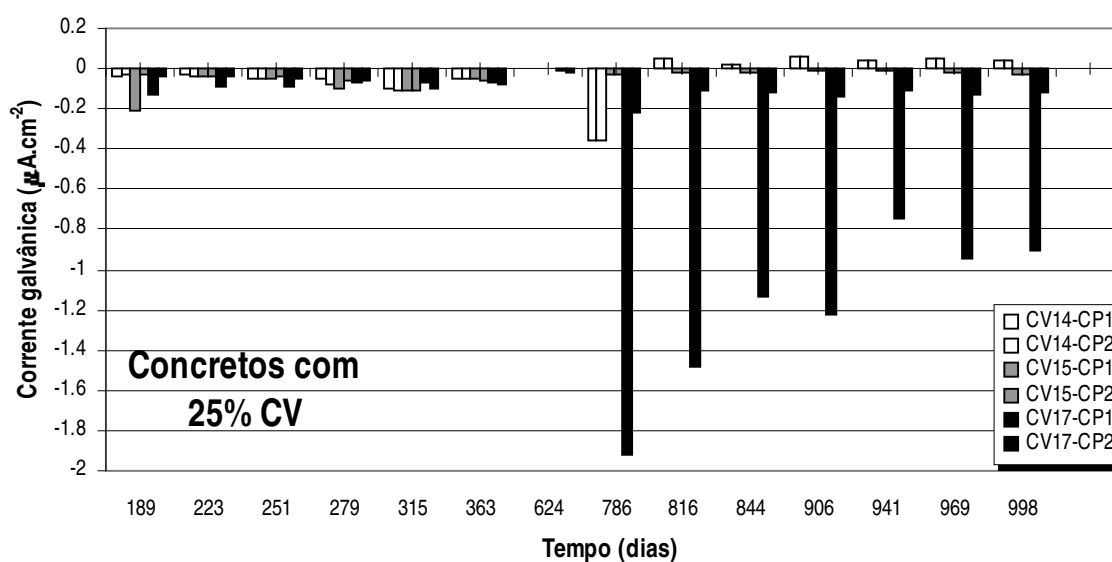


Figura 4.36 Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 25% CV, por massa de cimento.

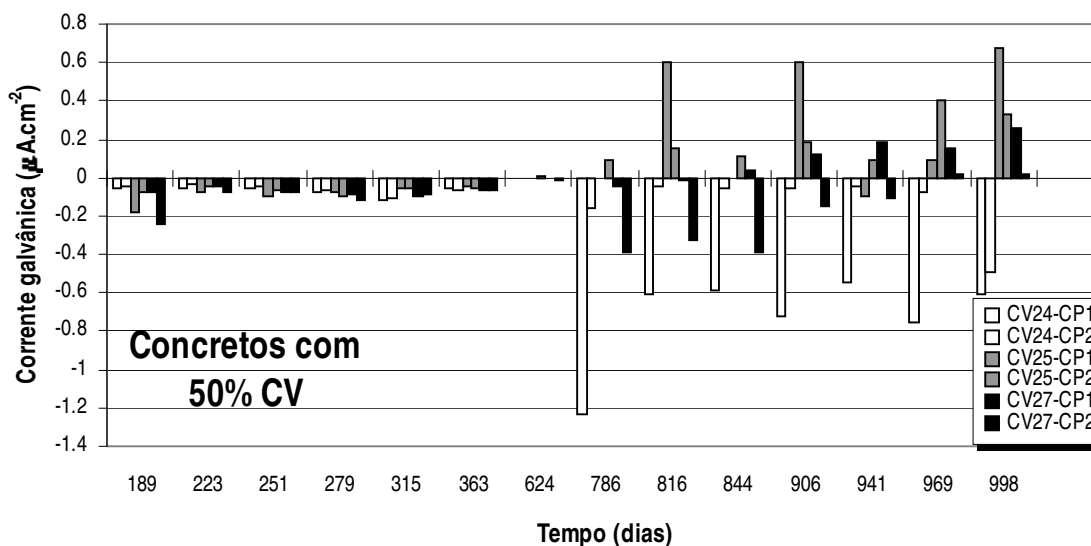


Figura 4.37 Evolução da densidade de corrente galvânica (i_g , $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) com o tempo (dias) para os concretos com substituição de 50% CV, por massa de cimento.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Entre os dois espécimes avaliados, observou-se que houve flutuações visíveis nos valores dos E_{corr}^A e diferenças nos valores das i_g durante todo o período de avaliação, principalmente para os aços embutidos nos concretos com pozolana, não havendo nenhuma tendência clara destas variações com a relação a/agl . Entretanto, este fato refletiu a dificuldade de se fazer medidas eletroquímicas para o aço embutido nos concretos com pozolana, mesmo estando com um certo teor de umidade nos poros. Também, tem que ser considerado a natureza estatística e probabilística do processo de corrosão por pite, ocorrendo como um processo estocástico, quando relacionado ao tempo de indução, de iniciação e quebra da passividade (Shibata, 1990). O comportamento bastante instável apresentado pelas variáveis analisadas (E_{corr}^A e i_g), provavelmente seja devido à presença das adições minerais pozolânica, que proporcionam o refinamento dos poros (transformação de um sistema contendo grandes poros em um com pequenos poros) e o refinamento dos grãos (transformação de grandes cristais C-H em pequenos cristais) (Papadakis et al., 1999), resultando no estrangulamento e aumento da tortuosidade dos vasos capilares. Isto pode conduzir a uma não homogeneidade da distribuição da umidade interna, do pH e da concentração de íons cloretos e conferir uma alta resistividade ao concreto. Logo, uma grande diferença nas medidas das i_g podem ser encontradas, pois tais heterogeneidades citadas influenciam no processo de corrosão.

Os valores mais negativo dos E_{corr}^A e dos E_{corr}^C , observados no início do período de avaliação, devem-se a grande quantidade da água que os concretos possuem após a sua moldagem e posterior manutenção em condições com U.R.= 80-95% e $T \sim 23^\circ\text{C}$, podendo impedir o livre acesso do oxigênio e, conseqüentemente, a formação instantânea da película passiva (Khan, 1991) e, também, diminuir a resistividade elétrica do concreto. Nos concretos com pozolana, tem-se, ainda, o efeito do consumo de hidróxido de cálcio pelas reações pozolânicas, interferindo nos valores dos E_{corr}^A e dos E_{corr}^C . Semelhante comportamento foi observado aos 7 dias da hidratação do cimento e discutido no item 4.8.2. Após 100 dias no ambiente do laboratório (ao ar), os potenciais atingiram os valores esperados para a passividade, pois em condições de menor teor de umidade nos poros, a concentração do oxigênio na interfase aço/pasta e a resistividade são maiores. Nesta condição de exposição, o E_{corr}^A apresentou valores mais negativos do que o E_{corr}^C , talvez devido à presença dos íons cloreto, que possuindo caráter higroscópico mantiveram a água dentro da matriz do concreto, diminuindo a sua resistividade. Uma evolução do E_{corr} para potenciais mais nobres, durante os 28 dias de cura a que ficaram sujeitos (de -267 mV para -173 mV,ECS), também foi observado por Castro et al. (2003), trabalhando com aços embutidos nos concretos com relação a/c 0,65 e adição de 0,7% CaCl_2 , por massa de cimento.

Na secagem, as densidades de corrente galvânica (i_g) desenvolvidas na macrocélula do presente estudo, na ordem de $0,041 \mu\text{A.cm}^{-2}$ e $0,072 \mu\text{A.cm}^{-2}$, respectivamente, para os aços embutidos em concretos sem e com pozolana., foram pequenas, pois as densidades de corrente são consideradas insignificantes, quando a $i_{\text{corr}} < 0,2 \mu\text{A.cm}^{-2}$ de acordo com o critério de avaliação do processo de corrosão em função da i_{corr} , proposto em Broomfield (1997). Uma atividade reduzida na macrocélula de corrosão foi também encontrada por Alonso et al. (1998) em concretos expostos durante 6 anos em um ambiente com U.R.= 65% e $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$. Isto pode ser atribuído à redução da cinética no cátodo e no ânodo, devido à resistividade do concreto entre os eletrodos. Numa macrocélula de corrosão, a distância entre o cátodo e o ânodo é maior e, então, a resistividade tem muito mais efeito do que em uma microcélula, onde minúsculos cátodos e ânodos são vizinhos (Rodríguez et al., 1999). Mas, segundo Gulikers (1996), a intensidade da corrente galvânica é significativamente influenciada, não pela resistividade do concreto, mas pela resistência do aço passivo a ser polarizado, pois o potencial do componente passivo tende a ir para valores menos positivos, quando conectado ao componente ativo. Então, além da resistividade do concreto e da resistência à polarização, a i_g varia com a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo (Andrade et al., 1992). O estudo feito por Arya e Vassie (1995) confirmou que concretos com menores relações a/agl dificultam o movimento de íons Fe^{2+} e do oxigênio no interior de sua porosidade interconectada, diminuindo as i_g . Entretanto, neste trabalho, quando os corpos-de-prova estavam ao ar, a relação a/agl

não influenciou na grandeza das i_g . Somente ficou claro a influência da diferença ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$) nos valores das i_g . Entretanto, os aços embutidos nos concretos sem pozolana e com relação a/agl 0,70 foram acompanhados do E_{corr}^A mais negativo e da ($E_{\text{corr}}^A - E_{\text{corr}}^C$) maior e, conseqüentemente, esperar-se-ia que apresentassem os valores das i_g pouco maiores, pelo menos bem no início da avaliação feita ao ar. Este comportamento era esperado, pois a relação a/agl, afetando a porosidade capilar dos concretos, interfere na sua resistividade e, desta forma, influencia na grandeza das i_g . No início do período de avaliação ao ar, já tendo iniciado o processo de secagem, os concretos com relação a/agl 0,70 possuíam grande quantidade de água nos seus poros e grande porosidade capilar, sendo os menos resistivos (Abreu, 1998). Contrariamente, no final do período de avaliação ao ar, foram os mais resistivos, pois perdem mais água para o meio. Mas, pareceu que a resistividade elétrica não foi o fator que comandou o desenvolvimento das i_g , considerando as condições de exposição propostas neste trabalho, mesmo por que a avaliação feita por meio do índice de vazios, não indicou uma diferença estatisticamente significativa para a porosidade aberta dos concretos sem pozolana. Mas, os estudos feitos por Parrott (1991) mostraram que o tempo de cura úmida e a relação a/agl não interferem muito no perfil de umidade dos poros do concreto com o tempo de exposição no ambiente do laboratório. Certamente este foi o motivo das i_g não terem variado por influência da relação a/agl.

Durante o período em que os concretos ficaram expostos ao ambiente do laboratório, a temperatura e a umidade relativa do ar sofreram variações. Até os 251 dias de monitoramento das i_g , a temperatura ficou em torno de $\sim 23^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do ar permaneceu em torno de $\sim 76\%$. No período seguinte, houve um aumento da temperatura ($28-30^\circ\text{C}$) e variações maiores da umidade relativa do ar ($58-85\%$), alternando-se períodos com baixa e com alta U.R. (dias chuvosos). Variações da umidade relativa do ar provocam a percolação da água do interior do concreto para o ambiente ou vice-versa (Isaia, 1985; López e González, 1993), sendo que a secagem superficial não depende somente da umidade relativa do ar, mas dependerá sobretudo do número e do tamanho dos poros capilares abertos na superfície do concreto (Akita et al., 1997). Bem provavelmente, com a mudança climática houve o movimento da água no interior dos corpos-de-prova, explicando as variações nas medidas das i_g encontradas entre os dois C.P. de mesmo traço sem pozolana aos 279 dias de avaliação (Figura 4.34). As pesagens feitas no período de U.R. baixa, não revelaram uma grande perda de massa. Deste modo, as taxas de perdas de água dos C.P. foram bem menores neste período, concordando com as conclusões de Akita et al. (1997), que ao manterem os C.P. sob condições controladas de temperatura e umidade (20°C e U.R.= 60%) observaram que na secagem a saída de água vai sendo dificultada à medida que o teor de umidade dos poros vai diminuindo (o coeficiente de difusão depende do teor de umidade dos poros). Por outro lado, com menor teor de

umidade nos poros a permeabilidade ao ar aumenta, principalmente quando o sistema fica em equilíbrio higroscópico com uma umidade relativa do ar menor do que 65% (Parrott, 1990). Então, no caso deste trabalho, a umidade do interior dos poros dos concretos sem pozolana sofrendo uma redistribuição interna, ocasionada pela baixa U.R. e maiores temperaturas aos 351 dias de avaliação, deve ter atingido um teor próximo ao crítico nos poros dos arredores da interface pasta/aço (GS=60%), estabelecido por González et al.(1993), o qual observou para este GS uma taxa de corrosão máxima ocorrendo na superfície das barras embutidas em argamassas contaminadas com Cl. Com o aumento de temperatura ambiente há um aumento da condutividade elétrica da solução dos poros (Gentil, 1996), podendo ocorrer um aumento da concentração de íons cloreto e uma diminuição da concentração de oxidrilas (Maslehuddin et al., 1997). Conseqüentemente, a relação $[Cl^-]/[OH^-]$ ficará maior, levando o sistema estudado a assumir maiores densidades de corrente de corrosão. Com a continuidade das temperaturas altas e U.R. baixas no período, certamente as i_g do sistema foram sendo controladas pela alta resistividade do concreto, chegando a valores insignificantes aos 624 dias de avaliação. Nos concretos com pozolana não houve grandes variações nos valores das i_g no mesmo período, podendo estar relacionado à maior dificuldade destes em perder a água contida nos seus poros situados em maiores profundidades, como ao nível da armadura, quando comparados aos concretos sem pozolana (Parrott, 1991).

Quando os corpos-de-prova foram colocados em imersão parcial, os potenciais E_{corr}^A e os E_{corr}^C assumiram valores mais negativos. A diferença entre os potenciais ($E_{corr}^A - E_{corr}^C$) variou conforme variou a relação a/agl. As diferenças encontradas de 200-300 mV(ECS) são típicas para o aço ativo e passivo embutido em concreto com um certo teor de umidade dos poros (Rodríguez et al., 1999), e foram observadas neste trabalho para os aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl. Com certo teor de umidade nos poros do concreto, no primeiro momento, a atividade da macrocélula de corrosão aumentou, pois a resistividade diminuiu principalmente nos concretos com maior relação a/agl e com pozolana estudados neste trabalho, que apresentaram uma porosidade aberta maior, avaliada por meio do índice de vazios. Entretanto, conforme o teor de umidade nos poros do concreto foi aumentando, ocorreu a redução gradual na atividade da macrocélula de corrosão e os valores dos E_{corr}^A foram tornando-se mais positivos. Chang et al. (2002), trabalhando com uma macrocélula de corrosão coplanar, observaram uma queda significativa das i_g que foi acompanhada por valores mais negativos dos E_{corr} , variando entre -692 e -721 mV(ECS), com o aumento do tempo de imersão. No trabalho destes autores, após a permanência por 16 semanas em imersão na água do mar, os resultados indicaram que houve controle da reação catódica por falta de disponibilidade de oxigênio, afetando a intensidade das i_g .

Em imersão parcial, os aços embutidos nos concretos sem pozolana deste trabalho mantiveram a atividade da macrocélula de corrosão segundo a mesma tendência dos demais, isto é, diminuindo à medida que o tempo de imersão parcial foi aumentando, porém numa taxa menor e sem mostrar uma tendência clara da influência da relação a/agl nos valores das i_g . Neste caso, após a imersão parcial, os valores dos E_{corr}^A ficaram na faixa de -70 a -225 mV(ECS), tornando-se mais nobres a partir dos 906 dias de idade. Segundo Alonso et al. (1998), nesta faixa de potenciais observadas neste trabalho, dois processos interagem na interface aço/pasta: a oxidação do ferro (no ânodo: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ e no cátodo: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$) e a transformação da camada de óxido por oxidação da magnetita (no ânodo: $3Fe_3O_4 \leftrightarrow 4\gamma-Fe_2O_3 + Fe^{2+} + 2e^-$). Em potenciais na ordem de -225 mV(ECS), o equilíbrio é deslocado para o lado da formação da magnetita e pela oxidação do Fe^{2+} . Em ambiente com oxigênio, maior quantidade de Fe^{3+} estará presente no produto de corrosão e maior será a contribuição deste processo redox no valor das i_g . Por outro lado, quanto maior a i_g mais acúmulo de produto de corrosão ocorrerá sobre o ânodo, diminuindo a região ativa e valores mais nobres dos E_{corr}^A serão encontrados. A atividade da macrocélula de corrosão será reduzida pelos produtos da corrosão obstruindo o ânodo. Em ambiente com oxigênio disponível, devido à atividade redox do Fe^{2+}/Fe^{3+} e a quantidade de produtos de corrosão acumulados no ânodo, pode ocorrer uma mudança de comportamento, isto é, este passar a funcionar como um cátodo. Os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, com substituição de 25% CV e aqueles com relação a/agl 0,40, com substituição de 30% CCA, também apresentaram, quando colocados em imersão parcial, valores dos E_{corr}^A aproximadamente na mesma faixa ($+75$ a -239 mV,ECS) dos concretos sem pozolana. Então, o comportamento destes deve ter sido similar ao daqueles.

Pelos resultados obtidos, pôde-se verificar que os aços embutidos nos demais concretos tiveram um comportamento diferenciado daqueles referidos no parágrafo anterior. Os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV, 50% CV e 30% CCA apresentaram os valores dos E_{corr}^A numa faixa bem mais catódica, isto é, variando de -300 a -660 mV(ECS), entre o início do período de imersão parcial até aproximadamente os 906 dias de idade. As medidas feitas com a técnica de R_p para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, com substituição de 30% CCA, no final do período de avaliação, demonstraram que o cátodo estava com valor mais baixo da R_p ($150k\Omega.cm^2$), significando que a película passiva, neste caso, não estava tão protetora e, certamente, juntamente com a presença da macrocélula de corrosão se teve a ação de microcélulas de corrosão no cátodo, provavelmente devido à difusão dos íons cloreto para o lado da célula sem adição de $CaCl_2$ na mistura, ocasionando a diminuição da área real do cátodo. Se a relação das áreas A_C/A_A estiver diminuindo, esta irá ocasionar a diminuição das i_g . Os

estudos feitos por Arya e Vassie (1995) demonstraram que a i_g diminui significativamente com a diminuição da relação de áreas A_c/A_A . No caso específico deste trabalho, como $E_{corr^A} > E_{corr^C}$, a disponibilidade de oxigênio nas adjacências do cátodo devia estar comprometida no final do período de avaliação. Considerando os resultados obtidos no item 4.8.2, a hipótese da diminuição da i_g devido ao controle catódico, não deve ser desprezada nestes casos.

Nos aços embutidos nos demais concretos com relação a/agl 0,70, o cátodo encontrava-se bem passivado ($R_p \sim 10^6 \Omega \cdot cm^{-2}$) no final do período de avaliação e a diminuição das i_g podem estar relacionadas ao aumento do depósito de produto de corrosão no ânodo, devido à alta densidade das i_g , obstruindo o mesmo e reduzindo a atividade da macrocélula de corrosão, além de diminuir a área ativa do ânodo pela formação de uma capa de óxido. Após um tempo prolongado, o produto de corrosão pode levar o ânodo a agir como um cátodo, isto é, provocar uma inversão no comportamento dos eletrodos. Sempre que $E_{corr^A} < E_{corr^C}$, houve a inversão no sentido da i_g .

Quando $A_A/A_C > 1/10$, a contribuição da macrocélula de corrosão torna-se pequena em relação à contribuição das microcélulas no processo de corrosão (Andrade et al., 1992; Rodríguez et al., 1999). Neste trabalho, algumas medidas feitas de densidade de corrente no ânodo (i_{corr^A}) no final do período de avaliação pela técnica de R_p , usando-se a constante B da equação de Stern e Geary (1957) igual a 26 mV ($i_{corr^A} = B/R_p$), mostraram que as i_{corr^A} excederam as i_g de 2,5 a 5 vezes. Dependendo do valor do E_{corr^A} , a i_g pode ser bem menor do que a i_{corr^A} (Gulikers, 1996).

Quando expostos no ambiente do laboratório, as i_g tenderam para valores maiores quando $E_{corr^A} \sim E_{corr^C}$. Para o caso dos aços embutidos nos concretos sem pozolana, os valores das i_g chegaram a cerca de $0,123 \mu A \cdot cm^{-2}$. Quando em imersão parcial, o efeito foi contrário. Nas situações em que $E_{corr^A} \sim E_{corr^C}$, ocorreu diminuição das i_g , como era esperado e, deste modo, concordando com os resultados obtidos por Gulikers (1996) que demonstrou que as i_g são uma função da diferença ($E_{corr^A} - E_{corr^C}$). Quanto menores estas diferenças, menores serão as i_g desenvolvidas na macrocélula de corrosão.

Finalmente, considerando-se a revisão bibliográfica feita (item 2.1.6), não se considerou o efeito da carbonatação, pois esta influencia muito pouco, quando os corpos-de-prova são curados adequadamente e mantidos com alto teor de umidade como no caso deste experimento, os quais as macrocélulas ficaram, em grande parte do tempo de avaliação, sob imersão parcial.

4.12 COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO DO OXIGÊNIO ($D_{ef}(O_2)$)

Neste trabalho, a inclusão desta técnica teve como objetivo complementar o estudo sobre o comportamento eletroquímico do aço embutido no concreto, já que o oxigênio participa de modo relevante no processo de corrosão.

Os valores médios para o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$), obtidos experimentalmente para algumas misturas estudadas e a partir de dois corpos-de-prova de mesmo traço (no mínimo), conforme descrito no item 3.6.1.6, estão apresentados na Tabela 4.30. Os resultados do $D_{ef}(O_2)$ variaram com o teor de umidade dos poros do concreto, a presença ou não da CV e a relação a/agl. Para a condição de exposição com U.R.=80-95% e $T\sim 23^\circ\text{C}$, o parâmetro analisado mostrou-se, para os concretos sem ou com 25% CV, tanto maior quanto maior a relação a/agl. Entretanto, para a condição de poros saturados com água, a presença da pozolana e a relação a/agl não influenciaram efetivamente no $D_{ef}(O_2)$. O valor do $D_{ef}(O_2)$ foi maior somente para o concreto com relação a/agl 0,40, sem pozolana, contrariando o comportamento geral observado para esta variável.

Tabela 4.30 Valores médios do coeficiente de difusão efetivo do oxigênio, em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, determinado pelo método potencioestático no estado estacionário para concretos com ou sem 25% CV, relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70 e com diferentes teores de umidade nos poros.

CONCRETOS		Coeficiente de difusão efetivo do oxigênio- $D_{ef}(O_2)$ ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$)	
% pozolana	Relação a/agl	U.R.=80-95% e $T\sim 23^\circ\text{C}$	saturado
Sem pozolana	0,40	51,00	16,00
	0,50	57,30	3,30
	0,70	59,40	3,20
Substituição de 25% CV	0,40	25,90	2,40
	0,50	28,10	2,50
	0,70	41,60	1,65

Na Tabela 4.31 está apresentada a análise da variância para o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$).

Tabela 4.31 Análise da variância para os resultados do coeficiente de difusão efetivo do oxigênio para concretos com ou sem 25% CV, relação a/agl 0,40, 0,50 e 0,70, mantidos em ambiente com U.R.=80-95% e T~23°C ou com os poros saturados

CAUSAS DA VARIAÇÃO	GL	QM	F _{calc}	F _{5%}	SIGN
Água / Aglomerante (A)	2	0,329	0,16	3,88	NS
Teor de Pozolana (B)	1	14,913	7,22	4,75	*
Teor de umidade nos poros (C)	1	105,424	51,06	3,88	*
Resíduo	18	2,065			

Nota:* Significativo

NS Não Significativo

Verificou-se um efeito significativo (ao nível de 5%) do teor de umidade ($F_{\text{calc}}= 51,06$) e da presença de 25% CV ($F_{\text{calc}}= 7,22$) na variável $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$. Na condição de poros saturados, o $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$ foi cerca de 3 a 19 vezes menor do que aquele obtido para a condição de exposição em ambiente com U.R.=80-95% e T~23°C, isto é, com menor teor de umidade nos poros, considerando-se os concretos com e sem a pozolana. A relação a/agl, neste trabalho, embora tenha influenciado no valor do $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$, apresentou efeito não significativo sobre a variável analisada.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão efetivo do oxigênio no concreto na condição saturado deste trabalho estão na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados por outros autores. Figueiredo et al. (1997), trabalhando com corpos-de-prova de aço embutidos em argamassa (a/c 0,50) com adição de 3% CaCl_2 , por massa do cimento, e cobrimento de 0,70 cm, mantidos em ambiente com U.R.=100% por mais de 100 dias, sendo depois colocados sob condição parcialmente submerso, utilizando-se da mesma técnica proposta neste estudo, determinaram para o $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$ o valor de $2,07 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ depois de um ano da hidratação do cimento. Em argamassas, o coeficiente de difusão do oxigênio encontrado foi menor do que nos concretos de mesma relação a/c (Gjorv et al., 1986). Para uma argamassa (a/c 0,60) sem pozolana, curada em água a 20°C por 28 dias, o $D_{\text{ef}}(\text{O}_2)$ determinado, usando-se uma célula de difusão, foi de aproximadamente um terço daquele encontrado para o concreto de mesma relação a/c (Kobayashi e Shuttoh, 1991). Houst et

al.(1993) concluíram que o $D_{ef}(O_2)$ para uma argamassa com 48,6% de areia, em volume, foi cerca de 44% daquele obtido para uma pasta, ambas em ambiente com U.R.= 55%. Os mesmos autores também observaram que com o aumento de até 50%, em volume, da quantidade de areia na pasta houve uma diminuição do $D_{ef}(O_2)$, pois a areia age como um obstáculo, diminuindo a área transversal efetiva ao transporte ao mesmo tempo que aumenta a tortuosidade do caminho. Porém, quando o volume de areia foi maior do que 50%, o $D_{ef}(O_2)$ aumentou pois a porosidade da zona de transição pasta/agregado se torna interconectada, facilitando o transporte de gases. Variando o teor de cimento nos concretos, Buenfeld e Okundi (1998) chegaram a uma conclusão semelhante à obtida por Houst et al.(1993). Quanto menor o teor de cimento no concreto (conseqüentemente, maior o volume de agregados), menor foi o $D_{ef}(O_2)$ encontrado pelos autores citados.

Hansson (1993), para corpos-de-prova em argamassa na condição saturada (a/c 0,50) e aço com cobertura de 1 cm, obteve o valor de $4,25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o $D_{ef}(O_2)$. O resultado desta autora também está na mesma ordem de grandeza ($10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) daqueles encontrados neste trabalho para semelhantes condição de exposição e método de avaliação, embora os corpos-de-prova avaliados pela autora, sejam de argamassa. As condições de cura, traço, condições de exposição e o método de determinação do $D_{ef}(O_2)$, usados pelos autores citados, interferem, mais ou menos, no valor do $D_{ef}(O_2)$ e não foram exatamente iguais daqueles adotados neste estudo. Então, pode-se afirmar que os resultados obtidos neste trabalho estão mais próximos daqueles encontrados por outros pesquisadores, considerando-se as diferenças envolvidas.

Nos estudos feitos por Kobayashi e Shuttoh (1991), considerando concretos (a/c=0,60) com teor de umidade nos poros de 80%, foi determinado um $D_{ef}(O_2)$ igual a $68 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sendo este valor também da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados neste trabalho, que provavelmente possuíam teor de umidade nos poros maior do que 80% por estarem em equilíbrio com um ambiente com U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ\text{C}$. Por isso, estes apresentaram um $D_{ef}(O_2)$ pouco menor, como pode ser visualizado na Tabela 4.30. Segundo os mesmos autores, um teor maior de umidade nos poros do concreto diminui o movimento das moléculas do oxigênio por bloqueio dos poros capilares.

Embora o efeito da relação a/agl no $D_{ef}(O_2)$ tenha sido não significativo na análise feita do conjunto, houve uma contribuição deste parâmetro na redução do movimento das moléculas de oxigênio nos concretos mais densos. As relações a/c mais baixas, influenciando na porosidade capilar do concreto (Mehta e Monteiro, 1994), afetam o movimento da molécula do oxigênio por meio da mudança de mecanismo de transporte. Segundo Houst e Wittmann (1994), quando a dimensão dos poros é muito pequena, o movimento do gás por meio da colisão de uma molécula com a outra, que

ocorre predominantemente nos grandes poros, é substituído por um movimento ocasionado pela colisão das moléculas do gás nas paredes dos vasos capilares. Nos poros de pequenas dimensões, somando-se a este movimento, as moléculas de oxigênio podem se mover ao longo das paredes dos poros por sucessivas reações de adsorção e desorção.

O refinamento dos poros, proporcionado pela presença de 25% CV, também contribuiu para a redução do $D_{ef}(O_2)$. Neste trabalho, foi considerável o efeito da CV no $D_{ef}(O_2)$, em relação aos concretos sem esta pozzolana. Para os concretos mantidos em ambiente com U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ C$, a redução no $D_{ef}(O_2)$ proporcionada pela presença da CV foi de 49% (a/agl 0,40), 51% (a/agl 0,50) e 30% (a/agl 0,70). Ngala et al.(1995) também obtiveram uma considerável redução deste parâmetro, trabalhando com pastas de cimento com 30% CV, mantidas em ambiente com U.R.=90,7%, chegando a ser menor do que 37,9% (a/c=0,40), 35,9% (a/c=0,50) e 59,2% (a/c=0,70), em relação a pasta sem CV. Buenfeld e Okundi (1998) observaram uma diminuição de cerca de 22% no $D_{ef}(O_2)$, comparando concretos de relação a/c 0,40, executados com cimento comum ou com cimento pozzolânico (40% CV), ambos com um consumo de cimento de 400 kg.m³.

