

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

**EFEITOS DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DA
SÍLICA ATIVA COM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS
NÍTRICO E FOSFÓRICO EM PROPRIEDADES DO
CONCRETO**

Diana Carla Secundo da Luz

Natal/RN, Novembro de 2005.

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

**EFEITOS DO TRATAMENTO SUPERFICIAL DA SÍLICA
ATIVA COM SOLUÇÕES DE ÁCIDOS NÍTRICO E
FOSFÓRICO EM PROPRIEDADES DO CONCRETO**

Diana Carla Secundo da Luz

Tese apresentada para a obtenção
do título de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hélio Scatena Júnior

Natal/RN, Novembro de 2005.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

Simone de Beauvoir

Dedico este trabalho ao meu esposo
Eudes Soriano Barreto, pela paciência,
compreensão e apoio.

Aos meus pais, Severino Luiz da Luz e
Maridete Secundo da Luz, e a Ana
Cláudia Secundo da Luz, minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pelo Dom da Vida.

Ao professor Hélio Scatena Júnior, pela orientação deste trabalho e pela dedicação despendida para comigo;

À professora Maria Gorette, pelos esclarecimentos referentes ao ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

À Ariadne, pela amizade e inestimável ajuda durante o período de Doutorado;

A Wilson e Vitória, pelas discussões e auxílio nos esclarecimentos aos questionamentos surgidos durante este trabalho;

Aos funcionários Francisco Braz (Sr. Chico) e Anísio, pelos auxílios prestados na execução dos procedimentos experimentais;

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais;

À CAPES, pelo apoio financeiro através do qual foi possível a realização deste trabalho de pesquisa e

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

A adição da sílica ativa ao concreto melhora a qualidade deste material, amplamente utilizado na Construção Civil, devido à ação dos efeitos: alta reatividade e refinamento dos poros. Acreditando-se que a reatividade da sílica está relacionada à sua densidade de carga, uma variação da carga superficial modifica a reatividade do material, e conseqüentemente as propriedades do concreto. Assim, este trabalho objetiva estudar o efeito da variação da densidade de carga superficial da sílica tratada com soluções de ácidos nítrico e fosfórico a diferentes pHs: 2,0; 4,0 e 6,0 em propriedades do concreto: abatimento, resistência à compressão, permeabilidade e parâmetros indicativos do processo de corrosão por cloreto. Para tanto, realizou-se um planejamento experimental com a finalidade de obter modelos empíricos que relacionam as propriedades e parâmetros avaliados com as variáveis em estudo: pH, tipo de ácido e tipo de cimento, bem como a análise de variância indicativa da qualidade do modelo proposto em relação às observações experimentais. Os resultados comprovaram a eficácia da adição de sílica ativa na mistura de concreto às propriedades estudadas. Indicam que uma variação na densidade de carga superficial da sílica usada na confecção de corpos de prova de concreto modifica as propriedades e parâmetros eletroquímicos estudados e que, o concreto com uso de sílica tratada com solução de ácido nítrico de pH 4,0, apresentou melhor qualidade: maior resistência à compressão, menor permeabilidade e menor corrente de corrosão, quando tomados em relação aos demais.

PALAVRAS-CHAVES: Sílica Ativa, Densidade de Carga Superficial, Concreto Armado, Propriedades do Concreto, Corrosão.

ABSTRACT

The addition of active silica potentially improves the quality of concrete due to its high reactivity and pore refinement effect. The reactivity of silica is likely related to its charge density. Variations in surface charge alter the reactivity of the material consequently affecting the properties of concrete. The present study aimed at investigating variations in the charge density of silica as a function of acid treatments using nitric or phosphoric acid and different pH values (2.0, 4.0 and 6.0). Effects on concrete properties including slump, mechanical strength, permeability and chloride corrosion were evaluated. To that end, a statistical analysis was carried out and empirical models that correlate studied parameters (pH, acid and cement) with concrete properties were established. The quality of the models was tested by variance analysis. The results revealed that the addition of silica was efficiency in improving the properties of concrete, especially the electrochemical parameters. The addition of silica treated using nitric acid at $\text{pH} = 4.0$ displayed the best cement performance including highest strength, reduced permeability and lowest corrosion current.

Keywords: Active silica, Surface charge density, Reinforced concrete, Concrete properties, Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	Representação esquemática da formação de fumo de sílica em forno elétrico a arco.....	28
Figura 2.2-	Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Gouy-Chapmann.....	35
Figura 2.3-	Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Stern.....	36
Figura 2.4-	Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Helmholtz.....	37
Figura 2.5-	Diagrama esquemático da cela de permeabilidade e conjunto de teste (ALSHAMISI,2002).....	42
Figura 2.6-	Cela de permeabilidade (BARBUCCI, 1989).....	43
Figura 2.7-	Cela de permeabilidade (BANTHIA, 1989).....	44
Figura 2.8-	Aparato desenvolvido na UFRN para medir a permeabilidade em amostras de concreto.....	45
Figura 2.9-	Representação esquemática da corrosão eletroquímica em presença de cloreto.....	47
Figura 2.10-	Circuito equivalente de uma cela eletroquímica.....	53
Figura 3.1-	Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa densificada 920D da Elken.....	60
Figura 3.2-	Representação da cela de permeabilidade.....	70
Figura 3.3-	Representação do conjunto para realização do ensaio de permeabilidade.....	70
Figura 3.4-	Gráfico ilustrativo da medida de permeabilidade de água líquida em concreto.....	71
Figura 3.5-	Representação ilustrativa do corpo de prova destinado aos ensaios eletroquímicos – vista superior e seção transversal.....	72
Figura 3.6-	Equipamento de medida e cela eletroquímica montada para os ensaios de impedância espectroscópica e curvas de polarização.....	74
Figura 3.7-	Gráfico ilustrativo de impedância espectroscópica para corpos de prova de concreto armado.....	75

Figura 3.8-	Gráfico representativo da voltametria de varredura – Aquisição de dados.....	76
Figura 3.9-	Gráfico característico das curvas de Tafel obtidas para um corpo de prova de concreto sobre aplicação de velocidades de varreduras diversas.....	76
Figura 4.1-	Mobilidade eletroforética versus pH da solução de tratamento da sílica ativa.....	79
Figura 4.2-	Abatimento versus pH da solução de tratamento da sílica ativa.....	83
Figura 4.3-	Resistência à compressão versus tipo de cimento.....	85
Figura 4.4-	Resistência à compressão versus tipo de ácido.....	86
Figura 4.5-	MEV das zonas de transição dos concretos confeccionados com sílica tratada com ácido nítrico (a) e (a.1) e com ácido fosfórico (b) e (b.1) em solução de pH = 4,0.....	87
Figura 4.6-	MEV das zonas de transição dos concretos confeccionados com sílica sem tratamento (a) e (a.1) e sem sílica ativa (b) e (b.1).....	88
Figura 4.7-	Permeabilidade do concreto versus pH e tipo de ácido da solução de tratamento da sílica.....	91
Figura 4.8-	Permeabilidade do concreto versus pH e tipo de cimento.....	92
Figura 4.9-	Gráfico ilustrativo de curvas obtidas a partir de dados experimentais e da simulação para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a pH = 2,0.....	94
Figura 4.10-	Corrente de troca da reação anódica versus pH da solução de tratamento.....	97
Figura 4.11-	Corrente de troca anódica versus tipo de cimento.....	98
Figura 4.12-	Potencial de equilíbrio anódico versus pH da solução de tratamento.....	101
Figura 4.13-	Potencial de equilíbrio anódico versus tipo de cimento.....	102
Figura 4.14-	Coefficiente de simetria anódico versus pH da solução de tratamento.....	105
Figura 4.15-	Gráfico ilustrativo de curvas obtidas nos ensaios voltamétricos com diferentes velocidades de varredura para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a pH =	

	2,0.....	106
Figura 4.16-	Circuito análogo usado na simulação dos dados experimentais.....	107
Figura 4.17-	Gráfico ilustrativo de curvas obtidas a partir de dados experimentais e da simulação para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a $\text{pH} = 2,0$	107
Figura 4.18-	Resistência de transferência de carga versus pH	110
Figura 4.19-	Coefficiente de difusão versus pH	113
Figura 4.20-	Resistência da queda ôhmica versus pH da solução de tratamento.....	116
Figura 4.21-	Capacitância da dupla camada versus pH da solução de tratamento.....	119
Figura 4.22-	Coefficiente de área do eletrodo versus pH da solução de tratamento.....	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-	Composição química típica de algumas sílicas ativas.....	29
Tabela 3.1-	Variáveis independentes e níveis.....	57
Tabela 3.2-	Planejamento completo e os ensaios realizados neste estudo..	58
Tabela 3.3-	Número de repetições para cada observação de ensaio executado em relação às propriedades estudadas pelo planejamento fatorial.....	59
Tabela 3.4-	Dados técnicos da sílica ativa densificada 920D Elken usada na pesquisa.....	61
Tabela 3.5-	Volume de ácido versus pH.....	62
Tabela 3.6-	Caracterização química e física do cimento Portland CP-II-Z 32 da POTY.....	64
Tabela 3.7-	Caracterização química e física do cimento Portland CP-II-Z 32 da ZEBU.....	65
Tabela 3.8-	Número de misturas e corpos de prova moldados para os ensaios de compressão.....	67
Tabela 4.1-	Resultados dos ensaios eletroforéticos.....	78
Tabela 4.2-	Dados de abatimento, resistência à compressão e permeabilidade do concreto estudado.....	81
Tabela 4.3-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a fluidez do concreto.....	82
Tabela 4.4-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência à compressão do concreto.....	84
Tabela 4.5-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a permeabilidade do concreto.....	90
Tabela 4.6-	Dados de corrente de troca das reações anódicas para o concreto estudado.....	95
Tabela 4.7-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a corrente de troca da reação anódica do concreto.....	96
Tabela 4.8-	Dados de potenciais de equilíbrio das reações anódica para o concreto estudado.....	99

Tabela 4.9-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o potencial de equilíbrio da reação anódica do concreto.....	100
Tabela 4.10-	Dados do coeficiente de simetria das reações anódicas para o concreto estudado.....	103
Tabela 4.11-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente de simetria da reação anódica do concreto.....	104
Tabela 4.12-	Dados de resistência de transferência de carga para o concreto estudado.....	108
Tabela 4.13-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência de transferência de carga do concreto.....	109
Tabela 4.14-	Dados do coeficiente de difusão para o concreto estudado.....	111
Tabela 4.15-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente de difusão do concreto.....	112
Tabela 4.16-	Dados de resistência ôhmica para o concreto estudado.....	114
Tabela 4.17-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência ôhmica do concreto.....	115
Tabela 4.18-	Dados da capacitância da dupla camada para o concreto estudado.....	117
Tabela 4.19-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a capacitância da dupla camada elétrica do concreto.....	118
Tabela 4.20-	Dados dos coeficientes da área do eletrodo de trabalho, o aço, para o concreto estudado.....	120
Tabela 4.21-	Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente da área do eletrodo do concreto.....	121

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<V>	Velocidade Média do Fluido
A	Área da Seção Transversal
a	Constante Empírica de Tafel
A	Tipo de Ácido
AC	Interação dos Efeitos Tipo de Ácido e Tipo de Cimento
AP	Interação dos Efeitos Tipo de Ácido e pH
b	Constante Empírica de Tafel
C	Tipo de Cimento
C ₃ A	Aluminato tricálcico
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato de Cálcio
C _d	Capacitância da Dupla Camada
CPN2	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 2,0
CPN4	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 4,0
CPN6	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 6,0
CPP2	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 2,0
CPP4	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 4,0
CPP6	Corpo de Prova com Sílica Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 6,0
CPPD	Corpo de Prova Padrão
CPST	Corpo de Prova com Sílica sem Tratamento
C _s	Pseudocapacitância
CSH	Silicato de Cálcio Hidratado
dL	Diferença de Distância
dP	Diferença de Pressão
E ₀	Potencial de Equilíbrio
E _i	Potencial Inicial
F	Constante de Faraday
F	Fluidez
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III
Fe ₃ O ₄	Óxido de Ferro
g	Gravidade
H	Queda Hidráulica
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HNO ₃	Ácido Nítrico
i	Densidade de Corrente
i ₀	Densidade de Corrente de Troca
i _{0a}	Corrente de Troca para a Reação Anódica
i _{0c}	Corrente de Troca para a Reação Catódica
i _c	Corrente de Carregamento da Dupla Camada
i _f	Corrente do Processo Faradáico

i_{lima}	Corrente Limite para a Reação Anódica
i_{limc}	Corrente Limite para a Reação Catódica
j	Número Complexo
K	Constante de Permeabilidade
L	Espessura da Amostra
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MQ_{ep}	Média Quadrática do Erro Puro
MQ_{fa}	Média Quadrática da Falta de Ajuste
MQ_R	Média Quadrática da Regressão
MQ_r	Média Quadrática do Resíduo
n	Número de Elétrons Transferidos por Espécie
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
P	Valor de pH
P ou P_2	Pressão Externa
P_1	Pressão Interna
PC	Interação dos Efeitos Tipo de Cimento e pH
Q	Vazão
R	Resistência
R	Resistência à Compressão
R^2	Coefficiente de Correlação
R_{45}	Resistência à Compressão Medida aos 45 Dias de Moldados
Re	Número de Reynolds
R_s	Resistência de Polarização
R_{tc}	Resistência de Transferência de Carga
R_{Ω}	Resistência Ôhmica ou Resistência da Solução no Poro do Concreto
SiO	Óxido de Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
SN2	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 2,0
SN4	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 4,0
SN6	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Nítrico de pH = 6,0
SP2	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 2,0
SP4	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 4,0
SP6	Sílica Ativa Tratada com Solução de Ácido Fosfórico de pH = 6,0
SST	Sílica Ativa Sem Tratamento
t	Tempo ou Espessura do Espécime
t_{fin}	Tempo Final
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
V	Velocidade do Fluido
v	Velocidade de Varredura
V	Velocidade de Carga
X_c	Reatância Capacitiva
z	Carga do Eletrólito
Z	Impedância
Z_f	Impedância do Processo Faradáico
Z_w	Impedância de Warburg
ζ	Potencial Zeta
η	Viscosidade Dinâmica
η	Sobrepotencial
η_a	Sobrepotencial para a Reação Anódica

η_c	Sobrepotencial para a Reação Catódica
ρ	Densidade do Fluido
σ	Coeficiente de Difusão
Ψ	Potencial Elétrico a uma Distância x da Superfície
Ψ_0	Potencial Elétrico da Superfície
Ψ_d	Potencial do Plano de Stern
α	Fator de Simetria
α_a	Fator de Simetria Anódico
α_c	Fator de Simetria Catódico
μ	Viscosidade do Fluido

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	22
2-	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1-	ASPECTOS GERAIS SOBRE A SÍLICA ATIVA.....	27
2.1.1-	Obtenção e Características da Sílica Ativa.....	27
2.1.2-	Princípio Básico de Funcionamento da Sílica no Concreto.....	29
2.1.3-	Influência da Sílica nas Propriedades do Concreto.....	30
2.1.3.1-	Fluidez.....	30
2.1.3.2-	Resistência à Compressão.....	31
2.1.3.3-	Permeabilidade.....	32
2.1.3.4-	Corrosão.....	32
2.1.4-	Importância do Tratamento de Superfície da Sílica.....	33
2.2-	TRATAMENTO SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA.....	34
2.2.1-	Aspectos Gerais sobre Fenômenos de Superfície e Dupla Camada Elétrica.....	34
2.2.1.1-	Definições de Colóide e Superfície Carregada.....	34
2.2.1.2-	Modelos da Dupla Camada Elétrica.....	34
2.2.2-	Medidas Eletroforéticas.....	37
2.3-	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CONCRETO.....	38
2.3.1-	Fatores que Influenciam na Resistência à Compressão do Concreto.....	39
2.4-	PERMEABILIDADE DO CONCRETO – EFEITOS DA SÍLICA ATIVA.....	39
2.4.1-	Fatores que Afetam a Permeabilidade do Concreto.....	40
2.4.2-	Revisão de Aparatos e Métodos para Medir Permeabilidade no Concreto.....	41
2.5-	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO.....	45
2.5.1-	Definição e Mecanismo da Ação da Corrosão Induzida por Cloreto nas Armaduras em Concreto.....	45
2.5.2-	Curvas de Polarização.....	48
2.5.2.1-	Definição.....	48
2.5.2.2-	Voltametria de Varredura Linear – Princípio do Método.....	48
2.5.2.3-	Filme Cerâmico.....	51
2.5.3-	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	52

2.5.3.1-	Definição.....	52
2.5.3.2-	Princípio do Método.....	52
3-	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	56
3.1-	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	56
3.1.1-	Variáveis Independentes e Dependentes.....	56
3.1.2-	Planejamento dos Experimentos	57
3.2-	ESTUDO DA DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA.....	59
3.2.1-	Materiais, Reagentes e Equipamentos.....	59
3.2.1.1-	Materiais e Reagentes.....	60
3.2.1.2-	Equipamentos.....	61
3.2.2-	Procedimento Experimental.....	62
3.2.2.1-	Preparo do Tratamento Superficial e Modificação da Sílica Ativa.....	62
3.2.2.2-	Metodologia para a Execução do Ensaio Eletrocinético.....	63
3.3-	ESTUDO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	63
3.3.1-	Materiais e Equipamentos.....	63
3.3.1.1-	Materiais.....	63
3.3.1.2-	Equipamentos.....	66
3.3.2-	Procedimento Experimental.....	66
3.3.2.1-	Preparo dos Corpos de Prova para Ensaio.....	66
3.3.2.2-	Metodologia para a Execução dos Ensaios de Compressão.....	67
3.4-	ESTUDO DA PERMEABILIDADE DO CONCRETO.....	68
3.4.1-	Materiais e Equipamentos.....	68
3.4.1.1-	Materiais.....	68
3.4.1.2-	Equipamentos.....	69
3.4.2-	Procedimento Experimental.....	69
3.4.2.1-	Confecção das Pastilhas de Concreto.....	69
3.4.2.2-	Metodologia para a Execução do Ensaio de Permeabilidade.....	69
3.5-	ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO DO CONCRETO ARMADO.....	71
3.5.1-	Materiais, Reagentes e Equipamentos.....	72
3.5.1.1-	Materiais e Reagentes.....	72
3.5.1.2-	Equipamentos.....	73
3.5.2-	Procedimento Experimental.....	73
3.5.2.1-	Preparo dos Corpos de Prova para Ensaios Eletroquímicos.....	73
3.5.2.2-	Metodologia para Execução do Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	74
3.5.2.3-	Metodologia para Execução do Ensaio de Polarização.....	75

4-	RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	78
4.1-	MOBILIDADE ELETROFORÉTICA VERSUS TRATAMENTO SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA.....	78
4.2-	ENSAIOS DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO – FLUIDEZ, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E PERMEABILIDADE – VERSUS TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA.....	80
4.2.1-	Abatimento.....	81
4.2.2-	Resistência à Compressão.....	84
4.2.3-	Permeabilidade.....	89
4.3-	PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS VERSUS TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA.....	93
4.3.1-	Medidas Voltamétricas.....	93
4.3.1.1-	Corrente Anódica.....	94
4.3.1.2-	Potenciais de Equilíbrio para Reações Anódicas.....	99
4.3.1.3-	Coefficiente de Simetria para as Reações Anódicas.....	103
4.3.2-	Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	107
4.3.2.1-	Resistência de Transferência de Carga.....	108
4.3.2.2-	Coefficiente de Difusão.....	111
4.3.2.3-	Resistência da Queda Ôhmica.....	114
4.3.2.4-	Capacitância da Dupla Camada Elétrica.....	117
4.3.2.5-	Coefficiente de Área do Eletrodo de Trabalho.....	120
5-	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124
5.1-	CONCLUSÕES.....	124
5.1.1-	Ensaio Eletroforético.....	124
5.1.2-	Ensaio das Propriedades do Concreto.....	125
5.1.2.1-	Abatimento.....	125
5.1.2.2-	Resistência à Compressão.....	125
5.1.2.3-	Permeabilidade.....	125
5.1.3-	Parâmetros Eletroquímicos.....	125
5.1.3.1-	Corrente Anódica.....	125
5.1.3.2-	Potencial de Equilíbrio para a Reação Anódica.....	126
5.1.3.3-	Coefficiente de Simetria para a Reação Anódica.....	126
5.1.3.4-	Resistência de Transferência de Carga.....	126
5.1.3.5-	Coefficiente de Difusão.....	127
5.1.3.6-	Resistência de Queda Ôhmica.....	127
5.1.3.7-	Capacitância da Dupla Camada.....	127
5.1.3.8-	Coefficiente da Área do Eletrodo de Trabalho.....	128
5.1.4-	Conclusão Final.....	128

5.2-	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	128
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO

Dentre a gama de materiais disponíveis para uso em obras de Engenharia Civil, o concreto de cimento Portland é o material que vem apresentando, com o tempo, um crescimento em seu consumo. Comprovando tal afirmação, MEHTA et al (1994) relata que em meados dos anos 60 o consumo mundial total de concreto foi estimado em 3 bilhões de toneladas por ano, enquanto que nos anos 90, estima-se que o consumo mundial deste material foi da ordem de 5,5 bilhões de toneladas por ano.

Comportamento mecânico satisfatório, facilidade de execução e adequação a formas variadas são algumas razões para seu amplo uso; contudo, a capacidade do concreto de resistir à ação da água sem deterioração séria é a principal razão para o concreto ser o material mais largamente usado na Construção Civil.

Pode-se afirmar que a utilização do concreto como material estrutural vem acompanhando significativamente a evolução da sociedade, que exige a cada dia um material de melhor qualidade. Buscando melhorar as propriedades do concreto, diversos produtos como aditivos e adições tem sido incorporado a este elemento construtivo.

Até pouco tempo questões relativas à durabilidade do concreto armado eram timidamente consideradas, visto que os estudos relacionados ao desenvolvimento da tecnologia do concreto eram quase que totalmente voltados à obtenção de maiores resistências mecânicas. Contudo, o aumento da incidência de um fenômeno patológico de suma importância para a Construção Civil: a corrosão de armaduras do concreto; bem como, os elevados custos envolvidos na recuperação e manutenção das estruturas de concreto tem levado diversos pesquisadores a buscarem alternativas para melhorar a qualidade deste material compósito (VIEIRA, 2003; ANDRADE et al, 1988; TEIXEIRA, 1998).

Neste sentido, a utilização de adições pozolânicas como a sílica ativa vem sendo pesquisada, por vários estudiosos do assunto. Resultados mostrando os efeitos benéficos às propriedades do concreto melhorando seu comportamento mecânico e sua qualidade, no que

se refere à baixa permeabilidade; o que leva, conseqüentemente, ao aumento na vida útil das estruturas; tem sido apresentados.