O maior valor médio para o $D_{ef}(O_2)$ ($=16,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), obtido para o concreto com relação a/agl=0,40 na condição de poros saturados, pode estar relacionado ao fenômeno de histerese, típico dos processos de sorção/desorção em sólidos porosos ("*ink-bottle effect*"). Devido à forma irregular dos poros do concreto, que apresentam cavidades capilares, ou vazios, interconectados por passagens estreitas, a água fica presa nas cavidades ao longo do caminho, na desorção (secagem). Após bloqueia a entrada nas cavidades, durante a sorção (umedecimento). Neste trabalho, todos os corpos-de-prova foram submetidos ao mesmo tempo de secagem (72h) e umedecimento (72h) e, provavelmente, o tempo requerido para a saída da água livre dos poros no concreto de mais baixa relação a/agl seja bem maior, pois as cavidades existentes, neste caso, são inferiores a 100nm (Mehta e Monteiro, 1994) e o pequeno diâmetro da parte estreita dos canais de interconexão também dificulta a saída da água. O concreto com relação a/agl 0,40 e substituição de 25% CV não apresentou um valor excepcional para o $D_{ef}(O_2)$, provavelmente por apresentar maior índice de vazios (Tabela 4.4) e maior absorção de água (Tabela 4.6) do que o concreto com relação a/agl 0,40 sem pozzolana, portanto não ficando sujeito ao "*ink-bottle effect*".

O método potencioestático no estado estacionário, usado para a determinação da corrente catódica e, conseqüentemente, a determinação do coeficiente efetivo de difusão do oxigênio, conforme descrito no item 3.6.1.6, é um método mais preciso do que outros métodos usados para este fim, tais como o método de interrupção potencioestático e o método potenciodinâmico, segundo Gjorv et al. (1986). Porém, o método utilizado neste trabalho requer um potencioestato para cada corpo-de-

prova e o ensaio é de longa duração (mais de 12 horas). Se o ambiente de ensaio não tiver condições controladas de temperatura e umidade, sendo o teor de umidade um fator importante (confirmado pela análise da variância, Tabela 4.31), pode-se ter um erro devido à variação de temperatura e da umidade do dia em relação à noite, maior ou menor dependendo da estação. Também pode ocorrer a redução incompleta do oxigênio presente no corpo-de-prova, devido ao término do ensaio antes do prazo da redução total desta espécie. Depois de certo tempo, a variação da corrente catódica medida é muito pequena.

Como o efeito da umidade sobre a variável $D_{ef}(O_2)$ é muito grande, neste trabalho, procurou-se manter as condições de umidade propostas durante o ensaio envolvendo o corpo-de-prova por um pano umedecido em água (concretos mantidos em U.R.=80-95% e $T \sim 23^\circ C$) ou mantendo o mesmo imerso em água (concreto com poros saturados). Além destes cuidados, o ensaio foi conduzido no período noturno. Com a mesma preocupação, o comitê da RILEM recomenda que haja um pré-condicionamento de todos os corpos-de-prova em ambiente com U.R.=75% e $T \sim 23^\circ C$ para uma redistribuição homogênea de umidade por todo o corpo-de-prova, quando se deseja determinar a permeabilidade aos gases, obedecendo as recomendações da RILEM TC 116-PCD (1999).

Na determinação do $D_{ef}(O_2)$, foram consideradas as restrições que os componentes do concreto impõe à difusão livre das moléculas de oxigênio no seu interior. Tais restrições podem ser de ordem física (presença da CV, relação a/agl, teor de umidade, etc) e química (fixação de íons ou hidratação de compostos do cimento, etc).

4.13 INSPEÇÃO VISUAL

Alguns corpos-de-prova, após o término do período de ensaios, foram rompidos e, por inspeção visual, avaliou-se o estado de corrosão da superfície exposta da barra devido à ação dos íons cloreto difundidos nos ciclos de imersão e secagem, ou adicionados à água de amassamento.

Observou-se que o ataque foi maior ou menor dependendo do traço, isto é, as perdas de massa foram tanto maiores quanto maior a relação a/agl e o teor de pozolana presente. A superfície exposta corroída apresentou-se diferente conforme o tipo de contaminação, isto é, se pelo efeito da difusão dos íons cloreto durante os ciclos de imersão e secagem ou da incorporação dos mesmos durante a mistura. Os aços embutidos no concreto, que ficaram sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, apresentaram um número maior de pontos ou de pequenas áreas corroídas, ficando estas localizadas em determinadas regiões específicas, tais como no lado do cobrimento, próximo à borda da fita isolante ou nas proximidades da nervura longitudinal. Nos aços embutidos no concreto contaminado com 2,5% $CaCl_2$, na mistura, os pontos de corrosão estavam distribuídos de modo disperso na superfície exposta da barra. Em ambos os casos, áreas corroídas (zonas anódicas) alternaram-se com áreas sem nenhuma corrosão (zonas catódicas).

Quando a corrosão foi muito intensa, esta se deu localizada numa certa região preferencial, que foi favorecida por crescimento dos pequenos pontos iniciais, formando regiões na superfície metálica corroída intensamente, com profundidade, geralmente, menor do que o seu diâmetro e com os produtos de corrosão firmemente aderidos, sendo assim necessitando maior tempo para a limpeza. Os aços nos concretos com substituição de 30% CCA, 25% CV e 50% CV, em ambos tipos de contaminação, apresentaram corrosão mais intensa, quando estavam embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70. Nos aços embutidos nos concretos com CCA, observaram-se zonas com óxido preto juntamente com óxido marrom, geralmente, este último cobrindo o primeiro.

Em alguns casos, houve o desenvolvimento de corrosão sob a fita isolante (corrosão em fresta) usada para delimitar a área exposta. Este problema ocorreu também com outros pesquisadores (Figueiredo, 1994; Cabral, 2000). Nos aços embutidos nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, em alguns casos, ocorreu corrosão na parte externa da barra de aço embutida, devido ao longo tempo de duração do período de exposição aos ciclos. Este problema de corrosão fora da área de exposição do corpo-de-prova leva a erros, quando se deseja fazer uma comparação entre as perdas gravimétricas e as perdas eletroquímicas. A perda de massa fora da área de estudo não é computada pelas técnicas eletroquímicas, uma vez que não existe contato entre as regiões. Deste modo foram descartados os corpos-de-prova com corrosão na extremidade externa da barra, para não se incluir um erro casual no valor da constante B estimada neste trabalho.

4.14 RELAÇÃO DAS VARIÁVEIS: PERDA DE MASSA GRAVIMÉTRICA E PERDA DE MASSA ELETROQUÍMICA

A Figura 4.38 (a) e (b) apresenta a correlação entre a perda de massa gravimétrica, em mg, e $0,025 \times R_p^{-1}$, em $k\Omega$, para os aços embutidos nos concretos de diferentes traços estudados, contaminados com íons cloreto por difusão (ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar) ou pela adição na produção (2,5% $CaCl_2$, por massa de aglomerante). As perdas de massa eletroquímica e gravimétrica foram calculadas conforme os itens 3.6.1.2 e 3.6.2.2, respectivamente. Os coeficientes de determinação foram altos, demonstrando que as variáveis estudadas ficaram fortemente relacionadas por meio de uma regressão linear. Assim, 98,45% da variabilidade da perda de massa gravimétrica foram explicadas pela variação de $0,025 \times R_p^{-1}$ no estado de corrosão passiva, e 92,67% explicadas no estado de corrosão ativa.

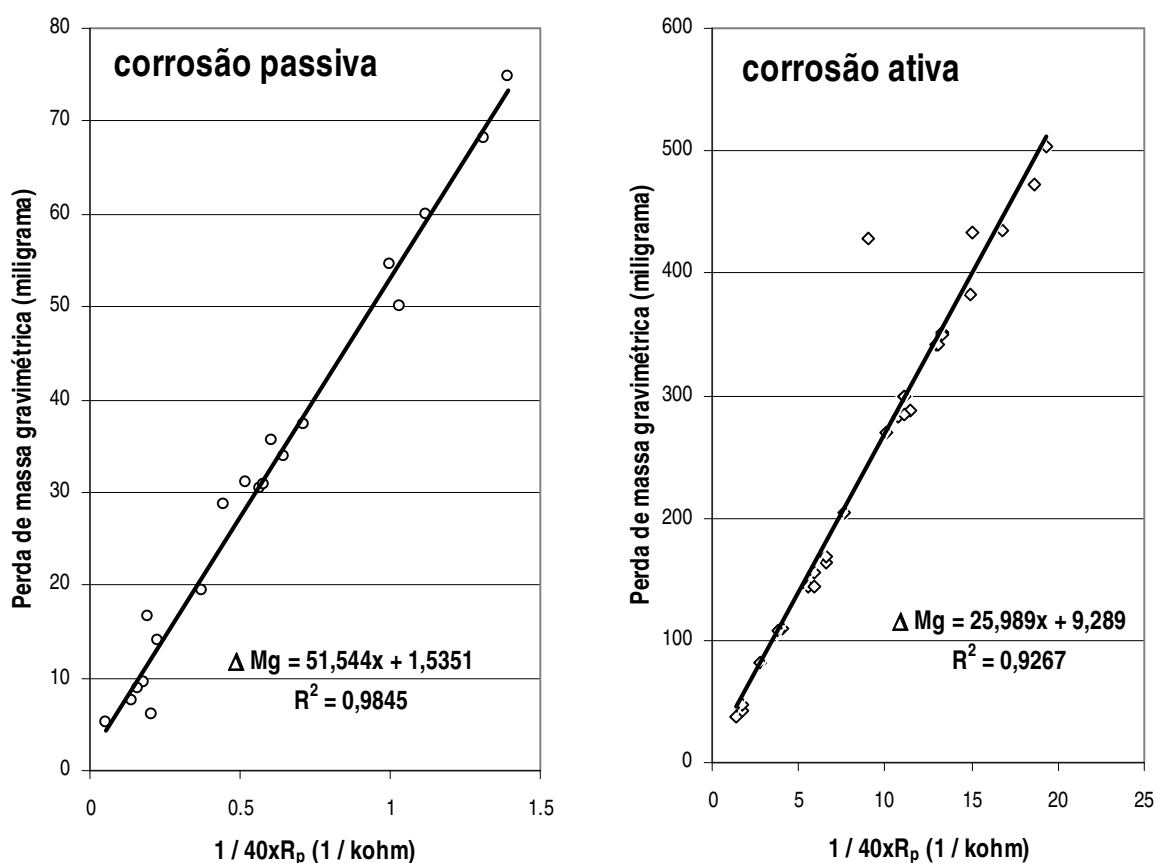


Figura 4.38 Perda de massa gravimétrica versus $1/40 \times R_p$ para os aços embutidos nos concretos com diferentes traços e corrosão induzida por ação dos íons cloreto:

(a) corrosão passiva (b) corrosão ativa.

Para inter-relacionar a variável $0,025 \times R_p^{-1}$ e a perda de massa gravimétrica (ΔMg) (Figura 4.38), não foi usado um número grande de corpos-de-prova (considerando o total usado no experimento), mas foram suficientes para se fazer uma análise estatística. Devido ao longo tempo de duração do período de exposição (cerca de 5 anos), tornou-se difícil computar de forma correta os valores das R_p . Além dos produtos de corrosão depositados nas zonas anódicas terem afetado as medidas das R_p , a grande variação da mesma ao longo do tempo e a impossibilidade de medir-se continuamente os valores deste parâmetro e da correção R_c , para todos os corpos-de-prova, poderiam levar a erros consideráveis na avaliação das perdas de massa eletroquímica. Somando-se a isto, a ocorrência de corrosão fora da área de estudo (sob a fita isolante e na extremidade da barra que saiu do corpo-de-prova) e a dificuldade de remoção dos óxidos também prejudicam a comparação entre as perdas gravimétricas e as eletroquímicas. Desta forma, o procedimento de limpeza levando a total remoção dos produtos de corrosão não foi padronizado neste trabalho, conforme feito por outros autores (Figueiredo, 1994; Vieira, 2003a). Optou-se por fazer a limpeza até a completa remoção dos produtos de corrosão, confirmando-se a eficácia do procedimento pela observação a olho nu ou com o auxílio de uma lupa. Além disso, foram descartados os corpos-de-prova que apresentaram excessiva corrosão sob a fita isolante e aqueles que apresentaram corrosão na extremidade externa da barra. Assim, excluíram-se os dados duvidosos, objetivando-se evitar resultados que conduzissem a conclusões deturpadas. Neste trabalho, adotou-se como critério para a avaliação da condição de corrosão passiva ($B = 52$ mV) ou ativa ($B = 26$ mV), acontecendo no aço embutido no concreto, e a determinação da perda eletroquímica o valor do potencial de corrosão em conjunto com o valor da R_p . Assim, $E_{corr} < -270$ mV(ECS) e/ou $R_p < 260$ k Ω .cm² caracterizaram o início de um processo de corrosão ativa.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Da linha de regressão, mostrada na Figura 4.38, pôde-se estimar o valor da constante eletroquímica B , usada para a determinação da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) por meio da técnica de Resistência de polarização (R_p). A constante B varia entre 13 e 52 mV para a maioria dos sistemas eletroquímicos estudados. Para o sistema aço-concreto, os valores estimados para a constante B foram iguais a 51,54 mV ($R^2=0,9845$) e a 25,99 mV ($R^2=0,9267$), respectivamente, para o estado de corrosão passiva e ativa. Estes valores concordaram com os determinados por Andrade e González (1978), que obtiveram um valor aceitável pela primeira vez para o coeficiente da fórmula de Stern-Geary, trabalhando com o sistema aço-argamassa. A relação quantitativa obtida por estes

autores por meio da correlação entre perdas eletroquímicas e perdas gravimétricas determinou para a constante B valores iguais a 26 mV e 52 mV, respectivamente, para o estado de corrosão ativa e passiva. Desde então, muitos autores (Al-Amoudi e Maslehuddin, 1993; Cigna et al., 1993; Dhir et al., 1994; Al-Amoudi, 1995; Li e Sagüés, 2001; Dehwah et al., 2002; Castro et al., 2003; Mohammed e Hamada, 2003) têm usado estes valores para a constante B da fórmula de Stern-Geary para a determinação da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) por meio da técnica de R_p . Estudos demonstraram que os valores para a constante B, iguais a 26 mV e 52 mV, são válidos para os sistemas cimentícios em geral, podendo ser usados nos casos do aço embutido nos concretos carbonatados ou não, contaminados ou não com íons cloreto (2% $CaCl_2$) e na presença de inibidor (Andrade et al., 1984), nos concretos com ou sem substituição de CV e contaminados com Cl^- (Dhir et al., 1994), como, também, no caso do aço galvanizado em ambiente contaminado com Cl^- (González et al., 1984; Macias e Andrade, 1990). Do mesmo modo, Figueiredo (1994), avaliando o desempenho de revestimentos para a proteção da armadura contra a corrosão, achou aceitável a precisão encontrada para a correlação das perdas de massa eletroquímica, obtidas a partir das i_{corr} ($B=26$ mV), com as perdas de massa gravimétrica.

Concluindo, no cálculo da constante B, obtida por meio da comparação da perda de massa gravimétrica e de $0,025 \times R_p^{-1}$, assumiu-se que o valor da mesma permaneceu constante durante o tempo considerado na avaliação. Pode não ser, necessariamente, este o caso. Os aços utilizados para a computação da constante B no estado de corrosão ativa permaneceram por pouco tempo no estado de corrosão passiva. Como, nesta condição, os valores das R_p foram altos, então, o erro no valor total das perdas eletroquímicas foi pequeno (~0,16% do valor total). Um erro maior pode ser introduzido devido às incertezas no valor da resistência de queda ôhmica (R_c), usada para a determinação do valor real da R_p no estado de corrosão ativa. Neste caso, a parcela R_c se torna extremamente importante, pois como a $R_p = \Delta E / \Delta I_{medida} - R_c$, o valor da R_c poderá ser da mesma ordem de grandeza da R_p medida ($= \Delta E / \Delta I_{medida}$). Embora o valor da ΔI_{medida} seja sempre maior na situação de corrosão ativa, em geral, a R_c diminui seu valor, provavelmente devido à contaminação da solução dos poros do concreto pelos íons cloreto durante o tempo de exposição.

4.15 O PROCESSO DE CORROSÃO NO SISTEMA AÇO-CONCRETO

Embora as adições minerais pozolânica empregadas neste estudo não tenham aumentando a resistência mecânica dos concretos, principalmente, a cinza da casca de arroz (CCA) devido a sua baixa qualidade (pequena superfície específica, grande diâmetro médio, baixo índice de pozolanicidade), não se pôde ignorar que tiveram um efeito benéfico quando aplicadas nos concretos estudados de mais baixas relações a/agl , pois proporcionaram concretos viáveis sob o ponto de vista da sustentabilidade. Geralmente há um decréscimo da resistência mecânica à medida que se aumenta o teor de CV, quando comparado aos concretos de referência, segundo Isaia (1993). Fazendo-se uma avaliação considerando-se a resistência à compressão unitária (MPa / kg de cimento) (Tabela A.1), os concretos com substituição de parte do cimento por CV ou CCA apresentaram um valor maior para este parâmetro, indicando uma economia de cimento em igualdade de resistência mecânica. Além disso, os concretos com CV e CCA e baixas relação a/agl mostraram-se eficientes no controle do tempo de iniciação do processo de corrosão ativa no aço embutido nos mesmos, quando induzido pelos íons cloreto oriundos dos ciclos de imersão e secagem.

A Figura 4.39 **(a)(b)(c)(d)** mostra o comportamento de algumas variáveis experimentais. Notou-se que a resistência mecânica à compressão axial foi um parâmetro importante influenciando no tempo de iniciação do processo de corrosão obtido no monitoramento do E_{corr} , mantendo uma relação direta com o tempo de iniciação nos concretos com pozolana. Contrariamente, observou-se uma relação inversa entre estas duas variáveis nos concretos sem pozolana. A resistência à compressão relaciona-se de forma inversa com a relação a/agl que, por sua vez, governa a porosidade capilar da matriz e interfaces e, assim, influenciou no ingresso da água e dos íons cloreto por difusão e/ou absorção capilar, comandando a velocidade da chegada dos íons cloreto até as proximidades da barra embutida nos concretos estudados e, conseqüentemente, também influenciando nos valores das i_{corr} estimados para o final do período de avaliação. Na literatura, a relação a/agl parece ser o fator preponderante para que o processo de corrosão inicie mais rapidamente, ou não, no sistema aço-concreto. No entanto, a análise da variância (Tabela 4.7) mostrou que o tipo/teor de pozolana foi o fator que mais influenciou na entrada da água e dos íons cloreto. Quando o aço atingiu a zona de corrosão ativa, também se observou que os valores dos E_{corr} se apresentaram tanto mais catódicos quanto maior a relação a/agl , isto é, quanto menor sua resistência à compressão, como pode ser visualizado na Figura 4.39 **(a)(c)**. Entretanto, no sistema aço-concreto, a quebra do filme passivo e o início do processo de corrosão são complexos, não

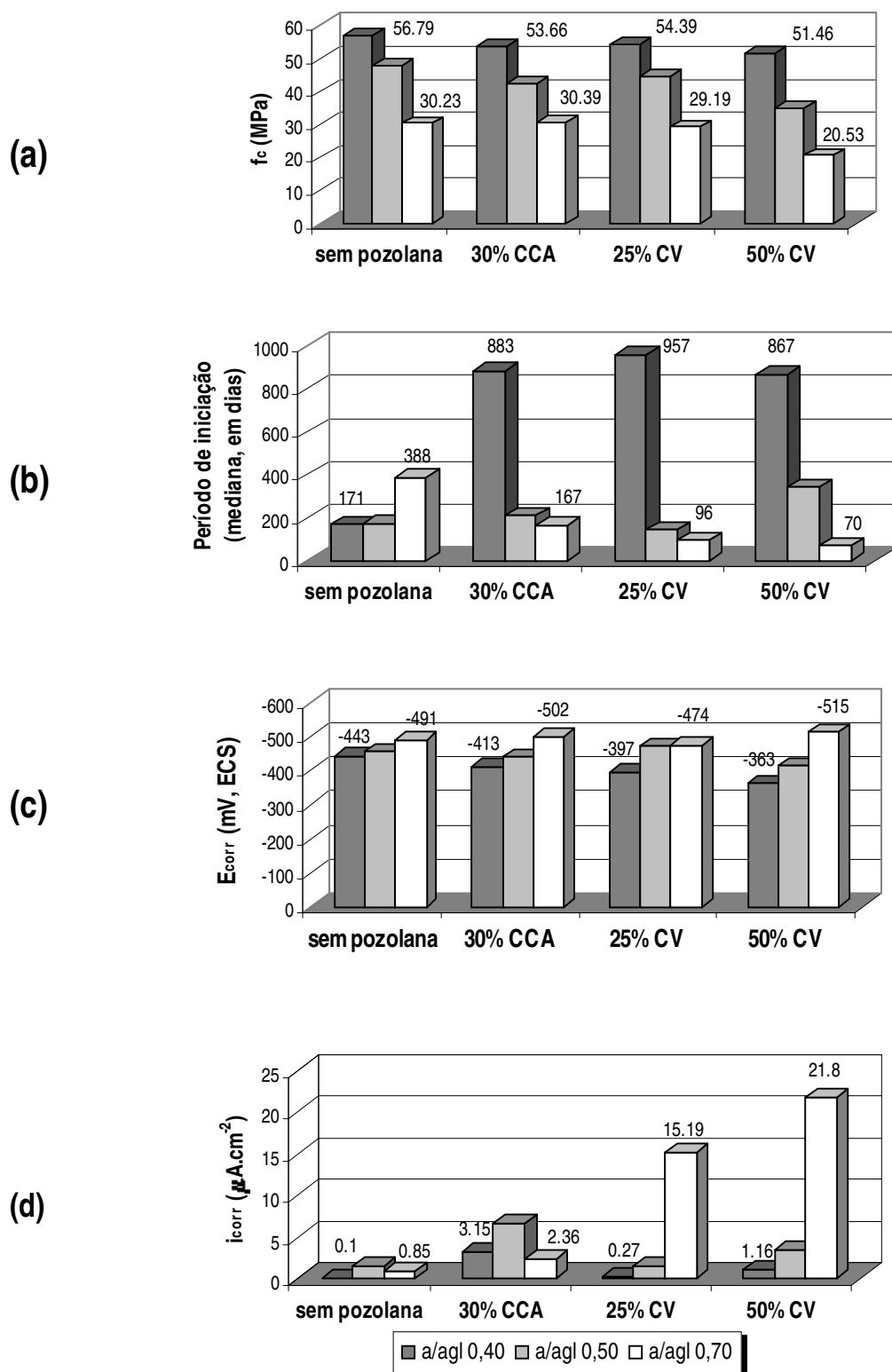


Figura 4.39 Comportamento das variáveis experimentais ligadas ao processo de corrosão. **(a)** Resistência mecânica (91 dias); **(b)** Iniciação do processo de corrosão (mediana); **(c)** Potencial de corrosão (E_{corr}), quando atingida a condição de corrosão ativa **(d)** Densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidas pela técnica de R_p , no final dos ciclos de imersão e secagem.

podendo ser explicados somente pela chegada da frente de íons cloreto ou pelo acúmulo de íons nas proximidades da barra. Todavia, com base em testes de corrosão conduzidos com o aço embutido em argamassa, Alonso et al. (2000) sugeriu que ocorre a despassivação do aço ($i_{\text{corr}} > 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), quando a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ da solução dos poros ficar entre 1,17 e 3,98. Na prática, o limite de íons cloreto, para que ocorra a despassivação do aço, seria mais bem representado ou pelo teor total de íons cloreto, relativos à massa do cimento, ou pelo teor total de íons cloreto, relacionado com a reserva alcalina do concreto, e não um índice somente relacionado com os íons cloreto livres na solução dos poros, porque os íons cloreto fixados nos produtos de hidratação do cimento Portland (C_3A e gel de C-S-H) se dissolvem em valores relativamente altos de pH ($>11,5$) (Glass et al., 2000). Porém, essa opinião não é unânime. Teores altos de álcalis podem resultar em concentrações mais altas de íons cloreto na solução dos poros (Nielsen et al., 2005). Mas, enquanto que a quantidade de íons cloreto na solução dos poros for pequena, existe uma grande probabilidade do ataque localizado se desenvolver em locais onde ocorram heterogeneidades químicas ou físicas no filme ou no meio próximo ao metal (Haruyama et al., 1976) ou, ainda, ao longo da região de contorno dos grãos (Szauer e Jakobs, 1976). A existência de heterogeneidades macroscópicas na interface pasta/aço pode levar à iniciação de um processo de corrosão ativa no metal em concentrações muito pequenas de íons cloreto nas proximidades da barra, se for desencadeado pelo mecanismo de fresta (González et al., 1998).

A teoria reformulada por Galvele (1981) pressupõe a existência de heterogeneidades na superfície metálica ou no meio próximo ao metal, para que haja a iniciação do processo de corrosão localizada. Havendo a quebra da passividade, a região próxima à superfície metálica fica com pH mais baixo, supondo a liberação de H^+ devido à reação de hidrólise dos produtos de corrosão do metal, segundo os equilíbrios: $[\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}^+]$ e $[\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{H}^+]$. Para manter a neutralidade, o excesso de cargas positivas é balanceado pela migração de íons cloreto para a região. Ao mesmo tempo, esta mesma região vai ficando pobre de OH^- . O resultado é uma queda do pH. Bem provavelmente, os cristais de C-H, que são observados na interface pasta/aço (Mohammed et al., 2002b), exercem um efeito “tampão”, dissolvendo-se para manter a alcalinidade do local. Já foram observados cristais de C-H numa forma curva nas proximidades da interface aço/pasta de concretos muito contaminados por íons cloreto, sugerindo que ocorreu a dissolução dos mesmos para a manutenção da alcalinidade local (Yonezawa et al., 1988). Pites não foram observados enquanto que o pH se mantém elevado ($\text{pH} > 11$, segundo Carnot et al., 2003). Dependendo das reservas alcalinas pode haver precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, levando à repassivação do aço ou ao bloqueio da zona anódica, se a quantidade precipitada for grande, como deve ter ocorrido, provavelmente, neste estudo.

No monitoramento do E_{corr} observou-se que os ciclos de despassivação-repassivação aconteceram para quase todos os aços embutidos nos diferentes traços estudados, mas acompanhados de pequenas diferenças. Houve uma tendência dos aços que apresentaram potenciais mais positivos na primeira queda ($E_{\text{corr}} \sim -330$ mV,ECS) de se repassivar mais rapidamente do que aqueles que apresentaram uma queda de potencial mais íngreme ($E_{\text{corr}} \sim -465$ mV,ECS). Esta tendência do aço de se despassivar-repassivar, encontrada neste estudo, não é normalmente observada na literatura, mesmo em avaliações conduzidas por um longo período de exposição ao ambiente contaminado. Uma conclusão importante tirada deste comportamento é que nem sempre o processo de corrosão ocorrerá com uma velocidade constante. Assim, ter-se-á muita dificuldade de se fazer o levantamento das perdas de massa eletroquímica para comparar com as perdas de massa gravimétrica e obter-se a constante B da equação de Stern-Geary por meio da correlação destas duas variáveis.

Para alguns pesquisadores (Goñi e Andrade, 1990; Davies e Brook, 1992), os íons cloreto levam o potencial de pite para um valor mais negativo, sendo seu valor relacionado com o logaritmo da relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$. Então, pode-se esperar que, quanto mais baixo se encontrava o potencial de corrosão medido (E_{corr}) no sistema, maior deve ter sido a concentração de íons cloreto nas proximidades da barra embutida nos concretos estudados. Nas maiores relações a/agl, além dos íons se difundirem com maior facilidade, as reações dos compostos do cimento com os íons cloreto acontecem mais rapidamente em virtude do maior espaço e da maior disponibilidade de água para as reações. Por outro lado, por possuírem menor teor de cimento do que os concretos com menor relação a/agl, esses liberam menor quantidade de C-H quando ocorrem as reações de hidratação do C_3S e C_2S . Deste modo, espera-se que a relação $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ nas proximidades da barra embutida no concreto seja tanto menor quanto menor a relação a/agl, assim se explicando os resultados mostrados na Figura 4.39 (c), onde a queda do E_{corr} para valores mais negativos foi mais acentuada, quando o aço estava embutido nos concretos com relação a/agl 0,70. Pode-se encontrar também uma correspondência dos valores dos E_{corr} mais catódicos com valores mais baixos das R_p , indicando que houve uma maior degradação do filme passivo, bem provavelmente devido à maior concentração de íons cloreto, que competem com as oxidrilas pela adsorção na superfície do metal e, deste modo, facilitando a dissolução. Então, a maior concentração de íons cloreto nas proximidades da barra deve ter comandado o início do processo de corrosão nos concretos onde as quedas do E_{corr} foram mais drásticas, durante o andamento dos ciclos de imersão e secagem. A propagação de microfissuras descontínuas na matriz e interfaces, devido à ação dos ciclos de imersão e secagem, pode ter criado caminhos abertos para a entrada da água e íons agressivos (Andrade, 1995), justificando os casos onde o tempo reduzido de iniciação do processo de corrosão foi acompanhado por quedas mais

abruptas do valor do E_{corr} . As densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) também acompanharam esta mesma tendência, sendo que foram muito mais elevadas em alguns casos, como pode ser observado na Figura 4.39 (d). Pode-se visualizar, então, que nos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70, com substituição de 25% CV ou 50% CV, a queda íngreme do E_{corr} e o conseqüente início do processo de corrosão se deu em menos de 100 dias após ter iniciado os ciclos, sem ocorrer a repassivação observada nos demais aços. A grande quantidade de produtos de corrosão formada durante o tempo em que os concretos ficaram sujeitos à contaminação nos ciclos depois de iniciado o processo de corrosão ativa, superestimou o valor determinado para a i_{corr} e, talvez, o valor elevado deste parâmetro possa estar relacionado com um processo redox acontecendo na camada formada de produtos de corrosão. A determinação da concentração de íons cloreto nas proximidades de algumas barras, nos locais onde se depositaram os produtos de corrosão, indicaram uma grande concentração de íons, isto é, 2600 ppm, 3600 ppm e 4700 ppm, respectivamente, para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 30% CCA, 25% CV ou 50% CV. A análise deste produto de corrosão, o qual se identificou a presença de goethita, magnetita e akaganeida, confirmou que a concentração de íons cloreto estava grande. Segundo Raharinaivo e Génin (1986) e Nishimura et al. (2000) o aparecimento da akaganeida está relacionado com a grande concentração de íons cloreto nas proximidades da barra de aço. Devido à grande perda de massa durante o período de exposição aos ciclos, a tensão convencional de ruptura das barras de aço embutidas nos concretos com relação a/agl 0,70 e com substituição de 25% CV e 50% CV ficou em torno de 650 MPa e 750 MPa, respectivamente, chegando a valores bem próximos aos da resistência de escoamento do material (Tabela 3.8). Observou-se que, quanto maior o tempo de exposição aos ciclos de imersão e secagem, menor foi a resistência de ruptura à tração obtida devido à diminuição da seção resistente da barra de aço. Segundo Rodrigues et al. (1995), a corrosão localizada afeta o comportamento do concreto armado em serviço, aumentando a sua deformação e modificando o tipo de ruptura. Muitas vezes, a causa de ruptura passa a ser devido ao esforço cortante, diminuindo a segurança da peça.

No caso dos aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40 sem pozolana, o período de iniciação do processo de corrosão ativa foi menor do que o encontrado para os demais aços embutidos nos concretos com pozolana de igual relação a/agl. Entretanto, enquanto que alguns C.P. apresentaram um tempo de iniciação menor, outros acompanharam a mesma tendência dos aços embutidos nos concretos de mais baixas relações, com pozolana, isto é, apresentaram o início do processo de corrosão depois de um tempo longo de exposição aos ciclos, ou mesmo não chegaram a atingir um processo de corrosão ativa durante todo o período de avaliação. Nos aços em que o início do processo de corrosão ativa aconteceu antes do tempo esperado, ocorreu a repassivação ou o bloqueio local, conseqüentemente, levando o E_{corr} para uma zona de potenciais característicos de um

processo de corrosão passiva ou ativa-passiva, segundo o critério da ASTM C876 (1991). No final do período de avaliação dos ciclos, os aços embutidos no concreto com relação a/agl 0,40 sem pozolana, que passaram para o estado de corrosão ativa prematuramente, apresentaram uma densidade de corrente (i_{corr}) característica do estado de passividade. Neste caso particular, não se pode descartar a possibilidade de existência de espaços vazios, microfissuras e de cristais orientados, tão comuns nas interfaces, sendo que a presença de tais heterogeneidades pode ter sido ampliada pela eventual incorporação de vazios em forma de ar ao sistema, em consequência, ou do adensamento inadequado (manual, neste trabalho), ou pela falta do uso de superplastificante neste traço. Na literatura, uma quantidade maior de vazios foi observada na interface pasta/aço de concretos com relação a/c 0,45 e atribuída ao efeito parede, relacionado com a dificuldade do arranjo dos grãos de cimento próximo à interface, impedindo a formação de produtos de hidratação neste local (Mohammed et al., 2002b). A incorporação de ar durante a produção afeta mais os concretos de alta resistência (Mehta e Monteiro, 1994), podendo ser criadas zonas menos densas, onde aparecem os vazios e microfissuras, e zonas mais densas, que podem acelerar o processo de corrosão acontecendo na interface (Gu et al., 1994a). Devido à existência de heterogeneidades físicas, o acesso continuado do oxigênio e da água com os íons cloreto dissolvidos podem ser favorecidos e facilmente levar ao início de um processo de corrosão. Nestas condições, o processo de corrosão acontecendo nas zonas mais densas ocorrerá com uma velocidade maior, com os produtos de corrosão formados ocupando os poucos espaços vazios existentes no concreto de baixas relações a/agl e, assim, tornando mais denso o local e possibilitando o E_{corr} a assumir valores mais nobres.

Os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40, com pozolana, apresentaram um tempo de iniciação do processo de corrosão bem maior do que o observado nos concretos sem pozolana, embora ambos tivessem apresentado, aproximadamente, a mesma resistência mecânica à compressão axial. Outrossim, o valor médio do E_{corr} na ocasião da queda brusca, característico do processo de corrosão ativa, ficou na mesma ordem de grandeza do valor obtido para o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,40, sem pozolana. Na diferença de tempo para o início do processo de corrosão ativa pode estar envolvida a resistividade elétrica, que foi maior para os concretos com pozolana em relação aos sem em igualdade de relação a/agl, como pode ser conferido por meio dos resultados de queda ôhmica, mostrados nas Tabelas 4.26, 4.27 e 4.28. Embora a variável E_{corr} seja independente da queda ôhmica, este parâmetro influenciou no seu valor enormemente, ocasionando uma dificuldade extra para o movimento dos íons, ficando demonstrado nas diferenças obtidas para os valores dos E_{corr} para as medidas feitas antes ou depois da etapa de imersão dos ciclos. Avaliando concretos com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50, com ou sem 25% CV ou 50% CV e de mesmos níveis de resistência à compressão dos obtidos neste trabalho, Isaia (1995) concluiu que a relação $[Cl^-]/[OH^-]$

foi menor nos concretos com pozolana, quando estes foram contaminados por íons cloreto transportados por migração no ensaio ASTM C 1202- *Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration*. Embora seja uma maneira de transporte de íons diferente do mecanismo envolvido nesta pesquisa, esses resultados ajudam a explicar o aumento do tempo de iniciação do processo de corrosão nos concretos com pozolana deste trabalho. Devido à presença da pozolana, estes provavelmente necessitaram de um tempo maior para atingir o valor crítico da relação $[Cl^-]/[OH^-]$ nas proximidades da barra de aço embutida nos concretos. Os ciclos de despassivação-repassivação que os aços embutidos nos concretos ficaram sujeitos, principalmente aqueles embutidos no concreto com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50 podem estar relacionados com a reserva alcalina. Os concretos de menores relações a/agl sem pozolana, por possuírem maior quantidade de cimento, há maior teor de C-H depositado nas interfaces que, provavelmente, se dissolve para manter a alcalinidade local sempre que for necessário. Isto não deve acontecer nos concretos com pozolana, pois o C-H é quase que totalmente consumido durante as reações pozolânicas.

Embora se tenha trabalhado com a mediana do tempo para caracterizar a iniciação do processo de corrosão, o início do processo é um fenômeno com propriedades randômicas. Entretanto, os resultados obtidos demonstraram que, por muitas vezes, a iniciação do processo de corrosão adquiriu características determinísticas, tendo sido observado também por Cascudo (2000) e Arora et al. (1997). Assim, os aços embutidos no concreto que ficaram sujeitos aos ciclos de imersão e secagem apresentaram um número maior de pontos ou de pequenas áreas corroídas, localizadas em certas regiões específicas, tais como no lado do cobrimento, próximo a borda da fita isolante ou nas proximidades da nervura longitudinal. Nestes locais ocorre um aumento da rugosidade superficial e, conseqüentemente, um decréscimo substancial do potencial de pite, segundo os estudos feitos por Li e Sagüés (2002).

Com relação às técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliar o processo de corrosão, ficou evidente a dificuldade de determinação de alguns parâmetros, tais como o E_{corr} , R_p e i_{corr} . As determinações foram sempre seguidas de maior dispersão dos resultados, quando se tratava dos aços embutidos nos concretos com baixas relações a/agl, com pozolana, secos ao ar e no estado de corrosão passiva. Quando o aço se encontrou no estado de corrosão ativa, os parâmetros obtidos pela técnica EIS foram duvidosos, porque a parte do diagrama referente à interface pasta/aço passou a apresentar uma reta de difusão ou um semicírculo indutivo.

O monitoramento do E_{corr} foi uma técnica importante na avaliação qualitativa do estado de corrosão da barra embutida no concreto. Observou-se que resultados isolados do E_{corr} podem deixar

de diagnosticar processos de corrosão significativos, devido à interferência dos produtos de corrosão nos resultados, que causam a temporária repassivação do metal até que haja novamente condições para que uma nova zona ativa se forme. Também, o teor de umidade dos poros interferiu nas medidas de E_{corr} , sendo que valores mais catódicos, muitas vezes, não significaram um processo de corrosão ativa instalado. Nos ciclos de imersão e secagem, valores pouco menores do que -270 mV(ECS), quando determinados após a etapa de imersão dos ciclos, se não foram acompanhados de valores na mesma faixa de potenciais após a etapa de secagem dos ciclos, não caracterizaram um processo de corrosão ativa instalado no aço. Somente foram obtidas densidades de correntes maiores do que $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, característica de um processo de corrosão ativa, quando o E_{corr} sofreu uma queda expressiva e ficou oscilando dentro da faixa de corrosão ativa (Tabela 3.11). Foram exceções à regra os aços embutidos nos concretos muito resistivos (relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV ou 50% CV), pois a resistividade elétrica destes causou dificuldades para a interpretação dos valores dos E_{corr} obtidos. Mesmo estando com um processo instalado de corrosão ativa na barra após a etapa de secagem dos ciclos, os valores dos E_{corr} foram característicos do estado de passividade nestes casos.

Observou-se que os concretos com pozolana quando sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, em geral, apresentaram uma queda brusca do potencial para valores pouco menos catódicos do que os sem pozolana (Figura 4.39). Esta diferença pode estar relacionada com a resistividade do meio, que depende da microestrutura, da solução dos poros e da quantidade de sal no meio. Portanto, o monitoramento do E_{corr} deve ser sempre acompanhado de uma outra técnica, usada para quantificar o processo de corrosão. Na prática, é mais simples se usar a técnica de R_p , que se mostrou bastante adequada para a determinação da i_{corr} neste trabalho. Nesta técnica, entretanto, somente valores menores do que cerca de -400 mV(ECS) foram característicos de densidades de corrente significativas ($>0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), indicativas do início de um processo de corrosão ativa acontecendo na interface pasta/aço. A determinação da i_{corr} , feita pela técnica EIS, apresentou uma boa correlação com os dados das i_{corr} determinados pela técnica de R_p . Porém, esta é uma técnica bastante demorada e, na maioria das vezes, somente com a ajuda de um software (Boukamp, 1989) conseguiu-se obter a resistência de transferência de carga (parâmetro R_t), pois o semicírculo capacitivo, que apareceu nas mais baixas frequências nos diagramas de *Nyquist*, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, ficou recoberto por uma reta de difusão, principalmente, nos diagramas para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50. Todavia, a técnica EIS mostrou-se importante para o estudo do processo de corrosão acontecendo na interface pasta/aço, sobretudo para se separar os diversos controles envolvidos no processo de corrosão da armadura e dar-se mais um passo no entendimento deste complexo sistema em estudo. As equações obtidas para o estado de corrosão passiva e ativa (equações 35 e 36, respectivamente) descreveram a impedância total do

sistema aço-concreto com razoável precisão (qui-quadrado na ordem de 10^{-3} - 10^{-5}), podendo ser usadas quando o aço está embutido nos concretos com relação a/agl 0,40, a/agl 0,50 e a/agl 0,70, sem pozolana, para a determinação do parâmetro cinético R_t e, conseqüentemente, para o cálculo do valor da i_{corr} . Do mesmo modo que outros pesquisadores, tais como Feliu et al. (1998a), Martini e Müller (2000), neste trabalho, adotou-se um circuito equivalente formado por um número mínimo de elementos, sendo organizados de forma tal que descrevessem o sistema aço-concreto de uma maneira simplificada, quando o mesmo se encontrava passivado ou não.

A técnica EIS também foi importante para a determinação da queda ôhmica (R_c), usada para a correção das R_p medidas e dos pontos das curvas de polarização potencioestática. R_c correspondeu ao diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo que apareceu nos diagramas de *Nyquist* em freqüências maiores do que cerca de 355-2800 Hz ou 126-500 Hz, quando o sistema se encontrava no estado de corrosão passiva e ativa, respectivamente. Os valores da queda ôhmica, determinados pela técnica de EIS, tiveram uma boa correlação com os valores de R_{ohm} , obtidos na técnica de interrupção de corrente. Os valores de R_{ohm} também podem ser usados para fazer-se a correção do valor da resistência de transferência de carga, obtida pela técnica de R_p . Outrossim, o presente estudo demonstrou que a determinação do parâmetro B exerceu um papel tão importante na credibilidade do valor da i_{corr} estimado quanto aquele exercido pela correção de queda ôhmica.

O uso da técnica EIS fica mais simples na prática, quando a evolução do processo de corrosão puder ser acompanhada pelo diagrama de *Bode* ao invés do diagrama de *Nyquist*. A relação entre a inclinação da curva ($\log |Z| \times \log f$) e o valor do parâmetro R_t (resistência de transferência de carga) constitui-se numa possibilidade vantajosa, para se fazer o acompanhamento do estado de corrosão do aço embutido no concreto. No presente estudo, a evolução do declive da curva no diagrama de *Bode* ($\log |Z| \times \log f$) definiu zonas, onde o processo de corrosão pode ser facilmente identificado, como resumido na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 Guia de estimação do estado de corrosão do aço embutido no concreto, considerando a inclinação do diagrama de *Bode*.

Inclinação	R_t (ohm)	Condição do aço
-1,00 a - 0,76	$> 4 \times 10^5$	passivo
- 0,76 a - 0,60	4×10^5 a 5×10^4	passivo ou ativo
< - 0,60	$< 5 \times 10^4$	ativo

Quando a inclinação se situou entre $-1,00$ e $-0,76$, os aços encontravam-se passivados. Para valores entre $-0,76$ e $-0,60$, os aços encontravam-se na condição passiva-ativa ou passivados e com o valor do E_{corr} pouco mais catódico do que o grupo anterior. No terceiro grupo (inclinação $< -0,60$), os aços encontram-se com um processo instalado de corrosão ativa e à medida que a inclinação foi tendendo para valores mais baixos do que $-0,20$, houve uma forte relação com o fenômeno de difusão de espécies, provavelmente relacionadas com o processo de corrosão na interface pasta/aço, deixando o semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist* bastante achatado, com o expoente n_5 tendendo para valores iguais ou menores do que $0,50$, característicos de controle por difusão, ocorrendo nos aços embutidos nos concretos com maiores relações a/agl , principalmente.

Outra questão importante está relacionada com a constante B da equação de Stern-Geary. Neste trabalho, confirmaram-se os valores de B comumente usados na determinação da i_{corr} pela técnica de R_p , isto é, iguais a 26 mV e 52 mV, quando o aço se encontrava na situação de corrosão ativa e passiva, respectivamente, por meio da correlação das variáveis perda de massa gravimétrica e perda de massa eletroquímica. Outras determinações de B também foram feitas neste estudo. Trabalhando-se com as inclinações obtidas das retas tangentes às curvas de polarização, achou-se resultados variando com a concentração de íons cloreto, teor de umidade, teor de pozolana e relação a/agl . Em geral, foi encontrado um valor para b_a muito mais variável do que para b_c . Por meio da análise por regressão linear de $E_{\text{corr}} \times \log i_{\text{corr}}$, o valor da inclinação da reta (b_c) obtido foi similar aos encontrados na literatura (Dhir et al., 1993b; Li e Sagüés, 2001; Sagüés et al., 2003). Outrossim, esta relação obtida entre E_{corr} e $\log i_{\text{corr}}$ pode ser usada para estimar o valor da i_{corr} porque envolveu uma gama muito grande de dados experimentais, se ficar restrita às condições deste trabalho.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, foram tiradas as seguintes conclusões:

Com relação às propriedades físicas dos concretos estudados:

- A substituição de parte do cimento por pozolanas não proporcionou aumento de resistência mecânica à compressão axial aos concretos estudados. No entanto, se considerarmos a resistência unitária (resistência à compressão/ kg de cimento) obteve-se um ganho de resistência com o uso dos teores normais e elevados de pozolana, tanto maior quanto maior a relação a/agl estudada.
- As pozolanas ocasionaram um aumento do volume de poros permeáveis aparentes totais (maior volume de poros de menores dimensões), principalmente nos concretos com teores elevados de substituição (30% CCA e 50% CV). Entretanto, a presença da pozolana proporcionou um refinamento na porosidade, como era esperado.
- A única variável que controlou significativamente o coeficiente efetivo de difusão do oxigênio ($D_{ef}(O_2)$) foi o teor de umidade dos poros nos concretos estudados. A pozolana utilizada também foi efetiva, mas seu efeito foi menos significativo.
- A substituição de parte do cimento por 50% de CV, expresso por massa do cimento, não proporcionou uma melhor performance ao concreto com relação a/agl 0,70 em meios contaminados por íons cloreto. Porém, nos concretos com menores relações a/agl (0,50 e 0,40), a substituição do cimento por 50% de CV proporcionou uma performance semelhante, ou melhor, do que a dos concretos sem esta pozolana, considerando o tempo de iniciação do processo de corrosão obtido no monitoramento do E_{corr} .

Com relação aos resultados obtidos pelas técnicas eletroquímicas empregadas neste estudo:

- Mesmo que ocasionando um pequeno aumento na porosidade aberta dos concretos estudados (maior índice de vazios), as pozolanas presentes proporcionaram bem provavelmente um refinamento do poro (transformação do sistema contendo grandes poros em pequenos poros) e um refinamento de grãos (transformação de grandes cristais, tal como o de hidróxido de cálcio em pequenos cristais), justificando-se a dificuldade de fazer-se as medidas eletroquímicas para os aços embutidos nos concretos com pozolana, principalmente nos traços de menor relação a/agl e com maior teor de substituição, quando secos ao ar e na passividade.

- Flutuações do valor do E_{corr} no estado de corrosão passiva, quanto maior o teor de pozolana e menor a relação a/agl estudada, e dificuldade de obtenção da correção da queda ôhmica, quando no estado de corrosão passiva ou ativa para os mesmos concretos, devido à existência de um *plateau* resistivo, foram as maiores dificuldades encontradas. Para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e pozolanas (25% CV, 50% CV e 30% CCA), as maiores dificuldades foram a grande resistividade dos mesmos, quando avaliados com pouco teor de umidade nos poros, e a presença de um semicírculo indutivo no diagrama de *Nyquist*, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa, deixando duvidosa a correção de queda ôhmica.

- Somente a queda do E_{corr} para valores pouco mais negativos do que -270 mV(ECS) não foi indicativo de um estado de corrosão ativa instalado nos aços embutidos nos concretos estudados. O processo de corrosão ativa ocorreu para valores do E_{corr} normalmente mais negativos do que -400 mV(ECS) (considerando-se a relação entre $E_{corr} \times \text{Log } i_{corr}$, com a i_{corr} obtida pela técnica de R_p) ou quando os valores dos E_{corr} , medidos antes e depois de cada etapa do ciclo, ficaram dentro da zona ativa estabelecida pelo critério da ASTM, com exceção dos concretos mais resistivos. Desta forma, pôde-se observar que houve uma subestimação do período de iniciação do processo de corrosão pelo monitoramento do E_{corr} .

- No monitoramento do E_{corr} , potenciais de cerca de -496 mV(ECS), para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,70; -446 mV(ECS), para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,50 e -404 mV(ECS), para os aços embutidos nos concretos com relação a/agl 0,40, foram característicos do início de um processo de corrosão ativa. Então, a iniciação do processo de corrosão aconteceu com valores dos E_{corr} tanto mais catódicos quanto maior a relação a/agl, não ficando evidente a influência das pozolanas utilizadas neste parâmetro. Outrossim,

o período de iniciação do processo de corrosão foi tanto maior quanto menor a relação a/agl , ressaltando o aço embutido no concreto sem pozolana.

- A medida do potencial de corrosão (E_{corr}) deve ser considerada como uma ferramenta auxiliar no diagnóstico do processo de corrosão, devido ao seu caráter puramente qualitativo e devido à grande variação deste parâmetro com o grau de umidade dos poros do concreto. Assim, esta técnica deve ser aplicada associada a uma outra, tal como R_p , para ter-se uma avaliação correta e quantitativa do estado de corrosão do aço embutido no concreto.

- Ficou demonstrado que a técnica de R_p foi mais vantajosa que as demais técnicas utilizadas, pela facilidade de calcular-se a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}). Entretanto, a estimação do valor da constante B ou para cada traço em particular ou para um grupo de traços, torna o parâmetro cinético i_{corr} mais confiável.

- A equação de regressão linear entre E_{corr} e $\log i_{corr}$ (isto é, $E_{corr} = -145,5 \log i_{corr} - 486,46$, com $R^2=86,98\%$), pode ser usada para determinação do parâmetro cinético i_{corr} . Porém, deve ficar restrita ao aço embutido nos concretos com relações a/agl , teor e tipo de pozolana utilizados neste estudo, excetuando-se o aço embutido no concreto com relação a/agl 0,70 e com 50% CV.

- O concreto proporcionou uma proteção melhor ao aço embutido do que as soluções simuladas dos poros do concreto estudadas. Um dos mecanismos que pode promover uma proteção adicional ao aço embutido no concreto é a camada de portlandita que se forma na interface aço/pasta, exercendo um efeito tampão.

- Pelas curvas de polarização, observou-se um incremento do valor da i_{corr} , obtida pela extrapolação das retas de Tafel, com a presença de grande teor de umidade (concreto com poros saturados) e, principalmente, quando houve a contaminação por íons cloreto por incorporação na mistura ou difusão. O valor da i_{corr} foi mais elevado para os concretos com substituição de 25% ou 50% de CV, seguido daqueles com substituição de 30% de CCA. Uma ordem semelhante do crescimento da i_{corr} pode ser observada nos resultados obtidos por meio das curvas de polarização para o aço em solução de cimento contaminada com 0,3% NaCl.

- As densidades de corrente passiva, que surgiram no aço polarizado e embutido nos concretos não contaminados por íons cloreto, foram dependentes do grau de umidade dos poros e da idade, pois estas variáveis controlam a área efetiva. Concretos com maior relação a/agl proporcionaram uma área efetiva (anódica) maior do que os com baixa relação a/agl , pois a grande quantidade de água facilitou as reações acontecendo na superfície da barra exposta.

- As densidades de corrente passiva que surgem no aço polarizado embutido nos concretos com poros saturados não contaminados por íons cloreto, foram maiores do que quando os poros estavam com menor teor de umidade. Nestas condições, surgiu no ramo catódico das curvas de polarização uma pequena faixa com corrente limite, semelhantemente como ocorre quando o concreto está submerso, onde a rede de poros saturada com água dificulta a chegada do oxigênio na interface pasta/aço. Nesta condição de umidade, concretos com maior relação a/agl proporcionaram uma área efetiva (anódica) menor do que os com baixa relação a/agl, talvez pela densificação proporcionada pela intensificação das reações de hidratação ocorrendo na interface pasta/aço do concreto saturado.

- Quando contaminados com NaCl na mistura e saturados, o comportamento frente ao processo de corrosão foi dependente da relação a/agl, do tipo e do teor da pozolana presente. Os aços embutidos nos concretos sem pozolana, com substituição de 30% de CCA e com relação a/agl 0,40 e a/agl 0,50 apresentaram uma região passiva típica, com densidades de corrente na ordem $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ e iniciação do processo de corrosão em um potencial menor do que +297 mV(ECS). Os demais aços embutidos em concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% de CV e 50% de CV apresentaram altas densidades de corrente para mais baixos sobrepotenciais e, assim, não apresentaram uma região de corrente passiva característica no diagrama de Evans.

- Baseando-se nos resultados obtidos das curvas de polarização, pôde-se concluir que os íons cloreto que se difundiram até a interface pasta/aço foram mais agressivos do que aqueles adicionados ao concreto fresco, pois os valores das i_{corr} para os concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem foram maiores, excetuando-se o caso do aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40.

- Os valores das constantes B da equação de Stern-Geary, calculados com os valores médios das inclinações de Tafel, obtidos para os aços embutidos nos concretos estudados por meio das curvas de polarização, foram de 26 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão passiva ($i_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$); 21 mV, quando o aço se encontrava no estado de corrosão ativa ($0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} < i_{\text{corr}} < 1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) e 9 mV, quando o aço se encontrava em estado de corrosão ativa e após um longo tempo de exposição aos ciclos ($i_{\text{corr}} > 1,0 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

- Comparando-se os resultados das densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), obtidas por diferentes técnicas, pôde-se concluir que as i_{corr} variaram conforme a técnica empregada, somente ocorrendo semelhança dos valores para os aços embutidos nos concretos sem pozolana. Os valores das i_{corr} determinados pelas técnicas de EIS e de R_p foram de até 7,5 vezes maiores do que aqueles determinados pela extrapolação das retas de Tafel para os aços embutidos nos concretos com

pozolana estudados. Todavia, os valores das i_{corr} , determinados pelas técnicas de EIS e R_p foram bastante semelhantes entre si.

- Na macrocélula de corrosão houve uma tendência das densidades de correntes galvânicas (i_g) diminuírem à medida que o concreto foi secando e a diferença entre E_{corr}^A e E_{corr}^C foi se estreitando. Nesta condição de exposição, não houve uma influência clara da relação a/agl nos valores das i_g , embora, a resistividade dos concretos mais porosos seja maior, quando secos. Os aços embutidos nos concretos sem pozolana chegaram a um valor médio da i_g na ordem de 41 nA.cm^{-2} . Os aços embutidos nos concretos com pozolana, em média, a i_g ficou em torno de 67; 70 e 78 nA.cm^{-2} , respectivamente, para os aços embutidos nos concretos com substituição de 25% CV, 30% CCA e 50% CV.

- Na macrocélula de corrosão, à medida que os poros acessíveis à água foram sendo preenchidos, as diferenças entre E_{corr}^A e E_{corr}^C foram aumentado e, conseqüentemente, o valor das i_g , para os aços embutidos nos concretos com pozolana aumentaram ($< 1,92 \mu\text{A.cm}^{-2}$), pois nesta condição de umidade, a resistividade dos concretos mais porosos ficou menor. Nos concretos sem pozolana, as i_g variaram de até 26 nA.cm^{-2} a 12 nA.cm^{-2} , respectivamente, no início e no final do período de imersão parcial.

- Na macrocélula de corrosão, quando os poros estavam saturados de água, a diferença entre E_{corr}^A e E_{corr}^C e o valor das i_g envolvidas tenderam à anulação ou mudaram de sentido.

- Menores relações a/agl (0,40) exerceram um papel importante na macrocélula de corrosão nos concretos com pozolana (30% CCA e 25% CV), principalmente após colocados sob imersão parcial, provavelmente devido ao aumento da resistividade elétrica entre o ânodo e o cátodo e, assim, inibindo a corrente entre os eletrodos, quando conectados.

- A condição de exposição dos corpos-de-prova, influenciando no seu grau de umidade interna, foi o fator que mais interferiu nos resultados obtidos da queda ôhmica (R_{ohm}). Também influenciaram as variáveis: relação a/agl , tipo e teor de pozolana presente. Os concretos com menores relações a/agl e com substituição de 25% CV ou 50% CV, quando secos, apresentaram valores altos para a queda ôhmica, certamente dificultando o transporte de Fe^{2+} e O_2 entre as zonas anódicas e catódicas.

- A queda ôhmica (R_{ohm}), determinada por meio das curvas de decaimento do potencial em função do tempo, corresponde ao diâmetro do primeiro semicírculo capacitivo (R_c) do diagrama de

Nyquist, obtido na técnica EIS, podendo uma ou outra serem usadas para fazer-se a correção da queda ôhmica no sistema aço-concreto.

- Para o sistema aço em solução simulada dos poros do concreto sem Cl^- , o diagrama de EIS obtido experimentalmente, pôde ser representado por um circuito equivalente do tipo: $R_1 (CPE_1 (R_2 CPE_2))$. Neste circuito proposto, R_1 foi relacionado com a resistência da solução simulada dos poros do concreto, o elemento CPE_1 com o transporte das espécies iônicas através do filme da interface filme/metal, R_2 com a resistência de transferência de carga e o elemento CPE_2 com a capacitância interfacial.

- Para o sistema aço em solução simulada dos poros do concreto com Cl^- , o diagrama de EIS obtido experimentalmente, pôde ser representado por um circuito equivalente do tipo: $R_1 CPE_1 (CPE_3 (R_3 (R_2 CPE_2)))$. Neste circuito, R_1 foi relacionado com a resistência da solução simulada dos poros do concreto, CPE_1 com o elemento que representa o transporte das espécies iônicas através do filme, R_3 e CPE_3 representam a resistência de transferência de carga e a capacitância interfacial, respectivamente. Os elementos R_2 e CPE_2 foram relacionados com a resistência e a capacitância da camada de produtos de corrosão, respectivamente.

- Quando no estado de corrosão passiva, a impedância do sistema aço-concreto pode ser considerada como uma função de transferência de carga, onde se considera existir um filme de óxido protetor caracterizado pela combinação de um resistor e um capacitor não ideal em paralelo. O elemento de difusão atrasa a reação, não controlando o processo acontecendo na interface.