Sendo a sílica ativa um rejeito industrial, ela pode ser definida como um óxido subproduto oriundo da produção de ferro-silício e silício metálico. Por apresentar elevada finura e ser constituída por sílica amorfa, quando adicionada ao concreto reage rapidamente com o hidróxido de cálcio, produzido na hidratação do cimento. Isso leva a formação do silicato de cálcio hidratado adicional que age no refinamento da estrutura de poros e na densificação da matriz cimentante. O aumento da qualidade do concreto pela adição de sílica ativa amorfa promove, dessa forma, a obtenção de estruturas com melhores desempenhos mecânicos e mais resistentes à ação de agentes agressivos (PEREIRA NETO, 1994; VIEIRA, 2003).

Importa ressaltar que a combinação dos diferentes modos de ação da sílica ativa no concreto, efeito pozolânico (alta reatividade) e de preenchimento (refinamento dos poros), resulta em microestruturas mais densas, aumentando a resistência à compressão do concreto e reduzindo sua permeabilidade.

Assim, sendo a sílica ativa um óxido coloidal ao entrar em contato com uma solução aquosa de eletrólito uma adsorção química e/ou física de íons deve ocorrer, modificando a densidade de carga na superfície da sílica amorfa. Importa ressaltar que a reatividade do material coloidal está diretamente relacionada com a densidade de carga na superfície deste e que esta, a densidade de carga superficial, depende do pH da solução (RODRIGUES, 2001; LI et al, 1998).

Salienta-se que estudos a respeito dos efeitos da modificação da densidade de carga superficial na reatividade da sílica ativa pouco tem sido investigada; bem como, dos efeitos do uso desta sílica tratada superficialmente em propriedades do concreto, ainda não tem sido devidamente abordada.

Existem algumas discordâncias quanto ao efeito da sílica ativa no concreto em relação a manifestações patológicas como a corrosão das armaduras.

Sabe-se que as estruturas de concreto armado geralmente são consideradas imunes à corrosão devido às proteções físicas, espessura do cobrimento da armadura, e química, alta alcalinidade do líquido intersticial.

Isto posto, alguns pesquisadores (SCISLEWSKI et al, 1996; ARYA et al, 1990) relatam que a reação da sílica ativa com o hidróxido de cálcio, produzido na hidratação do cimento, diminui o pH da solução dos poros do concreto podendo acelerar a despassivação da armadura desencadeando o processo de corrosão. Por outro lado, alguns estudiosos

(RASHEEDUZZAFAR et al, 1992; TALIB et al, 1993; TURKMEN et al, 2002; DOTTO et al, 2003) relatam que a densificação da matriz, devido ao refinamento dos poros e da reação pozolânica, propicia uma redução na porosidade e permeabilidade do concreto; dificultando o ingresso de agentes agressivos retardando a iniciação e propagação do processo de corrosão.

Assim, um melhor entendimento da relação entre a densidade de carga superficial e reatividade da sílica ativa; bem como, os efeitos do tratamento da sílica em propriedades referentes ao desempenho mecânico e durabilidade do concreto, devem ser estudados.

A presente pesquisa tem como escopo geral avaliar a influência da adição de sílica ativa, tratada superficialmente com soluções de ácido nítrico e fosfórico, nas propriedades do concreto armado que o caracterizam quanto a sua qualidade.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

- Verificar o efeito das soluções de ácidos nítrico e fosfórico, a pH's 2,0; 4,0 e 6,0, na densidade de carga superficial da sílica ativa;
- Verificar o efeito da adição da sílica ativa tratada superficialmente no abatimento, na resistência à compressão e na permeabilidade do concreto;
- Propor modelos empíricos relacionando as propriedades do concreto: abatimento, resistência à compressão e permeabilidade, as variáveis independentes: pH, tipo de ácido e tipo de cimento;
- Avaliar o comportamento da corrosão de armaduras imersas no concreto, desencadeada pela ação de íons cloretos, através da técnica eletroquímica de impedância espectroscópica;
- Verificar o efeito do tratamento superficial da sílica ativa nos parâmetros eletroquímicos;
- Propor um modelo de circuito elétrico análogo, que represente as medidas experimentais de impedância espectroscópica.

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos, conforme descrito a seguir:

No *primeiro capítulo* são apresentadas a relevância e justificativa da realização da pesquisa, destacando-se os objetivos a serem atingidos e a estrutura do trabalho.

O *segundo capítulo* apresenta uma breve revisão sobre aspectos relacionados à sílica ativa amorfa: aspectos gerais, tratamento superficial e influência em propriedades do concreto (abatimento, resistência à compressão e permeabilidade); bem como, aspectos relativos ao

fenômeno patológico da corrosão das armaduras de concreto: definição, mecanismo de ação e técnicas eletroquímicas empregadas para avaliar a corrosão.

No *terceiro capítulo*, tem-se a parte experimental da pesquisa, onde se descreve o planejamento do experimento; a caracterização dos materiais, reagentes e equipamentos utilizados; e metodologia dos ensaios realizados.

No *quarto capítulo* são expostos os resultados obtidos na pesquisa experimental e apresentadas às análises e discussões destes resultados.

E por fim, o *quinto capítulo* apresenta as conclusões da pesquisa e algumas sugestões para futuros trabalhos.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO 2

2- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1- ASPECTOS GERAIS SOBRE SÍLICA ATIVA

2.1.1- Obtenção e Características da Sílica Ativa

A microssilica é uma adição mineral que melhora as propriedades do concreto tanto no estado fresco quanto no endurecido. Esta contém de 85% a 98% de dióxido de silício (SiO_2) no estado amorfo. Suas partículas têm formato esférico e são microscópicas, o diâmetro médio das partículas primárias é de $0,10\mu\text{m}$ a $0,15\mu\text{m}$, equivalente às partículas sólidas da fumaça de um cigarro. Como consequência, a área superficial específica da microssilica é de aproximadamente 100 vezes a do cimento. O diminuto tamanho das partículas e o alto teor de sílica amorfa proporcionam a microssilica propriedades pozolônicas especiais. Tal adição recebe a denominação de sílica ativa segundo as normas brasileiras NBR 13956/97 e 13957/97 da ABNT.

Segundo dados da empresa Norueguesa Elkem, fornecedora da adição utilizada neste trabalho, sua produção anual é de cerca de 200.000 t de silício-metálico, 380.000 t de ferro-silício, 200.000 t de carbono, 210.000 t de alumínio e 200.000 t de sílica ativa. Isto lhe dá um faturamento anual em torno de US\$ 110.000.000.

A sílica ativa, considerada como uma variedade da sílica fume ou microssilica, é formada no processo de obtenção do ferro-silício e do silício-metálico, que são produzidos em forno elétrico de eletrodos de arco submerso operando a temperaturas superiores a 2000°C . Quartzo puro, carvão e madeira são as matérias primas usadas. O quartzo é reduzido a silício e neste processo ocorre a produção de um subóxido de silício, SiO . Como este gás escapa para a parte superior do forno, ele se resfria e oxida formando o dióxido de silício, SiO_2 , que se condensa na forma de partículas com diâmetros médios de $0,1$ a $2\mu\text{m}$ (MEHTA, 1994; NEVILLE, 1997; AITCIN, 2000). Essas partículas são coletadas por um sistema de eliminação de pó, dando origem ao material objeto deste estudo.

A figura 2.1 representa esquematicamente o processo de obtenção da sílica ativa.

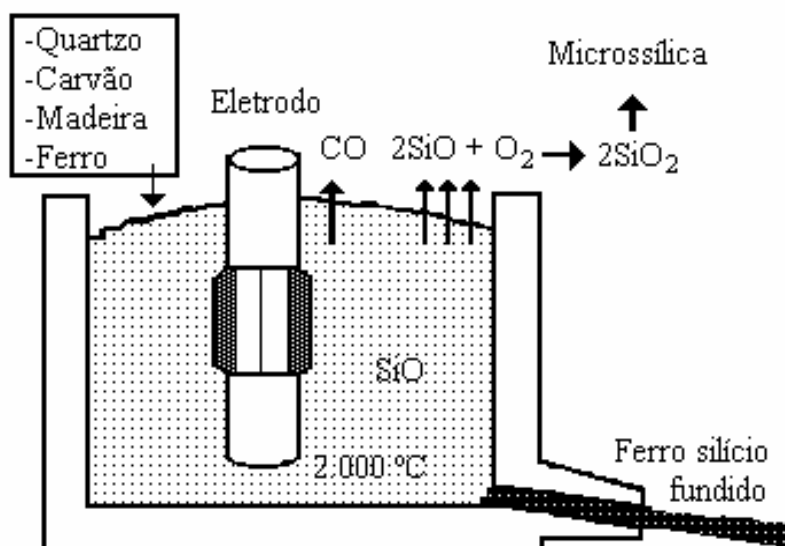


Figura 2.1- Representação esquemática da formação de fumo de sílica em forno elétrico a arco submerso (ALMEIDA, 1996).

Do ponto de vista químico, o teor de sílica ativa, SiO_2 , cor, distribuição granulométrica e demais características variam dependendo do tipo de liga produzida. A tabela 2.1 apresenta composições típicas de sílica ativa amorfa provenientes da produção de diferentes ligas (AITCIN, 2000).

A aplicação deste subproduto é bastante vasta: elastômeros, polímeros, materiais refratários, cerâmicas e como material cimentício no concreto, graute e argamassa. O uso deste produto no concreto, bem como a avaliação de sua influência em algumas propriedades deste é de interesse primordial para este trabalho dissertativo.

Tabela 2.1- Composição química típica de algumas sílicas ativas (AITCIN, 2000).

	Silício cinza	Ferro-silício cinza	Ferro-silício branco
SiO ₂	93,7	87,3	90,0
Al ₂ O ₃	0,6	1,0	1,0
CaO	0,2	0,4	0,1
Fe ₂ O ₃	0,3	4,4	2,9
MgO	0,2	0,3	0,2
Na ₂ O	0,2	0,2	0,9
K ₂ O	0,5	0,6	1,3
Perda ao fogo	2,9	0,6	1,2

2.1.2- Princípio Básico de Funcionamento da Sílica no Concreto

No âmbito da tecnologia do concreto, a sílica ativa amorfa é conhecida a mais de 40 anos. Tem-se conhecimento que a primeira utilização prática deste subproduto tenha sido relatada em 1952 por um pesquisador norueguês. No final dos anos 70, a sílica ativa começou a ser utilizada no concreto na Escandinávia. Tem sido relatada que na América do Norte e diversos outros países seu uso deu-se no início dos anos 80 (AITCIN, 2000).

Fazendo-se referência aos princípios básicos de funcionamento da sílica ativa no concreto, devem-se ressaltar os efeitos físico e químico que este aditivo produz na microestrutura do concreto.

O efeito físico, também conhecido como efeito de preenchimento, pode ser explicado pelo fato de que sendo as partículas de sílica ativa muito fina; elas preenchem os vazios entre as partículas de cimento resultando assim no aumento da densidade da mistura, na diminuição da exudação interna e superficial da mistura, onde as partículas de sílica ativa adsorvem as moléculas de água e agem como barreira para sua movimentação (AITCIN, 2000).

Já o efeito químico que a sílica ativa exerce no concreto, se dá devido à alta reatividade deste material pozzolânico que é capaz de combinar-se com o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, formando o silicato de cálcio hidratado, CSH. Um mecanismo da reação pozzolânica foi proposto por Greemberg (URHAN, 1987). As partículas de sílica ativa geram locais de nucleação para a precipitação dos produtos de hidratação. Assim, o hidróxido de cálcio é quimiossorvido na superfície de grupos silanois, devido ao alto pH da solução, e reage com

íons de cálcio formando uma camada de hidrato sobre a superfície da sílica. O mecanismo pode ser representado pela reação:



Essas reações respondem, na pasta, pela diminuição do volume de vazios, pelo fortalecimento da microestrutura e pela redução da porosidade e da porometria, que é o refinamento de poros. Este refinamento é causado pelas partículas de sílica ativa que agem como pontos de nucleação para os produtos de hidratação. Assim, a formação de produtos de hidratação secundários, os cristais de hidróxido de cálcio, não ocorrerá apenas nas superfícies dos grãos de cimento, mas também em volta das partículas de sílica e água, tendendo a preencher os grandes vazios capilares com um material poroso e de baixa densidade, influenciando a cinética de hidratação e os tipos de produtos formados (MALE, 1989).

Na zona de transição, a adição de sílica ativa ao concreto interfere na movimentação das partículas de água em relação aos sólidos da mistura, reduzindo ou eliminando o acúmulo de água livre que normalmente fica retido sob os agregados. Identifica-se também sua contribuição na redução da espessura da zona de transição, entre o agregado e a pasta de cimento, pela redução da exudação. Além disso, o aditivo pozolânico preenche os vazios deixados pelas partículas de cimento próximos a superfície dos agregados, efeito filler. Interfere no crescimento dos cristais de hidróxido de sódio, sílica agindo como pontos de nucleação, restringindo seus tamanhos e reduzindo o grau de orientação junto ao agregado. E, reduz a concentração de hidróxido de cálcio devido às reações pozolânicas (DAL MOLIN, 1985).

2.1.3- Influência da Sílica nas Propriedades do Concreto

2.1.3.1- Fluidez

Uma das propriedades do concreto no estado fresco é a trabalhabilidade, que pode ser definida como a facilidade de manuseio, transporte e colocação nas fôrmas, mas com resistência à segregação. Assim, a trabalhabilidade é determinada pela plasticidade, fluidez e segregabilidade. Como não existe um ensaio aceitável que determine a trabalhabilidade, comumente correlaciona-se a trabalhabilidade com alguma grandeza física fácil de ser determinada.

Um concreto com excelente propriedade reológica, fluido, deveria ter baixa resistência interna ao fluxo e coesão apropriada quando se diz respeito à desintegração. É sabido que pós

finos, como a sílica ativa, pode influenciar as propriedades reológicas do concreto. Esta influência depende principalmente da característica da superfície, finura e distribuição de tamanhos dos grãos.

De acordo com alguns estudiosos do assunto (AITCIN, 2000; SHI, 2002) a sílica ativa exerce um efeito benéfico na fluidez do concreto. Pequenas partículas de sílica são distribuídas dentro dos espaços entre as partículas de cimento. Atuam como pequeníssimos rolamentos deslocando parte da água presente entre os grãos de cimento, e aumentando a quantidade de água disponível para fluidificar o concreto. Esta ação pode ser considerada como efeito lubrificante da sílica ativa.

A afirmação exposta no parágrafo anterior apresenta controvérsia quando considerado o raciocínio de outros autores. Segundo RAO (2003) a fluidez de uma argamassa diminui quando é adicionada sílica ativa; isto é devido à alta superfície específica da sílica ativa que necessita de mais água para completar a hidratação e, conseqüentemente, para obtenção de uma fluidez adequada.

2.1.3.2- Resistência à Compressão

É de consenso geral que a qualidade do concreto é avaliada por meio de sua resistência e que esta depende diretamente da microestrutura do material, entendendo a microestrutura particularmente como a interface agregado-matriz.

A adição de sílica ativa ao concreto provoca um aumento na resistência do mesmo. Isso se dá devido ao processo de refinamento de poros e dos cristais presentes na pasta de cimento que aumentam a resistência mecânica à medida que aumenta a resistência da matriz na zona de transição (DAL MOLIN, 1985).

De acordo com ZAIN (2000), concreto contendo sílica ativa apresenta maiores resistência à compressão e módulo de elasticidade. O mecanismo pelo qual a sílica melhora o desempenho do concreto é devido a ambos os efeitos: físico, no qual a sílica reduz o volume de poros no concreto devido ao refinamento da estrutura de poros, e químico, onde a reação pozolânica bloqueia os vazios do concreto resultando na redução da porosidade e na densificação da matriz.

No entanto, segundo RAO (2003), três mecanismos têm sido responsáveis pelo aumento da resistência quando do uso da sílica ativa: (i) refinamento do tamanho dos poros e densificação da matriz, (ii) redução da quantidade de hidróxido de cálcio, (iii) refinamento da zona interfacial pasta-agregado (zona de transição).

CALISKAN (2003) em seu estudo sobre a interface agregado/argamassa comprovou que o uso de sílica ativa em substituição ao cimento aumenta a resistência do concreto, ao passo que diminui a espessura relativa da interface. Este fato é atribuído a uma maior densificação da interface pela ação da sílica ativa como filler e, pelo fornecimento de produtos de hidratação secundários. Ficou constatado ainda que quanto maior for a quantidade de sílica, mais fina é a interface, maior é a disposição de sílica na interface, e mais forte é a resistência de ligação interfacial entre o agregado e a argamassa.

2.1.3.3- Permeabilidade

É essencial que o concreto desempenhe bem as funções que lhe são atribuídas mantendo a resistência e utilidade. Para isso é necessário que o concreto seja durável. Como não há uma maneira de se mensurar a durabilidade do concreto, é através da permeabilidade que se determina se o concreto possui uma durabilidade adequada ou inadequada.

O grau de permeabilidade é a medida da capacidade do concreto permitir o fluxo de um fluido através do mesmo devido a um gradiente de pressão.

A permeabilidade do concreto depende da permeabilidade de suas fases: agregado, pasta e zona de transição (MINDESS et al, 1989). Isto posto, segundo NAWY (1996) o uso de sílica ativa no concreto reduz a permeabilidade da pasta de cimento através do refinamento dos poros. A grande dispersão das partículas finas de sílica ativa preenche os vazios ocupados pela água da mistura.

2.1.3.4- Corrosão

Sabe-se que a armadura imersa no concreto é protegida pelo ambiente passivante criado: fisicamente, pela espessura da camada de cobrimento do aço, e quimicamente, pela elevada alcalinidade ocasionada pelo alto pH da solução do poro deste material.

A diminuição do pH do concreto, bem como a penetração de íons cloreto, são alguns dos fatores mais comuns que podem ocasionar a quebra da camada passivante do aço podendo levar à ocorrência da corrosão.

Na corrosão induzida por íons cloretos, a existência de uma certa quantidade de íons é necessária no concreto para que ocorra a despassivação do aço. Essa quantidade dependente da concentração de OH^- ou do pH da solução do poro do concreto (CAO, 1991).

O uso de adições ao concreto em substituição ao cimento, tal como a sílica ativa, pode influenciar a concentração de Cl^- e de OH^- na solução contida no poro, levando a sérias reduções na alcalinidade que podem ocasionar a corrosão das barras de aço.

Segundo BYFORS (1987), o uso de sílica ativa reduz o valor do pH na solução contida no poro do concreto, mas não em nível tão baixo que cause a corrosão do aço sem a presença do cloreto. A redução da concentração de OH^- na presença de cloreto resultará em uma diminuição do valor limiar de Cl^- . Assim, uma certa concentração deste íon que não causaria a corrosão em concreto comum pode ser suficiente para iniciar a corrosão em um concreto com aditivos minerais.

MOLLOY (1991) deixa claro que uma alta razão Cl^-/OH^- não indica um alto índice de corrosividade. Isto é explicado pelo fato de que concentrações de Cl^- em concreto com sílica ativa é altamente reduzido, enquanto a razão Cl^-/OH^- aumenta devido à redução da alcalinidade com o aumento da quantidade de sílica.

Em recentes estudos, DOTTO (2003) concluiu que a adição de sílica ativa pode ser efetivamente usada para proteger o aço contra a corrosão. Sua adição reduz o pH da solução contida no poro do concreto devido ao consumo da portlandita. Contudo, a melhora da resistividade elétrica e a microestrutura densa são os responsáveis pela proteção do aço reforçado. Espécimes de concreto armado contendo sílica ativa têm apresentado um maior tempo para o início do processo de corrosão, do que os espécimes padrão. Tal fato comprova uma maior dependência da proteção do concreto a corrosão das características físicas: porosidade e resistividade, do que a química: solução contida no poro.

2.1.4- Importância do Tratamento de Superfície da Sílica

A adição da sílica ativa ao concreto melhora suas propriedades, tais como: resistência à compressão, resistência à abrasão, resistência de ligação entre o concreto e o aço e permeabilidade. Essa melhora, segundo LI et al (1998), pode ser mais efetiva se se proceder a um tratamento de superfície da adição, de forma a mudar a carga em sua superfície ou aumentar sua área superficial.

Segundo MURAMATSU et al (2001), as partículas de sílica apresentam cargas superficiais negativas a pHs maiores ou igual a 1,8 aproximadamente. Assim, quando este óxido entra em contato com uma solução aquosa de eletrólito uma adsorção física e/ou química pode ocorrer, modificando a carga na superfície da sílica e conseqüentemente sua reatividade. De acordo com estudos realizados por KOSMULSKI et al (1998), a natureza do ânion ou cátion tem um papel importante no carregamento superficial da sílica ativa, pois estes podem ser íons indiferentes, quando ocorre adsorção física; ou íons especificamente adsorvidos, quando ocorre adsorção química, visto que estes últimos estão associados

diretamente às interações químicas e, conseqüentemente a variação da densidade de carga na superfície.

Sabe-se que a densidade de carga superficial é determinada pelo pH do meio ambiente que circunda a partícula e, que esta pode fornecer informações importantes sobre a natureza das interações interfaciais da sílica ativa.

2.2- TRATAMENTO SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA

2.2.1- Aspectos Gerais sobre Fenômenos de Superfície e Dupla Camada Elétrica

2.2.1.1- Definições de Colóide e Superfície Carregada

Um sistema coloidal é definido, por SHAW (1989), como aquele em que um ou mais componentes tem a dimensão na extensão de nanômetro a micrometro, ou seja, sistemas que contém grandes moléculas e/ou pequenas partículas. Com este conceito em mente, pode-se classificar a sílica ativa amorfa como um colóide.

Quando um colóide entra em contato com um solvente, propriedades de superfície, tais como adsorção e feitos de dupla camada elétrica, são evidentes e exercem um papel importante na determinação de propriedades físicas deste sistema.

Muitas suspensões coloidais consistem de partículas com superfícies carregadas, isso ocorre quando um óxido como a sílica entra em contato com uma solução aquosa de eletrólito; uma adsorção química ou física pode ocorrer. No caso de adsorção física de íons a sólidos, apenas forças eletrostáticas determinam a adsorção e tais íons são chamados de indiferentes. A adsorção química ocorre quando íons que possuem uma certa afinidade não eletrostática adsorvem a superfície do sólido, estes são chamados de íons especificamente adsorvidos. Segundo RODRIGUES et al (2001) tais íons causam variação na densidade de carga da superfície através de uma modificação no pH do sistema.

2.2.1.2- Modelos da Dupla Camada Elétrica

A estrutura do campo eletrostático em torno de partículas carregadas em um eletrólito é descrita pelos modelos de dupla camada elétrica.

Esta superfície de carga influencia a distribuição de íons no meio aquoso. Íons de carga oposta à superfície, os contra íons, são atraídos para a mesma e íons de carga semelhante à superfície, os co-íons, são repelidos para longe desta. A dupla camada elétrica

pode ser considerada como consistente de duas regiões: uma região interna formada por uma camada compacta de contra íons que é atraída para a interface e; uma região difusa onde os íons são distribuídos de acordo com a influência das forças elétricas e da movimentação térmica.

Vários modelos têm sido propostos para a estrutura interfacial:

- Modelo de Gouy-Chapman (1910)

Este modelo tem como base as seguintes considerações: (1) a superfície é assumida para ter extensão infinita e uniformemente carregada; (2) os íons na parte difusa da dupla camada são assumidos para ser pontos de carga distribuídos de acordo com a distribuição de Boltzmann; (3) o solvente influencia a dupla camada apenas através de sua constante dielétrica, que é assumido para ter o mesmo valor na parte difusa; (4) um eletrólito simétrico de carga z é considerado.

Considerando Ψ_0 como o potencial elétrico da superfície e Ψ como o potencial elétrico a uma distância x da superfície na solução de eletrólito, a figura abaixo representa esquematicamente a dupla camada elétrica (SHAW, 1989).

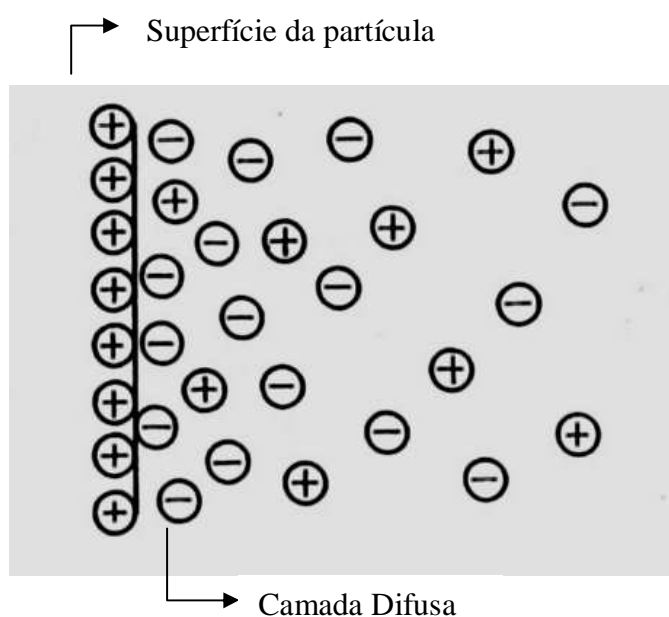


Figura 2.2- Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Gouy-Chapman (YANG et al, 1997).

- Modelo de Stern (1924)

Stern propôs o modelo para a dupla camada elétrica considerando que esta é dividida em duas partes separadas pelo plano de Stern, localizado a aproximadamente um raio do íon

hidratado da superfície, os íons com centros localizados após o plano de Stern formam a parte difusa da dupla camada.

Considerando Ψ_0 como o potencial eletrocinético de superfície e Ψ_d como o potencial no plano de Stern, a figura 2.3 mostra uma representação esquemática da estrutura da dupla camada elétrica de acordo com a teoria de Stern.

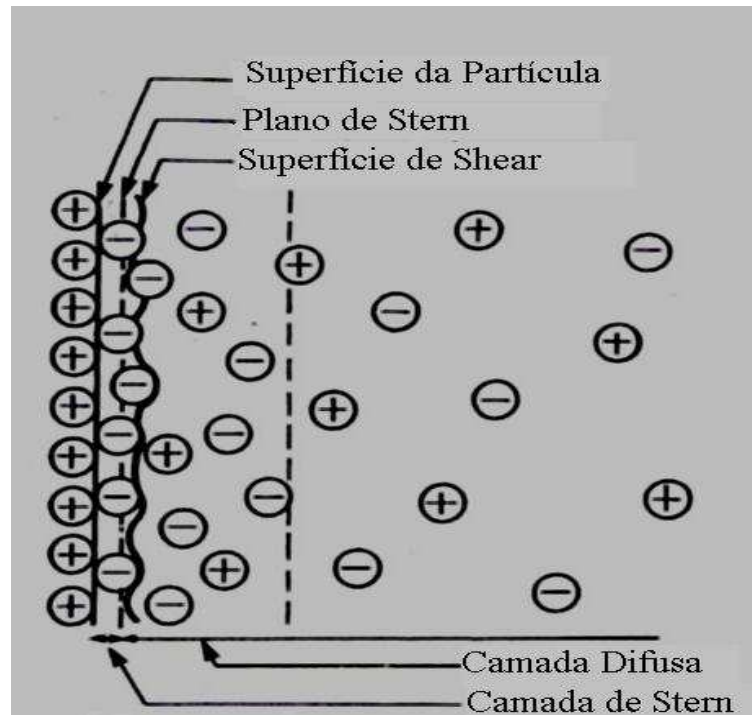


Figura 2.3 – Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Stern (YANG et al, 1997).

De acordo com o modelo da dupla camada elétrica de Stern, o potencial zeta, também chamado potencial eletrocinético, é aquele da superfície de Shear, superfície de contorno entre a camada interna e a camada difusa.

A camada difusa tem uma carga significativa devido a altas concentrações de íons repelidos da camada interna; estes que têm o mesmo sinal da carga da superfície da partícula, produzem um potencial elétrico, Ψ_d , que começa no plano de Shear e decai a medida em que se distância do mesmo. O potencial elétrico do plano de Shear, também chamado potencial zeta, ζ , é o valor de potencial que pode ser determinado experimentalmente (YANG et al, 1997).

- Modelo de Helmholtz

Este modelo, proposto por Grahame, consiste num refinamento do modelo de Stern. Ele distingue entre o plano interno de Helmholtz, que é a camada de moléculas ou íons mais próxima a superfície localizada a uma distância de um raio do íon desta, e o plano externo de Helmholtz localizado a uma distância do centro de íons solvatados. Após o plano externo de Helmholtz até o meio da solução tem-se a camada difusa.

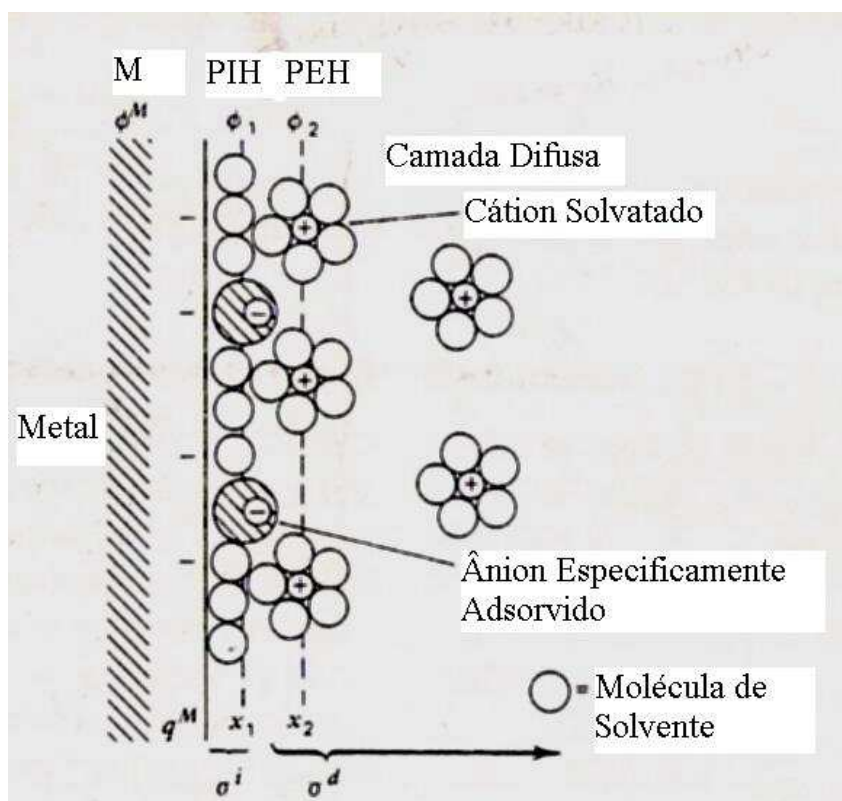


Figura 2.4- Representação esquemática da dupla camada elétrica – modelo de Helmholtz (BARD, 1980).

Segundo o modelo de Helmholtz, o potencial zeta é aquele do plano externo de Helmholtz (BOCKRIS et al, 1973; BARD et al, 1980). Tal modelo será adotado neste estudo para representar a dupla camada elétrica na superfície da sílica ativa e, conseqüentemente, determinar o potencial eletrocinético.

2.2.2- Medidas Eletroforéticas

Fenômenos eletrocinéticos estão diretamente relacionados à natureza da parte móvel da dupla camada elétrica, sendo interpretado em termos de potencial zeta ou densidade de carga. A teoria eletrocinética envolve a teoria da dupla camada elétrica e a do fluxo de

líquidos (YANG et al, 1997). Assim, se um campo elétrico é aplicado ao sistema de colóides e solução, as partículas carregadas tendem a moverem-se em direção do eletrodo de sinal oposto às partículas, usando esta observação, é possível calcular o potencial zeta a partir da mobilidade eletroforética da partícula.

A mobilidade eletroforética depende das propriedades elétricas das partículas, da viscosidade, constante dielétrica da solução, do tamanho e forma das partículas. Assim, para partículas suficientemente grandes é possível determinar o potencial zeta relacionado à mobilidade eletroforética através da equação de Smoluchowski, em outros casos um procedimento mais complicado é requerido para converter a mobilidade eletroforética em potencial zeta, segundo KOLSMUSKI (1995).

2.3- INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO CONCRETO

Sendo o concreto um material compósito altamente complexo, suas propriedades mecânicas sejam de dimensões atômicas, moleculares, microscópicas, ou macroscópicas são expressas em termos de relações entre forças atuantes e deformações resultantes de variações daquela com o tempo.

Segundo LEMAITRE et al (1988) os fenômenos de deformação e de ruptura estão interligados, pois as microfissuras e as cavidades iniciais existentes no material antes da sollicitação total se desenvolvem para mecanismos de ruptura frágil produzindo deformações permanentes. Assim, um mecanismo físico de deformação e de ruptura para o concreto foi proposto em quatro fases:

- Na primeira fase a deformação é resultante do movimento quase reversível dos átomos, sendo considerada como deformação elástica apresentando uma viscosidade razoável;
- Nesta fase, quando a sollicitação aplicada é superior àquela correspondente ao limite de elasticidade, as microfissuras existentes na interface pasta/agregados começam a progredir na periferia dos grãos produzindo, ao nível macroscópico, algumas deformações permanentes que vêm se superpor às deformações elásticas;
- Durante a terceira fase, as microfissuras ganham a pasta, onde a descoesão desenvolve-se paralela a aplicação da força. Alguns deslizamentos entre os cristais na superfície dos grãos de agregado aparecem sobre estas sollicitações, o que vem a contribuir para a deformação permanente que se produz;

- A quarta fase é a fase de ruptura, na qual as fissuras aparecem, a força necessária para a produção de novas deformações diminui e o volume específico aumenta. A ruptura final ocorre quando as microfissuras se unem para formar uma superfície de descontinuidade transversal no corpo de prova de concreto.

2.3.1- Fatores que Influenciam na Resistência à Compressão do Concreto

A resistência de um material é definida como a capacidade de resistir à tensão sem romper-se. No entanto, no concreto, a resistência é relacionada com a tensão requerida para causar fratura; visto que este material já contém microfissuras antes de submeter-se a tensões externas. A resistência à compressão é normalmente considerada como a propriedade mais importante do concreto, pois está diretamente relacionada com a estrutura interna do material que fornece uma estimativa do desempenho do concreto.

Isto posto, faz-se necessário o conhecimento de como determinados fatores que afetam a resistência à compressão do concreto; entre eles pode-se citar: tipo de cimento, uso de adições e velocidade de carga (YI et al, 2003; YIP, 1998; NATARAJA et al, 1999).

O tipo de cimento está relacionado com a porosidade da pasta pelo seu grau de hidratação. No entanto, de acordo com estudiosos do assunto a influência da composição do cimento sobre a porosidade da matriz e a resistência do concreto fica limitada à baixa idade, visto que para diferentes tipos de cimentos o grau de hidratação igual ou superior a 90 dias é similar para os mesmos (MEHTA, 1994).

O uso de adições no concreto modifica a resistência deste compósito por meio dos efeitos físicos: redução da porosidade e refinamento dos poros, e/ou químico: reação da adição com o hidróxido de cálcio formando silicato de cálcio hidratado. Tais efeitos levam a um aumento na resistência do material compósito (MALHOTRA, 1989).

2.4- PERMEABILIDADE DO CONCRETO – EFEITOS DA SÍLICA ATIVA

A permeabilidade é uma importante propriedade do concreto, pois está diretamente relacionada com a durabilidade deste material (MINDESS et al, 1989; LONG et al, 2001). Uma vez havendo a penetração de gases, líquidos ou outros agentes agressivos como o cloreto e o sulfato, o aço imerso no concreto estará suscetível à corrosão. Isto posto, uma baixa permeabilidade é vital para a durabilidade do concreto a longo tempo.

2.4.1- Fatores que Afetam a Permeabilidade do Concreto

Devido à importância da permeabilidade para processos físicos e químicos da deterioração do concreto, faz-se necessário que sejam abordados os fatores que controlam a permeabilidade do concreto. Sabendo-se que a resistência e a permeabilidade estão relacionadas entre si através da porosidade capilar, então os fatores que influenciam a resistência do concreto também influenciam a permeabilidade. Entre estes se podem citar: vazios capilares, relação água/cimento, consumo de cimento, condições de cura, tamanho e granulometria do agregado, deformação térmica, retração na secagem, uso de adições e aditivos (MEHTA, 1994).

É de conhecimento geral que o caminho utilizado pelo fluxo hidráulico através do concreto são os poros e as fissuras existentes, cujas principais características destes são as dimensões e a comunicabilidade entre eles. Segundo MEHTA (1994), os espaços de dimensões menores do que 50 nm, chamados micro-poros, e aqueles não comunicáveis, não são utilizados como meio de transporte. Ou seja, uma redução no volume dos vazios capilares na matriz da pasta reduz sua permeabilidade.

A relação água/cimento, o tipo de cimento, assim como o uso de adições e aditivos podem modificar a porosidade de um concreto. Quanto maior a relação água/cimento maior será a quantidade de água que excede a necessária para a hidratação do cimento. Isso leva a um aumento na criação de capilares comunicantes e por conseqüência um aumento no coeficiente de permeabilidade.

A finura do cimento é outro fator que pode influenciar na permeabilidade do concreto. Quando se usa um cimento mais fino, maior será a quantidade de água consumida na hidratação dos grãos, o que diminui o excesso de água disponível a formação dos capilares.

As adições utilizadas nos concretos atuam como colmatadores de vazios e fixadores de portlandita em uma reação pozolânica. Tais ações diminuem a permeabilidade uma vez que preenche os poros existentes na pasta e na zona de transição. No que diz respeito ao uso de aditivos, estes são utilizados objetivando a redução da quantidade de água de amassamento buscando a diminuição da porosidade e por conseqüente a permeabilidade (GEYER et al, 2001; FEITOSA, 2000).

A cura do concreto, principalmente nos primeiros dias, é um fator que exerce certa influência no estudo da permeabilidade. Uma cura inadequada propicia a perda de água, da camada superficial do concreto, empregada na hidratação dos grãos de cimento. Essa perda deixa vazios que viriam a ser preenchido com a formação de produtos de hidratação. Assim, os vazios servem de conduto de comunicação com o meio ambiente.

A influencia dos agregados sob a permeabilidade está relacionada à zona de transição. O tamanho e a granulometria do agregado afetam as características de exsudação de uma mistura de concreto e, por consequência, influenciam a resistência da zona de transição. Durante os períodos iniciais de hidratação, a interface pasta-agregado está propensa a ocorrência de fissuras devido a esforços diferenciais entre a pasta de cimento e o agregado induzidos por retração de secagem, contração térmica e carregamento externo (MEHTA, 1994).

2.4.2- Revisão de Aparatos e Métodos para Medir Permeabilidade no Concreto

A maneira de se mensurar a permeabilidade de determinado material é através de seu coeficiente de permeabilidade, que expressa a velocidade de percolação de fluidos viscosos, em meio poroso, sob a ação de um gradiente de pressão. Quando se trata do concreto, vários pesquisadores têm sugerido numerosos testes que podem ser usados para avaliar a permeabilidade (ALSHAMSI et al, 2002).

Estão relatadas nos trabalhos científicos duas formas de se medir o coeficiente de permeabilidade; uma quando se usa a água como fluido, e a outra quando se faz uso de algum vapor como fluido permeante. Em face da existência de uma norma para determinar o coeficiente de permeabilidade do concreto endurecido à água (ABNT-NBR 10786, 1989); será abordado neste item, estudo de permeabilidade que faz uso da água líquida como fluido.

Segundo BASHEER et al (2001), para medir permeabilidade, o método mais comumente utilizado é a cela de permeabilidade que existe em varias especificações e dimensões. O princípio básico de funcionamento é aplicar um fluido sobre pressão de um lado do espécime e medir o fluxo de entrada ou saída da amostra. Assim, o valor da constante de permeabilidade é calculado em função da geometria da amostra, características do fluido, velocidade do fluido e pressão aplicada. A equação que segue, tem como base a Lei de Darcy, representa o fluido fluindo em qualquer direção através de um material poroso.

$$V = \frac{Q}{A} = - \frac{KdP}{\eta dL} \quad (2.2)$$

onde dP é a perda de pressão através do caminho do fluxo dL, η é a viscosidade do fluido e K é a constante referida a permeabilidade intrínseca do meio poroso, ou seja, depende apenas das características do meio poroso e do fluido.

ALSHAMISI (2002) propõe um aparato para medir a permeabilidade em meio poroso sólido, representado na figura 2.5, e uma equação para medir o coeficiente de permeabilidade levando em conta a velocidade de perda de massa do fluido e as dimensões da amostra:

$$K = \frac{2L\eta P_2 Q}{A(P_1^2 - P_2^2)} \quad (2.3)$$

onde K é o coeficiente de permeabilidade intrínseca, η é a viscosidade dinâmica, L é a espessura da amostra, P_1 e P_2 são as pressões interna e externa, A é a área da secção transversal perpendicular a direção do fluxo e Q é a vazão do fluido.

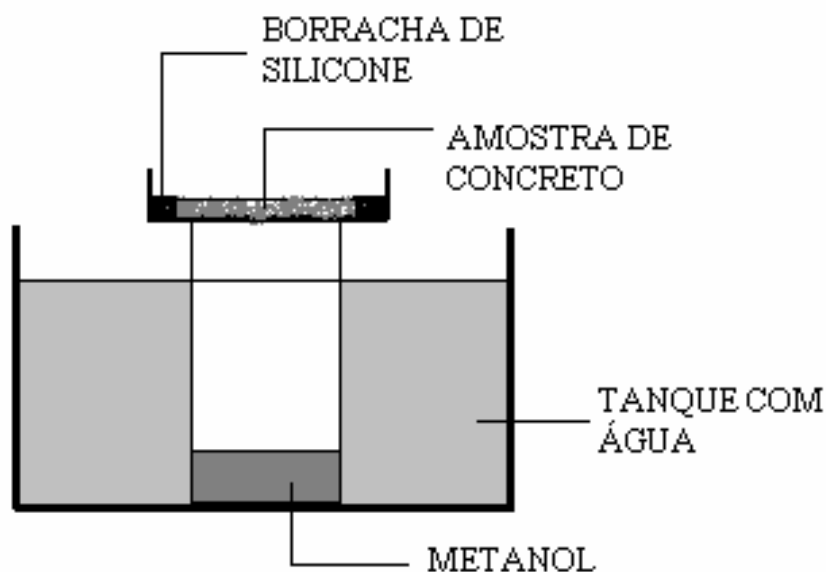


Figura 2.5- Diagrama esquemático da cela de permeabilidade e conjunto de teste (ALSHAMISI, 2002).

Um outro modelo de aparato para medir a permeabilidade foi proposto por BARBUCCI et al (1997). A figura 2.6 mostra a representação esquemática deste aparato de teste.

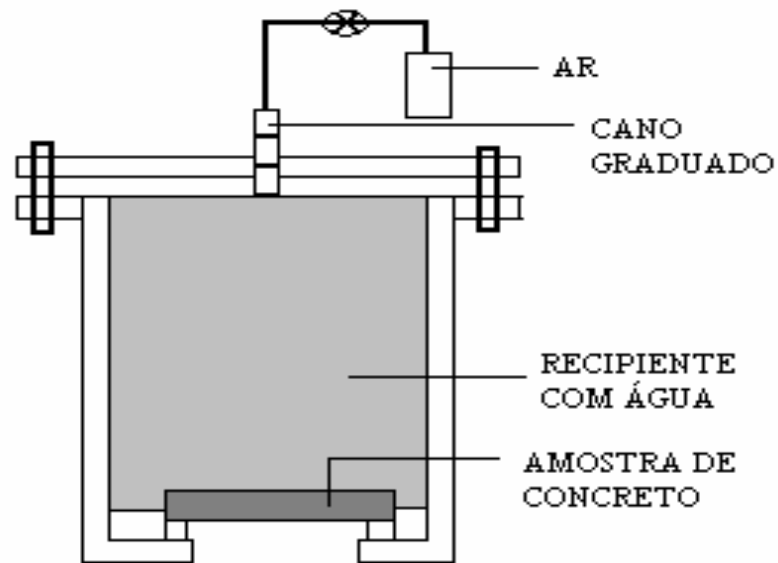


Figura 2.6- Cella de permeabilidade (BARBUCCI, 1989).

O coeficiente de permeabilidade é determinado pela expressão que segue:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{KP}{L} \quad (2.4)$$

onde L é o caminho de penetração do fluido, t é o tempo, P é a pressão externa e K o coeficiente de permeabilidade; integrando a equação descrita anteriormente para as condições de contorno, $t = 0, x = 0, t = t_{fin}, x = H$, que é a espessura da amostra, tem-se:

$$K = \frac{H^2}{2Pt_{fin}} \quad (2.5)$$

BANTHIA et al (1989) propõe um aparato para medir a permeabilidade de concreto e pastas de cimento. A figura 2.7 representa esquematicamente a cela de permeabilidade usada no estudo desta propriedade, onde a espécime é colocada numa cela triaxial e uma diferença de pressão de 140 kPa é aplicada para forçar o fluxo da água através da espécime de teste. Os dados de permeabilidade são obtidos medindo a velocidade do fluxo do fluido através do espécime e do uso da equação de Darcy:

$$K = \frac{Qt}{HA} \quad (2.6)$$

onde K é o coeficiente de permeabilidade, Q é a vazão do fluido, t é a espessura do espécime, H é a queda hidráulica através do espécime e A é a área da secção transversal.