- Quando no estado de corrosão ativa, a impedância do sistema aço-concreto pôde ser representada por três constantes de tempo ($R_1 CPE_1$; $R_3 CPE_3$ e $R_5 CPE_5$), representando a resposta do sistema ao sinal senoidal aplicado. A primeira constante de tempo foi relacionada com o concreto e as outras duas com o processo eletroquímico na interface pasta/aço. Entretanto, não ficou claro qual das resistências (R_3 ou R_5) deve ser considerada na determinação da i_{corr} por meio da equação de Stern-Geary.

- As equações obtidas para a impedância total dos circuitos equivalentes propostos para o estado de corrosão passiva e ativa, podem ser usadas para descrever o processo de corrosão acontecendo na interface do aço embutido nos concretos sem pozolana estudados. Quando no estado de corrosão passiva, a primeira parte do circuito equivalente nas altas frequências correspondeu às propriedades dielétricas do concreto, e a parte nas médias e baixas frequências correspondeu à camada diretamente em contato com a barra. Quando no estado de corrosão ativa, a impedância pode

ser representada por três constantes de tempo. A primeira relacionada ao concreto, a segunda relacionada à camada de interface e a terceira com o processo de corrosão.

- Apesar das dificuldades de aplicação e de interpretação dos diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), esta pareceu ser a técnica mais completa e eficaz, no atual contexto de conhecimento, para esclarecer as diversas incógnitas do sistema aço-concreto. Entretanto, na prática, a técnica EIS foi boa somente para se calcular os parâmetros característicos do processo de corrosão. A precisão na determinação da i_{corr} foi similar, ou menor, do que pela técnica de R_p , quando foi necessário se calcular R_t por extrapolação.

- Pela técnica EIS, o processo de corrosão pôde ser identificado pelo deslocamento do diagrama de *Bode* para as mais altas frequências e pela diminuição do ângulo de fase. Do mesmo modo, um deslocamento do primeiro semicírculo capacitivo no diagrama de *Nyquist* para as mais baixas frequências, quando o aço passou da situação de corrosão passiva para a situação de corrosão ativa pôde ser observado. Mas, na prática, a diminuição da inclinação da reta do diagrama de *Bode*, ($\log |Z| \times \log f$) na região de mais baixas frequências ($\theta_{máx}$), sendo diretamente proporcional à diminuição da resistência de transferência de carga (R_t), pode ser o melhor parâmetro indicador da evolução do processo de corrosão no sistema aço-concreto.

- Os valores para a constante B, estimados pela relação das perdas de massa gravimétrica e eletroquímica para o sistema aço-concreto, foram de 51,54 mV ($R^2=0,9845$) e 25,99 mV ($R^2=0,9267$), respectivamente, para o estado de corrosão passiva e corrosão ativa. Estes valores ficaram de acordo com os determinados por Andrade e González (1978), normalmente utilizados na equação de Stern-Geary.

- Por inspeção visual, observou-se que os aços embutidos no concreto que ficaram sujeitos aos ciclos de imersão e secagem, apresentaram um maior número de pontos ou pequenas áreas corroídas, localizadas em certas regiões específicas, tais como no lado do cobrimento próximo à borda da fita isolante ou nas proximidades da nervura longitudinal. Esta observação leva à conclusão que o processo de corrosão no sistema aço-concreto teve, muitas vezes, características determinísticas.

- As técnicas de Curvas de Polarização, Resistência de Polarização e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram apropriadas para obter-se informações sobre o sistema aço-concreto, principalmente, quando no estado de corrosão ativa. Quando o eletrodo se encontrava passivado, as correntes envolvidas foram muito pequenas (na ordem de nanoampère) e houve grande dificuldade de se quantificar as pequenas correntes envolvidas, em todas as técnicas citadas.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Paralelamente às investigações do processo de corrosão, estudar propriedades físicas, tais como a absorvidade, porosimetria por intrusão de mercúrio. Fazer-se a análise da solução dos poros do concreto para determinar a concentração de íons cloreto e de oxidrilas na ocasião da despassivação, e microscopia da interface pasta/aço.
- Estudar a vinculação que existe entre a queda do valor do E_{corr} com a concentração de íons cloreto nas proximidades do aço embutido nos concretos.
- Estudar a difusão do oxigênio nos concretos com e sem pozolana por métodos não eletroquímicos concomitantemente com o método eletroquímico usado neste trabalho.
- Na técnica EIS, trabalhar com um sistema de geometria diferente do proposto neste estudo, tal como colocando o contra-eletródo envolvendo externamente o corpo-de-prova cilíndrico usado.
- Avaliar o sistema aço-concreto, usando-se as mesmas técnicas, mas considerando a ação conjunta dos íons cloreto e do CO_2 do ar desencadeando o processo de corrosão no aço
- Estudar a reação deletéria que surgiu nos concretos com relação a/agl 0,40 e 0,50 , com substituição de 10% CCA ou 20% CCA, na fase de implantação do estudo experimental.
- Estudar a corrosão dos aços embutidos em concretos com relações a/agl inferiores a 0,40, isto é, concretos no campo de alto desempenho (CAD), com adições minerais pozolânica de diâmetro médio menor do que $10 \mu\text{m}$, e considerando o processo de corrosão induzido por íons cloreto e/ou carbonatação.
- Aplicar a técnica de voltametria cíclica concomitantemente com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica para estudar a possível reação redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A.G. *Efeito das adições minerais na resistividade elétrica dos concretos convencionais*. Porto Alegre, 1998. 129p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

ABREU, A.G. e DAL MOLIN, D.C.C. Influência do tipo de cimento na resistividade elétrica e na resistência à compressão do concreto. In: XXVIII JORNADAS SUL-AMERICANAS DE ENGENHARIA ESTRUTURAL, São Carlos, 01–05 set. 1997. *Anais...* São Carlos-SP, A.S.A.E.E. / USP – Escola. Eng. São Carlos, Depto de Eng. Estruturas, 1997, p.201-208.

ABREU, A.G.; DOTTO, J.M.R. e DAL MOLIN, D.C.C. Avaliação da propriedade pozolânica da cinza de casca de arroz proveniente de Pelotas–RS. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre, 21 a 24 out.1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997, v.1, p.185-192.

ABREU, A.G.; DOTTO, J.M.R.; DAL MOLIN, D.C.C. e MÜLLER, I.L. Effect of rice hush ask on the concrete durability in chloride enviroments. In: II INTERNATIONAL CONFERENCE ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Gramado, 1 a 4 de jun.1999. CD-ROM-Supplementary papers, 1999.

ÄITCIN, P.C. *Concreto de Alto Desempenho*. São Paulo, PINI, 2000.

ÄITCIN, P.C. The durability characteristics of high performance concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, v.25, n.4-5, 2003, p.409-420.

ÄITCIN, P.C, JOLICOEUR, C. e MACGREGOR, J.G. Superplasticizers: How They Work and Why They Occasionally Don't. *Concrete International*, v.16, n. 5, 1994, p.45-52.

AL-AMOUDI, O.S.B. Durability of Reinforced Concrete in Aggressive Sabkha Environments. *ACI Materials Journal*, v.92, n.3, 1995, p.236-245.

AL-AMOUDI, O.S.B.; RASHEEDUZZAFAR e MASLEHUDDIN, R. M. Carbonation and corrosion of rebars in salt contaminated OPC/PFA concretes. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.1, 1991, p.38-50.

AL-AMOUDI, O.S.B. e MASLEHUDDIN, M. The effect of chloride and sulfate ions on reinforcement corrosion. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.1, 1993, p.139-146.

AL-HUSSAINI, M.J.; SANGHA, C.M.; PLUNKETT, B.A. e WALDEN, P.J. The effect of chloride ion source on the free chloride ion percentages in OPC mortars. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.5, 1990, p.739-745.

ALIGIZAKI, K.K.; ROOIJ, M.R. e MACDONALD, D.D. Analysis of iron oxides accumulating at the interface between aggregates and cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.30, n.12, 2000, p.1941-1945.

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

ALVES, R. O. e D'ELIA, A.C.I. Reforço estrutural com protensão de cabos aéreos não aderentes. *Revista IBRACON*, ano II, n.4, 1992, p.16 - 20.

ALVES, J.D. e GOULART, B.C. Atividade pozolânica da cinza de casca de arroz. In: Reunião do IBRACON, São Paulo, 1981. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto, 1981.

AL-KHALAF, M.N. e YOUSIF, H.A. Use of rice husk ash in concrete. *The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, v.6, n.4, 1984, p.241-248.

ALONSO, C. e ANDRADE, C. Corrosión de las armaduras de acero debida a la carbonatación acelerada de soluciones que símulan la composición de la fase acuosa del hormigón. *Materiales de Construccion*, v.37, n.206, 1987, p.5-16.

ALONSO, C. e ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M. e CASTRO, P. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, v.30, n.7, 2000, p.1047-1055.

ALONSO, C.; ANDRADE, C. e GONZÁLEZ, J.A. Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. *Cement and Concrete Research*, v.8, n.12, 1988, p.687-698.

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; IZQUIERDO, M.; NÓVOA, X.R. e PÉREZ, M.C. Effect of protective oxide scales in the macrogalvanic behaviour of concrete reinforcements. *Corrosion Science*, v.40, n.8, 1998, p.1379-1389.

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; RODRÍGUEZ, J. e GARCÍA, A.M. Evaluación experimental de la fisuración del hormigón producida por la corrosión de las armaduras. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL: PREVENÇÃO, INSPEÇÃO E REPARO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ATACADAS PELA CORROSÃO DA ARMADURA, Porto Alegre-RS, 23 ago 1995. *Anais...* Porto Alegre, NORIE/CPGEC, 1995.

AL-TAYYIB, A.H.J. e KHAN, M.S. Corrosion Rate Measurements of Reinforcing Steel in Concrete by Electrochemical Techniques. *ACI Materials Journal*, v.85, n.3, 1988, p.172-177.

AKITA, H.; FUJIWARA, T. e OZAKA, Y. A practical procedure for the analysis of moisture transfer within concrete due to drying. *Magazine of Concrete Research*, v.49, n.179, jun. 1997, p.129-137.

AMARAL, S.T. e MÜLLER, I.L. Effect of Silicate on Passive Films Anodically Formed on Iron in Alkaline Solution as Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion*, v.55, n.1, 1999, p.17-23.

AMARAL, S.T. *Estudo do Comportamento Eletroquímico do Ferro em Soluções Alcalinas de Silicato de Sódio*. Porto Alegre, 1996. 220p. Tese (doutorado)- Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Building Code Requirements for Reinforced Concrete: reported by ACI Committee 318. In: __. ACI Manual of Concrete Practice. Detroit, 1988.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Corrosion of Metals in Concrete: reported by ACI Committee 222. ACI 222R-88. Corrosão & Proteção, v.1, n.2, fev.1988. Suplemento.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Guide to Durable Concrete: reported by ACI Committee 201. In: __. ACI Manual of Concrete Practice, ACI 201.2R-89. Detroit, 1990.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Proposed Revisions to Specification for Structural Concrete (ACI 301-XX), reported by ACI Committee 301. Concrete International, v.21, n.7, jul.1999, p.1-46.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. ASTM C 618. In: __. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, EUA, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Preparing, Clearing and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM G1. In: __. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, EUA, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Half Cell Potential of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM C 876. In: __. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, EUA, 1991.

ANDRADE, C. *Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras*. São Paulo, PINI, 1992.

ANDRADE, C. Corrosão da armadura do concreto, causas do início e propagação. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL: PREVENÇÃO, INSPEÇÃO E REPARO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ATACADAS PELA CORROÇÃO DA ARMADURA, Porto Alegre-RS, 23 ago 1995. *Anais...* Porto Alegre, NORIE/CPGEC, 1995.

ANDRADE, C; ALONSO, C. e GONZALEZ, J.A. Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibitor de los NO_2^- sobre la corrosión de las armaduras. *Materiales de Construccion*, v.34, n.195, 1984, p.41-50.

ANDRADE, C; ALONSO, C. e SARRÍA, J. Influencia de la humedad relativa y la temperatura en las velocidades de corrosión de estructuras de hormigón. *Materiales de Construccion*, v.48, n.251, 1998, p.5-17.

ANDRADE, C. e GONZÁLEZ, J.A. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkstoffe und korrosion*, v.29, 1978, p.515-519.

ANDRADE, C.; MARIBONA, I.R.; FELIU, S.; GONZÁLEZ, J.A. e FELIU, S. Jr. The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements. *Corrosion Science*, v.33, n.2, 1992, p.237-249.

ANDRADE, C.; MERINO, P.; NÓVOA, X.R. PÉREZ, M.C. e SOLER, L. Advances in Electrochemical Impedance Measurements in concrete. *Materials Science Forum*, v. 192-194, 1995a, p.843-856.

ANDRADE, C.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, M.C.; RANGEL, C.M. e TAKENOUTI, H. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta*, v.46, n.24-25, 2001, p.3905-3912.

ANDRADE, C; SOLER, L.; ALONSO, C.; NÓVOA, X.R. e KEDDAM, M. The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC Impedance. *Corrosion Science*, v.37, n.12, 1995b, p.2013-2023.

ANDRADE, J.J.O. *Durabilidade das Estruturas de Concreto: Análise das Manifestações Patológicas nas Estruturas no Estado de Pernambuco*. Porto Alegre, 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

ARANHA, P.M.S. e DAL MOLIN, D.C.C. Morbidades das estruturas de concreto armado na Região Amazônica. In: 12^a REUNION TECNICA DE LA A.A.T.H., La Plata, 07-09 jun. 1995. Anais... La Plata, A.A.T.H., 1995, p.427-436.

ARYA, C.; BUENFELD, N.R. e NEWMAN, J.B. Factors influencing chloride-binding in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.2, 1990, p.291-300.

ARYA, C. e VASSIE, P.R.W. Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.5, 1995, p.989-998.

ARYA, C. e XU, Y. Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.4, 1995, p.893-902.

ARORA, P.; POPOV, B.N.; HARAN, B.; RAMASUBRAMANIAN, M.; POPOVA, S. E WHITE, R.E. Corrosion initiation time of steel reinforcement in a chloride environment - a one dimensional solution. *Corrosion Science*, v.39, n.4, 1997, p.739-759.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto*: NBR 5739. Rio de Janeiro, nov 1980.3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone*: NBR 7223. Rio de Janeiro, fev 1982. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro*: NBR 7809. Rio de Janeiro, mar 1983. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Agregados – Determinação da composição granulométrica*: NBR 7217. Rio de Janeiro, ago 1987. 5p.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Agregados – Determinação da absorção e da massa específica do agregado graúdo*: NBR 9937. Rio de Janeiro, ago 1987. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Moldagem e cura de corpos-de-prova de concreto, cilíndricos ou prismáticos*: NBR 5738. Rio de Janeiro, jan.1984. 11p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland e outros materiais em pó – determinação da finura por meio da peneira 0,044 mm (nº.325)*: NBR 9202. Rio de Janeiro, dez.1985. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica*: NBR 9778. Rio de Janeiro, mar 1987. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Agregados para concreto – Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis*: NBR 9917. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland de alta resistência inicial*: NBR 5733. Rio de Janeiro, jul.1991. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland - Determinação da finura por meio da peneira 75 µm (n°.200)*: NBR 11579. Rio de Janeiro, jul.1991. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland – Determinação da água da pasta de consistência normal*: NBR 11580. Rio de Janeiro, jul 1991. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega*: NBR 11581. Rio de Janeiro, jul 1991. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento*: NBR 5752. Rio de Janeiro, jun 1992. 3p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*: NBR 7215. Rio de Janeiro, dez 1996. 8p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado*: NBR 7480. Rio de Janeiro, fev 1996. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Concreto - Preparo, controle e recebimento - Procedimento*. NBR 12 655. Rio de Janeiro, maio 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Projeto de estruturas de concreto-procedimento*: NBR 6118. Rio de Janeiro, mar 2003. 170p.

ATZ, N.R. Absorção de Hidrogênio na Corrosão por Fresta de Aço Baixo Carbono. Porto Alegre, 1997. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

AZZERRI, N.; BRUNO, R. e SPLENDORINI, L. Assessment of corrosion rate of steel in sea water by polarization resistance technique. *Corrosion Science*, v.21, n.11, 1981, p.781-787.

BARNES, B.D.; DIAMOND, S. e DOLCH, W.L. The contact zone between portland cement paste and glass "aggregate" surfaces. *Cement and Concrete Research*, v.8, n.2, 1978, p.233-243.

BARNEYBACK, Jr, R.S. e DIAMOND, S. Expression and Analysis of pore fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars. *Cement and Concrete Research*, v.11, n.2, 1981, p.279-285.

BASHEER, L.; KROPP, J.; CLELAND, D.J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review. *Construction and Building Materials*, v.15, n.2-3, 2001, p.93-103.

BAUER, E. e HELENE, P. Investigação Comparativa da Influência da Escória de Alto-Forno na Corrosão das Armaduras. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH- PERFORMANCE CONCRETE e PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis-SC, 05-07 jun.1996. *Anais...* Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996. p.433-444.

BAUER, E. e SOUZA, K.R. Monitoramento do Estado de Corrosão das Armaduras de Concreto Armado Através da Avaliação de Potencial de Eletrodo. In: SIMPÓSIO SOBRE PATOLOGIA DAS EDIFICAÇÕES-PREVENÇÃO E RECUPERAÇÃO, 24-25 out, 1989, Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre, CPGEC, 1989. p.341-355.

BAWEJA, D.; ROPER, H. e SIRIVIVATNANON, V. Improved Electrochemical Determinations of Chloride-Induced Steel Corrosion in Concrete. *ACI Materials Journal*, v.100, n.3, 2003, p.228-238.

BEEK, A. van e HILHORST, M.A. Dielectric measurements to characterize the microstructural changes of young concrete. *Heron*, v.44, n.1, 1999, p.3-17.

BEETGE, F.G. e ROBINSON, F.P.A. Instantaneous corrosion rate measurement. *Corrosion Science*, v.17, n.3, 1977, p.195-208.

BENTZ, D.P.; STUTZMAN, P.E. e GARBOCZI, E.J. Experimental and simulation studies of the interfacial zone in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.5, 1992, p.891-902.

BIRBILIS, N.; NAIRN, K.M. e FORSYTH, M. Transient response analysis of steel in concrete. *Corrosion Science*, v.45, n.9, 2003, p.1895-1902.

BONNEL, A.; DABOSI, F.; DESLOUIS, C.; DUPRAT, M.; KEDDAM, M. e TRIBOLLET, B. Corrosion Study of a Carbon Steel in Neutral Chloride Solutions by Impedance Techniques. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, n.4, 1983, p.753-761.

BORGES, G. C. de M. Contribuição ao Estudo e Classificação da Camada I₁F do Carvão de Charqueadas. Porto Alegre, 1977. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

BOUKAMP, B.A. Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS). University of Twente, Department of Chemical Technology, 1989.

BRETON, D.; CARLES-GIBERGUES, A.; BALLIVY, G. e GRANDET, J. Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.2, 1993, p.335-346.

BROOMFIELD, J.P. Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, investigation and repair. New York, E & FN Spon, 1997.

BUCHER, H.R.E. e RODRIGUES FILHO, H.C. Argamassas de enxofre para capeamento de corpos de prova. In: SEMINÁRIO SOBRE CONTROLE DA RESISTÊNCIA DO CONCRETO, 27 jun. a 2 jul 1983, São Paulo. *Anais...* São Paulo, IBRACON, 1983.

BUENFELD, N.R. e OKUNDI, E. Effect of cement content on transport in concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.50, n.4, 1998, p.339-351.

BUTLER, A. Capillary absorption by concrete. *Concrete*, v.31, n.7, 1997, p.23-25.

CABEZA, M.; MERINO, P.; MIRANDA, A.; NÓVOA, X.R. e SANCHEZ, I. Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.6, 2002, p.881-891.

CABRAL, A.E.B. *Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e a propagação da corrosão da armadura por cloretos*. Porto Alegre, 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

CABRERA, J.G. The use of pulverized fuel ash to produce durable concrete. In: SEMINAR HOW TO MAKE TODAY'S CONCRETE DURABLE TOMORROW, London, 1985. *Proceedings...* Improvement of concrete durability, 1985, p.29-57.

CABRERA, J.G. Deterioration of concrete due to reinforcement steel corrosion. *Cement & Concrete Composites*, v.18, n.1, 1996, p.47-59.

CABRERA, J.G. Corrosion measurements on reinforcement in sílica fume concrete. In: 40º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO-REIBRAC, Rio de Janeiro, 3-8 ago 1998.

CABRERA, J.G. e CLAISSE, P.A. Oxygen and water vapour transport in cement-silica fume pastes. *Construction and Building Materials*, v.13, n.7, 1999, p.405-414.

CAO, H.T.; BUCEA, L.e SIRIVIVATNANON, V. Corrosion rates of steel embedded in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.6, 1993, p.1273-1282.

CAO, H.T.; BUCEA, L.e SIRIVIVATNANON, V. Influence of binder type on anodic dissolution of steel embedded in cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.2, 1994, p.203-213.

CARNOT. A.; FRATEUR, I.; ZANNA, S.; TRIBOLLET, B.; DUBOIS-BRUGGER, I. e MARCUS, P. Corrosion mechanisms of steel concrete moulds in contact with a demoulding agent studied by EIS and XPS. *Corrosion Science*, v.45, n.12, 2003, p.2513-2524.

CASCUDO, O. Influência das Características do Aço Carbono Destinado ao Uso como Armaduras para Concreto Armado no Comportamento Frente à Corrosão. São Paulo, 2000. 310p. Tese (doutorado) - Escola Politécnica, USP.

CASCUDO, O.; HELENE, P.; FRANCINETE Jr, P. e GAMBALE, E.A. Avaliação do comportamento mecânico do concreto de cobertura à partir da geração de produtos de corrosão das armaduras. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH- PERFORMANCE CONCRETE e PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis-SC, 05-07 jun.1996. *Anais...* Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996. p.367-378.

CASH, G.A.; SCHWEINSBERG, P. e HOPE, G.A. The corrosion rate of low carbon steel in stationary and stirred sugar juice: a mathematical analysis of polarization curves. *Corrosion Science*, v.30, n.6/7, 1990, p.543-554.

CASTEL, A.; FRANÇOIS, R. e ARLIGUIE, G. Factors other than chloride level influencing corrosion rate of reinforcement. *Durability of Concrete*, Detroit, ACI, SP 192-38, p.629-644, 1975.

CASTRO, P.; PAZINI, E.; ANDRADE, C. e ALONSO, C. Macrocell Activity in Slightly Chloride-Contaminated Concrete Induced by Reinforcement Primers. *Corrosion*, v.59, n.6, 2003, p.535-546.

CEMENT AMÉRICAS. *A Supplemet to Rock Products*.1999, p.8.

CHANG, Z.T.; CHERRY, B. e MAROSSZEKY, M. The Spread of Corrosion from Concrete Crack Zone due to Macrocell Current Flow in Steel Reinforcement. In: 15TH INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS. Granada (Spain), sept. 22 to 27, 2002. (CD-ROM).

CHATTERJI, S. On the applicability of Fick's second law to chloride ion migration through Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.2, 1995, p.299-303.

CHATTERJI, S. An explanation for the unsaturated state of water stored concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.26, n.1, 2004, p.75-79.

CHATTERJI, S. e KAWAMURA, M. Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.5, 1992, p.774-782.

CHEMICAL & ENGINEERING NEWS. "Industry considers CO₂ reduction methods". v.75, n.26, jun.1997, p.30.

CHINDAPRASIRT, P.; HOMWUTTIWONG, S. e SIRIVIVATNANON, V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.7, 2004, p.1087-1092.

CHRISTENSEN, B.J.; COVERDALE, R.T.; OLSON, R.A.; FORD, S.J.; GARBOCZI, E.J.; JENNINGS, H.M. e MASON, T.O. Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-Based Materials: Measurement, Interpretation, and Application. *Journal of the American Ceramic Society*, v.77, n.11, 1994, p.2789-2804.

CHU-NAN. C. Theoretical errors of linear polarization resistance and a method for reducing them. *Corrosion Science*, v.22, n.3, 1982, p.205-214.

CIGNA, R.; PROVERBIO, E. e ROCCHINI, G. A study of reinforcement behaviour in concrete structures electrochemical techniques. *Corrosion Science*, v.35, n.5-8, 1993, p.1579-1584.

CINCOTTO, M.A. Utilização de Subprodutos e Resíduos na Indústria da Construção Civil. *Tecnologia de Edificações*, IPT/D Ed, 01/24,1984, p.41-44.

COLLEPARDI, M. Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. *Cement & Concrete Composites*. v.20, n.2/3, 1998, p.103-112.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB). *Design Guide Durable Concrete Structures*. London, Thomas Telford, 1992. (Bulletin d'Information n.183).

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB). *New Approach to Durability Design-An example for carbonation induced corrosion*. Stuttgart, Sprint-Druck, 1997. (Bulletin d' Information n.238).

CONDE, A. e DAMBORENEA, J.J. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion Science*, v.44, n.7, 2002, p.1555-1567.

CONSTRUÇÃO – Região Sul. *Corrosão sob controle*. PINI, n.269, mar.1991, p.15.

COUTINHO, J.S. The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures. *Cement & Concrete Composites*, v.25, n.1, 2003, p.51-59.

COVERDALE, R.T.;CHRISTENSEN, B.J.; MASON, T.O.; JENNINGS, H.M. e GARBOCZI, E.J. Interpretation of the impedance spectroscopy of cement paste via computer modelling. Part II Dielectric response. *Journal of materials Science*, v.29, n.19, 1994, p.4984-4992.

CRESPO, L.S. Estudio de la Espectroscopia de Impedância Electroquímica Aplicada al Sistema Acero/Hormigón. Comportamiento del Hormigón como Dieléctrico. Madrid, 1996. 172p. Tese (doutorado)- Departamento de Física Aplicada da Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Madrid.

CSIZMADIA, J.; BALÁZS, G. e TAMÁS, F.D. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. *Cement and Concrete Research*, v.31, n.4, 2001, p.577-588.

DAL MOLIN, D.C.C. *Fissuras em Estruturas de Concreto Armado – Análise das Manifestações Típicas e Levantamento de Caso Ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, 1988. 220p. Dissertação (mestrado)-Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

DAVIES, J.A. e BROOK, P.A. The breakdown of passivity on mild steel. *Corrosion Science*, v.33, n.2, 1992, p.315-316.

DEGHANIAN, C. e LOCKE, C.E. Electrochemical Behavior of Steel in Concrete as a Result of Chloride Diffusion into Concrete: Part 2. *Corrosion*, v.38, n.9, 1982, p.494-499.

DEHWAH, H.A.F.; MASLEHUDDIN, M. e AUSTIN, A. Effect of Cement Alkalinity on Pore Solution Chemistry and Chloride-Induced Reinforcement Corrosion. *ACI Materials Journal*, v.99, n.3, 2002, p.227-233.

DHIR, R.K. e BYARS, E.A. PFA Concrete: permeation properties of cover to steel reinforcement. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.3, 1993, p.554-566.

DHIR, R.K.; EL-MOHR, M.A.K. e DYER, T.D. Developing chloride resisting concrete using PFA. *Cement and Concrete Research*, v.27, n.11, 1997, p.1633-1639.

DHIR, R.K.; HEWLETT, P.C. e CHAN, Y.N. Near-surface characteristics of concrete: prediction of carbonation resistance. *Magazine of Concrete Research*, v.41, n.148, 1989, p.137-143.

DHIR, R.K.; JONES, M.R. e ELGHALY, A.E. PFA concrete: exposure temperature effects on chloride diffusion. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.5, 1993a, p.1105-1114.

DHIR, R.K.; JONES, M.R. e MCCARTHY, M.J. Quantifying chloride-induced corrosion from half-cell potential. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.6, 1993b, p.1443-1454.

DHIR, R.K.; JONES, M.R. e MCCARTHY, M.J. PFA concrete: chloride-induced reinforcement corrosion. *Magazine of Concrete Research*, v.46, n.169, 1994, p.269-277.

DHOUBI-HACHANI, L.; TRIKI, E.; GRANDET, J. e RAHARINAIVO, A. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.2, 1996, p.253-266.

DHOUBI, L.; TRIKI, E.; REFAIT, Ph.; GÉNIN, J.-M.R. e ABDELMOULA, M. Characterization of Corrosion Layers formed on Iron in a Simulated Concrete Environment Containing Corrosion Inhibitors. In: 15TH INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS, Granada (Espanha), 22 a 27 de set. 2002. CD-ROM, 2002.

DIAMOND, S. The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer. *Cement & Concrete Composites*, v.26, n.8, 2004, p.919-933.

DOTTO, J.M.R.; ABREU, A.G.; DAL MOLIN, D.C.C. e MÜLLER, I.L. Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars. *Cement & Concrete Composites*, v.26, n.1, 2004, p.31-39.

DUFFÓ, G.S.; MORRIS, W.; RASPINI, I. e SARAGOVI, C. A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years. *Corrosion Science*, v.46, n.9, 2004, p.2143-2157.

DUREKOVIC, A. Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.2, 1995, p.365-375.

ELLIS, Jr, W.E. For durable concrete, fly ash does not “replace” cement. *Concrete International*, v.14, n.7, 1992, p.47-51.

ERDOĞDU, S.; KONDRATOVA, L.L. e BREMNER, T.W. Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.4, 2004, p.603-609.

ESCUDERO, M.L. e MACÍAS, A. Corrosion of reinforcing steel in mortar of cement with CaF₂ as a minor component. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.2, 1995, p.376-386.

FÉDÉRATION INTERNATIONALE DU BÉTON (FIB). Environmental effects of concrete. Lausanne, Switzerland, 2003. (Bulletin 23).

FELIU, V.; COBO, A.; GONZÁLEZ, J.A. e FELIU, S. Nonexponential Transients Resulting from Application of the Interruption Technique to Assess Corrosion Rate of Steel in Concrete. *Corrosion*, v.58, n.1, 2002, p.72-81.

FELIU, S. e FELIU, V. Modelado e identificación de procesos de corrosión. Análisis de la respuesta a señales eléctricas. Madrid, IETCC, 1985. n.380.

FELIU, S.; GALVÁN, J.C. e MORCILLO, M. The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel. *Corrosion Science*, v.30, n.10, 1990, p.989-998.

FELIU, S.; MORCILLO, M. e CHICO, B. Effect of Distance from Sea on Atmospheric Corrosion Rate. *Corrosion*, v.55, n.9, 1999, p.883-891.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J.A.; ANDRADE, C. e FELIU, S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions. *Corrosion Science*, v.40, n.6, 1998a, p.975-993.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J.A.; ANDRADE, C. e FELIU, S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations. *Corrosion Science*, v.40, n.6, 1998b, p.995-1006.

FIGUEIREDO, E. P. *Avaliação do Desempenho de Revestimentos para Proteção da Armadura Contra a Corrosão Através de Técnicas Eletroquímicas – Contribuição ao Estudo de Reparo de Estruturas de Concreto Armado*. S.Paulo, 1994. V1 e V2, 423p. Tese (doutorado)- Escola Politécnica, USP.

FIGUEIREDO, E. P. As técnicas eletroquímicas e o estudo da durabilidade do concreto armado. In: WORKSHOP DURABILIDADE DAS CONSTRUÇÕES. São Leopoldo-RS, 30 jun.-01 jul. 1997. *Anais...* São Leopoldo, UNISINOS, 1997.

FIGUEIREDO, E.J.P.; ANDRADE, C. e FRANCINETE Jr, P. Influência dos revestimentos aplicados sobre a armadura no coeficiente de difusão de oxigênio e na corrosão. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre, 21 a 24 out.1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997, v.2, p.1-8.

- FLIS, J.; SABOL, S.; PICKERING, H.W.; SEHGAL, A.; OSSEO-ASARE, K. e CADY, P.D. Electrochemical Measurements on Concrete Bridges for Evaluation of Reinforcement Corrosion Rates. *Corrosion*, v.49, n.7, 1993, p.601-613.
- FOLEY, R.T. Role of the Chloride Ion in Iron Corrosion. *Corrosion*, v.26, n.2, 1970, p.58-70.
- FRANCOIS, R.; ARLIGUIE, G. e BARDY, D. A discussion of the paper "Electrode potential measurements of concrete reinforcement for corrosion evaluation". *Cement and Concrete Research*, v.25, n.5, 1995, p.1111-1114.
- FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion of Metals, A Review of the Critical Factors. *Journal of the Electrochemical Society*, v.145, n.6, 1998, p.2186-2198..
- FREY, R.; BALOGH, T. e BALÁZS, G.L. Kinetic method to analyse chloride diffusion in various concretes. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.5, 1994, p.863-873.
- FU, X.; WANG, Z.; WENHONG, T.; CHUNXIA, Y; HOU, W.; DONG, Y. e WU, X. Studies on blended cement with a large amount of fly ash. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.7, 2002, p.1153-1159.
- GADNÉ, R., BOISVERT, A. e PIGEON, M. Effect of Superplasticizer Dosage on Mechanical Properties, Permeability, and Freeze-Thaw Durability of High-Strength Concretes With and Without Silica Fume. *ACI Materials Journal*, v.93, n.2, 1996, p.111-120.
- GALVELE, J.R. Present State of Understanding of the Breakdown of Passivity and Repassivation. In: *Passivity of Metals*. New Jersey, R.P. Frankenthal e J. Kruger, The Electrochemical Society, 1978, p.285-327.
- GALVELE, J.R. Transport Processes in Passivity Breakdown- II. Full Hydrolysis of the Metal Ions. *Corrosion Science*, v.21, n.8, 1981, p.551-579.
- GARBOCZI, E.J. Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: a critical review. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.4, 1990, p.591-601.
- GASTALDINI, A.L.G. e ISAIA, G.C. Porosidade de pastas compostas de misturas binárias e ternárias de adições minerais. In: VII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Florianópolis, 27 a 30 abril 1998. *Anais...* Florianópolis, UFSC, Núcleo de Pesquisa em Corrosão, 1998, p.35-43.
- GÉGOUT, P.; REVERTÉGAT, E. e MOINE, G. Action of chloride ions on hydrated cement pastes: influence of the cement type and long time effect of the concentration of chloride. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.2/3, 1992, p.451-457.
- GENTIL, V. *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 1996, p.22.
- GJORV, O.E. e VENNESLAND, O. Sea Salts and Alkalinity of Concrete. *ACI Journal*, v.73, n.42, 1976, p.512-516.
- GJORV, O.E. e VENNESLAND, O. Diffusion of chloride ions from seawater into concrete. *Cement and Concrete Research*, v.9, n.2, 1979, p.229-238.
- GJORV, O.E.; VENNESLAND, O. e EL-BUSAIDY, A.H.S. Diffusion of dissolved oxygen through concrete. *Materials Performance*, v.25, n.12, 1986, p.39-44.

GLASS, G.K. e BUENFELD, N.R. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, v.39, n.5, 1997, p.1001-1013.

GLASS, G.K. e BUENFELD, N.R. The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete. *Corrosion Science*, v.42, n.2, 2000, p.329-344.

GLASS, G.K.; HASSANEIN, A.M. e BUENFELD, N.R. Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection. *Corrosion Science*, v.39, n.8, 1997a, p.1451-1458.

GLASS, G.K.; PAGE, C.L. e SHORT, N.R. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. *Corrosion Science*, v.32, n.12, 1991, p.1283-1294.

GLASS, G.K.; PAGE, C.L.; SHORT, N.R. e YU, S.W. An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete. *Corrosion Science*, v.35, n.5-8, 1993, p.1585-1592.

GLASS, G.K.; PAGE, C.L. e SHORT, N.R. e ZHANG, J.-Z. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, v.39, n.9, 1997b, p.1657-1663.

GLASS, G.K.; REDDY, B. e BUENFELD, N.R. The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete. *Corrosion Science*, v.42, n.11, 2000, p.2013-2021.

GLASS, G.K.; YANG, R.; DICKHAUS, T. e BUENFELD, N.R. Backscattered electron imaging of the steel-concrete interface. *Corrosion Science*, v.43, n.4, 2001, p.605-610.

GLASSER, F.P. e SAGOE-CRENTSIL, K.K. Steel in concrete: Part II Electron microscopy analysis. *Magazine of Concrete Research*, v.41, n.149, 1989, p.213-220.

GOÑI, S. e ANDRADE, C. Synthetic Concrete Pore Solution Chemistry and Rebar Corrosion Rate in the Presence of Chlorides. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.4, 1990, p.525-539.

GOÑI, S.; ALONSO, C. e ANDRADE, C. Relationship among resistivity, porosity and corrosion rate of rebars in mortar. In: EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION DETERIORATION OF BUILDINGS, Espanha, 13-16 novembre 1990.

GONZÁLEZ, J.A.; ANDRADE, C.; ALONSO, C. e FELIU, S. Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.2, 1995, p.257-264.

GONZÁLEZ, J.A.; COBO, A., C.; GONZÁLEZ, M.N. e FELIU, S. On-side determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses. *Corrosion Science*, v.43, n.4, 2001, p.611-625.

GONZÁLEZ, J.A.; LÓPEZ, W. e RODRÍGUEZ, P. Mecanismos de corrosión en el hormigón armado y factores que controlan su cinética. *Rev. Metalúrgica Madrid*, v.28, n.5, 1992, p.297-305.

GONZÁLEZ, J.A.; LÓPEZ, W. e RODRÍGUEZ, P. Effects of moisture availability on corrosion kinetics of steel embedded in concrete. *Corrosion*, v.49, n.12, 1993, p.1004-1010.

GONZÁLEZ, J.A.; MIRANDA, J.M. e FELIU, S. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corrosion Science*, v.46, n.10, 2004, p.2467-2485.

- GONZÁLEZ, J.A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M.L. e ANDRADE, C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-1. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, v.25, n.10, 1985, p.917-930.
- GONZÁLEZ, J.A.; MOLINA, A.; OTERO, E. e LÓPEZ, W. On the mechanism of steel corrosion in concrete: the role of oxygen diffusion. *Magazine of Concrete Research*, v.42, n.150, 1990, p.23-27.
- GONZÁLEZ, J.A.; OTERO, E.; FELIU, S.; BAUTISTA, A.; RAMÍREZ, E.; RODRÍGUEZ, P. e LÓPEZ, W. Some considerations on the effect of chloride ions on the corrosion of steel reinforcements embedded in concrete structures. *Magazine of Concrete Research*, v.50, n.3, 1998, p.189-199.
- GONZÁLEZ, J.A.; RAMÍREZ, E. e BAUTISTA, A. Behaviour of steel reinforcement under the effect of strong cathodic or anodic polarizations. *Magazine of Concrete Research*, v.50, n.3, 1998, p.201-208.
- GONZÁLEZ, J.A.; VAZQUEZ, A.J.; JAUREGUI, G. e ANDRADE, C. Effect of four coating structures on corrosion kinetic of galvanized reinforcement in concrete. *Matériaux et Constructions*, v.17, n.102, 1984, p.409-414.
- GOWERS, K.R. e MILLARD, S.G. On-site linear polarization resistance mapping of reinforced concrete structures. *Corrosion Science*, v.35, n.5-8, 1993, p.1593-1600.
- GOWERS, K.R. e MILLARD, S.G. Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion Severity of Steel Using Wenner Technique. *ACI Materials Journal*, v.96, n.5, 1999, p.536-541.
- GU, P.; BEAUDOIN, J.J.; ZHANG, M-H. e MALHOTRA, V.M. Performance of Steel Reinforcing in Portland Cement and High-Volume Fly Ash Concretes Exposed to Chloride Solution. *ACI Materials Journal*, v.96, n.5, 1999, p.551-558.
- GU, P.; BEAUDOIN, J.J.; ZHANG, M-H. e MALHOTRA, V.M. Performance of Reinforcing Steel in Concrete Containing Silica Fume and Blast-Furnace Slag Pondered with Sodium Chloride Solution. *ACI Materials Journal*, v.97, n.3, 2000, p.254-262.
- GU, P.; ELLIOTT, S.; BEAUDOIN, J.J.; ARSENAULT, B. Corrosion resistance of stainless steel in chloride contaminated concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.8, 1996, p.1151-1156.
- GU, P.; ELLIOTT, S.; HRISTOVA, R.; BEAUDOIN, J.J.; BROUSSEAU, R. e BALDOCK, B. A study of Corrosion Inhibitor Performance in Chloride Contaminated Concrete by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *ACI Materials Journal*, v.94, n.5, 1997, p.385-395.
- GU, P.; FU, Y.; XIE, P. e BEAUDOIN, J.J. Effect of uneven porosity distribution in cement paste and mortar on reinforcing steel corrosion. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.6, 1994a, p.1055-1064.
- GU, P.; XIE, P. e BEAUDOIN, J.J. Microstructural characterization of the transition zone in cement systems by means of A.C. Impedance Spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.3, 1993a, p.581-591.
- GU, P.; XIE, P.; BEAUDOIN, J.J. e BROUSSEAU, R. A.C. Impedance Spectroscopy. (II): Microstructural characterization of hydrating cement-silica fume systems. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.1, 1993b, p.157-168.
- GU, P.; XIE, P.; BEAUDOIN, J.J. e JOLICOEUR, C. Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.3, 1994b, p.433-442.

GU, P.; XIE, P.; FU, Y. e BEAUDOIN, J.J. A.C. Impedance phenomena in hydrating cement systems: frequency dispersion angle and pore size distribution. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.1, 1994c, p.86-88.

GU, P.; XU, Z.; XIE, P. e BEAUDOIN, J.J.. Application of A.C. Impedance techniques in studies of porous cementitious materials. (I):Influence of solid phase and pore solution on high frequency resistance. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.3, 1993c, p.531-540.

GULIKERS, J.J.W. Experimental investigations on macrocell corrosion in chloride-contaminated concrete. *Heron*, v.41, n.2, 1996, p.107-123.

GUTIÉRREZ, C. e MARTÍNEZ, M.A. Potential-Modulated Reflectance Study of the Iron Electrode in 0.1 M NaOH. *Journal of the Electrochemical Society*, v.133, n.9, 1986, p.1873-1874.

GUTIÉRREZ, R.M. e MORALES, R.T. Efecto del Tipo de Curado y Preacondicionamiento en la Absortividad de Morteros Adicionados. In: 2nd NACE LATIN AMERICAN REGION CORROSION CONGRESS, Rio de Janeiro, 9-13 set. 1996.(em diskete).

HACHANI, L.; CARPIO, J.; FIAUD, C.; RAHARINAIVO, A. e TRIKI, E. Steel corrosion in concretes deteriorated by chlorides and sulphates: electrochemical study using impedance spectrometry and "stepping down the current" method. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.1, 1992, p.56-66.

HALAMICKOVA, P.; DETWILER, J.; BENTZ, D.P. e GARBOCZI, E.J. Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.4, 1995, p.790-802.

HALL, C. Water sorptivity of mortars and concretes: a review. *Magazine of Concrete Research*, v.41, n.147, 1989, p.51-61.

HALLIDAY, D. e RESNICK, R. *Física II*. 2^a ed. Rio de Janeiro, LTC, 1978, p.112.

HANSSON, C.M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.14, n.4, 1984, p.574-584.

HANSSON, C.M. Oxygen diffusion through Portland cement mortars. *Corrosion Science*, v.35, n.5-8, 1993, p.1551-1556.

HAQUE, M.N. e KAYYALI, O.A. Aspects of chloride ion determination in concrete. *ACI Materials Journal*, v.92, n.5, 1995, p.532-541.

HARUYAMA, S.; TAKABAYASHI, J. e KANEKO, M. Dissolution, passivity and its breakdown on iron whisker crystals. *Corrosion Science*, v.16, n.12, 1976, p.923-934.

HAUSMANN, D.A. Steel corrosion in concrete. How does it occur? *Materials Protection*, v.6, n.11, 1967, p.19-23.

HEARN, N. Effect of Shrinkage and Load - Induced Cracking on Water Permeability of Concrete. *ACI Materials Journal*, v.96, n.2, 1999, p.234-241.

HELENE, P.R.L. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. São Paulo, 1993. 231p. Tese (Livre Docência)-Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

HELENE, P.R.L. Durabilidade das Estruturas de Concreto. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL – PREVENÇÃO, INSPEÇÃO E REPARO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ATACADAS PELA CORROSAO DA ARMADURA, Porto Alegre, 23 de agosto 1995. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, NORIE/CPGEC, 1995.

HELENE, P.R.L. Vida Útil das Estruturas de Concreto. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre-RS, 1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997. v.1. p.1–30.

HELENE, P. e TERZIAN, P. Roteiro prático para a dosagem dos concretos estruturais. In: __. *Manual de Dosagem e Controle do Concreto*. S. Paulo, PINI, 1995. cap.6, p. 225-299.

HLADKY, K.; CALLOW, L.M. e DAWSON, J.L. Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction. *Br.Corros.J.*, v.15, n.1, 1980, p.20-25.

HONG, K. e HOOTON, R.D. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. *Cement and Concrete Research*, v.29, n.9, 1999, p.1379-1386.

HOUST, Y.F. e WITTMANN, F.H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.6, 1994, p.1165-1176.

HOUST, Y.F.; SADOUKI, H. e WITTMANN, F.H. Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO₂ and O₂. *Interfaces in Cementitious Composites*, 1993, p.279-288.

HOUSTON, D.F. Rice hulls. In: __*Rice Chemistry and Technology*, Am. Ass. Cereal Chem. Inc., 1972. cap.12, p 301-352.

HSU, K.C.; CHIU, J.-J.; CHEN, S.-D. e TSENG, Y.-C. Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability. *Cement & Concrete Composites*, v.21, n.5/6, 1999, p.425-430.

HSU, C. H. e MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. *Corrosion*, v.57, n.9, 2001, p.747-748.

HUANG, S.; JING, S.; WANG, J.; WANG, Z. e JIN, Y. Silica white obtained from rice husk in fluidized bed. *Powder Technology*, v.117, n.3, 2001, p.232-238.

HUANG, R. CHANG, J.-J. e WU, J.-K. Correlation between corrosion potential and polarization resistance of rebar in concrete. *Materials Letters*, v.28, n.4-6, 1996, p.445-450.

HUGHES, D.C. Pore structure and permeability of hardened cement paste. *Magazine of Concrete Research*, v.37, n.133, 1985, p.227-233.

HUGHES, B. P.; SOLEIT, A.K.O. e BRIERLEY, R.W. New technique for determining the electrical resistivity of concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.37, n.133, 1985, p. 243-248.

HUSSAIN, S.E. e RASHEEDUZZAFAR. Effect of temperature on pore solution composition in plain cements. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.6, 1993, p.1357-1368.

HUSSAIN, S.E.; RASHEEDUZZAFAR; AL-MUSALLAM, A. e AL-GAHTANI, A.S. Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.7, 1995, p.1543-1555.

ISAIA, G.C. *Deformações e Fissuração do Concreto em Estruturas Correntes*. Série Cadernos Didáticos. Santa Maria, UFSM, 1985.

ISAIA, G.C. Desempenho econômico de concreto de alta resistência com cinzas volantes. *Revista IBRACON*, ano II, n. 3, 1992.

ISAIA, G.C. Avaliação de concretos de alta resistência com elevados teores de cinzas volantes – Parte I: evolução da resistência à compressão. *Revista do Centro de Tecnologia*, UFSM, v.15, n.1-2, 1993. p.19-64.

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. 277p. Tese (doutorado)- Escola Politécnica, USP.

ISAIA, G.C. Entraves e perspectivas para o uso de elevados teores de cinza volante e cinza de casca de arroz em concreto estrutural. In: WORKSHOP RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, São Paulo-SP, 25 e 26 nov. 1996. *Anais...* São Paulo, Depto Eng. Civil, PCC-USP, 1996a. p.46-52.

ISAIA, G.C. Validade do Ensaio de Penetração de Cloretos (ASTM C 1202) para a Avaliação da Durabilidade de Concretos de Elevado Desempenho com Pozolanas. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH- PERFORMANCE CONCRETE e PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis-SC, 05-07 jun.1996. *Anais...* Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996b. p.554-565.

ISAIA, G.C. Carbonatação de concreto de elevado desempenho com cinza volante, cinza de casca de arroz e microssilica. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre, 21 a 24 out.1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997, v.1, p.209-216.

ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G. e MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.25, n.1, 2003, p.69-76.

IVES, M.B.; AKANO, U.G.; LU, Y.C.; RUIJIN, GUO e SRIVASTAVA, S.C. Corrosion behaviour of molybdenum-implanted stainless steel. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY – Part 1, Sapporo-Japan, sept. 24-28, 1989. Proceedings... *Corrosion Science*, v.31, 1990, p.367-376.

JAEGERMANN, C. Effect of Water-Cement Ratio and Curing on Chloride Penetration into Concrete Exposed to Mediterranean Sea Climate. *ACI Materials Journal*, v.87, n.4, 1990, p.333-339.

JAMES, J. e RAO, M.S. Reaction product of lime and silica from rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, v.16, n.1, 1986a, p.67-73.

JAMES, J. e RAO, M.S. Reactivity of rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, v.16, n.3, 1986b, p.296-302.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S. e CISSE, I. Origin of the pozzolanic effect of rice husks. *Construction and Building Materials*, v.14, n.8, 2000, p.419-423.

JENSEN, O.M.; COATS, A.M. e GLASSER, F.P. Chloride ingress profiles measured by electron probe micro analysis. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.11, 1996, p.1695-1705.

JIANG, L. The interfacial zone and bond strength between aggregates and cement pastes incorporating high volumes of fly ash. *Cement & Concrete Composites*, v.21, n.4, 1999, p.313-316.

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

JOHANNESSON, B.F. A theoretical model describing diffusion of a mixture of different types of ions in pore solution of concrete coupled to moisture transport. *Cement and Concrete Research*, v.33, n.4, 2003, p.481-488.

JOHANSEN, V.; GOLTERMANN, P. e THAULOW, N. Chloride transport in concrete. *Concrete International*, v.17, n.7, 1995, p.43-44.

JOLICOEUR, C. e SIMARD, M.-A. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. *Cement & Concrete Composites*, v.20, n.2/3, 1998, p.87-101.

KAYYALI, O.A. e HAQUE, M.N. The Cl⁻/OH⁻ ratio in chloride-contaminated concrete – a most important criterion. *Magazine of Concrete Research*, v.47, n.172, 1995, p.235-242.

KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H.; NÓVOA, X.R.; ANDRADE, C. e ALONSO, C. Impedance measurements on cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.27, n.8, 1997, p.1191-1201.

KEDDAM, M.; NÓVOA, X.R.; SOLER, L. ANDRADE, C. e TAKENOUTI, H. An equivalent electrical circuit of macrocell in facing electrodes embedded in cement mortar. *Corrosion Science*, v.36, n.7, 1994, p.1155-1166.

KHAN, M.S. Corrosion state of reinforcing steel in concrete at early ages. *ACI Materials Journal*, v.88, n.1, 1991, p.37-40.

KHAN, M.I e LYNSDALE, C.J. Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.1, 2002, p.123-131.

KHATIB, J.M. e MANGAT, P.S. Absorption characteristics of concrete as a function of location relative to casting position. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.5, 1995, p.999-1010.

KHATIB, J.M. e MANGAT, P.S. Influence of superplasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste. *Cement & Concrete Composites*, v.21, n.5/6, 1999, p.431-437.

KHATRI, R.P.; SIRIVIVATNANON, V. e MARSH, P. Importance of Curing on Chloride-Induced Corrosion. In: DURABILITY OF CONCRETE – FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE. Barcelona, 2000. *Proceedings...* V.M. Malhotra, American Concrete Institute, 2000, v.1, p.487-505 (SP-192).

KIATTIKOMOL, K.; JATURAPITAKKUL, C.; SONGPIRIYAKIJ, S. e CHUTUBTIM, S. A study of ground coarse fly ashes with different finenesses from various sources as pozzolanic materials. *Cement & Concrete Composites*, v.23, n.4-5, 2001, p.335-343.

KOBAYASHI, K. e SHUTTOH, K. Oxygen diffusivity of various cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.2/3, 1991, p.273-284.

KOBAYASHI, K. e UNO, Y. Influence of alkali on carbonation of concrete, part 2 – Influence of alkali in cement on rate of carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.4, 1990, p.619-622.

KRISHNA, R.N. Dispersing action of superplasticizer with different grades of cements and fly ash. *ACI Material Journal*, v.93, n.4, 1996, p.351-355.

KUCH, A. Investigations of the reduction and re-oxidation kinetics of iron(III) oxide scales formed in waters. *Corrosion Science*, v.28, n.3, 1988, p.221-231.

LANE, R.O. e BEST, J.F. Properties and use of fly ash in Portland cement concrete. *Concrete International*, v.4, n.7, 1982, p.81-92.

LI, L. e SAGÜÉS, A.A. Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions-Open-Circuit Immersion Tests. *Corrosion*, v.57, n.1, 2001, p.19-28.

LI, L. e SAGÜÉS, A.A. Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions-Cyclic Polarization Behavior. *Corrosion*, v.58, n.4, 2002, p.305-316.

LI, Z.; WEI, X. e LI, W. Preliminary Interpretation of Portland Cement Hydration Process Using Resistivity Measurements. *ACI Material Journal*, v.100, n.3, 2003, p.253-257

LIAO, K.-Y.; CHANG, P.-K.; PENG, Y.-N. e YANG, C.-C. A study on characteristics of interfacial transition zone in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.6, 2004, p.977-989.

LIMA, N.A. A corrosão está deteriorando as estruturas das pontes e viadutos da cidade do Rio de Janeiro. *Corrosão & Proteção*, RJ, ano 2, n.7, 1989.

LIN, S. H. Chloride diffusion in a porous concrete slab. *Corrosion*, v.46, n.12, 1990, p. 964-967.

LIU, Z. e BEAUDOIN, J.J. An assessment of the relative permeability of cement systems using AC impedance techniques. *Cement and Concrete Research*, v.29, n.7, 1999, p.1085-1090.

LIZLOVS, E.A. e BOND, A.P. An Evaluation of Some Electrochemical Techniques for the Determination of Pitting Potentials of Stainless Steel. *Corrosion*, v.31, n.6, 1975, p.219-222.

LOCKE, C.E. e SIMAN, A. Measurement of steel corrosion rates in salt contaminated concrete. In: 7º CONGRESSO INTERNACIONAL DE CORROÇÃO METÁLICA, Rio de Janeiro, 4-11 out. 1978. *Anais...* Rio de Janeiro, ABRACO, 1978, p.1399-1410, v.3.

LÓPEZ, W. e GONZÁLEZ, J.A. Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and corrosion rate of steel reinforcement. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.2, 1993, p.368-376.

LÓPEZ, W.; GONZÁLEZ, J.A. e ANDRADE, C. Influence of temperature on the service life of rebars. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.5, 1993, p.1130-1140.

LÓPEZ, A.L. e SANZ, B.M. Influencia de las cenizas volantes en la durabilidad de morteros expuestos al agua de mar y yeso. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre-RS, 1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997. v.1. p.169-176.

LORENZ, W.J. e MANSFELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science*, v.21, n.9/10, 1981, p.647-672.

LOULIZI, A.; AL-QADI, I.L. e DIEFENDERFER, B.K. Effects of Nitrite-Based Corrosion Inhibitor on Concrete's Rapid Chloride Permeability Values and its Dielectric Properties. *ACI Materials Journal*, v.97, n.4, 2000, p.465-471.

- LU, C. e PEIYU, Y. An algorithm of galvanostatic pulse method to determine the corrosion status of reinforcement in concrete. *Corrosion Science*, v.42, n.4, 2000, p.675-686.
- LUCO, L.F. Durabilidad de las Estructuras: Corrosión Inducida por el Ión Cloruro. *Cemento*, ano 6, n.27, 2000, p.12-16.
- MACDONALD, D.D. The Point Defect Model for the Passive State. *J. Electrochem. Soc.*, v.139, n.12, 1992, p.3434-3449.
- MACDONALD, D.D. e SMEDLEY, S.I. Characterization of vacancy transport in passive films using low frequency electrochemical impedance spectroscopy. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY – Part 1, Sapporo-Japan, sept. 24-28, 1989. Proceedings....*Corrosion Science*, v.31, 1990, p.667-672.
- MACDONALD, D.D.; URQUIDI-MACDONALD, M. Theory of Steady-State Passive Films. *J. Electrochem. Soc.*, v.137, n.8, 1990, p.2395-2402.
- MACIAS, A. e ANDRADE, C. The behaviour of galvanized steel in chloride- containing alkaline solutions- I. The influence of the cation. *Corrosion Science*, v.30, n.4/5, 1990, p.393-407.
- MALHOTRA, V.M. Durability of concrete incorporating high-volume of low-calcium (ASTM CLASS F) fly ash. *Cement & Concrete Composites*, v.12, n.4, 1990, p.271-277.
- MALHOTRA, V.M. Fly ash, slag, silica fume and rice husk ash in concrete: a review. *Concrete International*, v.15, n. 4, 1993, p.23-28.
- MALHOTRA, V.M. Making Concrete “Greener” With Fly Ash. *Concrete International*, v.21, n.5, 1999, p.61-66.
- MANGAT, P.S. e MOLLOY, B.T. Influence of PFA, slag and microsilica on chloride induced corrosion of reinforcement in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.5, 1991, p.819-834.
- MANGAT, P.S. e MOLLOY, B.T. Chloride binding in concrete containing PFA, gbs or silica fume under sea water exposure. *Magazine of Concrete Research*, v.47, n.171, 1995, p.129-141.
- MANSFELD, F. Polarization Measurements Resistance- Today's Status. In: *Electrochemical techniques for corrosion engineering*. Texas, R. Baboian, 1986, p.67-71.
- MANSFELD, F. Technical Note: Concerning the Display of Impedance Data. *Corrosion*, v.44, n.8, 1988, p.558-559.
- MANSFELD, F. e KENDIG, M. Technical Note: Concerning the Choice of Scan Rate in Polarization Measurements. *Corrosion*, v.37, n.9, 1981, p.545-546.
- MARTINI, E.M.A. *Estudo do Crescimento de Filmes sobre o Ferro em Solução de Borato de Sódio*. Porto Alegre, 1996. 203p. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- MARTINI, E.M.A. e MULLER, I.L. Characterization of the film formed on iron in borate solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, v.42, n., 2000, p.443-454.
- MASLEHUDDIN, M.; PAGE, C.L. e RASHEEDUZZAFAR. Temperature effect on the pore solution chemistry in contaminated cements. *Magazine of Concrete Research*, v.49, n.178, 1997, p.5-14.

MASLEHUDDIN, M.; SARICIMEN, H. e AL-MANA, A.I. Effect of fly ash addition on the corrosion resisting characteristics of concrete. *ACI Materials Journal*, v.84, n.1, 1987, p.42-50.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. *Cement & Concrete Composites*, v.15, n.4, 1993, p.185-214.

MATHER, B. e HIME, W.G. Amount of Water Required for Complete Hydration of Portland Cement. *Concrete International*, v.24, n.6, 2002, p.56-58.

McCARTER, W.J. A parametric study of the impedance characteristics of cement-aggregate systems during early hydration. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.6, 1994, p.1097-1110.

McCARTER, W.J e BROUSSEAU, R. The A.C. response of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.6, 1990, p.891-900.

McCARTER, W.J.; CHRISP, T.M.; STARRS, G. e BLEWETT, J. Characterization and monitoring of cement-based systems using intrinsic electrical property measurements. *Cement and Concrete Research*, v.33, n.2, 2003, p.197-206.