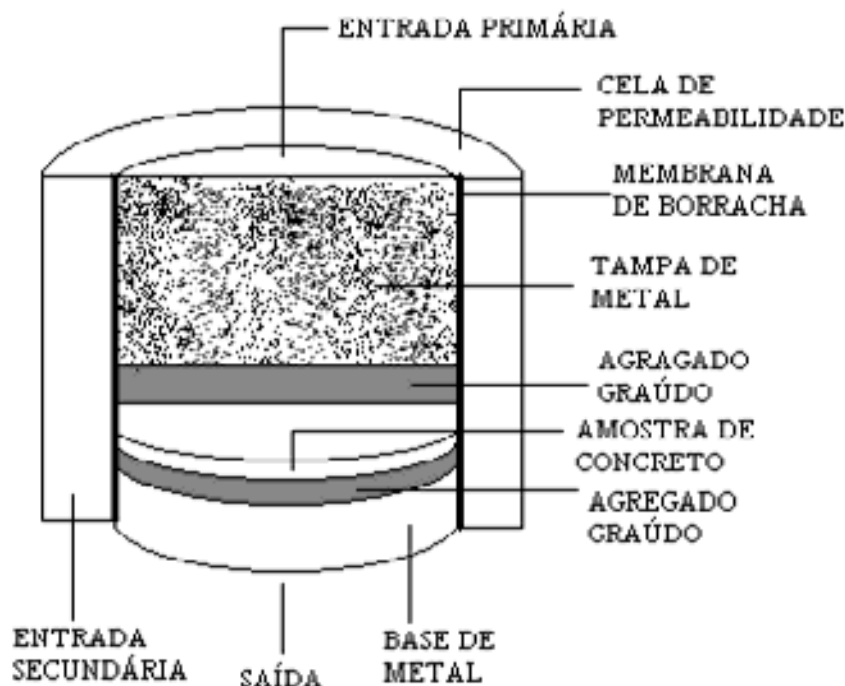


Figura 2.7- Cela de permeabilidade (BANTHIA,1989).

A equação de Darcy para um meio poroso isotrópico é expressa da seguinte forma:

$$\langle V \rangle = \frac{-K(\Delta P + \rho g)}{\eta} \quad (2.7)$$

onde $\langle V \rangle$ é a velocidade média do fluido, η é a viscosidade do fluido, ρ é a densidade do fluido, K é a permeabilidade, P é a pressão e g é a gravidade (SAHIMI, 1995).

Segundo SAHIMI (1995), a extensão de validade da lei de Darcy é expressa em termos do número de Reynolds, Re , que pode ser definido em termos de uma extensão característica do sistema no qual o fluxo do fluido ocorre. Assim, para meio poroso não consolidado toma-se o tamanho de poro médio. Isto posto, a lei de Darcy é aplicável para $Re \leq 10$, que representa o regime de fluxo no qual as forças viscosas são predominantes. Para $Re = 10$ há uma zona de transição no qual as forças inerciais começam a predominar. E, para $Re > 100$ a zona de transição tem fim e inicia o regime de fluxo turbulento (SAHIMI, 1995).

Com base no exposto anteriormente, no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da UFRN, foi desenvolvido um aparato (BARRETO, 2003), mostrado esquematicamente na figura 2.8, para uso na determinação do coeficiente de permeabilidade quando se aplica um gradiente de pressão e mede-se a diferença de fluxo que atravessa a espécime. Fazendo uso da expressão de Darcy:

$$\frac{q}{A} = -\frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad (2.8)$$

onde q é a vazão do fluido, η é a viscosidade do fluido, ΔP é o gradiente de pressão, A é a área de superfície, ΔL é a espessura do sólido.



Figura 2.8- Aparato desenvolvido na UFRN para medir a permeabilidade em amostras de concreto.

2.5- MÉTODOS ELETROQUÍMICOS PARA ESTUDO DA CORROSÃO EM CONCRETO ARMADO

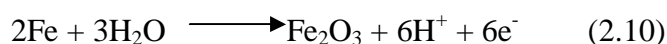
2.5.1- Definição e Mecanismo de Ação da Corrosão Induzida por Cloreto nas Amaduras em Concreto

A corrosão pode ser definida como a desintegração do metal através de uma ação química ou eletroquímica, não intencional, que tem início em sua superfície. No aço imerso no concreto, a corrosão que se dá é a eletroquímica. Acontece com perda de elétrons do átomo metálico em local diferente daquele em que a espécie do meio recebe elétrons. Não importa a distância entre estes locais, podendo ser muito próximos (ângstrons) ou muito afastados (metros), proporcionando o surgimento da corrente elétrica no metal e iônica no meio (HELENE, 1993; PANOSSIAN, 1993).

Sabe-se que o ingresso de íons cloreto no concreto é uma das principais causas do surgimento da corrosão das armaduras. E, que a homogeneidade é uma das mais importantes características das estruturas de concreto armado. Assim, sendo o concreto bem executado e compactado torna-se uma barreira física dificultando a penetração de agentes agressivos, o que conseqüentemente impede a formação das celas eletroquímicas. A existência de uma

barreira química no concreto também é observada devido a sua elevada alcalinidade, pH entre 12,7 e 13,8, que lhe é conferida pela formação do hidróxido de cálcio durante a hidratação do cimento. Tais barreiras têm a função de conservar a passivação da armadura (FIGUEIREDO, et al, 1994).

Para um concreto de boa qualidade, no qual o pH é normalmente da ordem de 13,5, as reações:



são de interesse primário, pois estes óxidos Fe_3O_4 e Fe_2O_3 formarão uma camada na superfície da armadura, a camada passiva. Esta protege indefinidamente a armadura de qualquer sinal de corrosão enquanto o concreto preservar sua boa qualidade; não fissurando e não modificando suas características físicas ou mecânicas devido a ação de agentes agressivos (FIGUEREIDO et al, 1994).

A despassivação do aço e início da corrosão ocorre devido a modificações no concreto. Tal como a diminuição do pH e o aumento da concentração de agentes agressivos provenientes do meio marinho, do uso de sais de descongelamento ou do uso de determinados aditivos. No que se refere ao pH, se este é reduzido pode haver um ataque de corrosão por íons cloreto, que quebra o filme passivo, resultando no aparecimento de pites no aço.

Já, em referência ao mecanismo de ação dos íons cloreto na despassivação do aço existe três teorias que explicam os efeitos dos cloretos sobre a corrosão do aço (ACI, 1989):

- Teoria do filme de óxido – Os íons cloreto penetram no filme de óxido passivante sobre o aço, através dos poros ou defeitos. Alternadamente, os cloretos podem dispersar-se coloidalmente no filme de óxido, tornando mais fácil a sua penetração;
- Teoria da adsorção – Os íons cloreto são adsorvidos na superfície metálica em competição com o oxigênio dissolvido ou com íons hidroxila. O cloreto promove a hidratação dos íons metálicos facilitando a sua dissolução;
- Teoria do complexo transitório – Os íons cloreto competem com os íons hidroxila para produção de compostos chamados complexos transitórios. Forma-se o complexo solúvel de cloreto de ferro que se difunde a partir das áreas anódicas destruindo a camada passiva, dando continuidade ao processo corrosivo, o complexo é rompido precipitando o hidróxido de ferro e liberando o íon cloreto para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Na área catódica, a presença de oxigênio e água promove a formação de oxigênio livre.

A propagação do processo de corrosão das armaduras imersas no concreto que ocorre quando estas se encontram despassivadas, desencadeiam-se conforme as reações abaixo:



onde, por sua vez, os íons metálicos, Fe^{2+} , migram em direção a região catódica enquanto os íons hidroxila, OH^- , migram em direção a região anódica vindo a encontrar-se os íons metálicos, numa região intermediária, ocorrendo a formação de hidróxido ferroso (HELENE, 1993). Entretanto, é importante relatar que sendo a corrosão do aço no concreto um processo eletroquímico, sua propagação só ocorre quando observada as condições: existência de um eletrólito, de uma diferença de potencial, de oxigênio e agentes agressivos. A figura 2.9 apresenta uma representação esquemática da corrosão eletroquímica em presença de cloreto.

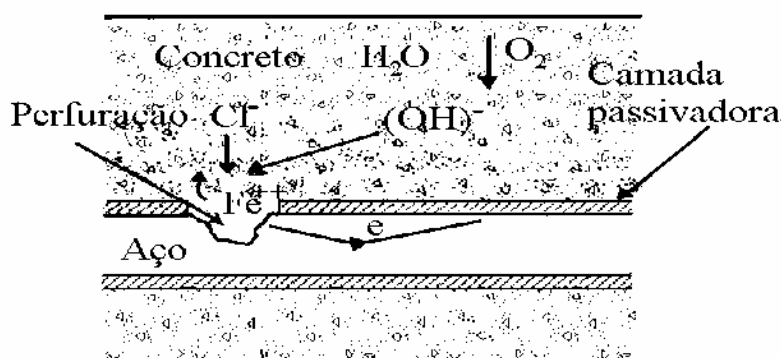


Figura 2.9- Representação esquemática da corrosão eletroquímica em presença de cloreto.

Faz-se necessário ainda ter conhecimento de que alguns fatores influenciam na iniciação e propagação do processo de corrosão, entre os quais se pode citar: composição e tipo de cimento, permeabilidade do concreto, fissuras e uso de adições.

No que se refere à composição e tipo de cimento, o que vai nos interessar é o aluminato tricalcico, C_3A , pois a quantidade deste presente no cimento determina a capacidade de combinação com os íons cloreto formando a cloroaluminato de cálcio hidratado, sal de Friedel. Assim, quanto maior a concentração de C_3A menor será a concentração de íons cloreto livre na solução aquosa dos poros do concreto e, conseqüentemente, menor será a probabilidade da iniciação e propagação da corrosão (FIGUEIREDO et al, 1994).

É sabido que uma redução na permeabilidade retarda a penetração de íons cloreto, aumentando o tempo para a iniciação da corrosão. A permeabilidade do concreto depende da relação água/cimento. Concretos confeccionados com agregados superficialmente impermeáveis e apresentando uma matriz sem trincas, a permeabilidade da pasta pode ser

reduzida a valores baixos para relações água/cimento menores que 0,5 (FIGUEIREDO et al, 1994).

Quando uma estrutura de concreto é exposta a ambientes agressivos, a quantidade de cloreto necessária para que ocorra o início do processo corrosivo será atingida a princípio nas regiões fissuradas, causando formação de regiões anódicas no interior das fissuras e regiões catódicas fora delas. A relação aérea catódica/ área anódica, a abertura da fissura e a qualidade do concreto são responsáveis pela velocidade com que a corrosão se desenvolve (FIGUEIREDO et al, 1994).

O uso de adições em concreto revela que estes materiais interferem no processo de corrosão do concreto de modo a frear a penetração dos íons cloreto. Experimentos realizados em pastas de cimento com sílica ativa mostraram que a difusibilidade dos íons cloreto reduziu-se devido à diminuição da porosidade total (FIGUEIREDO et al, 1994).

Diante do exposto faz-se necessário ao meio técnico um bom conhecimento desta patologia do concreto que é a corrosão de armaduras. Para tanto, utilizam-se técnicas não destrutivas que identifique e monitore o processo de corrosão de armaduras em estruturas de concreto.

2.5.2- Curvas de Polarização

2.5.2.1- Definição

Dentre as técnicas eletroquímicas disponíveis para avaliar o fenômeno da corrosão tem-se as curvas de polarização. Estas têm como base a aplicação de um estímulo externo, uma sobretensão ou sobrecorrente, a um sistema com o registro da alteração correspondente da corrente ou do potencial. Este ensaio pode ser executado através de um potenciostato que permite controlar o potencial com variação anódica ou catódica a uma velocidade linear, voltametria de varredura, ou variando em degraus sucessivos, voltametria de passo (MATOS, 1990).

2.5.2.2- Voltametria de Varredura Linear – Princípio do Método

O princípio da técnica voltamétrica de varredura linear consiste na aplicação, no eletrodo de trabalho, de uma rampa de potencial partindo do potencial de equilíbrio, E_0 , e registrando a corrente resposta.

A equação que relaciona o potencial elétrico aplicado, E, com relação ao eletrodo de referência à corrente que atravessa a interface aço/concreto, para grandes sobrepotenciais, é a equação de Butler-Volmer que é expressa por (BOCKRIS et al, 1973):

$$i = i_0 \left\{ e^{(-\alpha n f \eta)} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \right\} \quad (2.13)$$

sendo: i – densidade de corrente

i_0 – densidade de corrente de troca

α – fator de simetria

n – número de elétrons transferidos por espécie

f – F/RT

η – sobrepotencial

Importa ressaltar que, quando se trata de voltametria de varredura, o potencial aplicado é escrito da seguinte forma:

$$E = E_i + vt \quad (2.14)$$

Onde E_i é o potencial inicial e v a velocidade com que o potencial é varrido no tempo. Assim, o sobrepotencial fica,

$$\eta = E - E_0 = E_i - E_0 + vt \quad (2.15)$$

Caso o sobrepotencial seja pequeno a equação de Butler-Volmer reduz-se à equação de Tafel:

$$\eta = a + b \ln i \quad (2.16)$$

Onde a e b são constantes empíricas, que representam as inclinações de Tafel, os seguintes valores:

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad b = \frac{-2,3RT}{(1-\alpha)nF} \quad (2.17)$$

Quando se estuda sistema corrosivo, os processos anódicos e catódicos devem ser considerados. Ou seja, se há duas ou mais reações de transferência de carga parcial envolvidas devem-se aplicar o princípio da aditividade. Tal princípio consiste na soma algébrica das densidades de correntes para os dois pares de reações redoxes (anódica e catódica), sendo cada uma delas representada por uma equação de Butler-Volmer (PRUCKNER, 2001):

$$i = i_{0a} \left\{ e^{(-\alpha_a n f \eta_a)} - e^{(1-\alpha_a) n f \eta_a} \right\} \quad (2.18)$$

$$i = i_{0c} \left\{ e^{(-\alpha_c n f \eta_c)} - e^{(1-\alpha_c) n f \eta_c} \right\} \quad (2.19)$$

tendo-se: i_{0a} – densidade de corrente de troca para reação anódica

i_{0c} – densidade de corrente de troca para reação catódica

α_a – fator de simetria anódico

α_c – fator de simetria catódico

η_a – sobrepotencial para reação anódica

η_c – sobrepotencial para reação catódica

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

Visando corrigir tais distorções, deve-se considerar, ainda, à determinação da densidade de corrente as parcelas de corrente referentes ao processo de difusão das reações anódicas e catódicas, que pode ser definido como sendo o movimento das espécies eletroativas sob a influência de um gradiente de potencial. Assim, a equação que expressa a corrente em função da corrente limite que controla o transporte de massa é:

$$i = i_{ilima} \left\{ 1 - e^{-nF\eta_a/RT} \right\} \quad (2.20)$$

$$i = i_{ilimc} \left\{ 1 - e^{-nF\eta_c/RT} \right\} \quad (2.21)$$

Sendo i_{ilima} – a corrente limite da reação anódica

i_{ilimc} – a corrente limite da reação catódica

Fazendo-se referência a distorção devido à alta resistência do concreto, a maneira de se corrigir tal distorção é considerar a parcela da densidade de corrente relacionada à queda ôhmica. A queda ôhmica pode ser definida como sendo a diferença entre o potencial medido e o potencial real, causada pela resistência elétrica entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (TANAKA, 1979). A expressão que representa a parcela referente à queda ôhmica é dada por (BOZZINI, 2000).

$$i = \frac{\eta}{R_{\Omega}A} \quad (2.22)$$

Sendo R_{Ω} – a resistência do eletrólito entre os eletrodos de referência e de trabalho;

A – área da superfície do eletrodo de trabalho.

Isto posto, para se ter o valor da corrente total do processo eletroquímico deve-se levar em consideração todas as contribuições de corrente que dizem respeito à transferência de carga, transferência de massa (difusão) e queda ôhmica. Assim,

$$i_T = i_{tc} + i_{tm} + i_{\Omega} \quad (2.23)$$

Importa ressaltar que, a corrente de corrosão será determinada pelo valor da corrente de troca da reação anódica, i_{oa} ; reação de oxidação do ferro nas amostras de concreto (PRUCKNER, 2001).

2.5.2.3- Filme Cerâmico

As medidas de voltametria realizadas em eletrodos de aço imerso no concreto, segundo estudiosos do tema, não apresentam reprodutibilidade por possuir caráter destrutivo, onde o processo de corrosão pode ser alterado irreversivelmente devido as altas tensões (HELENE, 1993).

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

A carga voltamétrica depende da velocidade de varredura do potencial e do pH da solução. A dependência da carga em relação à velocidade é atribuída à existência de regiões da superfície menos acessíveis às espécies eletroativas, estas camadas tornam-se progressivamente excluídas quando a velocidade da reação é intensificada. Assim, pode-se concluir que o filme cerâmico é composto de duas camadas: uma interna e outra externa que se alternam quando da realização dos ensaios voltamétricos; isto faz com que as curvas não sejam reprodutíveis (TRASATTI, 1994).

Um condicionamento do eletrodo no potencial inicial da medida por um período de tempo permite que se obtenham medidas voltamétricas reprodutíveis, pois garante que a

leitura do ensaio voltamétrico será realizada no mesmo ponto, ou seja, na mesma camada (TRASATTI, 1990)

2.5.3- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

2.5.3.1- Definição

Considerando a aplicação de uma voltagem através de um resistor e de um capacitor, ligados em série, a voltagem terá valor igual à soma das quedas de voltagem individual que atravessa cada elemento, assim:

$$E = ER + Ec \quad (2.24)$$

$$E = I(R - jXc) \quad (2.25)$$

$$E = IZ \quad (2.26)$$

Sendo R – a resistência

Xc – a reatância capacitiva

Z – a impedância

j – o número complexo

Isto posto, pode-se definir impedância como sendo um tipo de resistência generalizada composta de uma parte real e uma parte imaginária (BARD et al, 1980).

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica perturbativa que consiste em aplicar um sinal alternado de pequena magnitude à cela eletroquímica e observar o caminho que o sistema segue da perturbação até o estado de equilíbrio (BARD et al, 1980).

2.5.3.2- Princípio do Método

O princípio desta técnica consiste, em fazendo uso de um analisador de resposta de frequência, na aplicação ao eletrodo de trabalho de uma onda senoidal, de amplitude pré-determinada, sobre um potencial estabelecido para uma dada faixa de frequência. A resposta de um circuito para cada frequência é medida. O espectro de impedância pode ser representado de varias formas, sendo que o gráfico de Nyquist o adotado neste trabalho (PRUCKNER, 2001).

A impedância espectroscópica é uma ferramenta poderosa no estudo de fenômenos interfaciais como transferência de carga, dupla camada elétrica e processo de difusão (BARD et al, 1980). Importa ressaltar que cada processo deste é comumente representado por combinações em série e em paralelo de componentes resistivos, capacitivos e indutivos.

A cela eletroquímica possui uma impedância para uma pequena excitação senoidal. Portanto, é possível representar seu desempenho por um circuito equivalente que passa corrente com a mesma amplitude e ângulo de fase da cela real, sobre uma dada excitação. A figura 2.10 mostra esquematicamente um circuito típico, onde os elementos em paralelo são dispostos devido à corrente total que atravessa a interface do eletrodo de trabalho ser a soma das contribuições do processo faradáico, i_f , e carregamento de dupla camada i_c . A capacitância da dupla camada é representada por C_d . O processo faradáico é considerado como uma impedância geral Z_f , que corresponde, a resistência de polarização R_s em série com a pseudocapacitância C_s ou, a resistência de transferência de carga R_{ct} em série com a impedância de Warburg, Z_w , que representa a resistência de transferência de massa (BARD et al, 1980). R_Ω é a resistência da solução no poro do concreto.

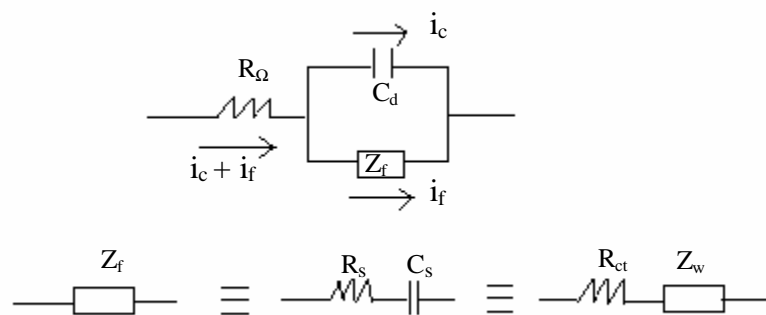


Figura 2.10- Circuito equivalente de uma cela eletroquímica.

Nos primeiros estudos sobre o comportamento do aço imerso no concreto com aplicação da técnica de impedância, observou-se a existência de componentes distintos de transferência de carga e difusão, para sistemas passivados com o desenvolvimento do filme de óxidos. No entanto, o processo de difusão do oxigênio através da matriz de concreto, o efeito da camada de hidróxido de sódio na interface aço/concreto como barreira a difusão e componentes dielétricos do concreto deve ser considerado (PRUCKNER, 2001).

A interpretação dos resultados obtidos nas medidas de impedância apresenta divergências nas opiniões de alguns pesquisadores. Para os resultados obtidos referentes à parte de baixa frequência, os efeitos são devidos ao processo de difusão na solução de eletrólito no poro do concreto. Ou, por outro lado, devido ao processo de difusão controlada devido ao filme de óxidos na superfície do metal. Ou ainda, devido ao par redox Fe (II)/Fe (III) na camada passiva. Para os resultados obtidos referentes à parte de alta frequência,

alguns estudiosos propuseram que Z_f representam um filme passivante, ou deve-se ao hidróxido de cálcio sólido precipitado como um filme fino sobre o aço. A resistência R_Ω representa as propriedades dielétricas da pasta de cimento que são influenciadas pelo teor de umidade, pois esta influencia a mobilidade dos íons nos capilares do concreto sobre a influência de um campo elétrico (PRUCKNER, 2001).

Importa ressaltar que, segundo CHOI et al (2005), heterogeneidades na microestrutura da liga, que promove uma superfície com um certo grau de rugosidade microscópica, deve ser considerada quando se obtém um gráfico de Nyquist com um semicírculo comprimido, achatado. Neste caso um coeficiente de rugosidade deve ser considerado no cálculo da capacitância.

**METODOLOGIA
EXPERIMENTAL**

CAPÍTULO 3

3- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Com vistas ao alcance dos objetivos propostos neste trabalho de pesquisa, a metodologia experimental foi estruturada de modo a avaliar os efeitos do tratamento da sílica ativa, bem como o tipo de cimento, nas propriedades do concreto.

Para tanto foram estudados concretos confeccionados com e sem sílica ativa, e com sílica ativa tratada com soluções de ácidos nítrico ou fosfórico, numa variação de pH de 2,0; 4,0 e 6,0; fazendo uso de duas marcas de cimento comercializadas na região.

Para tais estudos foram realizados ensaios de potenciometria, mobilidade eletroforética, abatimento, resistência à compressão, permeabilidade, voltametria, impedância espectroscópica e análise microscópica.

A princípio, um planejamento de experimentos foi realizado objetivando a obtenção de modelos estatísticos que representem com confiabilidade o comportamento das propriedades do material em estudo em relação à variação dos fatores controlados, assim como a interação destes.

Isto posto, este capítulo apresenta o planejamento dos experimentos; os materiais, reagentes e equipamentos; e procedimentos experimentais adotados na realização dos ensaios.

3.1– PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

É sabido que a aplicação de um planejamento de experimento em um trabalho de pesquisa permite obterem-se informações mais confiáveis a respeito das características do objeto de estudo. Assim, neste item descrevem-se as variáveis dependentes e independentes, bem como os experimentos utilizados neste estudo.

3.1.1– Variáveis Independentes e Dependentes

Uma variação na densidade de carga superficial da sílica ativa tende a modificar sua reatividade e, conseqüentemente, as propriedades do concreto. Sabendo-se que a densidade de

carga superficial do óxido está relacionada ao pH da dispersão de óxido, foram estabelecidos neste estudo valores de pH que correspondem a 2,0; 4,0 e 6,0; além de uma variação no ácido de tratamento que foi ácido nítrico ou fosfórico.

Observando as marcas de cimento comercializadas na região e, tendo-se conhecimento da importância do tipo de cimento para as propriedades do concreto, foram usadas neste estudo duas marcas de cimento do tipo Portland CP II Z 32, a Poty e Zebu; denominadas neste estudo de X e Y, respectivamente .

Assim, o planejamento consta de três variáveis independentes: valor de pH da solução, representado por P, que consta de três níveis: 2,0; 4,0 e 6,0 aos quais foram atribuídos os códigos -1, 0 e +1, respectivamente; tipo de ácido, representado por A, constando de dois níveis: HNO₃ e H₃PO₄ aos quais foram atribuídos os códigos de -1 e +1, respectivamente; e tipo de cimento, representado por C, que consta de dois níveis: X e Y aos quais foram atribuídos os códigos de -1 e +1, respectivamente . A tabela 3.1 apresenta as variáveis independentes e seus níveis.

Tabela 3.1– Variáveis independentes e níveis.

Nomenclatura	Variáveis	Níveis		
		-1	0	+1
P	pH	2	4	6
A	Ácido	HNO ₃	—	H ₃ PO ₄
C	Cimento	Y	—	X

Quanto às variáveis dependentes, estas são as respostas de interesse para o sistema em estudo, ou seja, são os resultados dos ensaios realizados: abatimento, resistência à compressão, permeabilidade e eletroquímicos.

3.1.2– Planejamento dos Experimentos

O primeiro passo na realização do planejamento de experimentos é a determinação dos fatores e das respostas de interesse para o sistema. Feito isso, passa-se à especificação detalhada das operações experimentais que devem ser realizadas baseadas no objetivo que se deseja atingir.

Sabendo-se que o fator pH tem três níveis e os fatores tipo de ácido e de cimento possuem dois níveis cada, são necessários 12 ensaios diferentes para o planejamento completo. Entretanto, em virtude do gasto de tempo em obter-se a sílica tratada, realizou-se

seis dos ensaios propostos. A tabela 3.2 mostra os ensaios possíveis para o planejamento e os ensaios que foram realizados.

Tabela 3.2– Planejamento completo e os ensaios realizados neste estudo.

Ensaio	P	A	C	Realizados	Não Realizados
1	-1	-1	-1	X	
2	-1	-1	+1		X
3	-1	+1	-1		X
4	0	-1	-1		X
5	0	-1	+1	X	
6	0	+1	-1	X	
7	0	+1	+1		X
8	+1	+1	+1	X	
9	+1	+1	-1		X
10	+1	-1	+1		X
11	+1	-1	-1	X	
12	-1	+1	+1	X	

Após a realização e execução do planejamento, foram propostos os modelos quantitativos que relacionam as propriedades do concreto, variáveis dependentes, aos fatores em estudo, variáveis independentes. Os parâmetros dos modelos foram determinados pelo método dos mínimos quadrados; sendo a significância estatística dos parâmetros avaliada pela aplicação do teste de t-Student, considerando um nível de significância de 95%.

Encontrado o modelo adequado para o experimento de determinada propriedade em estudo, realiza-se uma avaliação da qualidade do ajuste do modelo pela análise dos desvios das observações em relação à média global, que é composto pela parcela referente à regressão e pela parcela referente ao resíduo. Assim, quanto maior for a parcela da regressão melhor será o ajuste do modelo.

A parcela referente aos resíduos, por sua vez, pode ser decomposta em duas partes: erro puro e falta de ajuste. O primeiro reflete a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível; já o segundo, reflete a falta de ajuste do modelo às respostas observadas. Importa ressaltar que, para obterem-se estes dois valores faz-se necessário que existam observações repetidas para cada valor medido de cada propriedade estudada. A tabela

3.3 apresenta as propriedades estudadas através da aplicação do planejamento e análise de variância e das repetições obtidas para cada observação de ensaio executado.

Tabela 3.3- Número de repetições para cada observação de ensaio executado em relação às propriedades estudadas pelo planejamento fatorial.

Ensaio	Número de Ensaio		
	Resistência à compressão	Permeabilidade	Abatimento
1	3	2	1
5	3	2	1
6	3	2	1
8	3	2	1
11	3	2	1
12	3	2	1

De posse dos valores obtidos pela análise da variância, aplicou-se o teste de Fisher para verificar se a regressão é significativa; bem como, se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Porém, os modelos propostos não servem para fins preditivos, visto que não é possível quantificar as marcas de cimento e os tipos de ácidos.

3.2- ESTUDO DA DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA

Com vistas à obtenção de parâmetros que possibilitem o conhecimento do efeito da carga superficial da sílica ativa, com e sem tratamento, nas propriedades do concreto, descrevem-se, neste item, características dos materiais utilizados, dos procedimentos no tratamento de superfície e do ensaio eletroforético.

3.2.1- Materiais, Reagentes e Equipamentos

Neste subitem descrevem-se os materiais, reagentes e equipamentos utilizados no tratamento de superfície da sílica ativa.

3.2.1.1- Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes empregados nesta fase do trabalho de pesquisa foram:

- Sílica Ativa

A sílica utilizada neste trabalho experimental foi a sílica ativa densificada 920D da Elken.

O material foi fornecido em forma de pó seco, acondicionado em sacos de papel craft de 15 kg, provenientes de um mesmo lote de produção. A figura 3.1 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do material usado neste trabalho de pesquisa e, suas características químicas e físicas constam na tabela 3.4.

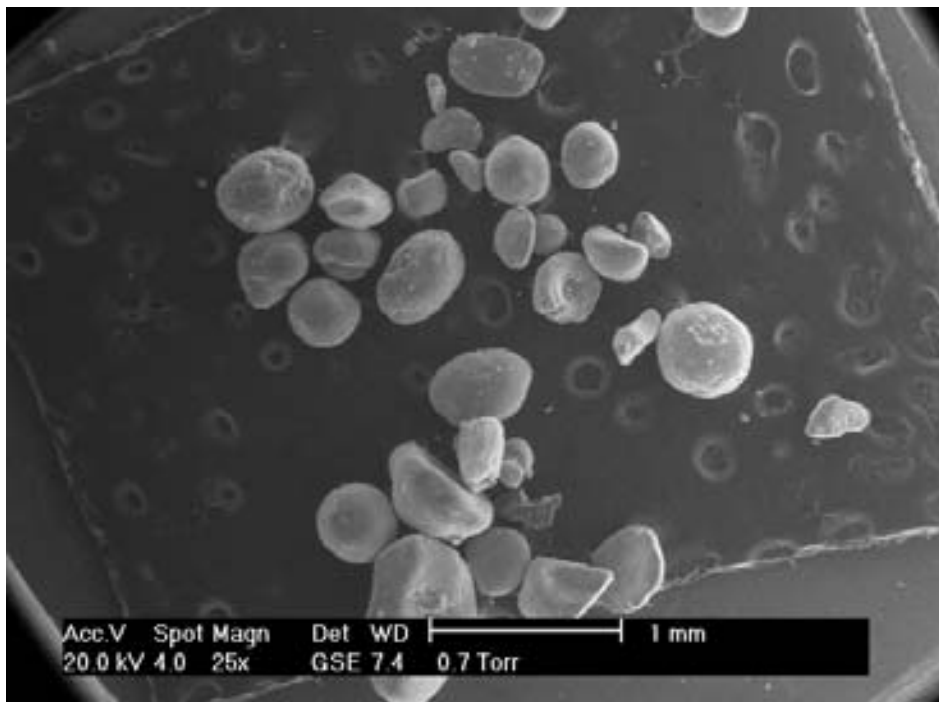


Figura 3.1- Microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa densificada 920D da Elken.

Tabela 3.4- Dados técnicos da sílica ativa densificada 920D da Elken usada na pesquisa (informações do fabricante).

Especificações Químicas	
Elementos	Limites %
SiO ₂	Mín. 85,0
H ₂ O	Máx. 3,0
Perda ao fogo (975° C)	Máx. 6,0
Equivalente alcalino em Na ₂ O	Máx. 1,5

Especificações Físicas	
Componentes	Limites %
Resíduo na peneira 45µm	Máx. 10,0
Densidade Aparente	≥ 350 kg/m ³

- Ácido Nítrico e Ácido Fosfórico

O ácido nítrico P. A., HNO₃, da NUCLEAR e o ácido fosfórico P. A., H₃PO₄, da marca CARQ foram os reagentes usados no tratamento de superfície da sílica com o objetivo de modificar as propriedades superficiais da mesma.

- Água

Buscando minimizar a interferência de íons presentes na água, proveniente da rede pública, na densidade de carga superficial da sílica ativa, foi usada apenas água destilada no tratamento superficial da sílica ativa.

3.2.1.2- Equipamentos

Os equipamentos utilizados no tratamento superficial da sílica ativa foram:

- Bomba de vácuo compressor - aspirador FANEM modelo 089-CAL.
- pH-metro MICRONAL modelo 3474
- Estufa da marca FANEM microprocessada modelo 515C.

O equipamento utilizado para realização das medidas eletroforéticas foi:

- Zeta-Meter System 3.0 +.

3.2.2- Procedimento Experimental

O procedimento experimental consta das descrições do procedimento utilizado para o tratamento da sílica ativa e da metodologia usada na execução do ensaio eletrocinético.

3.2.2.1- Preparo do Tratamento Superficial e Modificação da Sílica Ativa

O tratamento da superfície da sílica ativa iniciou-se pelo preparo de uma mistura com 1,5 kg de sílica ativa em 10 litros de água destilada. Em seguida foram adicionados quantidades de ácido nítrico ou ácido fosfórico até que o conjunto sílica/água destilada/ácido alcançasse os pHs desejados para o estudo, que foram 2,0; 4,0 e 6,0.

Na tabela 3.5 estão representadas as quantidades de cada ácido necessárias para obtenção dos valores de pHs de estudo. Bem como, a nomenclatura para cada espécime, onde S representa sílica ativa, N ou P representam os ácidos nítrico ou fosfórico, respectivamente; e 2, 4 ou 6 representam os valores de pH desejado.

Tabela 3.5- Volume de ácido versus pH.

Nomenclatura	Ácido	Volume (ml)	pH – desejado	pH – obtido
SN2		10,0	2,0	2,07
SN4	HNO ₃	5,0	4,0	4,26
SN6		3,5	6,0	6,07
SP2		10,0	2,0	2,15
SP4	H ₃ PO ₄	6,5	4,0	4,09
SP6		3,6	6,0	6,29

Obs.: A sílica ativa em água destilada, sílica sem tratamento – SST, apresentou pH = 8,36.

Após a estabilização dos pHs das soluções, deu-se início a sucessivas lavagens e filtragens da sílica até que o pH da solução do colóide alcançasse o valor 6,0, valor do pH da água destilada usada no estudo. Deve-se ressaltar que, para cada período de tratamento (lavagem) de uma mistura de sílica ativa gastou-se em média cerca de 250 litros de água destilada. Findo esta etapa do processo, levou-se a sílica à estufa a uma temperatura de 60° C por 24 h para completa secagem. O acondicionamento do material foi em potes plásticos até a realização do ensaio eletrocinético e confecção dos corpos-de-prova de concreto para a execução dos demais ensaios mecânicos e eletroquímicos.

3.2.2.2- Metodologia para a Execução do Ensaio Eletrocinético

Para a execução do ensaio eletrocinético faz-se necessário, antecipadamente, o preparo da mistura destinada às medidas de mobilidade eletroforética. Esta foi preparada com 5 g de sílica ativa, passada numa peneira com abertura de malha de 0,297 mm, visto que o tamanho do grão era demasiado grande para a obtenção das mobilidades sedimentando-se antes da aquisição dos dados, e 500 ml de água destilada. Desta primeira mistura foi preparada uma outra com 50 ml da mistura inicial e 500 ml de água destilada.

Após 1 h de descanso, a mistura é colocada na cela eletroforética para início do ensaio. O passo seguinte foi a energização dos eletrodos e a aplicação de uma voltagem de 150 V. Antes do início da medida faz-se necessário o ajuste da escala de medidas, a qual foi escolhida a escala total. Então, as mobilidades eletroforética das partículas foram registradas.

A mistura analisada para cada amostra foi trocada após a leitura de cada 20 pontos, em virtude da diminuição da mobilidade dos colóides, já que estes facilmente se sedimentavam no fundo da cela eletroforética. Foram obtidos 80 pontos para cada amostra de mistura de sílica ativa.

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente.

3.3- ESTUDO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Tendo-se conhecimento de que a resistência à compressão é uma das principais propriedades utilizadas na caracterização de um concreto, principalmente no que diz respeito à sua qualidade, vê-se a importância de um estudo sobre o efeito da sílica ativa tratada nesta propriedade. Assim, este item descreve características dos materiais e equipamentos utilizados nos ensaios, bem como os seus procedimentos.

3.3.1- Materiais e Equipamentos

Descreve-se neste item os materiais e equipamentos necessários à execução dos ensaios de resistência à compressão e curva tensão-deformação.

3.3.1.1- Materiais

Na confecção dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de compressão utilizaram-se os seguintes materiais:

- Cimento Portland

Na confecção dos corpos-de-prova foram utilizados cimentos Portland composto CP – II – Z 32 das marcas X e Y. Suas características químicas e físicas encontram-se apresentadas nas tabelas 3.6 e 3.7, respectivamente. Tais informações são provenientes dos fabricantes, cujos ensaios de caracterização foram realizados no período de 01.07.2004 a 30.07.2004.

Tabela 3.6- Caracterização química e física do cimento Portland CP – II – Z 32 da X (informações do fabricante).

Ensaio Químico	
Perda ao Fogo – PF	5,56 %
Óxido de Magnésio – MgO	3,34 %
Anidrido Sulfúrico – SO ₃	2,94 %
Resíduo Insolúvel – RI	9,90 %
Equivalente Alcalino em Na ₂ O	1,06 %
Óxido de Cálcio Livre – CaO	0,86 %
Ensaio Físico	
Área Específica (Blaine)	3847 cm ² /g
Massa Específica	3,02 g/cm ³
Densidade Aparente	1,1 g/cm ³
Finura – Resíduo na Peneira de 0,075 mm	2,4 %
Expansibilidade a Quente	0,17 mm

Tabela 3.7- Caracterização química e física do cimento Portland CP – II – Z 32 da Y (informações do fabricante).

Ensaio Químico	
Perda ao Fogo – PF	5,61 %
Óxido de Magnésio – MgO	5,15%
Anidrido Sulfúrico – SO ₃	2,83%
Resíduo Insolúvel – RI	10,09%
Equivalente Alcalino em Na ₂ O	—
Óxido de Cálcio Livre – CaO	—
Ensaio Físico	
Área Específica (Blaine)	4227 cm ² /g
Massa Específica	3,00 g/cm ³
Densidade Aparente	—
Finura – Resíduo na Peneira de 0,075 mm	N.I
Expansibilidade a Quente	0,00 mm

- Sílica Ativa

A sílica ativa utilizada neste estudo foi da marca Elken, densificada do tipo 920D, tratada com ácidos nítrico ou fosfórico e sem tratamento. Suas características constam no item 3.2.1.1.

- Água

A água de amassamento das misturas de concreto foi proveniente da rede pública de abastecimento.

- Agregado miúdo

O agregado miúdo empregado nas misturas de concreto foi uma areia de rio, de um mesmo lote, cujo módulo de finura encontrado no ensaio de granulometria foi de 2,32, o diâmetro máximo foi de 2,4 mm e a densidade real foi de 2,59 g/cm³.

Importa ressaltar que toda a areia utilizada passou por secagem em estufa.

- Agregado graúdo

O agregado graúdo foi selecionado entre os disponíveis no mercado local, buscando-se aquele que apresentasse melhores características para utilização neste trabalho de pesquisa.

Foi utilizado agregado de dimensão máxima característica de 9,5 mm; isto devido às dimensões pequenas dos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de permeabilidade e de compressão. Quanto à forma, textura e mineralogia, buscou-se o uso de agregados britados, pouco angulares e de origem granítica.

Foram realizados ensaios de granulometria e índices físicos dos agregados graúdos para determinação do módulo de finura que foi de 1,25 e densidade de 2,70 g/cm³.

O agregado graúdo usado na produção dos corpos-de-prova foram secos ao ar livre e em seguida peneirados, usando-se uma peneira com abertura 1,18 mm, com a finalidade de retirar parte de finos encontrados juntos ao agregado.

3.3.1.2- Equipamentos

- Prensa hidráulica AMSLER – SCHAFFHAUSEN, Suíça com escala de 100 toneladas e subdivisões de 100 kg, para ensaios de resistência à compressão.
- Prensa AGI – SHIMADZU - 100 kN, para ensaios da curva tensão - deformação do concreto sob compressão.

3.3.2- Procedimento Experimental

O procedimento experimental deste item consta do preparo dos corpos-de-prova de concreto e da metodologia para a execução dos ensaios de resistência à compressão.

3.3.2.1- Preparo dos Corpos-de-prova para Ensaio

Na confecção dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de resistência à compressão foram utilizadas misturas de concreto com a composição de cimento, areia e brita na proporção em massa de 1:1,27:2,34, sílica ativa de 8 % em substituição ao cimento e relação água/cimento de 0,5. Foi confeccionado, também, uma mistura de concreto convencional, sem adição de sílica ativa. O traço adotado foi escolhido, após a realização de alguns ensaios com diversas misturas experimentais, por ter apresentado maior resistência ao ensaio de compressão.

A operação de mistura foi realizada em betoneira de eixo vertical, com a seguinte ordem de colocação dos materiais: 80 % da água de amassamento, cimento e sílica ativa, areia, brita e 20 % da água restante. Transcorrido o período de mistura, cerca de 5 minutos, foi avaliada a consistência do concreto fresco pelo abatimento do tronco de cone de acordo com a NBR 7223/84.

O próximo passo foi à moldagem dos corpos-de-prova. Para cada variação do parâmetro: sílica tratada, sem tratamento e sem sílica ativa, foram moldados nove corpos-de-prova cilíndricos com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, fazendo uso de moldes de aço. Destes, três destinaram-se ao ensaio de resistência à compressão.

O número de misturas e corpos-de-prova moldados; bem como as nomenclaturas adotadas para identificação dos espécimes de estudo são mostradas na tabela 3.7. A simbologia CP representa corpo-de-prova; N e P representam os ácidos nítrico e fosfórico; 2, 4 e 6 representam os valores de pH desejado; ST significa sílica sem tratamento e PD corresponde ao corpo-de-prova padrão, ou seja, sem sílica ativa em sua constituição.

Tabela 3.8- Número de misturas e corpos-de-prova moldados para os ensaios de compressão.

Nomenclatura	Tipo de Cimento	Sílica Ativa	Ensaio de Resistência à Compressão
CPPD	X	—	3
CPST	X	SST	3
CPN2	Y	SN2	3
CPN4	X	SN4	3
CPN6	Y	SN6	3
CPP2	X	SP2	3
CPP4	Y	SP4	3
CPP6	X	SP6	3

No adensamento dos corpos-de-prova adotou-se o processo de vibração manual, semelhante ao que é feito no ensaio de abatimento.

Após a moldagem dos corpos-de-prova estes foram mantidos no laboratório por cerca de 24 h; em seguida, efetuou-se a desmoldagem, isto é retirada das fôrmas, e a colocação num tanque com água até a data da realização dos ensaios de resistência com 7 dias.

3.3.2.2- Metodologia para a Execução dos Ensaios de Compressão

Para realização dos ensaios de resistência à compressão, os corpos-de-prova cilíndricos foram capeados com pasta de enxofre em suas extremidades. Após a secagem, colocaram-se os espécimes de teste na prensa AMSLER e deu-se a realização do ensaio; no

qual foram obtidos os valores da força máxima aplicada para rompimento dos corpos-de-prova.

3.4- ESTUDO DA PERMEABILIDADE DO CONCRETO

Objetivando verificar a influência dos fatores variáveis tipo de ácido, pH e tipo de cimento sob esta importante propriedade do concreto: a permeabilidade, descreve-se neste item os procedimentos realizados para determinação do coeficiente de permeabilidade fazendo uso da cela de permeabilidade desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão da UFRN (Barreto, 2004).

3.4.1- Materiais e Equipamentos

Neste item encontra-se especificado os materiais e equipamentos utilizados na realização dos ensaios de permeabilidade a água líquida em concreto.

3.4.1.1- Materiais

Os materiais empregados nos ensaios de permeabilidade foram:

- Corpo-de-prova

A espécime de teste são pastilhas de concreto com dimensões de 6,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de espessura.

A mistura de concreto usada na confecção dos corpos-de-prova para teste de permeabilidade é a mesma utilizada na confecção dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de compressão.

- Fluido

Água destilada, disponível no laboratório, foi o fluido utilizado no experimento de determinação da permeabilidade.

- Pasta de silicone

A pasta de silicone da marca OMICRON foi utilizada no procedimento que segue com objetivo de vedar o dessecador para garantir a manutenção da pressão aplicada.