McCARTER, W.J.; EZIRIM, H. e EMERSON, M. Absorption of water and chloride into concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.44, n.158, 1992, p.31-37.

McCARTER, W.J.; STARRS, G. e CHRISP, T.M. The complex impedance response of fly-ash cements revisited. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.10, 2004, p.1837-1843.

MEHTA, P.K. Effect of cement composition on corrosion of reinforcing steel in concrete. In: Chloride corrosion of steel in concrete, 1977, Baltimore, ASTM-STP 629. p.12-19.

MEHTA, P.K. Rice husk ash – a unique supplementary cementing material. In: MALHOTRA, V.M. *Advances in concrete technology*. Ottawa, Energy Mines and Resources, 1992, p 407-432.

MEHTA, P.K. Durability - Critical Issues for the Future. *Concrete International*, v.19, n.7, 1997, p.27-33.

MEHTA, P.K. Advancements in Concrete Technology. *Concrete International*, v.21, n.6, 1999, p.69-76.

MEHTA, P.K. e GERWICK Jr, B.C. Cracking-corrosion interaction in concrete exposed to marine environment. *Concrete International*, v.4, n.10, 1982, p.45-51.

MEHTA, P.K. e GERWICK Jr, B.C. Concrete in the Service of Modern World.. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONCRETE IN THE SERVICE OF MANKIND, Scotland, jun.1996. *Proceedings...* University of Dundee, 1996.

MEHTA, P.K. e MONTEIRO, P.J.M. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo, PINI, 1994.

MIDGLEY, H.G. e IILLSTON, I.M. The penetration of chlorides into Hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.14, n.4, 1984, p.546-558.

MIRANDA, T. e WENGER, F. Estudo da corrosão de armaduras de concreto em presença de cloretos e inibidores. In: 3º CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CORROSÃO E PROTEÇÃO, R. J., 26-30 jun. 1989. *Anais...* R.J., ABRACO, 1989, p.983-994, v.2.

MIRETTI, R.; GREETHER, R.O.; PASSERINO, C.R.; GUAITA, M. E. e GRAÇA, P. Evaluación de potenciales de corrosión de armaduras en hormigones. In: VII JORNADAS ARGENTINAS DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN, Mendoza, 17-19 set. 1996.

MIZUNO, T. In-situ analysis of chloride ion concentration within pits during pitting of iron. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY – Part 1, Sapporo-Japan, sept. 24-28, 1989. Proceedings... *Corrosion Science*, v.31, 1990, p.497-502.

MOHAMMED, T.U. e HAMADA, H. Durability of Concrete Made with Different Water-Reducing Chemical Admixtures in Tidal Environment. *ACI Materials Journal*, v.100, n.3, 2003, p.194-202.

MOHAMMED, T.U.; YAMAJI, T. e HAMADA, H. Chloride Diffusion, Microstructure, and Mineralogy of Concrete after 15 Years of Exposure in Tidal Environment. *ACI Materials Journal*, v.99, n.3, 2002a, p.256-263.

MOHAMMED, T.U.; YAMAJI, T. e HAMADA, H. Microstructure and Interfaces in Concrete after 15 years of Exposure in Tidal Environment. *ACI Materials Journal*, v.99, n.4, 2002b, p.352-360.

MONFORE, G. E. The electrical resistivity of concrete. *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, 1968, p.35-48.

MONTEIRO, P.J.M.; GJORV, O.E. e MEHTA, P.K. Microstructure of the steel-cement paste interface in the presence of chloride. *Cement and Concrete Research*, v.15, n.5, 1985, p.781-784.

MONTEIRO, P.J.M.; HELENE, P.; AOKI, I.; BARBOSA, P. e MONTEIRO, E. Influence of Water-Cement Ratio and Cover Thickness on Chloride Extraction of Reinforced Concrete. *ACI Materials Journal*, v.102, n.1, 2005, p.9-14.

MONTEIRO, P.J.M.; MASO, J.C. e OLLIVIER, J.P. The aggregate-mortar interface. *Cement and Concrete Research*, v.15, n.6, 1985, p.953-958.

MONTEIRO, E.C.B. e NEPOMUCENO, A.A. Estudo da Capacidade de Proteção de Alguns Tipos de Cimentos Nacionais em Relação à Corrosão de Armaduras, sob a Ação Conjunta de CO₂ e Íons Cloretos. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE e PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis-SC, 05-07 jun.1996. *Anais...* Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996. p.379-389.

MONTEMOR, M.F.G.C. Estudo da Deterioração por Corrosão de Estruturas de Betão Armado. Lisboa, 1995. 223p. Tese (doutorado)- Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

MONTEMOR, M.F.; CUNHA, M.P.; FERREIRA, M.G. e SIMÕES, A.M. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement & Concrete Composites*, v.24, n.1, 2002, p.45-53.

MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.P. e FERREIRA, M.G.S. Analytical Characterization of the Passive Film Formed on Steel in Solutions Simulating the Concrete Interstitial Electrolyte. *Corrosion*, v.54, n.5, 1998, p.347-353.

MONZÓ, J.; PAYÁ, J. e PERIS-MORA, E. A preliminary study of fly ash granulometric influence on mortar strength. *Cement and Concrete Research*, v.24, n.4, 1994, p.791-796.

MORRIS, W.; VICO, A.; VAZQUEZ, M. e SANCHEZ, S.R. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, v.44, n.1, 2002, p.81-99.

NEHDI, M.; DUQUETTE, J. e DAMATTY, E. A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.33, n.8, 2003, p.1203-1210.

- NEPOMUCEMO, A.A.; BAUER, E.; VASCONCELOS, K. L. Estudo de inibidores de corrosão utilizando a resistência de polarização (R_p), ambiente contaminado com cloreto. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre-RS, 1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997. v.1. p.161-168.
- NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 1ª ed. São Paulo, PINI, 1982.
- NEVILLE, A. Recubrimiento de las armaduras, o encubrimiento. *Cemento*, ano 5, n.22, 1999, p.21-27.
- NEVILLE, A.M. e BROOKS, J.J. New York, *Concrete technology*. Longman Scientific Technical, 1987. cap.14, p.262-284.
- NEWTON, C.J. e SYKES. J.M. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corrosion Science*, v.28, n.11, 1988, p.1051-1074.
- NIELSEN, E.P.; HERFORT, D. e GEIKER, M.R. Binding of chloride alkalis in Portland cement systems. *Cement and Concrete Research*, v.35, n.1, 2005, p.117-123.
- NINCE, A.A. e CLÍMACO, J.C.T.S. Levantamento de dados sobre deterioração de estruturas na região Centro-Oeste do Brasil. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE e PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, Florianópolis-SC, 05-07 jun 1996. *Anais...* Florianópolis, UFSC/UFRGS/USP, 1996, p. 414 -424.
- NGALA, V.T.e PAGE, C.L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.27, n.7, 1997, p.995-1007.
- NGALA, V.T.; PAGE, C.L.; PARROTT, L.J. e YU, S.W. Diffusion in cementitious materials: II. Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured OPC and OPC/30%PFA pastes. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.4, 1995, p.819-826.
- NISHIMURA, T.; KATAYAMA, H.; NODA, K. e KODAMA, T. Electrochemical Behavior of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions. *Corrosion*, v.56, n.9, 2000, p.935-941.
- OHTSUKA, T. e KOMATSU, T. Enhancement of electric conductivity of the rust layer by adsorption of water. *Corrosion Science*, v.47, n.10, 2005, p.2571-2577.
- ORANOWSKA, H. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions. *Corrosion Science*, v.21, n.11, 1981, p.735-747.
- OZER, B. e OZKUL, M.H. The influence of initial water curing on the strength development of ordinary portland and pozzolanic cement concretes. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.1, 2004, p.13-18.
- PAGE, C.L. Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures. *Nature*, v.258, n.5535, 1975, p. 514-515.
- PAGE, C.L. e HAVDAHL, J. Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes. *Materials and Structures*, v.18, n.103, 1985, p.41-47.
- PAGE, C.L. e LAMBERT, P. Kinetics of oxygen diffusion in hardened cement pastes. *Journal of Materials Science*, v.22, n.3, 1987, p.942-946.

- PAGE, C.L.; SHORT, N.R. e EL TARRAS, A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.11, n.3, 1981, p.395-406.
- PAGE, C.L. e TREADAWAY, K.W.J. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. *Nature*, v.297, n.5862, 1982, p.109-115.
- PALERMO, G. Contribuição ao estudo da resistividade elétrica da argamassa e do concreto endurecido. In: COLÓQUIO SOBRE CONCRETO EM OBRAS SUBTERRÂNEAS. São Paulo-SP, 26 a 30 jul. 1982. *Anais...* S. Paulo, IBRACON, 1982.
- PANDEY, S.P. e SHARMA, R.L. The influence of mineral additives on the strength and porosity of OPC mortar. *Cement and Concrete Research*, v.30, n.1, 2000, p.19-23.
- PANE, I. e HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analyses. *Cement and Concrete Research*, a ser publicado.
- PAPADAKIS, V.G.; PEDERSEN, E.J. e LINDGREEN, H. An AFM-SEM investigation of the effect of silica fume and fly ash on cement paste microstructure. *Journal of Materials Science*, v.34, n.4, 1999, p.683-690.
- PAPADAKIS, V.G.; VAYENAS, C.G. e FARDIS, M.N. Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete. *ACI Materials Journal*, v.88, n.2, 1991a, p.186-196.
- PAPADAKIS, V.G.; VAYENAS, C.G. e FARDIS, M.N. Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation. *ACI Materials Journal*, v.88, n.4, 1991b, p.363-373.
- PARKER, J. Carbonation and chlorides in concrete. *Concrete*, v.31, n.8, 1997, p.18-20.
- PARROTT, L.J. Influence of environmental parameters upon permeability: a review. *Permeability of concrete as criterion of its durability*. Report of RILEM Technical Committee 116-PCD, RILEM, Paris, 1990.
- PARROTT, L.J. Factors influencing relative humidity in concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.43, n.154, 1991, p.45-52.
- PARROTT, L.J. A study of carbonation-induced corrosion. *Magazine of Concrete Research*, v.46, n.166, 1994, p.23-28.
- PECH-CANUL, M.A.; SAGÜÉS, A.A. e CASTRO, P. Influence of Counter Electrode Positioning on Solution Resistance in Impedance Measurements of Reinforced Concrete. *Corrosion*, v.54, n.8, 1998, p.663-667.
- PETTERSSON, K. Effects of silica fume on alkali-silica expansion in mortar specimens. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.1, 1992, p.15-22.
- PING, X.; BEAUDOIN, J.J. e BROUSSEAU, R. Flat Aggregate-Portland Cement Paste Interfaces, II. Transition Zone Formation. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.5, 1991, p.718-726.
- POURBAIX, M. *Corrosion Science*, v.14, n.25, 1974.
- POURBAIX, M. Recent Applications of Electrode Potential Measurements in the Thermodynamics and Kinetics of Corrosion of Metals. *Corrosion*, v.25, n.6, 1969, p.267-281.

PRESUEL-MORENO, F.J.; KRANC, S.C. e SAGÜÉS, A.A. Cathodic Prevention Distribution in Partially Submerged Reinforced Concrete. *Corrosion*, v.61, n.6, 2005, p.548-558.

PRUCKNER, F. GJØRV, O.E. Effect of CaCl₂ and NaCl additions on concrete corrosivity. *Cement and Concrete Research*, v.34, n.7, 2004, p.1209-1217.

PRUDÊNCIO Jr., L.R. e SANTOS, S. Influência do grau de moagem na pozolanicidade da cinza de casca de arroz. In: WORKSHOP RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL. São Paulo-SP, 25 e 26 nov. 1996. *Anais...* S. Paulo, Depto Eng. Civil, PCC/USP, 1996, p.53-62.

PUERTAS, F.; PALOMO, A. e BLANCO, M.T. Microestructuras interfaciales en el hormigón. *Materiales de Construcción*, v.41, n.221, 1991, p.91-106.

RAHARINAIVO, A. e GÉNIN, J.M. Sobre la corrosión de armaduras de hormigón em presencia de clorutos. *Materiales de Construcción*, v.36, n.204, 1986, p.5-16.

RAMEZANIANPOUR, A.A. e MALHOTRA, V.M. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume. *Cement & Concrete Composites*, v.17, n.2, 1995, 125-133.

RASHEEDUZZAFAR; HUSSAIN, S.E. e AL-SAADOUN, S.S. Effect of cement composition of chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.5, 1991, p.777-794.

RAUPACH, M. e GULIKERS, J. Investigations on Cathodic Control of Chloride-Induced Reinforcement Corrosion. EUROCORR 1999, Aachen (em CD).

REINOEHL, J.E. e BECK, F.H. Passivity and Anodic Protection. *Corrosion*, v.25, n.6, 1969, p.233-242.

RIES, L.A.da SILVA. *Comportamento Eletroquímico do Aço Carbono em Meio de Acetado na Presença de Cloreto. Comparação com Aço Revestido com Filmes Finos de TiN*. Porto Alegre, 1996. 104p. Dissertação (Mestrado em Química) –Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

RILEM Technical Committee TC 116-PCD: Tests for gas permeability of concrete. *Materials and Structures*, v.32, n.217, 1999, p.163-179.

RILEM Technical Committee CSC-60. *Corrosion of Steel in Concrete*. Schiessl, 1988.

ROCCHINI, G. The influence of the ohmic drop on the shape of polarization curves. *Corrosion Science*, v.34, n.12, 1993a, p.2019-2030.

ROCCHINI, G. Corrosion rate monitoring by the linear polarization method. *Corrosion Science*, v.34, n.12, 1993b, p.2031-2044.

RODRIGUES, F.A. e MONTEIRO, J.M. Hydrothermal synthesis of cements from rice hull ash. *Journal of Materials Science Letters*, v.18, n.19, 1999, p.1551-1552.

RODRÍGUEZ, J.J.S.; HERNÁNDEZ, F.J.S.e GONZÁLEZ, J.E.G. Mathematical and electro-chemical characterisation of the layer of corrosion products on carbon steel in various environments. *Corrosion Science*, v.44, n.11, 2002, p.2597-2610.

RODRÍGUEZ, J.; ORTEGA, L.M.; CASAL, J. e FERNÁNDEZ, C. La Incidencia de la Corrosion de las Armaduras em el Comportamiento de Elementos de Hormigon a Flexion. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL: PREVENÇÃO, INSPEÇÃO E REPARO DE ESTRUTURAS DE CONCRETO ATACADAS PELA CORROSAO DA ARMADURA, Porto Alegre-RS, 23 ago 1995. *Anais...* Porto Alegre, NORIE/CPGEC, 1995.

RODRÍGUEZ, P. e GONZÁLEZ, J.A. Use of the coulostatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.46, n.167, 1994, p.91-97.

RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E.; FELIU, S. GONZÁLEZ, J.A. e LÓPEZ, W. Significance of Coplanar Macrocells to Corrosion in Concrete-Embedded Steel. *Corrosion*, v.55, n.3, 1999, p.319-325.

RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E. e GONZÁLEZ, J.A. Methods for studying corrosion in reinforced concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.46, n.167, 1994, p.81-90.

SAGOE-CRENTSIL, K.K. e GLASSER, F.P. Steel in concrete: Part I. A review of the electrochemical and thermodynamic aspects. *Magazine of Concrete Research*, v.41, n.149, 1989, p.205-212.

SAGOE-CRENTSIL, K.K. e GLASSER, F.P. Constitution of Green Rust and Its Significance to the Corrosion of Steel in Portland Cement. *Corrosion*, v.49, n.6, 1993, p.457-463.

SAGOE-CRENTSIL, K.K.; GLASSER, F.P. e IRVINE, J.T.P. Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy. *British Corrosion Journal*, v.27, n.2, 1992, p.113-118.

SAGÜÉS, A.A.; PECH-CANUL, M.A. e AL-MANSUR, A.K.M.S. Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns. *Corrosion Science*, v.45, n.1, 2003, p.7-32.

SAGÜÉS, A.A.; LI, L. e PICKERING, H.W. Technical Note: Crevice Effect on Corrosion of Steel in Simulated Concrete Pore Solutions. *Corrosion*, v.56, n.10, 2000, p.979-982.

SAREMI, M. e MAHALLATI, E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.12, 2002, p.1915-1921.

SATO, N. An overview on the passivity of metals. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY – Part 1, Sapporo-Japan, sept. 24-28, 1989. Proceedings... *Corrosion Science*, v.31, 1990, p.1-19.

SCHEFFÉ, H. *The Analysis of Variance*. New York, John Wiley & Sons, 1959, p.3.

SCHIEßL, P. e RAUPACH, M. Laboratory studies and calculations on the influence of crack width on chloride-induced corrosion of steel in concrete. *ACI Materials Journal*, v.94, n.1, 1997, p.56-62.

SCHMUKI, P.; BÜCHLER, M.; VIRTANEN, S.; BÖHNI, H.; MÜLLER, R. e GAUCKLER, L.J. Bulk Metal Oxides as a Model for the Electronic Properties of Passive Films. *Journal of the Electrochemical Society*, v.142, n.10, 1995, p.3336-3342.

SCHMUKI, P. e VIRTANEN, S. Experimental modeling of passivity. An artificial key to highly protective materials. *The Electrochemical Society Interface*, v.6, n.2, 1997, p.38-42.

SCHROEDER, R.M. *Comportamento Eletroquímico e Susceptibilidade à Corrosão Sob Tensão do Aço ABNT 1080 Utilizado em Armaduras de Concreto Protendido*. Porto Alegre, 1999. 146p. Tese

(doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

SCRIVENER, K.L. e NEMATI, K.M. The Percolation of Pore Space in the Cement Paste/Aggregate Interfacial Zone of Concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.1, 1996, p.35-40.

SCULLY, J.R. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. *Corrosion*, v.56, n.2, 2000, p.199-218.

SEHGAL, A.; LI, D.; KHO, Y.T.; OSSEO-ASARE, K. e PICKERING, H.W. Reproducibility of Polarization Resistance Measurements in Steel-in-Concrete Systems. *Corrosion*, v.48, n.9, 1992, p.706-714.

SERGI, G.; YU, S.W. e PAGE, C.L. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment. *Magazine of Concrete Research*, v.44, n.158, 1992, p.63-69.

SEMINO, C. J. e GALVELE, J. R. Passivity breakdown of high purity iron and AISI 4340 steel in 0,5M NaCl solution. *Corrosion Science*, v.16, n.5, 1976, p.297-306.

SHAFIQ, N. e CABRERA, J.G. Effects of initial curing condition on the fluid transport properties in OPC and fly ash blended cement concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.26, n.4, 2004, p.381-387.

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

SHI, M.; CHEN, Z. e SUN, J. Communication: Determination of chloride diffusivity in concrete by AC impedance spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, v.29, n.7, 1999, p.1111-1115.

SHIBATA, T. Stochastic studies of passivity breakdown. In: SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PASSIVITY – Part 1, Sapporo-Japan, sept. 24-28, 1989. Proceedings.... *Corrosion Science*, v.31, 1990, p.413-423.

SILVA, P. F. A. Permeabilidade do concreto. Uma medida de durabilidade. *Revista IBRACON*, ano III, n.8, 1993, p.18-21.

SILVEIRA, A. A.; FERREIRA, A. A e DAL MOLIN, D.C.C. A cinza de casca de arroz como adição mineral. In: WORKSHOP RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, S. Paulo-SP, 25 e 26 nov.1996. *Anais...* S. Paulo, Depto Eng. Civil, PCC/USP, 1996, p 39-45.

SMITH, K.M.; SCHOKKER, A.J. e TIKALSKY, P.J. Performance of Supplementary Cementitious materials in Concrete Resistivity and Corrosion Monitoring Evaluations. *ACI Materials Journal*, v.101, n.5, 2004, p.385-390.

SONG, G. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.22, n.6, 2000, p.407-415.

SOTA, J.; GIACCIO, G. e ZERBINO, R. Hormigones convencionales y especiales: analisis del liquido de poros. In: IV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, VI CONGRESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE, Porto Alegre, 21 a 24 out.1997. *Anais...* Porto Alegre, UFRGS, CPGEC, 1997, v.1, p.313-319.

SOUZA, L. C. F. O emprego de cinzas volantes nos concretos da obra de Salto Santiago. In: COLÓQUIO SOBRE CONCRETO MASSA, S. Paulo-SP, 06-10 jul. 1981. *Anais...* S. Paulo, IBRACON, 1981, M14: p.1-21.

STERN, M. e GEARY, A.L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, v.104, n.1, 1957, p.56-63.

STILL, J.W. e WIPF, D.O. Breakdown of the Iron Passive Layer by Use of the Scanning Electrochemical Microscope. *Journal of the Electrochemical Society*, v.144, n.8, 1997, p.2657-2665.

STRATMANN, M.; BOHNENKAMP, K. e ENGELL, H..J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. *Corrosion Science*, v.23, n.9, 1983, p.969-985.

STRATMANN, M. e HOFFMANN, K. In situ mößbauer spectroscopic study of reactions within rust layers. *Corrosion Science*, v.29, n.11/12, 1989, p.1329-1352.

STRATMANN, M; STRECKEL, H.; KIM, K. T. e CROCKETT, S. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers. *Corrosion Science*, v.30, n.6/7, 1990, p.715-734.

STREHBLOW, H.-H. e TITZE, B. Pitting potentials and inhibition potentials of iron and nickel for different aggressive and inhibiting anions. *Corrosion Science*, v.17, n.6, 1977, p.461-472.

SUDA, K.; MISRA, S. e MOTOHASHI, K. Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete. *Corrosion Science*, v.35, n.5-8, 1993, p.1543-1549.

SUGITA, S.; SHOYA, M. e TOKUDA, H. Evaluation of pozzolanic activity. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN CONCRETE, 4th. Istanbul, 1992. *Proceedings...* Detroit, American Concrete Institute, 1993, 2v, v.1, p.495-512 (SP-132).

SURYAVANSHI, A.K.; SCANTLEBURY, J.D. e LYON, S.B. Mechanism of Friedel's salt formation in cement rich in tri-calcium aluminate. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.5, 1996, p.717-727.

SURYAVANSHI, A.K.; SCANTLEBURY, J.D. e LYON, S.B. Corrosion of Reinforcement Steel Embedded in High Water-cement Ratio Concrete Contaminated with Chloride. *Cement & Concrete Composites*, v.20, n.4, 1998, p.263-281.

SURYAVANSHI, A.K e SWAMY, R.N. Influence of penetrating chlorides on the pore structure of structural concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, v.20, 1998, p.169-179.

SZAUER, T. e JAKOBS, J. The pitting corrosion of low alloy and mild steels. *Corrosion Science*, v.16, n.12, 1976, p.945-949.

TANG, L. e NILSSON, L.-O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.2, 1993, p.247-253.

TASHIRO, C.; ISHIDA, H. e SHIMAMURA, S. Dependence of the electrical resistivity on evaporable water content in hardened cement pastes. *Journal of Materials Science Letter*, v.6, n.12, 1987, p.1379-1381.

TÉCHNE, "Nó reatado". PINI, ano 5, n.30, set/out 1997, p.31-36.

TÉCHNE, "Minas de entulho". PINI, ano 3, n.15, mar/abr 1995, p15-19.

TESSARI, R. *Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras sob a ação de íons cloreto*. Porto Alegre, 2001. 95p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

THANGAVEL, K. e RENGASWAMY, N.S. Relationship between Chloride/hydroxide Ratio and Corrosion Rate of Steel in Concrete. *Cement & Concrete Composites*, v.20, n.4, 1998, p.283-292.

THOMAS, M. Chloride thresholds in marine concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.4, 1996, p.513-519.

THOMAS, M.D.A. e MATTHEWS, J.D. Carbonation of fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.44, n.160, 1992, p.217-228.

THOMAS, M.D.A. e MATTHEWS, J.D. Performance of pfa concrete in a marine environment-10-year results. *Cement & Concrete Composites*, v.26, n.1, 2004, p.5-20.

TOWNLEY, D.W. Determination of Maximum Scan Rate for Linear Polarization Measurements. *Corrosion*, v.47, n.10, 1991, p.737-741.

TULA, L.; HELENE, P. e PANOSSIAN, Z. Study of electrochemical performance of ordinary black and stainless steel reinforcing bars in chloride contaminated concrete. In: NACE-BRASIL CORROSION 99 e 3rd BRASILIAN ATMOSPHERIC CORROSION COLLOQUIUM, 22-24 set. 1999. *Anais...*São Paulo, SP, National Association of Corrosion of Engineers, 1999, v.1, p.485-498.

TUMIDAJSKI, P.J. Electrical Conductivity of Portland Cement Mortars. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.4, 1996, p.529-534.

TUMIDAJSKI, P.J.; CHAN, G.W.; FELDMAN, R.F. e STRATHDEE, G. A Boltzmann-Matano Analysis of Chloride Diffusion. *Cement and Concrete Research*, v.25, n.7, 1995, p.1556-1566.

TUUTTI, K. Corrosion of Steel in Concrete. Stockholm, 1982. 469p. Tese (doutorado). Swedish Cement and Concrete Research Institute.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SHIRASAKA, T. e SAWAKI, D. Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.22, n.6, 1992, p.1115-1129.

VERBECK, G.J. Mechanisms of corrosion of steel in concrete. In: CORROSION OF METALS IN CONCRETE, Detroit, American Concrete Institute, 1975, p.21-38 (SP-49).

VIDEM. K. A critical review of the electrochemical methods to assess the severity of corrosion of steel in concrete. In: EMCR' 97, 6th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL METHODS IN CORROSION RESEARCH, Trento-Italy, 25-29 august 1997.

VIDEM. K. Phenomena disturbing electrochemical corrosion rate measurements for steel in alkaline environments. *Electrochimica Acta*, v.46, n.24-25, 2001, p.3895-3903.

VIDEM. K e MYRDAL, R. Electrochemical Behavior of Steel in Concrete and Evaluation of the Corrosion Rate. *Corrosion*, v.53, n.9, 1997, p.734-742.

VIEIRA, Fernanda M.P. Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concretos com adição de sílica ativa. Porto Alegre, 2003a. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

VIEIRA, Geilma L. Estudo do processo de corrosão sob a ação de cloretos em concretos obtidos a partir de agregados reciclados de resíduos de construção e demolição. Porto Alegre, 2003b. 150 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFRGS.

VRABLE, J.B. Galvanic Corrosion of Reinforcing Steel Exposed to Concrete and Water. *Materials Performance*, v.21, n.3, 1982, p.51-52

WADA, I.; KAWANO, T.; KAWAKAMI, M. e MAEDA, N. Effect of Highly Reactive Rice Husk Ash on Durability of Concrete and Mortar. In: DURABILITY OF CONCRETE – FIFTH INTERNATIONAL CONFERENCE. Barcelona, 2000. *Proceedings...*V.M. Malhotra, American Concrete Institute, 2000, v.1, p.205-222 (SP-192).

WALTER, G.W. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion Science*, v.17, n.12, 1977, p.983-993.

WEE, T.H.; SURYAVANSHI, A.K. e TIN, S.S. Influence of aggregate fraction in the mix on the reliability of the rapid chloride permeability test. *Cement & Concrete Composites*, v.21, n.1, 1999, p.59-72.

WEN, S. e CHUNG. D.D.L. Effect of admixtures on the dielectric constant of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.31, n.4, 2001, p.673-677.

WENGER, F.; CHERIET, S. TALHI, B. e GALLAND, J. Electrochemical impedance of pits influence of the pit morphology. *Corrosion Science*, v.39, n.7, 1997, p.1239-1252.

WEST, J.M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. 2ed. London, 1971. p.32.

WHEAT, H.G. e ELIEZER, Z. Some electrochemical aspects of corrosion of steel in concrete. *Corrosion*, v.41, n.11, 1985, p.640-645.

WHITING, D. Corrosion Control-Concrete Design and Construction Practices. In: SEMINAR SOLVING REBAR CORROSION PROBLEMS IN CONCRETE. Chicago, 27-29 set. 1982. *Proceedings...*National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, 1982, paper n.5, 11p.

WHITTINGTON, H.W.; McCARTER, J. e FORDE, M.C. The conduction of electricity through concrete. *Magazine of Concrete Research*, v.33, n.114, 1981, p.48-60.

WINSLOW, D. e LIU, D. The Pore Structure of Paste in Concrete. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.2, 1990, p.227-235.

XU, Z.; GU, P.; XIE, P. e BEAUDOIN, J.J. Application of A.C. Impedance techniques in studies of porous cementitious materials.(II):Relationship between ACIS behavior and the porous microstructure. *Cement and Concrete Research*, v.23, n.4, 1993, p.853-862.

YALÇYN, H. e ERGUN, M. The prediction of corrosion rates of reinforcing steels in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.10, 1996, p.1593-1599.