- Sílica Gel

A sílica gel foi usada para absorver o fluido que atravessa a espécime em estudo, o corpo-de-prova.

3.4.1.2- Equipamentos

Os equipamentos empregados no experimento de permeabilidade foram:

- Bomba de vácuo compressor - aspirador FANEM modelo 089-CAL
- Dessecador Vidrolabor 250 mm, modelo 336 E - Brasil
- Permeâmetro de inox
- Balança eletrônica de precisão GEHAKA BG 2000.

3.4.2- Procedimento Experimental

O procedimento experimental do referido ensaio consta da confecção dos espécimes de teste e da metodologia empregada na realização do ensaio de permeabilidade do concreto à água líquida.

3.4.2.1- Confecção das Pastilhas de Concreto

A obtenção das pastilhas para o ensaio de permeabilidade teve início com a confecção da mistura de concreto, com composição de cimento, areia e brita nas proporções em peso de 1:1,27:2,34, relação água/cimento de 0,5 e adição de 8% de sílica ativa com e sem tratamento e sem adição de sílica ativa. Foram moldados dois corpos-de-prova cilíndricos com dimensões de 6,0 cm de diâmetro e 10,0 cm de altura para cada variação do parâmetro, sílica tratada. Vinte e quatro horas após a moldagem, os corpos-de-prova foram desmoldados e colocados num tanque de imersão contendo água por 28 dias para que se desse à cura do concreto.

Antes da realização do ensaio, utilizando um disco de corte de diamante, foram cortadas três pastilhas com dimensões de 6,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de espessura de cada corpo-de-prova; porém, àquela referente à superfície foi desprezada, dando assim, duas pastilhas para cada corpo-de-prova e quatro espécimes de teste de cada amostra.

3.4.2.2- Metodologia para a Execução do Ensaio de Permeabilidade

A sílica gel, que tem finalidade de absorver o fluido que atravessa a espécime de teste, foi colocada na estufa a 120° C por cerca de 3 h para secagem; e, então foi posta no dessecador.

O passo seguinte foi montar as celas de permeabilidade: coloca-se água destilada no reservatório do permeâmetro, a pastilha de concreto em meio aos anéis de borracha e sobre este o porta - amostra fechando-o com o auxílio de uma chave para garantir a completa vedação do conjunto.

Os permeômetros foram pesados e postos no dessecador. Em seguida, foi aplicado um vácuo de 70 kPa por cerca de 10 minutos e então, o dessecador foi fechado. Após vinte e quatro horas o dessecador foi aberto e os permeômetros foram pesados novamente; então voltaram ao dessecador e um vácuo de 60 kPa foi aplicado ao sistema com procedimento idêntico ao anterior. Este processo foi repetido, ainda, com aplicação de vácuos de 50 e 40 kPa.

A figura 3.3 apresenta, esquematicamente, a cela de permeabilidade composta do reservatório, porta amostra e anéis de vedação; bem como, a aparelhagem utilizada – dessecador e bomba de vácuo - para a realização deste ensaio.



Figura 3.2- Representação da cela de permeabilidade.



Figura 3.3- Representação do conjunto para realização do ensaio de permeabilidade.

As diferenças de massas dos permeâmetros em função do tempo e as diferenças de pressões aplicadas são os dados obtidos do ensaio acima descrito. Tais dados são colocados na expressão de Darcy, juntamente com os demais parâmetros: espessura e área do corpo-de-prova, viscosidade da água e calculados o coeficiente de permeabilidade do concreto. Importa ressaltar que a temperatura média do ambiente de realização dos ensaios é de $25^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$.

A figura 3.4 apresenta um gráfico característico da pressão versus a diferença de massa dos conjuntos, permeâmetros, para um corpo-de-prova de concreto. A existência de duas retas, e respectivas equações, deve-se ao fato de se dispor de duas celas de permeabilidade para a realização dos ensaios em cada pastilha da amostra de concreto.

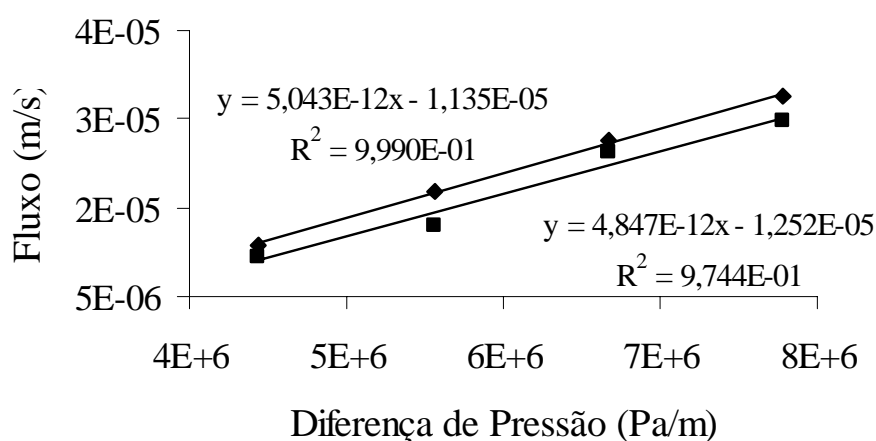


Figura 3.4- Gráfico ilustrativo da medida de permeabilidade de água líquida em concreto.

A constante de permeabilidade é dada pela a inclinação da reta. Assim, após a determinação das constantes de permeabilidade para cada corpo-de-prova de concreto estudado realizou-se um tratamento estatístico dos dados.

3.5- ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CORROSÃO DO CONCRETO ARMADO

A corrosão é uma das patologias que mais acometem as estruturas de concreto armado quando estas se encontram fixadas em atmosfera marinha, tais como cidades litorâneas. Isto posto, faz-se necessário um estudo do processo corrosivo do aço imerso no concreto e de como este reage a concreto contendo sílica ativa tratada. Assim, este item tem por objetivo descrever características dos espécimes de concreto e equipamentos, bem como os procedimentos utilizados nos ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância.

3.5.1- Materiais, Reagentes e Equipamentos

Neste item descrevem-se os materiais, reagentes e equipamentos empregados na confecção e preparo dos corpos-de-prova, bem como dos equipamentos, utilizados nos ensaios eletroquímicos.

3.5.1.1- Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nesta etapa do processo de pesquisa foram:

- Corpos-de-prova

A espécime de teste são corpos-de-prova de concreto com dimensões de 15,0 cm de diâmetro e 30,0 cm de altura, com seis peças de aço imersas em seu interior dispostas à cerca de 2,5 cm da superfície lateral e 3,0 cm da base; contém um orifício central para a colocação do eletrodo de referência. Tal disposição do orifício central se justifica pela diminuição da resistência devido à queda ôhmica, resultado da distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. No que diz respeito ao uso de seis barras de ferro como eletrodo de trabalho, justifica-se devido à necessidade de um menor erro nas medidas visto que se têm, devido à sua disposição, resistências ligadas em paralelo. A figura 3.5 apresenta uma representação gráfica ilustrativa do corpo-de-prova destinado aos ensaios eletroquímicos.

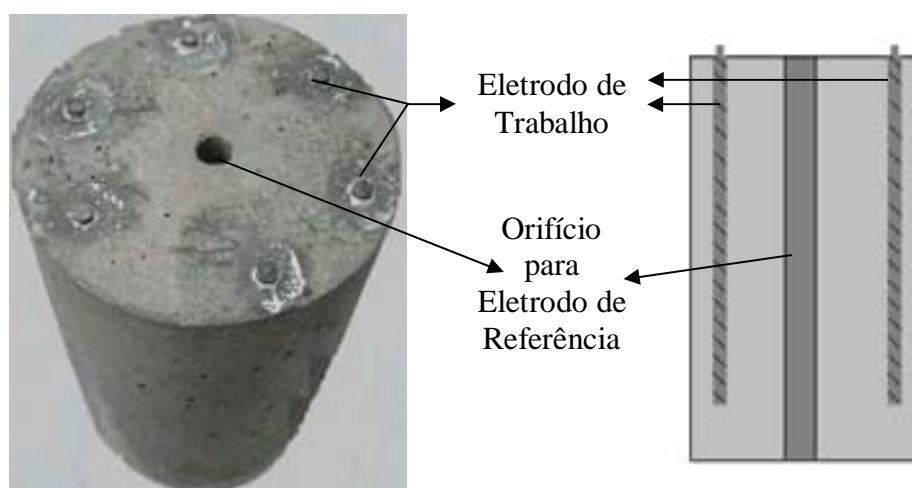


Figura 3.5- Representação ilustrativa do corpo-de-prova destinado aos ensaios eletroquímicos – vista superior e seção transversal.

A mistura de concreto usada na confecção dos corpos-de-prova para teste eletroquímico é a mesma utilizada na confecção dos corpos-de-prova destinados aos ensaios de compressão.

- Aço

Na produção dos corpos-de-prova foram usadas peças de aço CA – 50 A, com diâmetro de 8 mm e 27 cm de comprimento, na quantidade de seis peças por corpo-de-prova.

- Ácido Nítrico e Hidróxido de Sódio

O ácido nítrico, HNO₃, P.A. e o hidróxido de sódio, NaOH, P.A. foram usados no processo de limpeza, decapagem, das peças de aço.

- Cloreto de Sódio

O cloreto de sódio, NaCl, foi usado para preparar a solução condutora dos ensaios eletroquímicos.

- Graxa Automotiva

Graxa automotiva antioxidante e a prova d'água foi usada para proteger as áreas das peças de aço que ficam em contato com o ambiente.

3.5.1.2- Equipamentos

Para a realização dos ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizado o seguinte equipamento:

- Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 30 – Differential Electrometer da AUTOLAB.

3.5.2- Procedimento Experimental

Este item tem por objetivo descrever o procedimento empregado na confecção dos corpos-de-prova e da metodologia utilizada nos ensaios eletroquímicos.

3.5.2.1- Preparo dos Corpos-de-prova para Ensaio Eletroquímicos

Antes da confecção dos corpos-de-prova cilíndricos para ensaios eletroquímicos foi realizada a decapagem das peças de aço: inicialmente as peças foram mergulhadas em ácido nítrico a 5 % em volume por cerca de 30 minutos; em seguida, fazendo-se uso de uma escova de aço retirou-se a ferrugem; logo após, as peças foram lavadas em água corrente e postas numa solução de NaOH 1 M por cerca de 5 minutos para neutralização destas; finalizando, retirou-se as peças da base, secou-se fazendo uso de uma flanela e logo em seguida as peças foram usadas.

O procedimento de preparo dos corpos-de-prova cilíndricos de 15 cm x 30 cm destinados aos ensaios eletroquímicos foi idêntico ao usado para confeccionar os espécimes

de teste destinados aos ensaios de compressão, conforme descrito no item 3.3.2.1; modificado, apenas, no fato de que as peças de aço foram imersas na mistura de concreto na hora da moldagem.

Depois de transcorridos o tempo de endurecimento, 24 horas, à parte das peças de aço que não ficaram imersas no concreto e estão em contato com o ambiente foram limpas e envolvidas com graxa anticorrosiva à prova d'água.

Os corpos-de-prova foram colocados em uma solução de cloreto de sódio a 5 % em volume, ai permanecendo até a realização dos ensaios eletroquímicos.

3.5.2.2- Metodologia para Execução do Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Para a realização das medidas eletroquímicas montou-se inicialmente a cela eletroquímica: solução de cloreto de sódio a 5 % foi colocada em um recipiente plástico contendo um cilindro de aço inox, o contra eletrodo, juntamente com um eletrodo de prata/cloreto de prata, Ag/AgCl, que é o eletrodo de referência e um corpo-de-prova contendo seis barras de ferro, o eletrodo de trabalho. Importa ressaltar que a distância entre cada barra de ferro mede cerca de 3,3 cm; o eletrodo de referência fica a uma distância de 3,0 cm do eletrodo de trabalho; e, a distância do eletrodo de trabalho ao contra eletrodo mede cerca de 3,5 cm.



Figura 3.6- Equipamento de medida e cela eletroquímica montada para os ensaios de impedância espectroscópica e curvas de polarização.

Iniciando-se a medida de espectroscopia de impedância eletroquímica mediu-se o potencial de circuito aberto e a partir deste fez-se a aquisição dos dados variando a frequência

de 100 kHz a 1 mHz, com uma amplitude de potencial de 20 mV. A figura 3.7 apresenta um gráfico de Nyquist característico obtido ao realizar-se uma medida de impedância espectroscópica em corpos-de-prova de concreto armado.

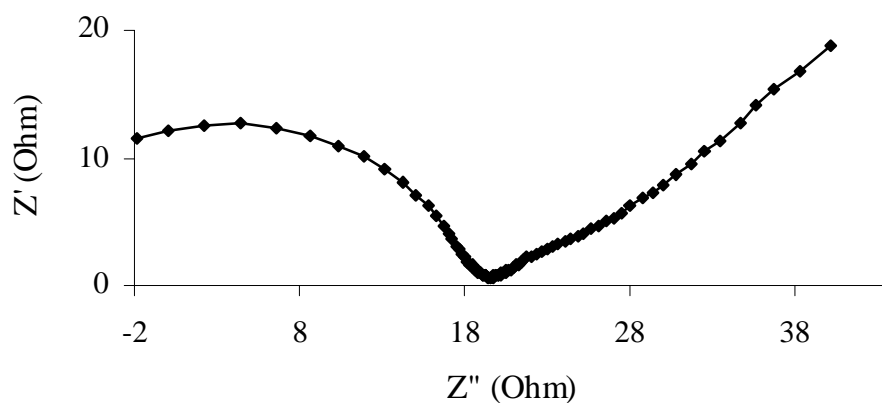


Figura 3.7- Gráfico ilustrativo de impedância espectroscópica para corpos-de-prova de concreto armado.

3.5.2.3- Metodologia para Execução do Ensaio de Polarização

Já montada a cela eletroquímica, conforme descrito no item anterior, e após a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância deu-se início a execução das medidas de polarização.

Os ensaios de polarização foram realizados varrendo-se o potencial numa faixa de -1,0 V a -0,2 V com velocidades de varredura de 1 mV/s, 5 mV/s, 25mV/s e 125 mV/s. Importa relatar que antes do início da polarização, condicionou-se o potencial inicial da medida por 5 minutos, objetivando a reprodutibilidade das medidas. A figura 3.8 apresenta um gráfico representativo do potencial aplicado em função do tempo fazendo uso da voltametria de varredura.

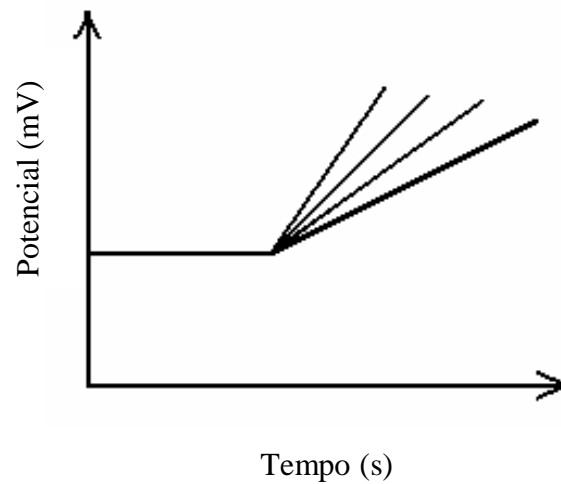


Figura 3.8- Gráfico representativo da voltametria de varredura – Aquisição dos dados.

Como resultados, foram obtidas curvas de Tafel para cada velocidade de varredura aplicada ao sistema estudado: espécimes de concreto armado. A figura 3.9 apresenta um gráfico característico das curvas de Tafel, para um corpo-de-prova, sobre a aplicação das velocidades de 1 mV/s, 5 mV/s, 25 mV/s e 125 mV/s.

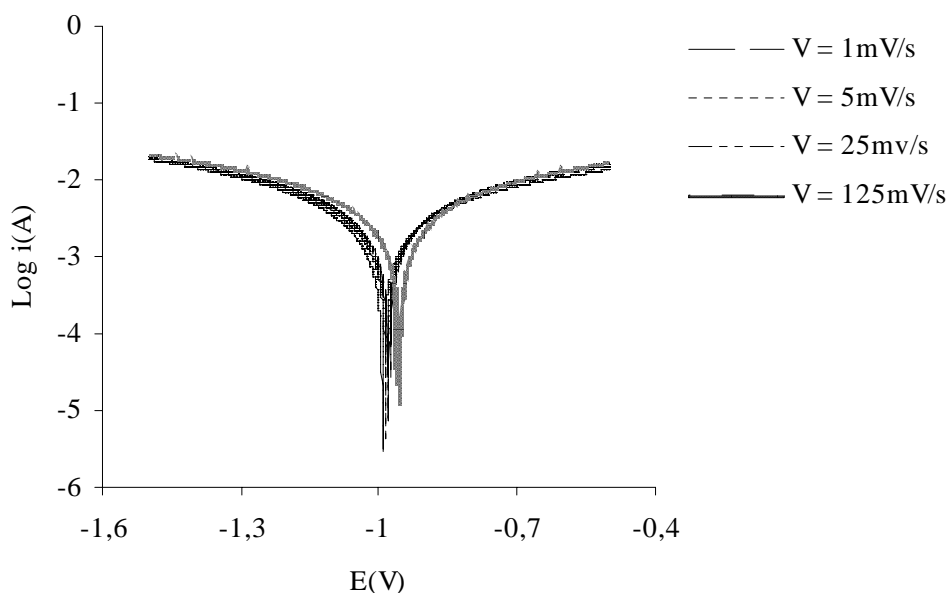


Figura 3.9- Gráfico característico das curvas de Tafel obtidas para um corpo-de-prova de concreto sobre aplicação de velocidades de varredura diversas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

CAPÍTULO 4

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados no programa experimental.

Análises estatísticas e modelos matemáticos empíricos são usados para estimar propriedades do concreto em relação às variáveis independentes.

Na avaliação do comportamento dos resultados obtidos nas medidas eletroquímicas, circuito análogo e modelos físicos foram aplicados para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos.

4.1- MOBILIDADE ELETROFORÉTICA VERSUS TRATAMENTO SUPERFICIAL DA SÍLICA ATIVA

Objetivando caracterizar o efeito do uso dos ácidos nítrico e fosfórico na superfície da sílica ativa amorfa, foram realizados ensaios eletroforéticos, nos quais a mobilidade das partículas de sílica foi medida. A tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos no ensaio.

Tabela 4.1- Resultados dos ensaios eletroforéticos.

Nomenclatura	Ácido	Volume (ml)	pH – desejado	Mobilidade Eletroforética (cm ² /V.s)
SN2		10,0	2,0	-1,08 ± 0,021
SN4	HNO ₃	5,00	4,0	-1,29 ± 0,020
SN6		3,50	6,0	-1,20 ± 0,021
SP2		10,0	2,0	-1,24 ± 0,014
SP4	H ₃ PO ₄	6,50	4,0	-1,14 ± 0,015
SP6		3,60	6,0	-1,14 ± 0,015
SST	—	—	8,0	-1,19 ± 0,019

Observando-se a tabela 4.1 constata-se que, para a faixa de pH estudado, a mobilidade eletroforética apresenta valores negativos. Tal afirmação está de acordo com o exposto por MURAMATSU et al (2001).

Visto que a mobilidade está diretamente relacionada ao potencial zeta, pode-se concluir que a sílica ativa apresenta carga superficial negativa, atraindo para sua superfície os íons H^+ que ocupam a camada interna de Helmholtz e estes por sua vez atraem os íons PO_4^{3-} e NO_3^- , que ocupam a camada externa de Helmholtz, camada na qual é realizada a leitura do potencial zeta. Esta afirmação leva em consideração o efeito da dupla camada do modelo de Helmholtz.

Numa análise geral da tabela 4.1, pode-se observar que o tratamento da sílica ativa com solução de ácido nítrico e fosfórico, variando o pH, modificou a mobilidade eletroforética e, por conseguinte, a densidade de carga superficial das partículas de sílica ativa, através de uma adsorção química e física dos íons; estando conforme o exposto por RODRIGUES et al (2001).

Visando uma melhor visualização dos resultados obtidos nos ensaios eletroforéticos, a figura 4.1 apresenta um gráfico da mobilidade das partículas de sílica ativa versus o pH da solução de tratamento.

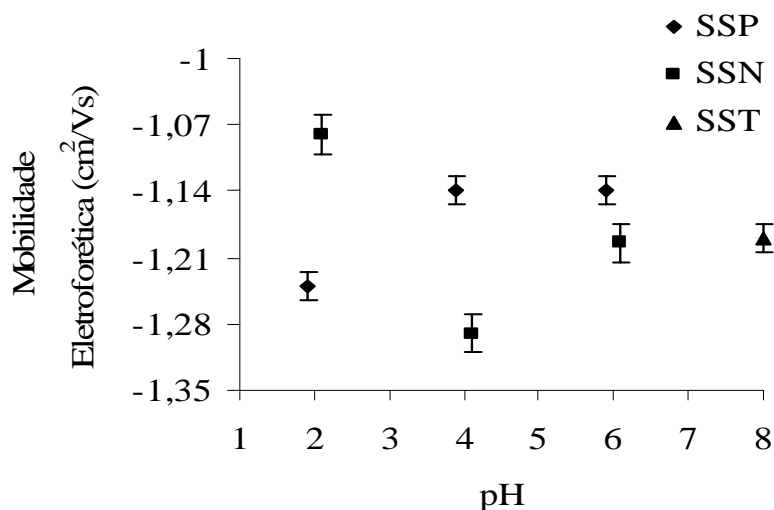


Figura 4.1- Mobilidade eletroforética versus pH da solução de tratamento da sílica ativa. Sendo SSP – Sílica tratada com ácido fosfórico, SSN – sílica tratada com ácido nítrico e SST – Sílica sem tratamento.

Com base no gráfico da figura 4.1 é interessante ressaltar o comportamento apresentado pelo tratamento da sílica ativa realizado com soluções de ácido fosfórico e nítrico. A mobilidade da sílica tratada com H_3PO_4 aumenta com o pH da solução de tratamento. Uma possível explicação para tal comportamento deve-se ao fato do ácido fosfórico ser um ácido semi-forte, solúvel em água e de ionização moderada; o que leva a uma menor quantidade de íons PO_4^{3-} disponíveis na mistura para adsorver-se as partículas de sílica ativa. Assim, a carga superficial da sílica ativa tratada com este ácido é diretamente proporcional ao volume de ácido usado na mistura para alcançar o pH desejado.