- YANG, C.C. e SU, J.K. Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.10, 2002, p.1559-1565.
- YONEZAWA, T.; ASHWORTH, V. e PROCTER, R.P.M. Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete. *Corrosion*, v.44, n.7, 1988, p.489-499.
- YOUNG, J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. *Cement and Concrete Research*, v.2, n.4, 1972, p.415-433.
- YU, S.W. e PAGE, C.L. Diffusion in cementitious materials: 1. Comparative study of chloride and oxygen diffusion in hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v.21, n.4, 1991, p.581-588.
- YUE, L. e SHUGUANG, H. The microstructure of the interfacial transition zone between steel and cement paste. *Cement and Concrete Research*, v.31, n.3, 2001, p.385-388.
- ZAKROCZYMSKI, T.; FAN, C.-J. e SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Passive Film Formation on Iron and Film Breakdown in a Sodium Hydroxide Solution Containing Chloride Ions. *Journal of the Electrochemical Society*, v.132, n.12, 1985, p.2868-2871.
- ZECEVIC, S.; DRAZIC, D.M. e GOJKOVIC, S. Oxygen reduction on iron- IV. The reduction of hydrogen peroxide as the intermediate in oxygen reduction reaction in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, v.36, n.1, 1991, p.5-14.
- ZHANG, J.; MONTEIRO, P.J.M.; MORRISON, H.F. e MANCIO, M. Noninvasive Surface Measurement of Corrosion Impedance of Reinforcing Bars in Concrete - Part 3: Effect of Geometry and Material Properties. *ACI Materials Journal*, v.101, n.4, 2004, p.273-280.
- ZHANG, M-H. e MALHOTRA, V.M. High-Performance Concrete Incorporating Rice Husk Ash as a Supplementary Cementing Material. *ACI Materials Journal*, v.93, n.6, 1996, p.629-636.
- ZHANG, M. H.; LASTRA, R. e MALHOTRA, V.M. Rice-husk ash paste and concrete: some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.6, 1996, p.963-977.
- ZHANG, T. e GJORV, O.E. Diffusion behavior of chloride ions in concrete. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.6, 1996, p.907-917.
- ZHONG, S; SHI, M. e CHEN, Z. A study of polymer-modified mortars by the AC impedance technique. *Cement and Concrete Research*, v.32, n.6, 2002, p.979-982.
- ZIMBELMANN, R. A contribution to the problem of cement-aggregate bond. *Cement and Concrete Research*, v.15, n.5, 1985, p.801-808.
- ZIMBELMANN, R. A method for strengthening the bond between cement stone and aggregates. *Cement and Concrete Research*, v.17, n.4, 1987, p.651-660.

ANEXO A

Tabela A.1 Materiais utilizados por m⁻³ de concreto

TRAÇO	Rel. a/agl	POZOLANAS		CP (kg m ⁻³)	CCA (kg m ⁻³)	CV (kg m ⁻³)	AREIA (kg m ⁻³)	PEDRA (kg m ⁻³)	ÁGUA (dm ³ .m ⁻³)	ADITIVO (dm ³ .m ⁻³)
		CCA (%)	CV (%)							
R4	0,40	-	-	500,0	-	-	635,0	1180,0	200,0	-
CA34		30	-	350,0	150,0	-			193,7	7,10
CV14		-	25	375,0	-	125,0			197,5	2,10
CV24		-	50	250,0	-	250,0			197,5	4,20
R5	0,50	-	-	388,0	-	-	745,0	1180,0	194,0	-
CA35		30	-	272,0	116,0	-			192,0	3,25
CV15		-	25	291,0	-	97,0			194,0	-
CV25		-	50	194,0	-	194,0			192,0	1,70
R7	0,70	-	-	268,0	-	-	863,0	1180,0	188,0	-
CA37		30	-	188,0	80,0	-			186,2	1,75
CV17		-	25	201,0	-	67,0			188,0	-
CV27		-	50	134,0	-	134,0			186,2	1,20

Tabela A.2 Índice de resistência unitária e resistência à compressão unitária.

CONCRETOS ↓	ÍNDICE DE RESISTÊNCIA			RESISTÊNCIA UNITÁRIA MPa / kg cimento		
	7 dias	28 dias	91 dias	7 dias	28 dias	91 dias
R4	100	100	100	0,091	0,102	0,114
CA34	89,7	98,8	94,5	0,117	0,144	0,153
CV14	82,0	96,7	95,8	0,099	0,131	0,145
CV24	65,5	83,1	90,6	0,119	0,169	0,206
R5	100	100	100	0,100	0,112	0,123
CA35	80,2	89,9	88,6	0,114	0,143	0,156
CV15	75,7	81,9	92,7	0,101	0,122	0,153
CV25	50,8	59,0	72,7	0,102	0,132	0,179
R7	100	100	100	0,085	0,103	0,113
CA37	81,6	91,6	100,5	0,099	0,135	0,162
CV17	79,9	86,8	96,6	0,091	0,119	0,145
CV27	46,8	60,7	67,9	0,080	0,125	0,153

Tabela A.3 Valores do potencial de corrosão (E_{corr}), resistência de queda ôhmica (R_c) e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) para o aço embutido nos concretos sujeitos aos ciclos de imersão e secagem.

CONCRETOS ↓		CORROSÃO PASSIVA		CORROSÃO ATIVA	
		SECO	ÚMIDO	SECO	ÚMIDO
R4	E_{corr} (mV, ECS)	-63	--101	-288	-562
	R_c (Ω)	3149	2193	1915	1122
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,004	0,011	0,033	0,336
R5	E_{corr} (mV, ECS)	-145	-207	-456	-565
	R_c (Ω)	1550	456	868	407
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,007	0,067	1,490	2,00
R7	E_{corr} (mV, ECS)	-73	-57	-414	-463
	R_c (Ω)	561	230	364	146
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,020	0,021	0,116	0,149
CA34	E_{corr} (mV, ECS)	-52	-214	-366	-576
	R_c (Ω)	5908	3203	6460	1330
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,018	0,113	0,377	2,452
CA35	E_{corr} (mV, ECS)	-106	-193	-377	-488
	R_c (Ω)	2800	1850	2806	659
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,013	0,015	0,699	1,929
CA37	E_{corr} (mV, ECS)	-116	-134	-463	-566
	R_c (Ω)	4360	1115	4880	1040
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,014	0,015	0,477	1,261
CV14	E_{corr} (mV, ECS)	-121	-124	-190	-481
	R_c (Ω)	5285	3292	6902	3207
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,007	0,034	0,055	2,164
CV15	E_{corr} (mV, ECS)	-199	-187	-416	-639
	R_c (Ω)	5177	1496	5139	784
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,009	0,015	0,233	1,100
CV17	E_{corr} (mV, ECS)	-89	-99	-510	-625
	R_c (Ω)	5607	874	3428	874
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,005	0,018	0,788	0,814
CV24	E_{corr} (mV, ECS)	-100	-113	-300	-483
	R_c (Ω)	14029	7540	23200	6335
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,006	0,009	0,041	0,707
CV25	E_{corr} (mV, ECS)	-125	-111	-190	-430
	R_c (Ω)	8010	4068	14753	2818
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,003	0,005	0,450	2,920
CV27	E_{corr} (mV, ECS)	-206	-240	-519	-583
	R_c (Ω)	7533	2081	9025	1677
	i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	0,040	0,037	0,132	0,351

ANEXO B

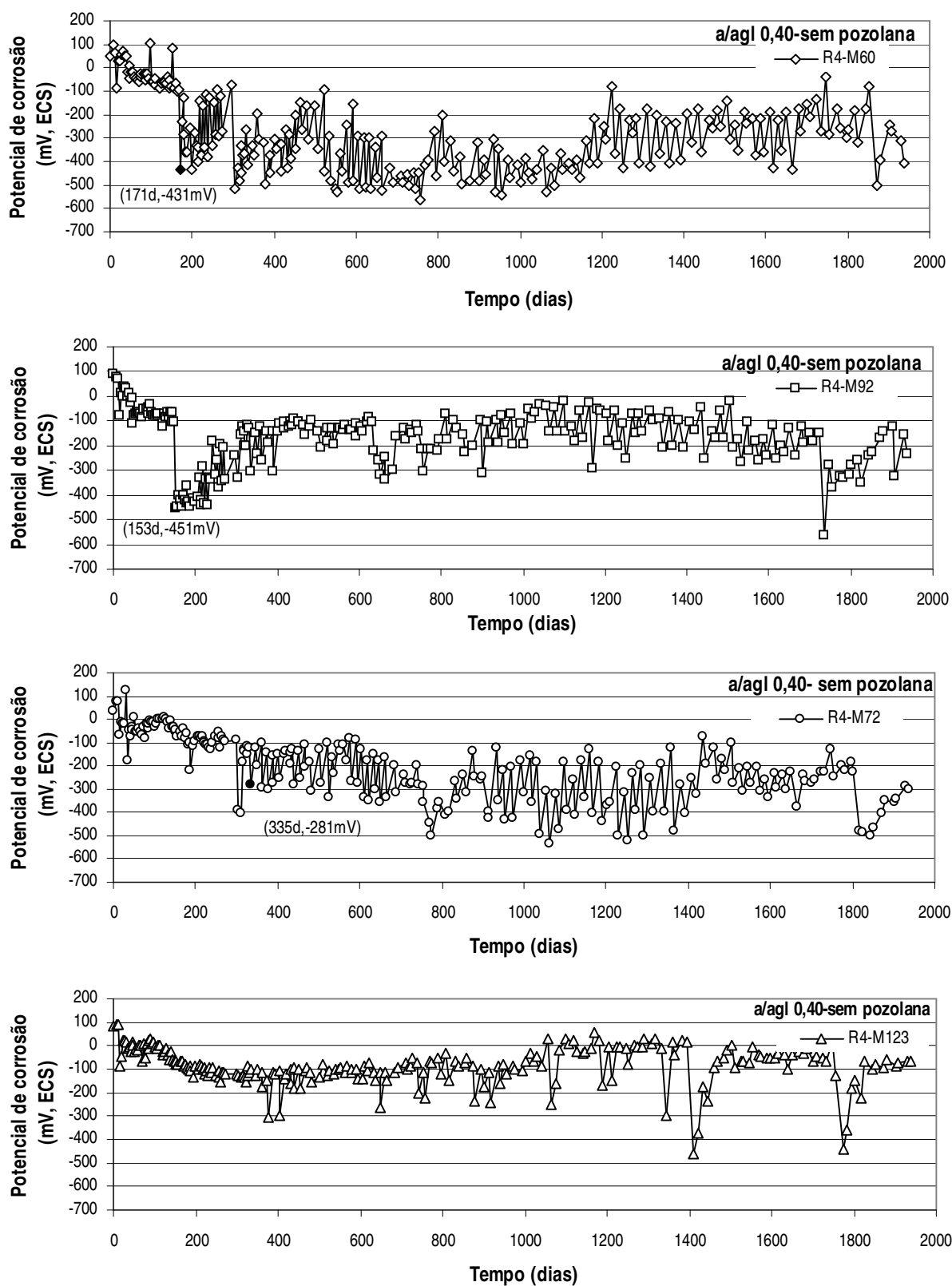


Figura B.1 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40.

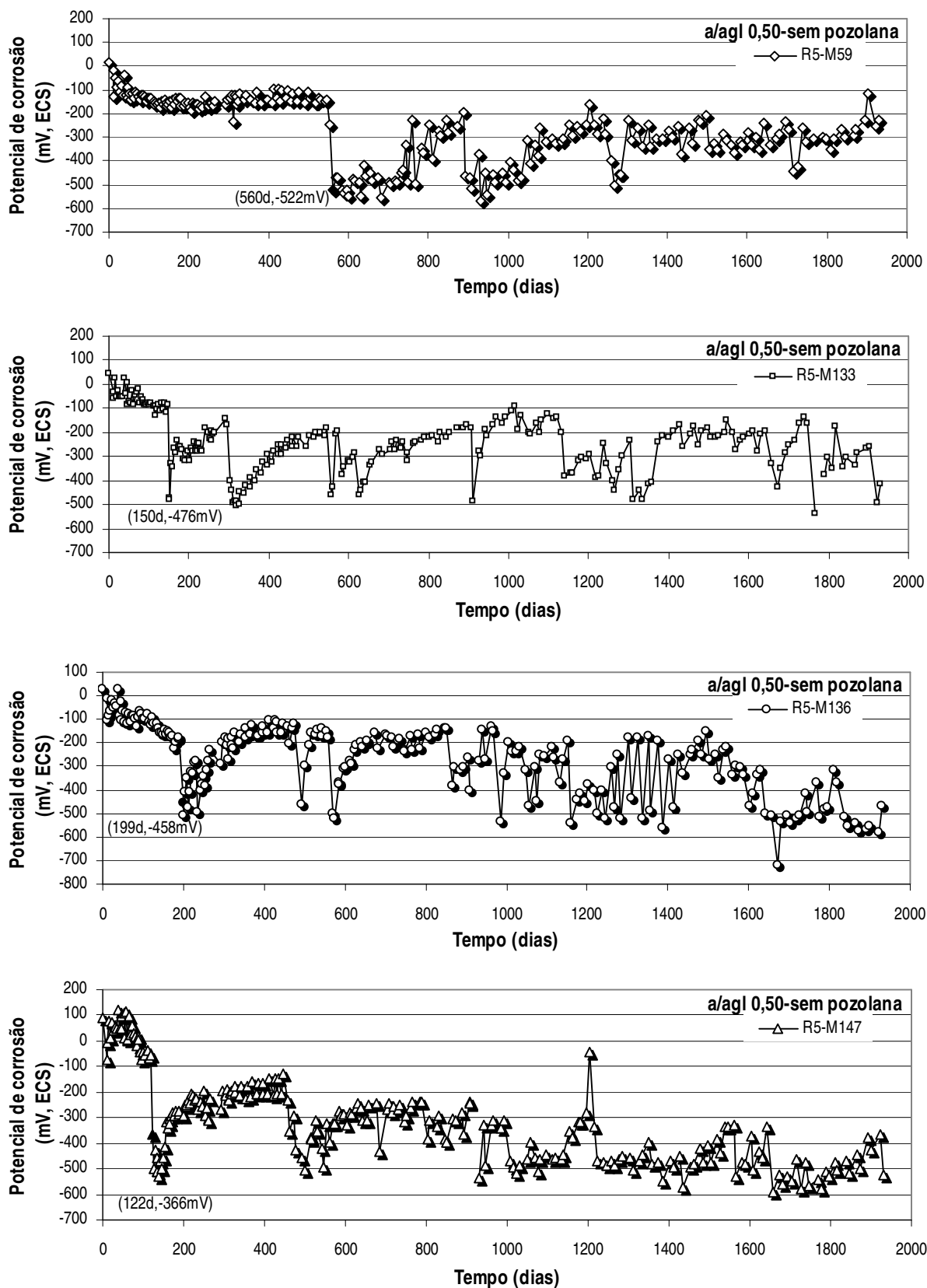


Figura B.2 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50.

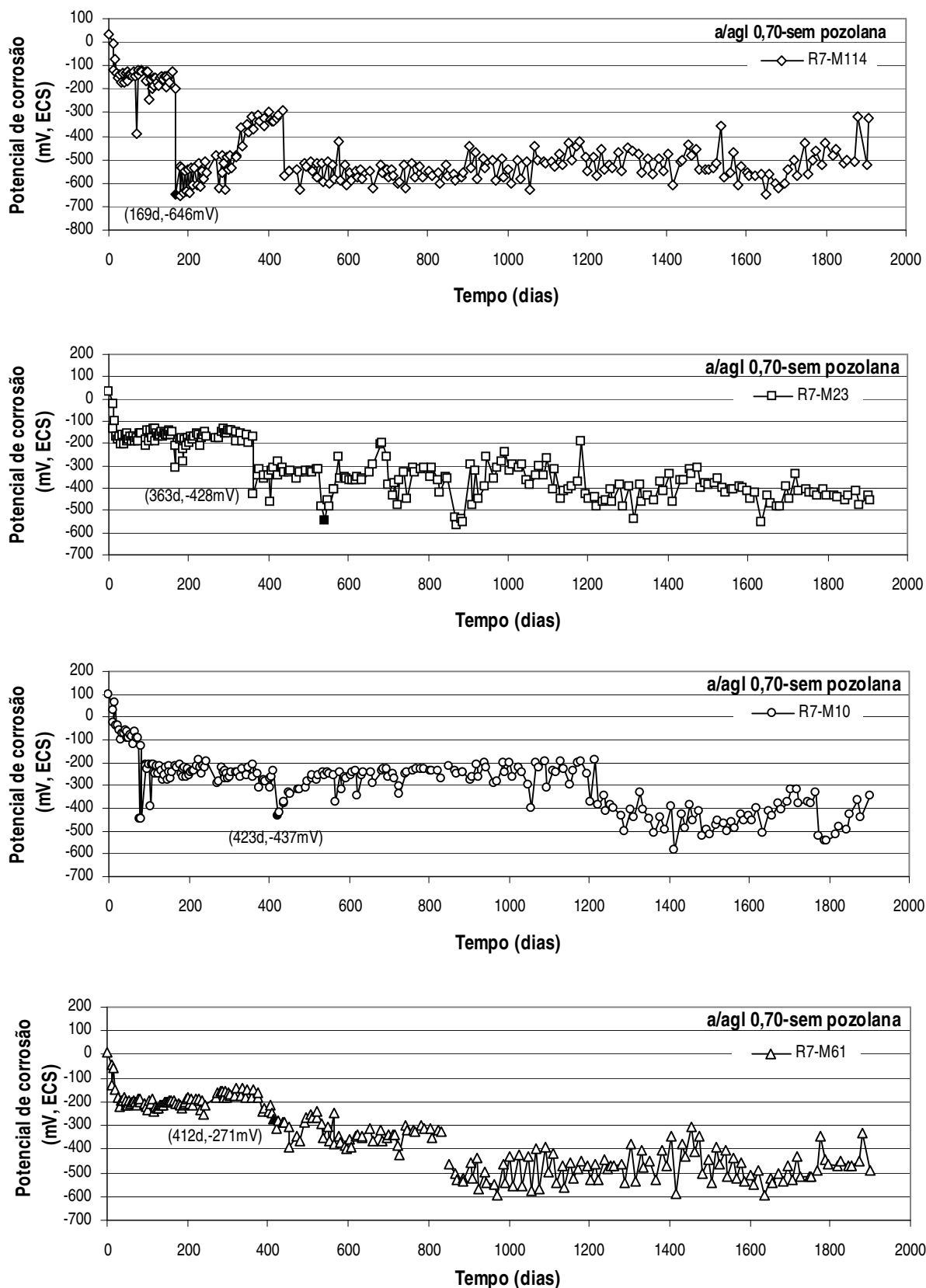


Figura B.3 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70.

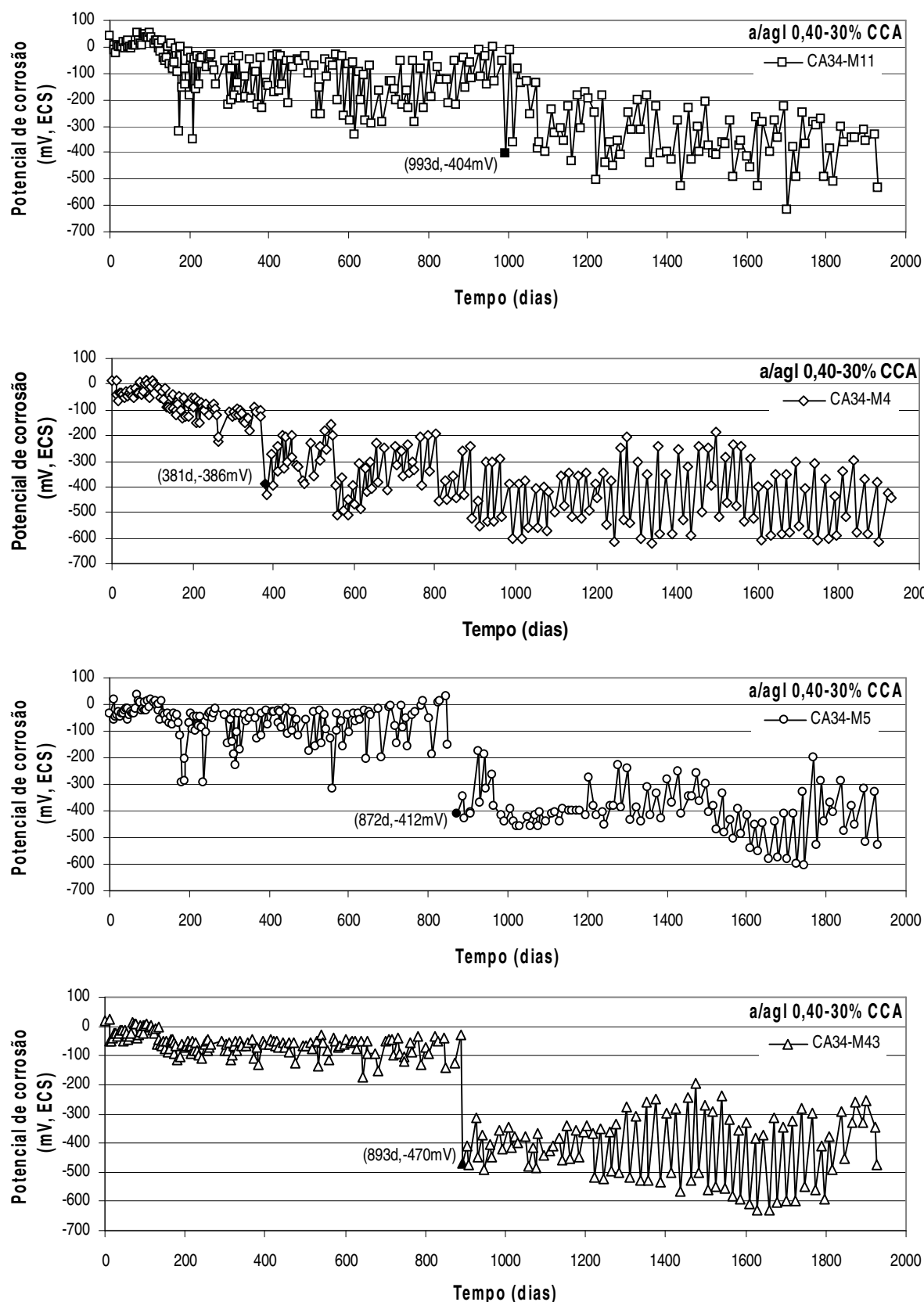


Figura B.4 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 30% CCA.

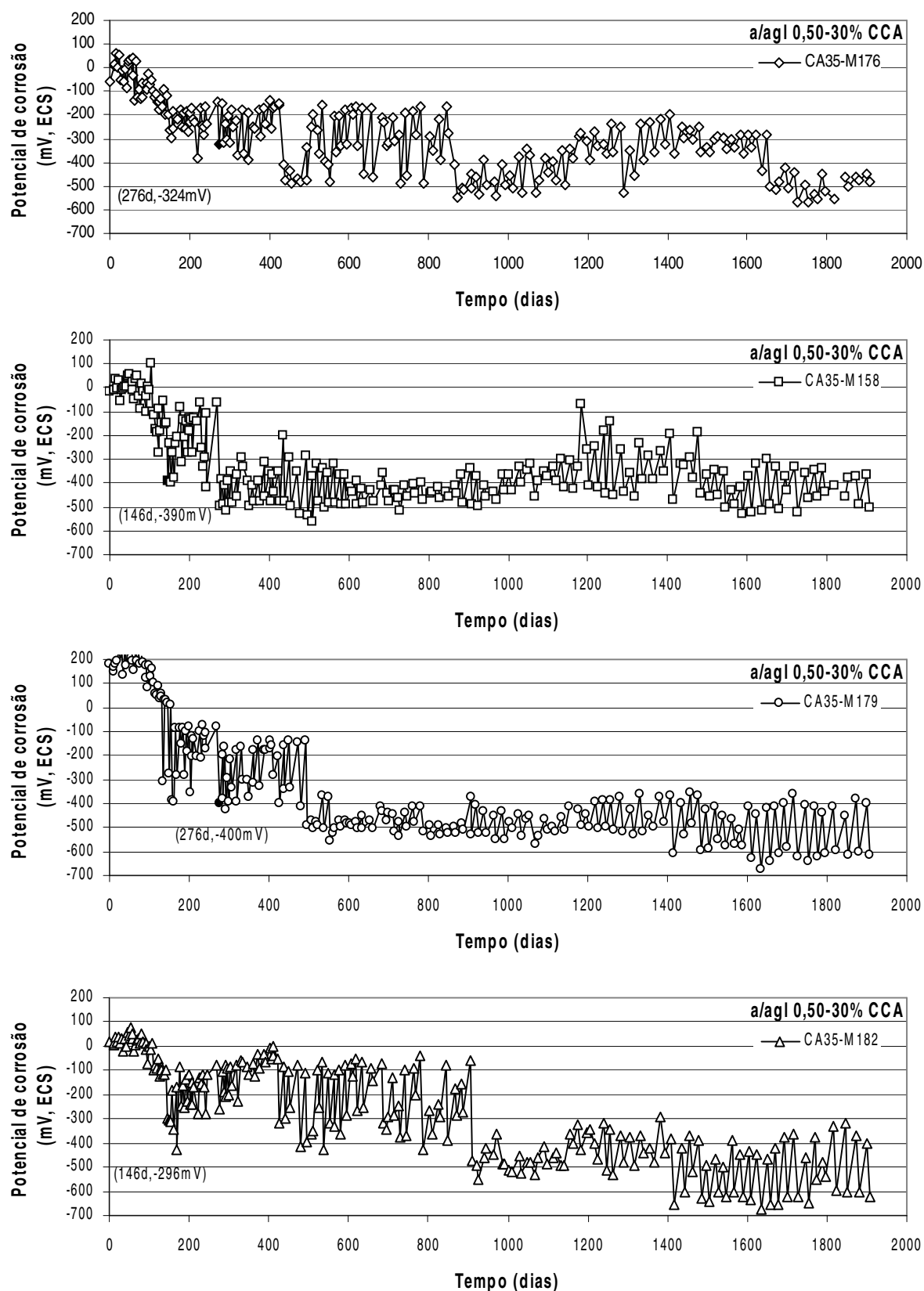


Figura B.5 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 30% CCA.

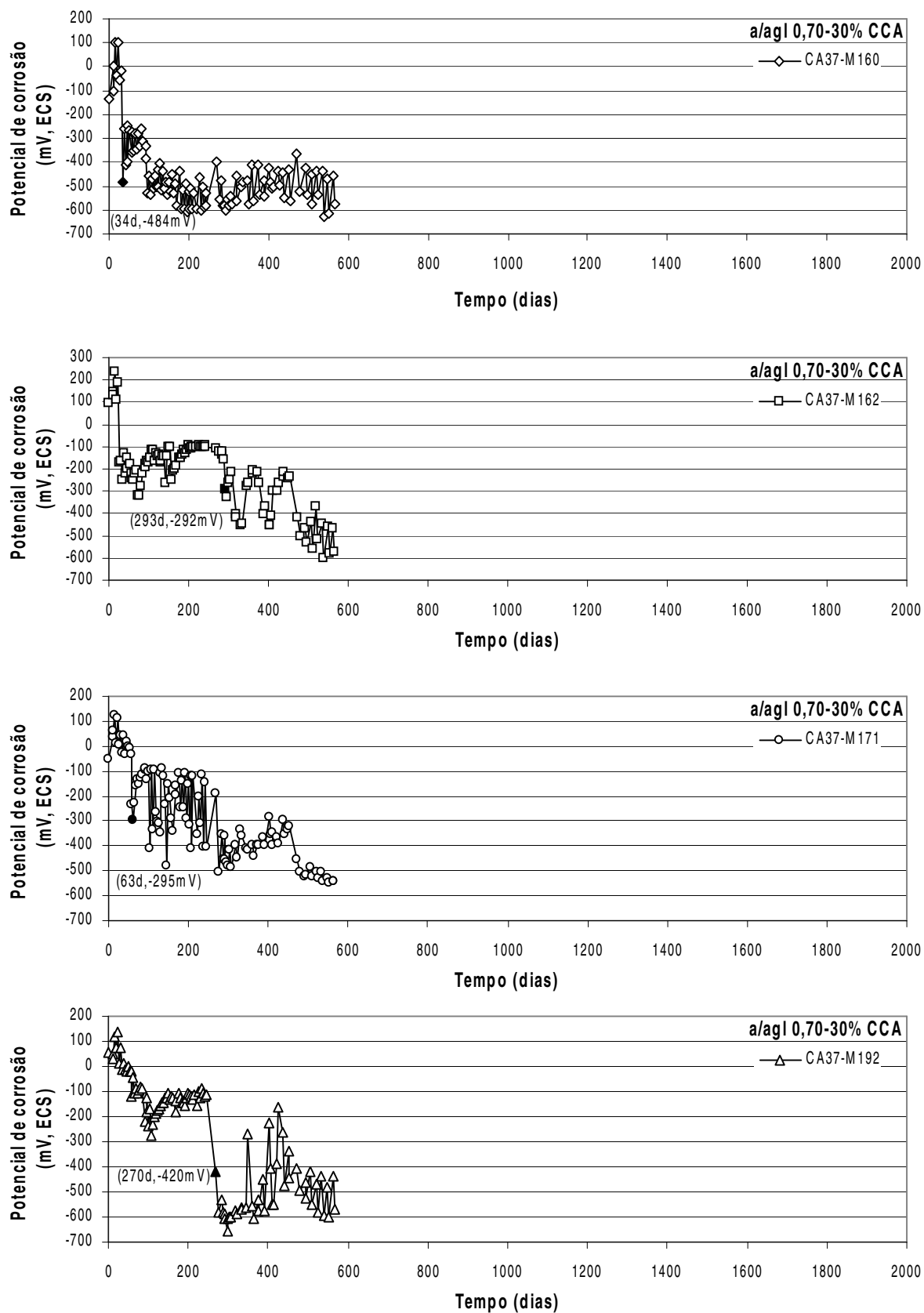


Figura B.6 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 30% CCA.

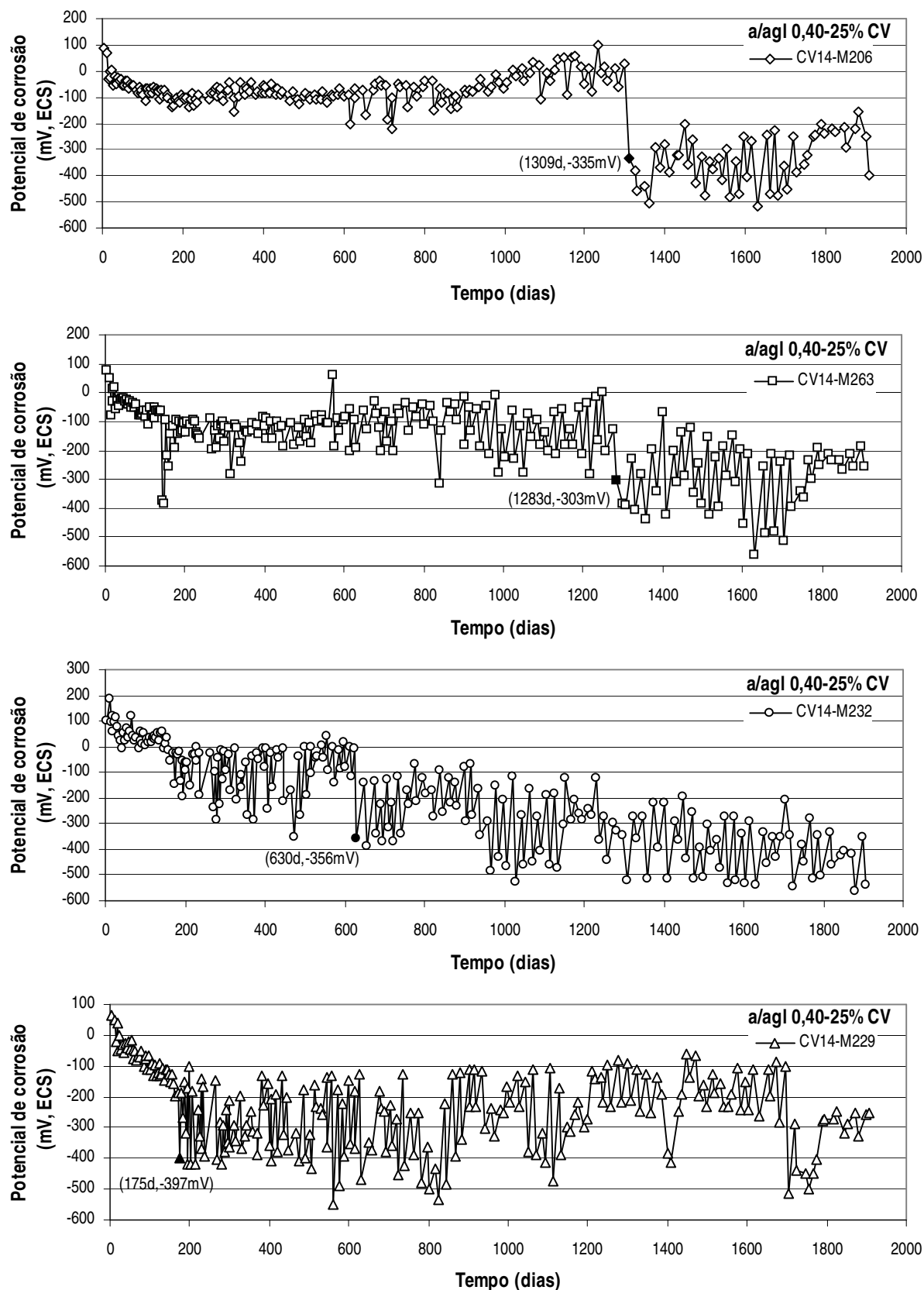


Figura B.7 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 25% CV.

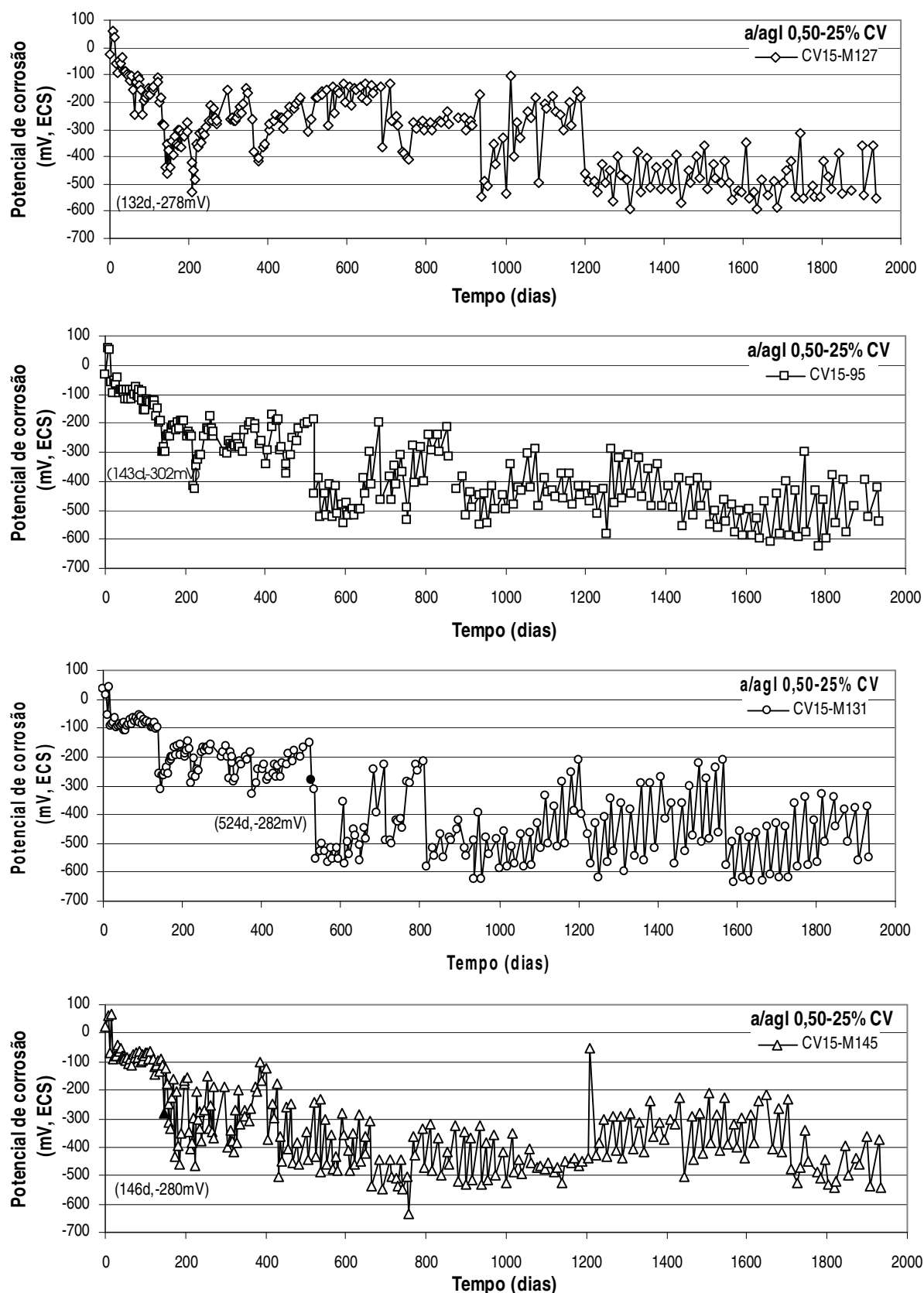


Figura B.8 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/a/gl 0,50 e substituição de 25% CV.

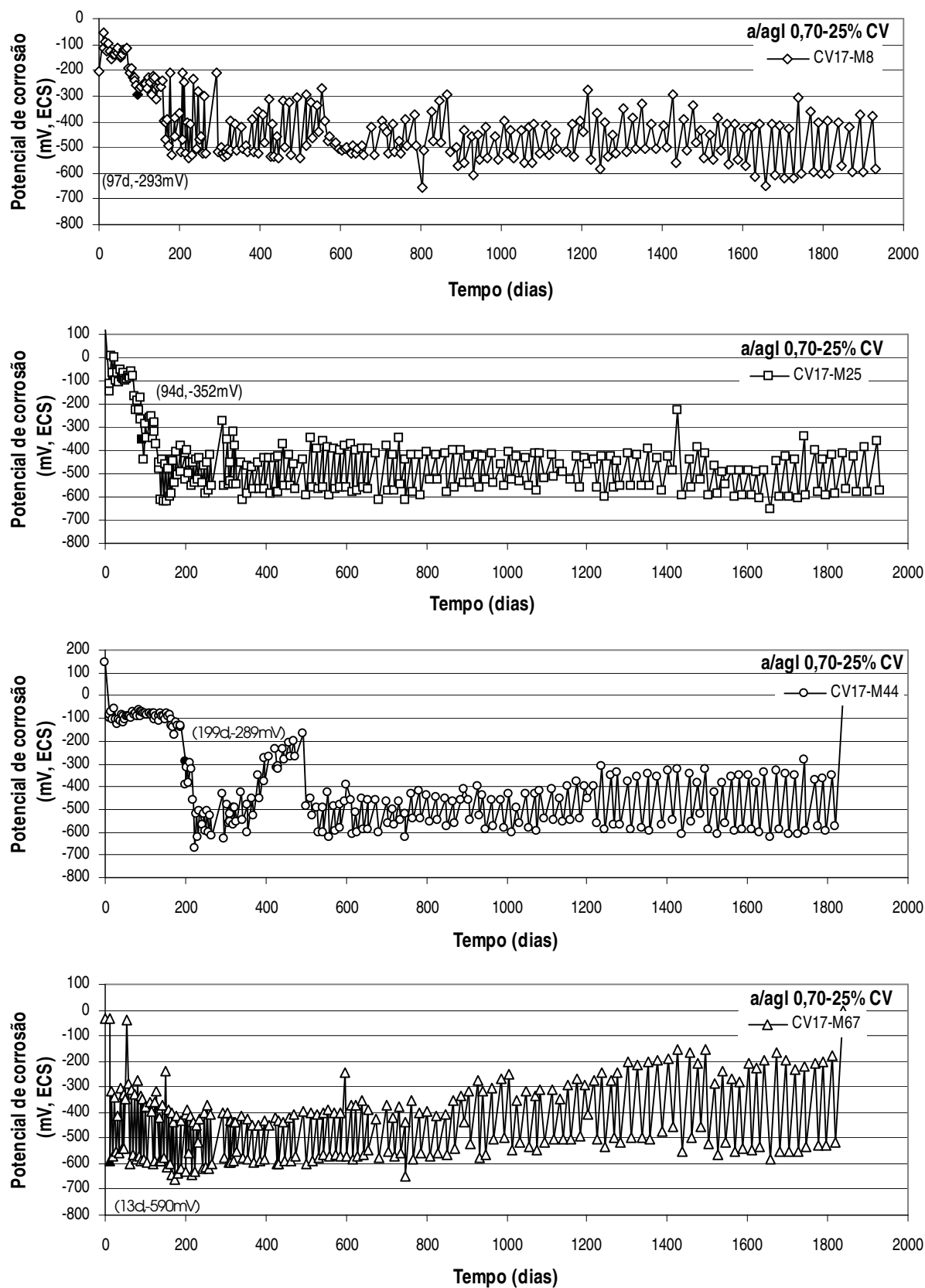


Figura B.9 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 25% CV.

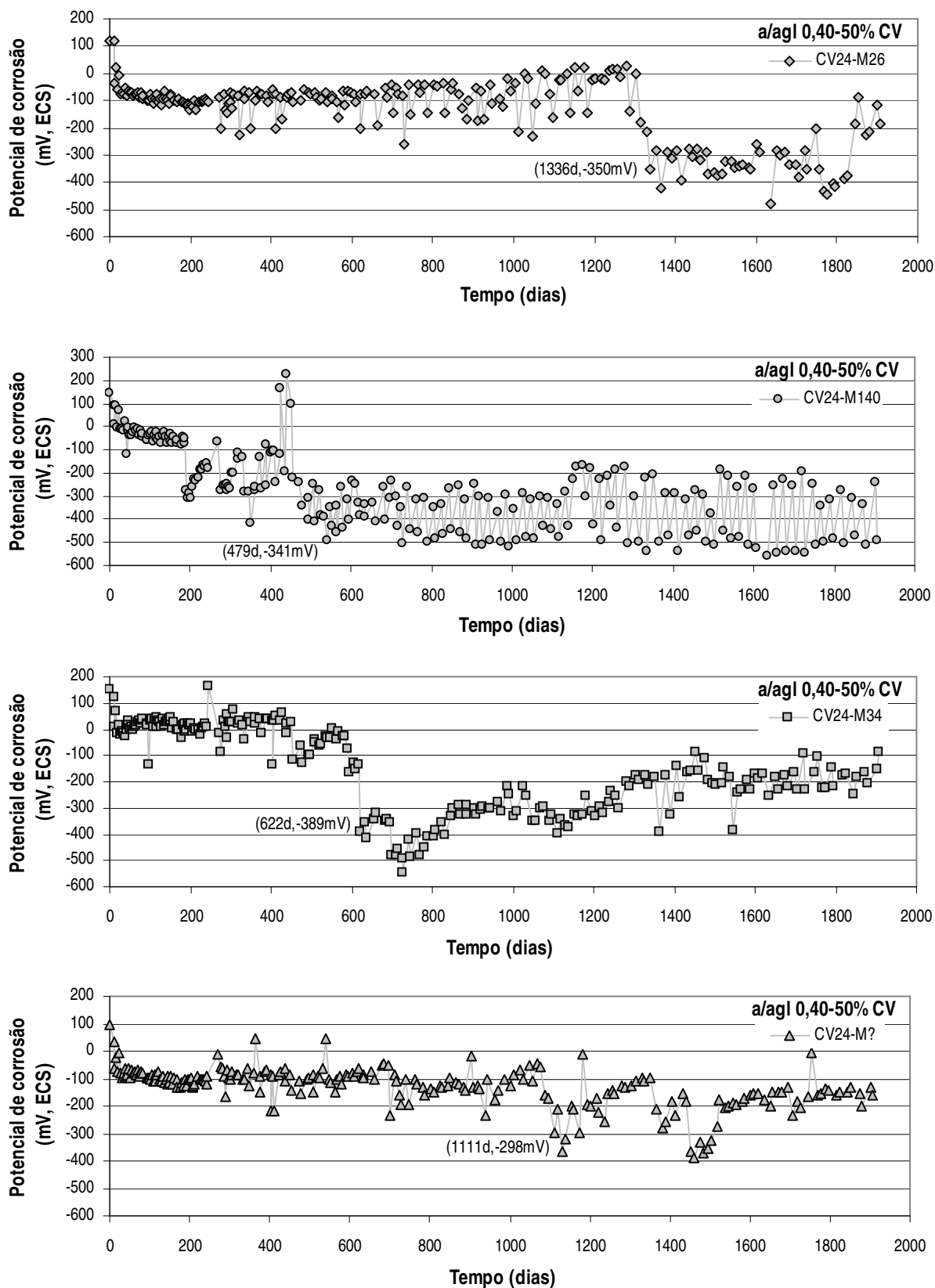


Figura B.10 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,40 e substituição de 50% CV.

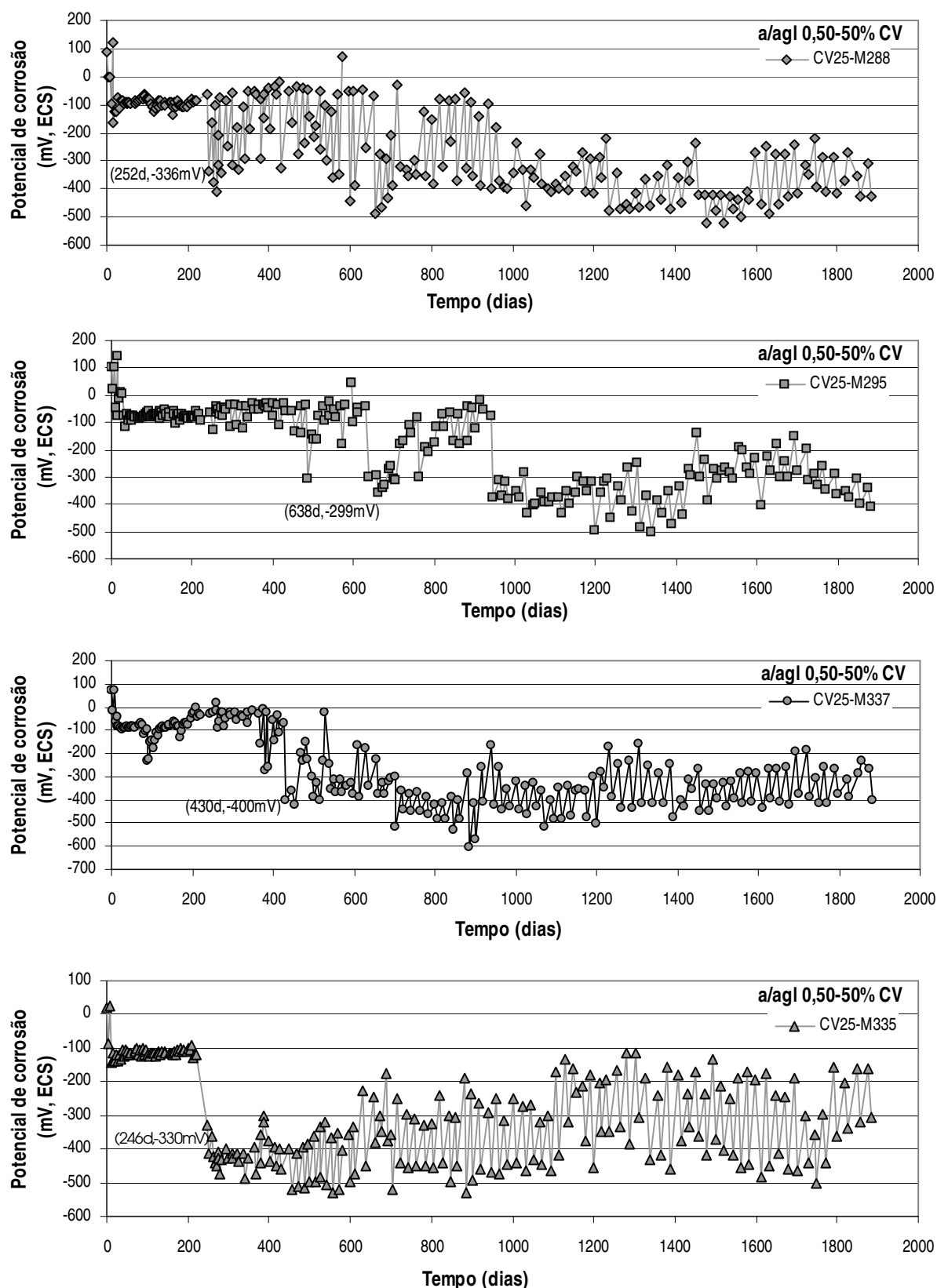


Figura B.11 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,50 e substituição de 50% CV.

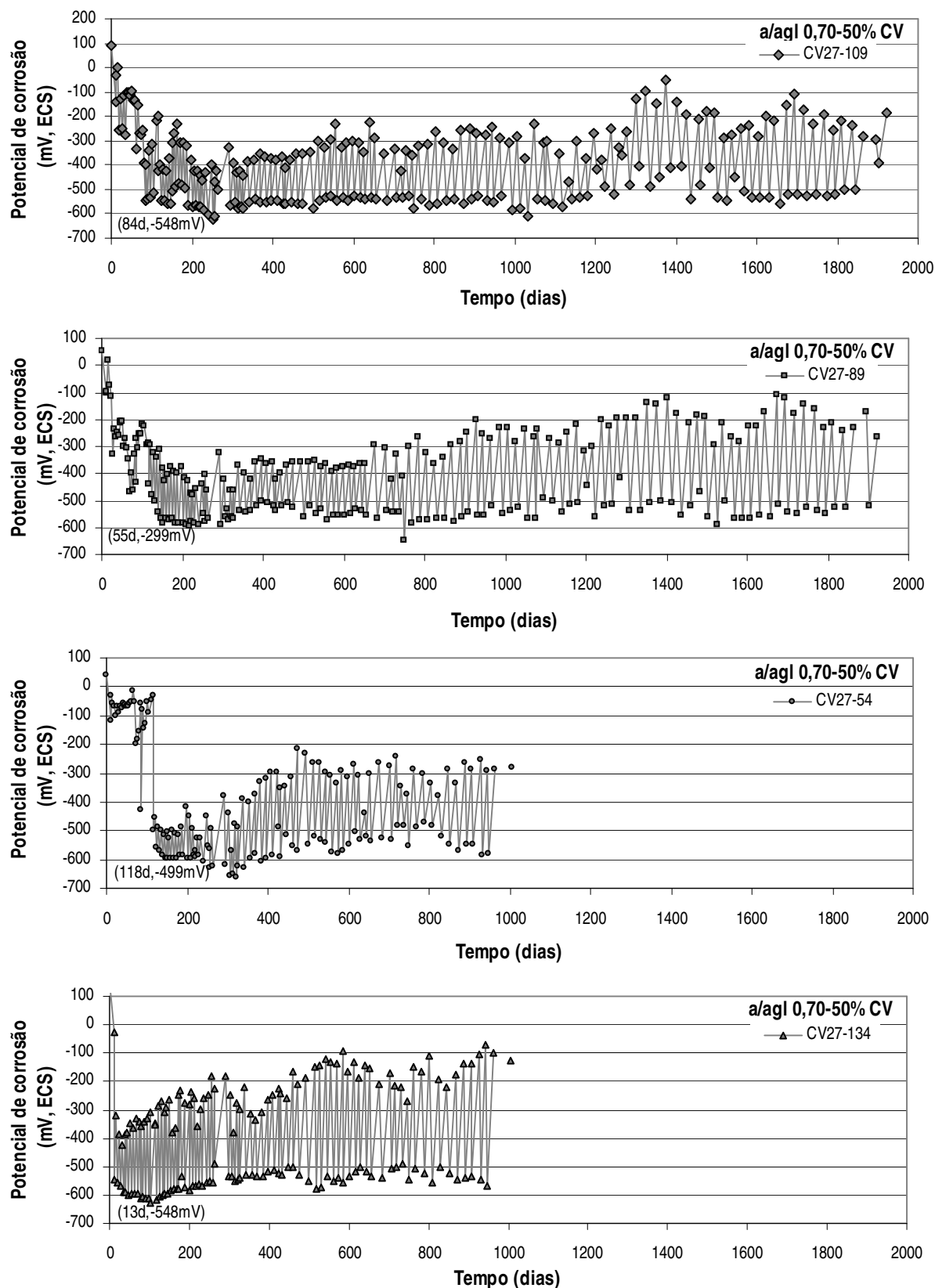


Figura B.12 Evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) como uma função do tempo de exposição aos ciclos de imersão em solução com 3,5% NaCl e secagem ao ar para o aço embutido nos concretos com relação a/agl 0,70 e substituição de 50%

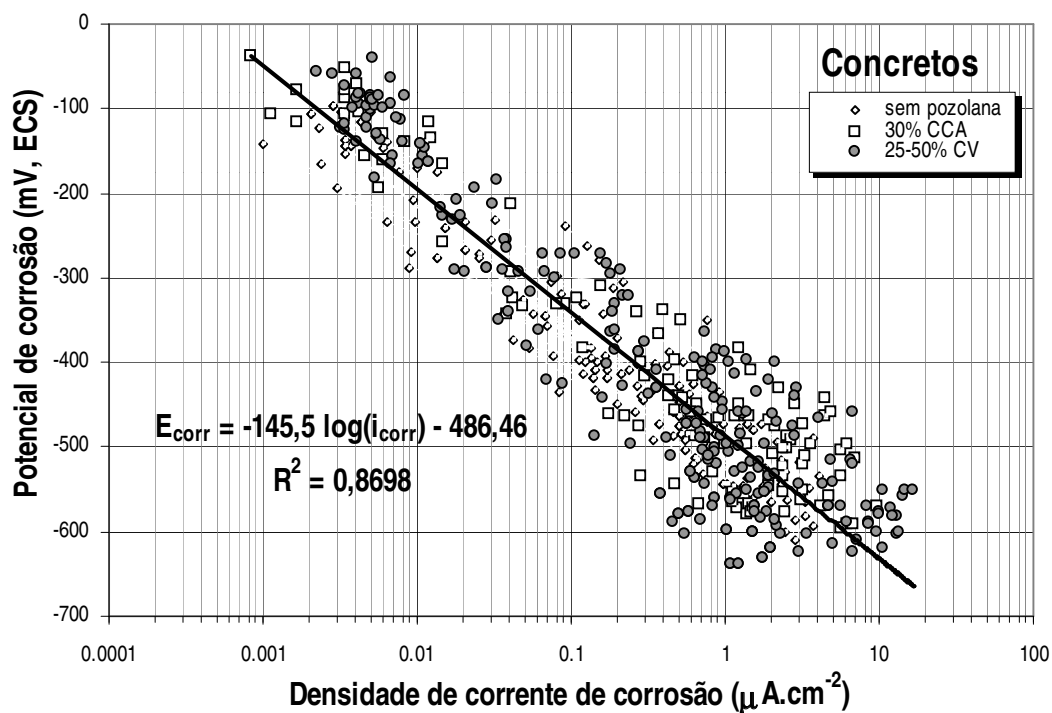


Figura B.13 Relação entre o potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), obtida pela técnica de Resistência de polarização (R_p).

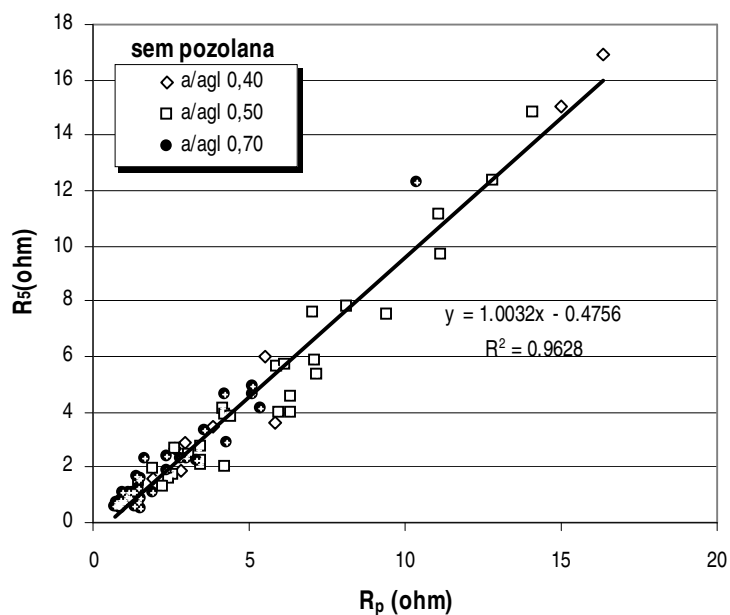


Figura B.14 Relação entre a resistência de transferência de carga (R_c+R_p) obtida pela técnica R_p e a resistência de transferência de carga obtida pela técnica EIS, para o aço no concreto com relação a/agl 0,40 (R_c+R_3) e para o aço nos concretos com relação a/agl 0,50 e a/agl 0,70 (R_c+R_5).

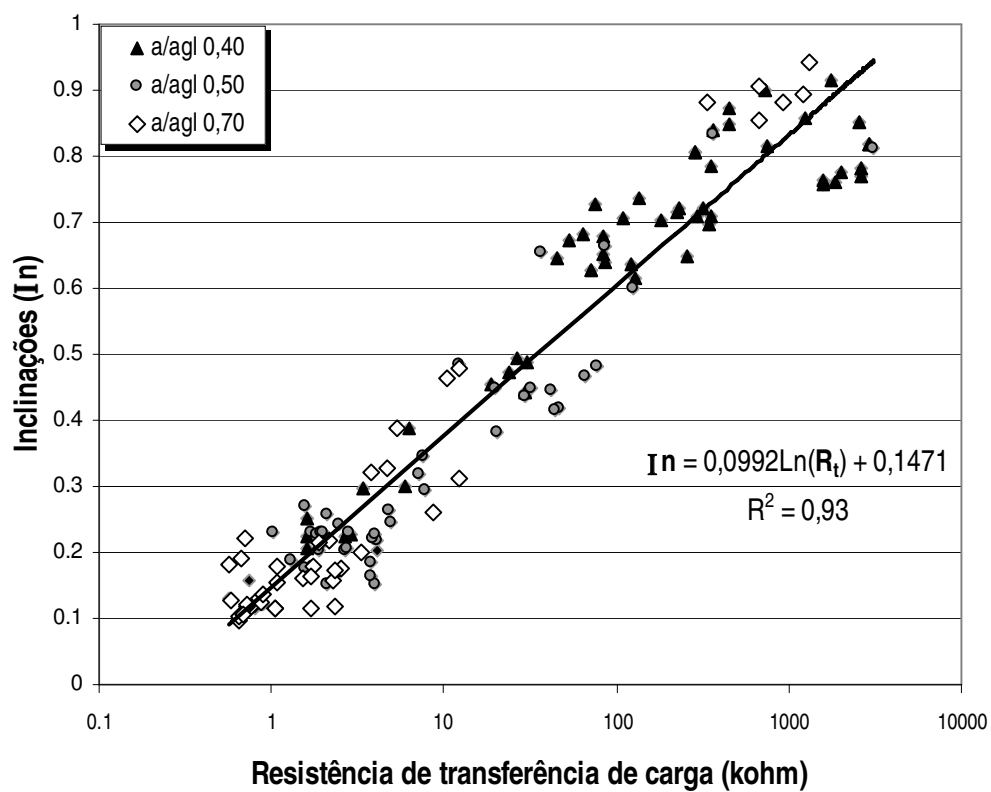


Figura B.15 Relação entre a inclinação do diagrama de *Bode* e a resistência de transferência de carga (R_t) para os aços embutidos nos concretos sem pozolana.