O comportamento apresentado pela sílica tratada com ácido nítrico foi semelhante a uma parábola com ponto de mínimo no $\text{pH} = 4,0$. Considerando-se as características físico-químicas apresentadas pelo ácido nítrico; de ser um ácido forte, solúvel e de alta ionização; pode-se dizer que a mobilidade da sílica está diretamente relacionada com sua densidade de carga superficial, e esta depende do pH e da quantidade de ácido usada na solução de tratamento. Quando aumenta o pH da solução, um aumento na mobilidade é observado. Ao usar uma solução com menor pH e, conseqüentemente, um menor volume de ácido HNO_3 , menos íons NO_3^- estarão disponíveis na mistura para adsorverem-se a superfície da sílica, levando a produção de um material com menor densidade de carga superficial. Na mistura de $\text{pH} = 2,0$, uma maior quantidade de íons NO_3^- encontra-se disponível na solução, quando comparada às demais misturas: $\text{pH} = 4,0$ e $6,0$, no entanto, alguns destes íons adsorvem-se à superfície da adição e passam a interagir com os demais de forma a repelí-los, fazendo com que este material apresente uma densidade de carga menor do que a tratada com solução de $\text{pH} = 4,0$.

Isto posto, pode-se concluir que uma maior adsorção ocorreu nas amostras de sílica com ácido fosfórico de $\text{pH} = 2,0$ e com ácido nítrico de $\text{pH} = 4,0$.

4.2- ENSAIOS DAS PROPRIEDADES DO CONCRETO – FLUIDEZ, RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E PERMEABILIDADE - EM FUNÇÃO DO TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA

Com o intuito de estudar o efeito da adição de sílica ativa tratada superficialmente no concreto, foram avaliadas as principais propriedades usadas para caracterizar este material, de uso constante na construção civil, quanto à sua qualidade. Para tanto, uma análise estatística

foi desenvolvida de modo a relacionar estas propriedades com as variáveis independentes do sistema.

A tabela 4.2 apresenta, de forma sucinta, os resultados obtidos nos ensaios executados em função das variáveis: tipo de cimento, pH e tipo de ácido usado na solução de tratamento.

Tabela 4.2- Dados de abatimento, resistência à compressão e permeabilidade do concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Abatimento (cm)	Resistência à Compressão (MPa)	Permeabilidade $\times 10^{-15}$ (m ²)
CPP2	X		2,0	6,5	26,36 ± 1,15	1,15 ± 0,13
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	7,5	18,89 ± 0,46	1,51 ± 0,09
CPP6	X		6,0	8,0	28,39 ± 0,33	2,00 ± 0,23
CPN2	Y		2,0	8,0	17,82 ± 0,37	13,85 ± 5,30
CPN4	X	HNO ₃	4,0	7,0	32,82 ± 0,84	0,62 ± 0,05
CPN6	Y		6,0	8,5	15,37 ± 0,29	1,38 ± 0,09
CPST	X	—	8,0	6,5	29,42 ± 0,79	0,55 ± 0,14
CPPD	X	—	—	6,5	23,10 ± 0,78	1,71 ± 0,83

4.2.1- Abatimento

Para melhor avaliar o efeito das variáveis independentes: tipo de cimento, pH e tipo de ácido nesta propriedade do concreto, um modelo empírico foi proposto e uma análise de variância (ANOVA) dos parâmetros do modelo foi desenvolvida.

Assim, um modelo de regressão que relaciona os resultados obtidos com o ensaio de abatimento do tronco de cone e as variáveis independentes é apresentado na equação 4.1.

$$F = 7,5 + 0,5P - 0,125A - 0,375C + 0,25 AC \quad (4.1)$$

$(\pm 0,21)$ $(\pm 0,21)$ $(\pm 0,21)$ $(\pm 0,21)$ $(\pm 0,21)$

onde: F – fluidez

P – pH da solução

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AC – interação entre o tipo de ácido e de cimento

De acordo com os valores dos erros padrão dos parâmetros calculados, valores entre parênteses na equação 4.1, pode-se concluir que os parâmetros relativos ao tipo de cimento, pH e a interação tipo de ácido e tipo de cimento são estatisticamente significativos. Importa ressaltar que as demais interações: tipo de ácido e pH da solução e pH da solução e tipo de cimento não se apresentaram significativas.

A tabela 4.3 apresenta a análise de variância do modelo proposto, o qual apresentou um coeficiente de regressão R^2 igual a 0,907.

Tabela 4.3- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a fluidez do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	2,458333	4	$MQ_R = 0,6145832$
Resíduo	0,25	1	$MQ_r = 0,25$
F. Ajuste	0,25		
E. Puro	—		
Total	2,708333	5	

% de Variação Explicada – 0,907692

Observando os dados apresentados na tabela 4.3 pode-se afirmar que o modelo proposto explica 90,7% da variabilidade dos valores observados para a fluidez do concreto. Entretanto, o modelo não é preditivo, ou seja, não é possível prever valores de abatimento utilizando esta equação, pois as variáveis tipo de cimento e tipo de ácido não podem ser quantificadas.

Considerando que a fluidez do concreto depende do pH da solução, a figura 4.2 apresenta os resultados do ensaio de abatimento em função dos valores do pH da solução de tratamento da sílica ativa amorfa.

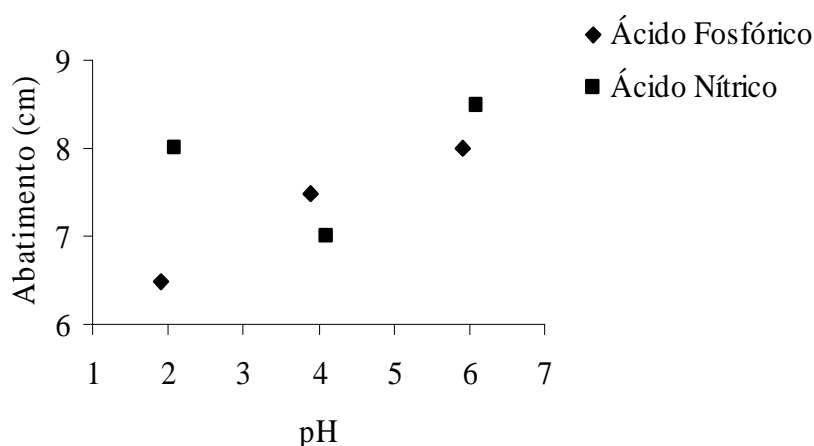


Figura 4.2- Abatimento versus pH da solução de tratamento da sílica.

Na figura 4.2 pode ser visualizada a influência do pH da solução de tratamento da sílica ativa no abatimento da mistura de concreto.

O comportamento apresentado neste gráfico é similar ao apresentado no gráfico da mobilidade eletroforética versus pH da solução, na figura 4.1. Sabendo-se que o pH modifica a densidade de carga superficial da sílica, um aumento desta densidade de carga superficial e, do uso desta na confecção da mistura de concreto, resulta numa diminuição do abatimento do concreto.

Tal fato ocorre devido a um aumento na molhabilidade da sílica após o tratamento. Estando as partículas de sílica ativa carregadas negativamente, devido à adsorção dos íons PO_4^{3-} ou NO_3^- , tornam-se hidrófilas e ao serem adicionadas à mistura de cimento, agregados e água, diminuem a tensão superficial da água atraindo-as para sua superfície; o que diminui a água disponível para o amassamento do concreto e conseqüentemente diminui o abatimento da mistura.

Importa ressaltar que os concretos confeccionados sem sílica ativa e com sílica sem tratamento apresentaram o mesmo valor de abatimento, 6,5 cm. Como a sílica sem tratamento não é hidrófila, não atrai para sua superfície moléculas de água, toda a água de amassamento fica disponível para a mistura; o mesmo acontece com a mistura de concreto padrão, sem o uso de sílica ativa. Isto vem corroborar com a explicação apresentada para o comportamento do abatimento das misturas de concreto confeccionadas contendo sílica ativa tratada.

4.2.2- Resistência à Compressão

Com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de cimento, pH e tipo de ácido na resistência à compressão do concreto foi proposto um modelo empírico que relaciona estas variáveis independentes a esta propriedade; e, para verificar a eficiência do desempenho do modelo proposto uma análise dos desvios das observações em relação à média global (análise de variância) foi desenvolvida.

A equação 4.2 apresenta o modelo de regressão proposto que relaciona as variáveis independentes com a resistência à compressão.

$$R = 23,923 - 0,784A + 6,183C - 1,931AC \quad (4.2)$$

$(\pm 0,164) \quad (\pm 0,164) \quad (\pm 0,164) \quad (\pm 0,164)$

onde: R – resistência à compressão

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AC – interação entre o tipo de ácido e cimento

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros calculados, conclui-se que as variáveis independentes tipo de ácido, tipo de cimento e a interação das duas primeiras influenciam na propriedade de resistência à compressão. É interessante ressaltar que a variação do valor do pH da solução de tratamento da sílica ativa não exerce influência nesta propriedade do concreto. Bem como as demais interações não se apresentaram significativas.

A tabela 4.4 apresenta a análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.2.

Tabela 4.4- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência à compressão do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	700,5606	3	$MQ_R = 233,5202$
Resíduo	20,4834	14	$MQ_r = 1,4631$
F. Ajuste	15,34467	2	$MQ_{fa} = 7,672333$
E. Puro	5,138733	12	$MQ_{ep} = 0,428228$
Total	721,044	17	

% de Variação Explicada – 0,971592

% de Variação Explicável – 0,992873

Observando os dados apresentados na tabela 4.4 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 99,3%, enquanto que o modelo proposto reproduz 97,2% da variação total. Isto significa que o modelo de equação 4.2 representa bem os dados obtidos no ensaio de compressão. Para avaliar a significância estatística da regressão, o teste F é aplicado em relação às médias quadráticas da regressão e do resíduo. Assim, sendo $MQ_R/MQ_r = 159,61$ e $F_{3,14} = 3,34$, ou seja, $MQ_R/MQ_r > F_{3,14}$ pode-se dizer que a regressão é estatisticamente significativa; porém não preditiva, visto que não é possível quantificar valores para as variáveis tipo de cimento e tipo de ácido.

Para uma melhor visualização da influência do efeito tipo de cimento na resistência à compressão do concreto, um gráfico dos resultados da resistência versus tipo de cimento é apresentado na figura 4.3.

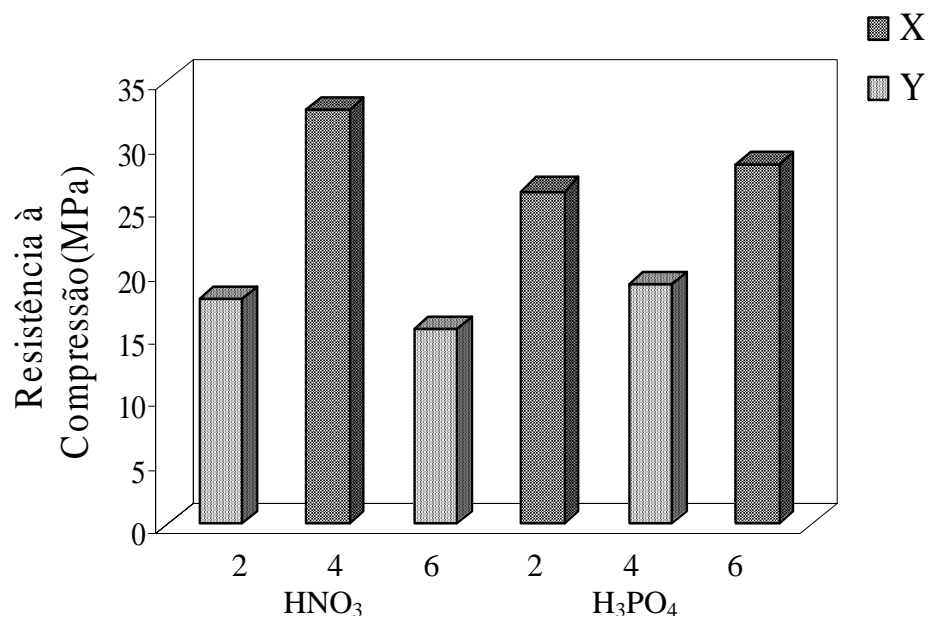


Figura 4.3- Resistência à compressão versus tipo de cimento.

Considerando que a resistência à compressão depende do tipo de cimento usado na confecção das misturas de concreto, fato comprovado pelo gráfico da figura 4.3 que mostra os valores de resistência versus tipo de cimento, pode-se observar que os menores valores de resistência são apresentados pelas misturas nas quais foi usado o cimento Y. Uma explicação para tal comportamento deve-se a uma possível diferença nos valores referente a área específica dos cimentos Y e X, visto que é um material com maior área específica exige maior quantidade de água para sua reação de hidratação. Assim, se uma quantidade de água insuficiente é adicionada à mistura, parte do cimento não irá reagir, deixando na mistura grãos

de cimento anidrido, resultando num material cimentante apresentando uma menor porcentagem de CSH e, conseqüentemente, uma menor resistência á compressão (VERÇOSA, 1975).

Importa ressaltar que, o desempenho dos corpos de prova confeccionados com cimento Y pode ser melhorado se uma correção no valor do fator água/cimento for realizada.

Sendo a resistência à compressão do concreto dependente do tipo de ácido e da interação desta variável com o tipo de cimento, conforme mostrado pela equação 4.2, a figura 4.4 vem apresentar o comportamento do uso destes ácidos nos resultados obtidos nos ensaios de resistência.

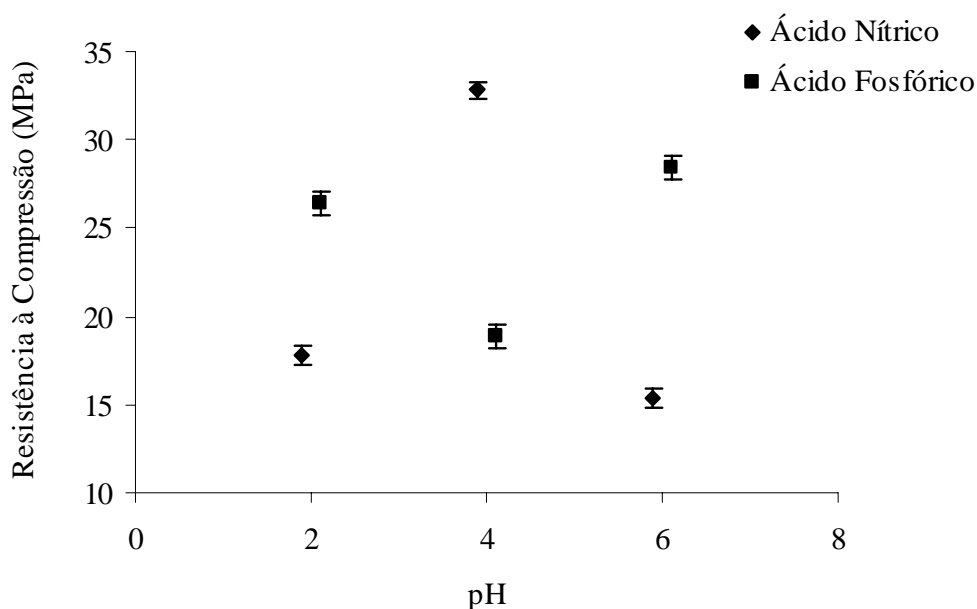


Figura 4.4- Resistência à compressão versus tipo de ácido.

Pode-se observar que o comportamento das curvas dos ácidos HNO_3 e H_3PO_4 são similares a parábolas contendo valores de máximo e mínimo, respectivamente.

Numa análise mais detalhada do gráfico pode-se constatar que o uso de sílica ativa, com maior densidade de carga superficial, na confecção das amostras de concreto levam a corpos de prova com maior resistência ao ensaio de compressão. A densidade de carga superficial está relacionada ao tipo de ácido usado nas soluções de tratamento da sílica. Sendo utilizado um ácido forte, solúvel e de alta ionização, como o ácido nítrico, mais íons NO_3^- estarão disponíveis para adsorverem-se a superfície do material de estudo, e quanto maior a densidade de carga mais reativa será a adição onde esta reagirá com o hidróxido de cálcio,

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, disponível na pasta produzindo o silicato de cálcio hidratado, CSH, composto responsável pela resistência do concreto.

Tal raciocínio também se aplica às amostras de concreto contendo sílica tratada com o ácido fosfórico, H_3PO_4 . Sabendo-se que este ácido tem características de ser um ácido semi-forte, insolúvel e de ionização moderada, seu uso na solução de tratamento da sílica leva a uma menor disponibilidade dos íons PO_4^{3-} para adsorção a superfície da adição mineral. Isto implica numa menor densidade de carga na superfície da sílica, conseqüentemente, num material menos reativo produzindo concretos com menor resistência à compressão.

Ilustrando o que foi relatado anteriormente, a figura 4.5 apresenta micrografias eletrônicas de varredura de corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada com ácidos nítrico (a e a.1) e fosfórico (b e b.1) a $\text{pH} = 4,0$.

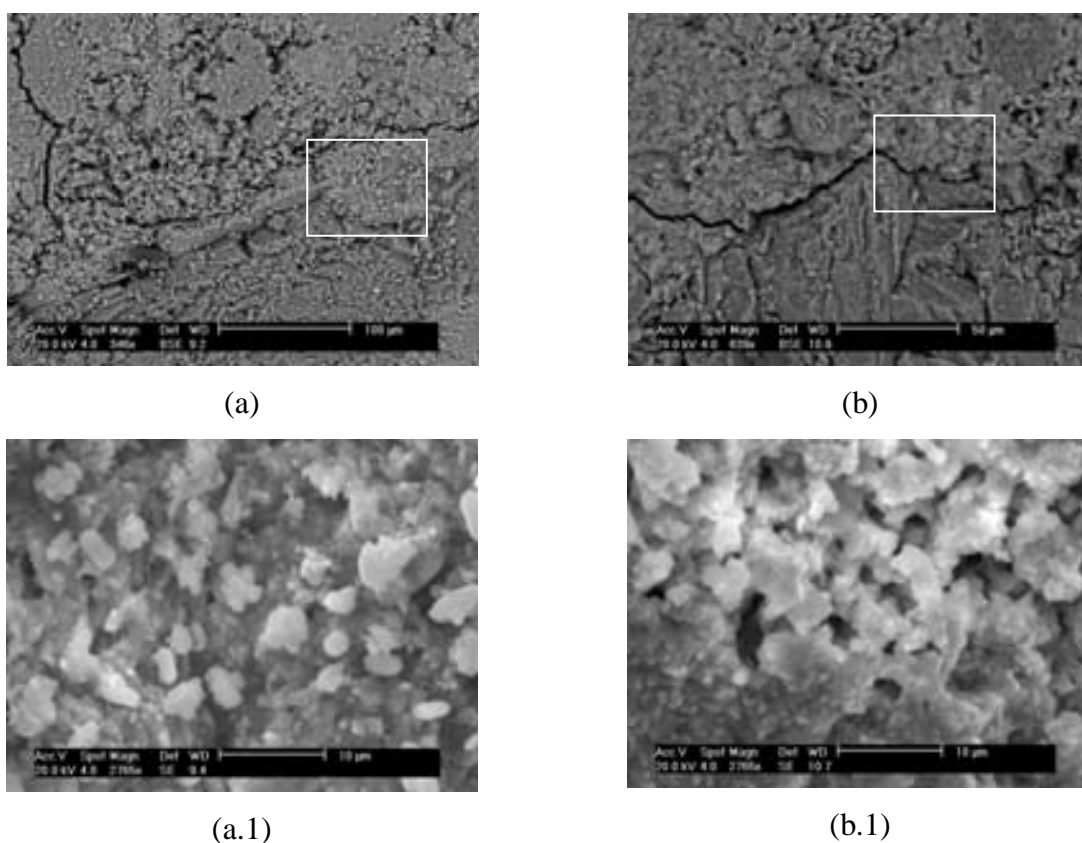


Figura 4.5- MEV das zonas de transição dos concretos confeccionados com sílica tratada com ácido nítrico (a) e (a.1) e com ácido fosfórico (b) e (b.1) em solução de $\text{pH} = 4,0$.

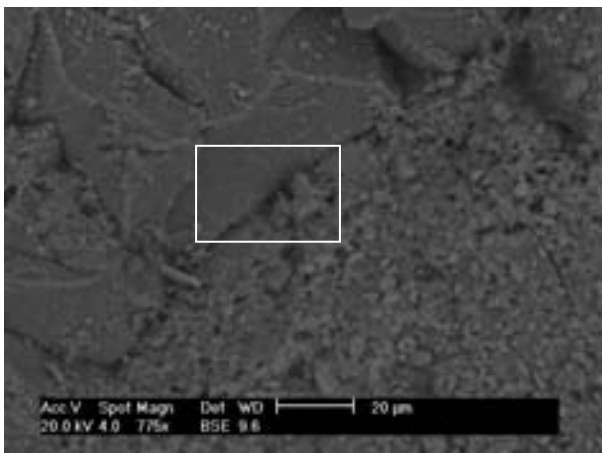
Pode-se observar a diferença na microestrutura das zonas de transição das amostras de concreto. A micrografia referente ao corpo de prova confeccionado com sílica ativa apresentando uma maior densidade de carga superficial (CPN4) mostra uma densificação da

zona de transição. O mesmo não é observado na micrografia referente ao corpo de prova confeccionado com sílica ativa apresentando uma menor densidade de carga superficial (CPP4), na qual há uma maior incidência de vazios na matriz cimentante da zona interfacial.

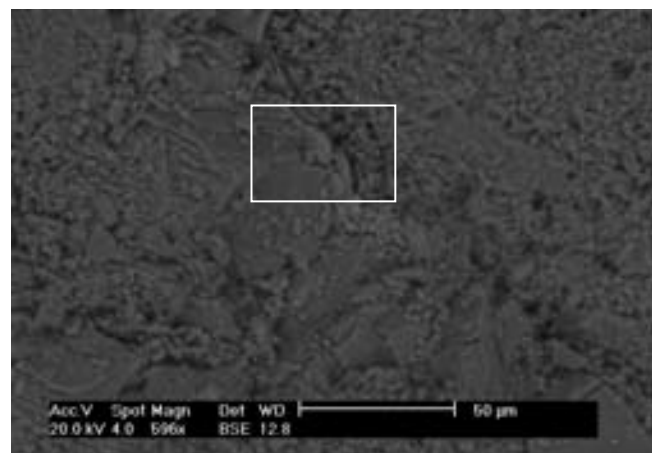
A influência da interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento pode ser notada no ponto do gráfico referente ao concreto confeccionado com sílica tratada com H_3PO_4 de menor densidade de carga superficial, que deveria produzir amostras com menor resistência quando comparada às demais misturas contendo sílica tratada com este ácido. O alto valor da resistência à compressão deve-se ao fato do uso do cimento X na confecção dos corpos de prova de concreto, visto que este tipo de cimento produziu concretos mais resistentes em relação àqueles com cimento Y.

É relevante ressaltar o aumento do valor da resistência à compressão quando se compara o concreto confeccionado com sílica ativa sem tratamento, CPST, e sem sílica ativa, CPPD. Este resultado vem comprovar que o uso da sílica ativa melhora esta propriedade do concreto devido aos seus efeitos químico, alta reatividade, e físico, refinamento do poro; produzindo uma zona de transição mais coesa. Tal afirmação está de acordo com estudiosos do assunto (DAL MOLIN, 1985; RAO, 2003; ZAIN, 2000.).

Ilustrando o que foi exposto neste parágrafo, a figura 4.6 apresenta micrografias eletrônicas de varredura de amostras dos concretos: padrão e com sílica sem tratamento.



(a)



(b)

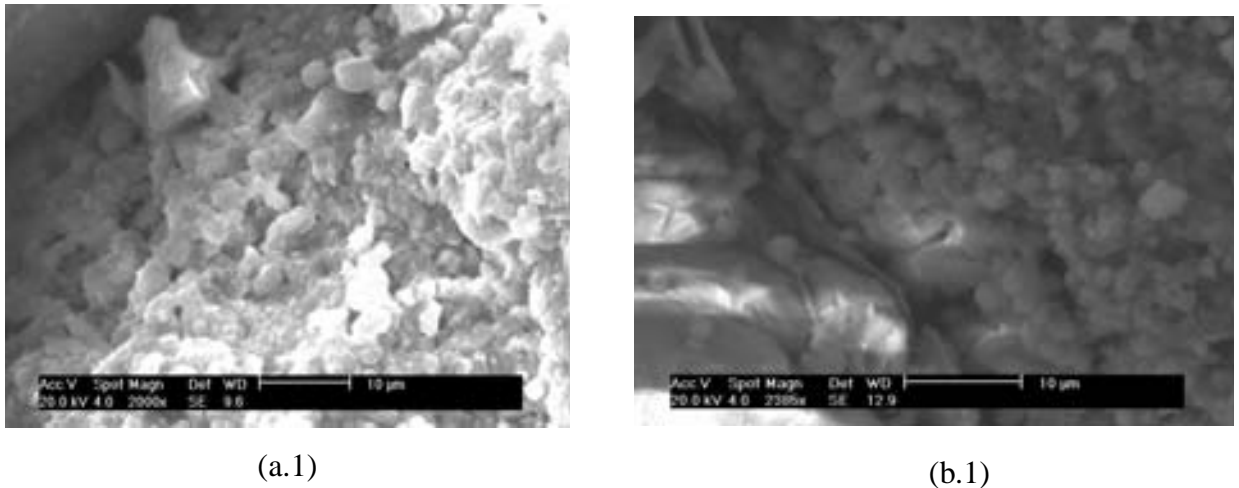


Figura 4.6- MEV das zonas de transição dos concretos confeccionados com sílica sem tratamento (a) e (a.1) e sem sílica ativa (b) e (b.1).

4.2.3- Permeabilidade

Visando uma melhor avaliação dos efeitos das variáveis independentes estudadas: tipo de cimento, pH e tipo de ácido, na permeabilidade do concreto, um modelo empírico foi proposto. E uma análise de variância das observações obtidas com o modelo em relação aos dados experimentais foi desenvolvida.

Um modelo de regressão que relaciona os resultados obtidos no ensaio de permeabilidade e as variáveis independentes é apresentado na equação 4.3.

$$K = 10^{-15} (3,37 - 2,91P - 1,29A - 1,73C + 3,33AP + 1,58AC) \quad (4.3)$$

$$10^{-16} [(\pm 6,64) \quad (\pm 7,67) \quad (\pm 6,64) \quad (\pm 6,64) \quad (\pm 7,67) \quad (\pm 6,64)]$$

onde: K – coeficiente de permeabilidade

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AP – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

AC – interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento.

Analisando o modelo proposto e os valores apresentados dos erros padrão para os parâmetros, conclui-se que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis AP e AC são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influência nesta propriedade do concreto. Porém, ressalta-se que a interação entre as variáveis tipo de cimento

e pH da solução não se apresentou, estatisticamente, significativa para o estudo da permeabilidade.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.3 é apresentada na tabela 4.5.

Tabela 4.5- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a permeabilidade do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	$2,62 \times 10^{-28}$	5	$MQ_R = 5,2368 \times 10^{-29}$
Resíduo	$4,82 \times 10^{-29}$	6	$MQ_r = 8,03415 \times 10^{-30}$
F. Ajuste	$3,19 \times 10^{-29}$	0	
E. Puro	$2,82 \times 10^{-29}$	6	
Total	$2,92 \times 10^{-28}$	11	

% de Variação Explicada – 0,898082
 % de Variação Explicável – 0,90322

De acordo com os dados apresentados na tabela 4.5 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 90,3%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 89,8%. Isto significa que o modelo apresentado na equação 4.3 representa bem as observações experimentais obtidas nos ensaios de permeabilidade. O teste de Fisher foi aplicado para avaliar a significância estatística da regressão, visto que $F_{5,6} = 4,39$ e que $MQ_R/MQ_r = 6,52$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{5,6}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. O modelo proposto não é preditivo, em virtude da impossibilidade de quantificar as variáveis tipo de ácido e tipo de cimento.

Para uma melhor visualização do comportamento da permeabilidade do concreto, a figura 4.7 apresenta o gráfico dos valores da permeabilidade versus pH da solução de tratamento da sílica e tipo de ácido.

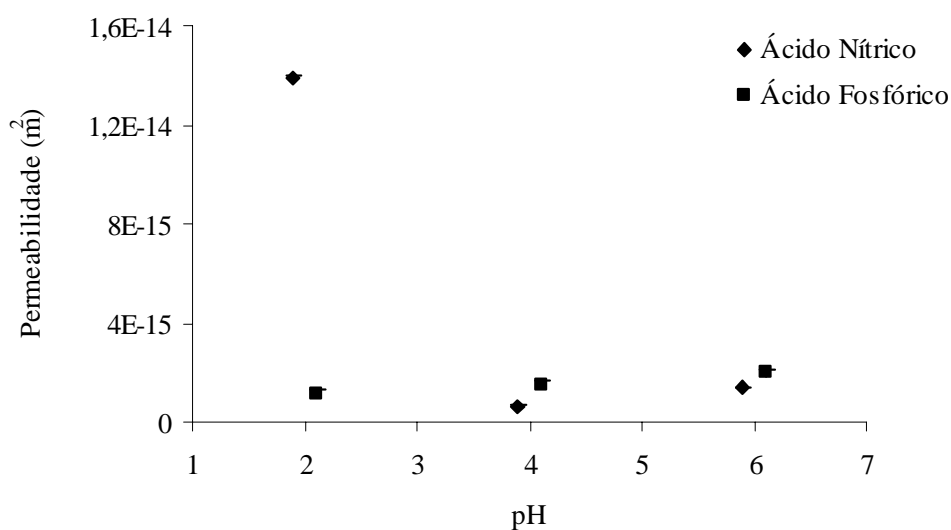


Figura 4.7- Permeabilidade do concreto versus pH e tipo de ácido da solução de tratamento da sílica.

Observando a figura 4.7 constata-se que a permeabilidade é proporcional à densidade de carga superficial da sílica ativa.

Conforme o já exposto no item referente à mobilidade eletroforética, uma variação no pH da solução de tratamento da sílica ativa leva a uma mudança na densidade de carga superficial deste material; bem como, o tipo de ácido usado na solução de tratamento, visto que as características químicas destes (solubilidade, ionização, reatividade, etc.) influenciam o carregamento superficial por meio de uma maior ou menor adsorção dos íons NO_3^- e PO_4^{3-} .

Por ser o ácido fosfórico um ácido semi-forte, insolúvel e de ionização moderada, quanto menor o pH da solução de tratamento da sílica e conseqüentemente, maior a quantidade de ácido usada para obter o pH desejado, maior será a disponibilidade dos íons PO_4^{3-} o que leva a uma maior adsorção a superfície da adição usada neste trabalho de pesquisa. Assim, estando a densidade de carga superficial relacionada à reatividade do material, quanto maior a carga na superfície da sílica mais reativa esta será, de forma a diminuir a porosidade do concreto por meio do refinamento dos poros e da produção de uma matriz e interface pasta/agregado mais densa.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos concretos confeccionados com sílica ativa tratada com ácido nítrico. Uma observação dos valores da permeabilidade referente aos pH's 4,0 e 6,0 indica que esta propriedade do concreto é proporcional à densidade de carga superficial, uma menor densidade de carga leva a uma maior permeabilidade, e que por sua vez depende do tipo de ácido usado. Sendo o HNO_3 um ácido forte, solúvel e de ionização

alta, quanto maior a quantidade de ácido usada mais íons NO_3^- adsorverão a superfície da sílica ativa, deixando-a mais reativa. No caso do $\text{pH} = 2,0$, as características químicas do ácido propiciam a adsorção de alguns íons NO_3^- e estes, por sua vez, repelem os demais, que encontram-se disponíveis na solução, impedindo-os que adsorvam-se a superfície da sílica, fazendo com que a sílica tratada com uma solução de pH menor e uma maior quantidade de ácido apresenta uma menor densidade de carga superficial, e por conseguinte, uma maior permeabilidade.

O tipo de cimento usado na confecção das amostras de concreto e a interação deste com o pH da solução de tratamento da sílica também exercem influência sobre a permeabilidade do compósito.

A figura 4.8 apresenta um gráfico da permeabilidade do concreto em função das variáveis pH e tipo de cimento.

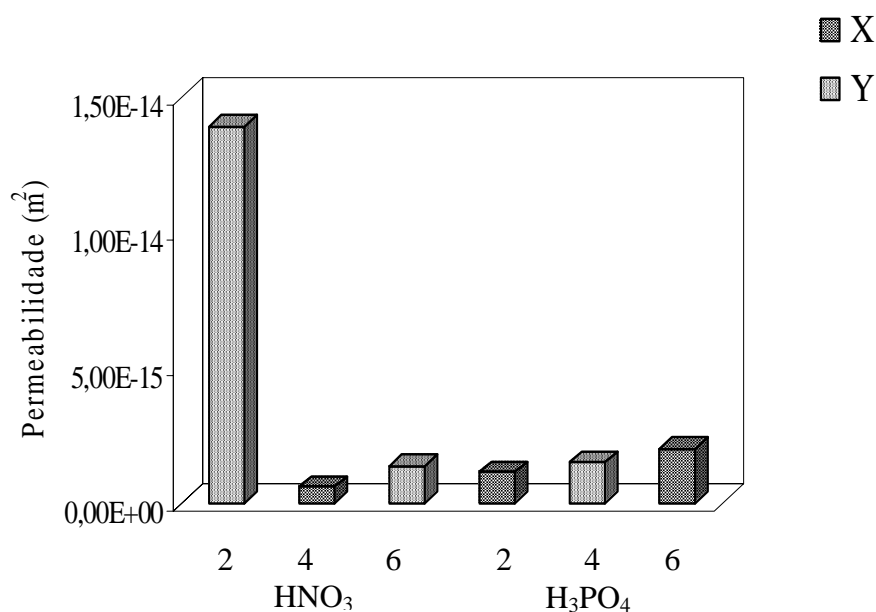


Figura 4.8- Permeabilidade do concreto versus pH e tipo de cimento.

Observando o gráfico da figura 4.8 pode-se constatar que para os pH 's da solução de tratamento da sílica iguais a 2,0 e 4,0, as amostras confeccionadas com cimento X apresentaram menor valor do coeficiente de permeabilidade do que as confeccionadas com o cimento Y. Tal fato deve-se possivelmente a diferenças no valor da área específica dos cimentos; onde, sabendo-se que a permeabilidade está relacionada à resistência do concreto e esta, por sua vez, as características da pasta e da zona de transição, concretos com maior resistência à compressão apresentam matriz e interface agregado/pasta mais densas devido a

uma maior formação do composto silicato de cálcio hidratado, o que leva a uma diminuição nos poros deste material e, conseqüentemente, a uma diminuição na permeabilidade do mesmo.

O efeito da interação das variáveis pH e tipo de cimento é mais bem observada nos valores de permeabilidade referente ao pH = 6,0. No qual, amostras de concreto confeccionadas com cimento X apresentaram coeficiente de permeabilidade maior do que as confeccionadas com cimento Y, contrariando o comportamento das amostras de concreto confeccionadas com a sílica tratada com soluções de pH 2,0 e 4,0. A justificativa para tal fato deve-se a densidade de carga superficial da sílica ativa contribuir para a permeabilidade. Exemplificando, pode-se observar que concreto confeccionado com cimento X e sílica com menor densidade de carga superficial apresentou maior valor de permeabilidade. E o oposto se verifica nas amostras de concreto, que apesar de confeccionadas com cimento Y, apresentaram menores coeficientes de permeabilidade devido a sílica ativa usada apresentar maior carregamento superficial, sendo mais reativa.

Importa ressaltar que ao se observar, na tabela 4.2, os valores dos coeficientes de permeabilidade dos concretos confeccionados com sílica ativa sem tratamento, CPST, e sem sílica ativa, CPPD, constatam-se que os primeiros são menores que os segundos. Este fato vem comprovar o que é relatado por diversos autores. Que, a adição da sílica ativa a mistura de concreto reduz a permeabilidade deste material, seja pelo efeito físico de refinamento dos poros ou pelo efeito químico de reagir com o hidróxido de cálcio produzindo o silicato de cálcio hidratado, responsável por deixar a pasta mais densa.

Faz-se necessário relatar que, segundo LARRARD (1999) um concreto que apresenta um coeficiente de permeabilidade menor do que 10^{-12} m^2 pode ser considerado um material de baixa permeabilidade. Assim, observando os valores dos coeficientes de permeabilidade apresentados pelos corpos de prova estudados, Tabela 4.2, é possível afirmar que se tratam de amostras pouco permeáveis.

4.3- PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS VERSUS TRATAMENTO DA SÍLICA ATIVA

4.3.1 – Medidas Voltamétricas

Com o intuito de estudar o efeito da adição de sílica ativa com tratamento superficial em processo corrosivo de corpos de prova de concreto armado, foram avaliados os parâmetros eletroquímicos: potencial anódico, corrente anódica, fator de simetria anódico. Obtidos a partir de uma simulação considerando como equação representativa à adição das equações de

Butler-Volmer correspondente às reações anódica e catódica. Importa ressaltar que os parâmetros foram calculados a partir dos dados experimentais adquiridos com velocidade de varredura de 25 mV/s, e que não houve correção da queda ôhmica nas curvas.

A figura 4.9 apresenta as curvas obtidas dos dados experimentais e da simulação da adição das equações de Butler-Volmer para as reações anódicas e catódicas.

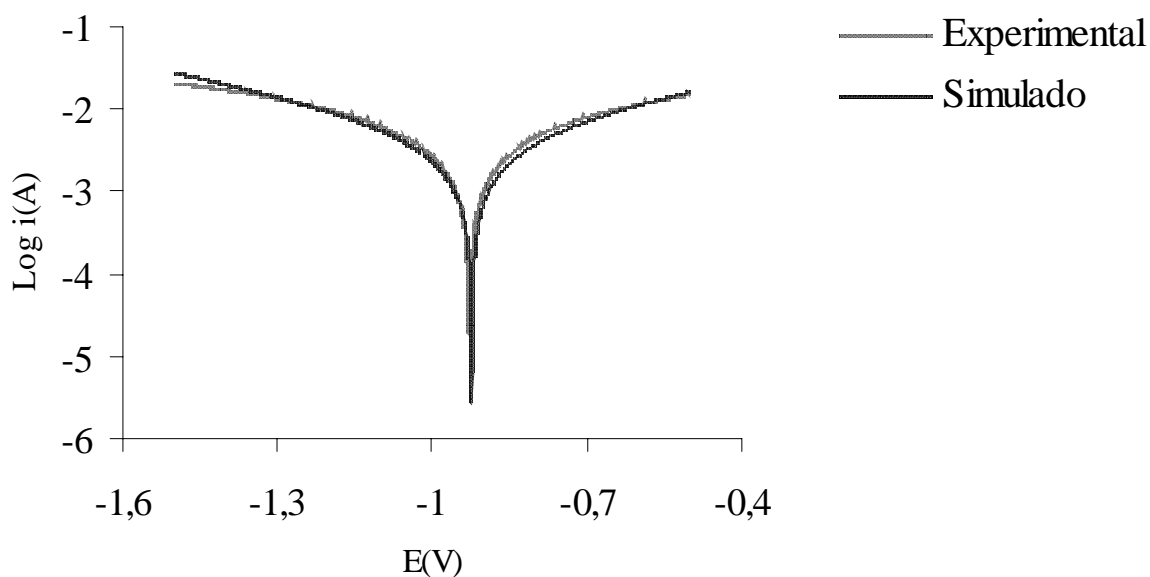


Figura 4.9- Gráfico ilustrativo de curvas obtidas a partir de dados experimentais e da simulação para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a $\text{pH} = 2$.

Para melhor avaliar o efeito das variáveis independentes: tipo de cimento, pH e tipo de ácido nos parâmetros eletroquímicos que caracterizam o processo de corrosão na armadura de concreto, modelos matemáticos empíricos foram propostos e análises de variância dos parâmetros dos modelos foram desenvolvidas.

4.3.1.1- Corrente Anódica

A tabela 4.6 apresenta, de forma sucinta, os dados de correntes de troca das reações anódicas obtidas a partir da simulação dos resultados experimentais executados com velocidade de varredura de 25 mV/s.

Tabela 4.6- Dados de corrente de troca das reações anódicas para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Corrente Anódica (A)	
CPP2	X		2,0	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	$1,1 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
CPP6	X		6,0	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
CPN2	Y		2,0	$3,8 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
CPN4	X	HNO ₃	4,0	$2,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$
CPN6	Y		6,0	$7,1 \times 10^{-3}$	$7,5 \times 10^{-3}$
CPST	X	—	8,0	$6,3 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^{-3}$
CPPD	X	—	—	$4,0 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$

Um modelo de regressão relacionando os resultados de corrente de troca para a reação anódica obtidos com o ensaio voltamétrico e as variáveis independentes é apresentado na equação 4.4.

$$i_a = 6,09 \times 10^{-3} + 8,90 \times 10^{-4}P + 1,87 \times 10^{-3}A - 2,526 \times 10^{-3}C - 5,90 \times 10^{-4}AP - 1,00 \times 10^{-3}AC \quad (4.4)$$

$(\pm 1,73 \times 10^{-4})$ $(\pm 2,00 \times 10^{-4})$ $(\pm 1,73 \times 10^{-4})$ $(\pm 1,73 \times 10^{-4})$ $(\pm 2,00 \times 10^{-4})$ $(\pm 1,73 \times 10^{-4})$

onde: i_a – corrente de troca para reação anódica

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AP – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

AC – interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento.

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis tipo de ácido e pH e tipo de ácido e cimento são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influencia na corrente de troca para a reação anódica. Ressalta-se que a interação pH da solução e tipo de cimento não se apresentou estatisticamente significativa.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.4 é apresentada na tabela 4.7.

Tabela 4.7- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a corrente de troca da reação anódica do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	$1,01 \times 10^{-4}$	5	$MQ_R = 2,01 \times 10^{-5}$
Resíduo	$2,22 \times 10^{-6}$	6	$MQ_r = 3,69 \times 10^{-5}$
F. Ajuste	$2,97 \times 10^{-7}$	0	
E. Puro	$1,92 \times 10^{-6}$	6	
Total	$1,03 \times 10^{-4}$	11	

% de Variação Explicada – 0,9784
 % de Variação Explicável – 0,9813

Segundo os dados apresentados na tabela 4.7 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 98,1%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 97,8%. A proximidade dos valores de porcentagem significa que o modelo apresentado na equação 4.6 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{5,6} = 4,39$ e que $MQ_R/MQ_r = 54,38$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{5,6}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa, porém não é preditiva.

Objetivando uma melhor visualização da dependência deste parâmetro eletroquímico das variáveis independentes e suas interações um gráfico apresentando os valores de corrente de troca para a reação anódica, que corresponde a corrente de corrosão, versus o pH das soluções de tratamento da sílica, é mostrado na figura 4.10.

Observando o gráfico da figura 4.10 pode-se constatar que o comportamento da corrente de troca das reações anódicas dos corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada com ácido fosfórico e com ácido nítrico é oposto ao comportamento apresentado por estas amostras para a propriedade de resistência à compressão ao apresentado no ensaio de compressão.

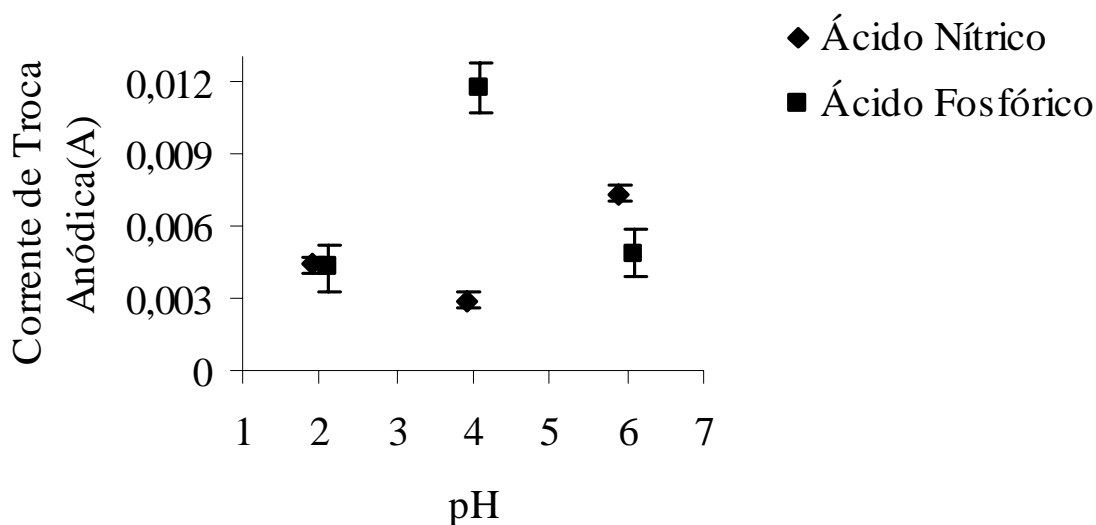


Figura 4.10- Corrente de troca da reação anódica versus pH da solução de tratamento.

Para os concretos confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido fosfórico pode-se afirmar que a corrente de troca diminui à medida que se usa sílica ativa com maior densidade de carga superficial. Conforme exposto anteriormente, o uso de sílica ativa mais carregada superficialmente nas misturas de concreto produz uma matriz e interface agregado/pasta mais densa devido a uma redução na sua porosidade. Assim, concretos que apresentam uma menor porosidade dificultam o ingresso dos íons de agentes agressivos o que retarda o início do processo corrosivo, apresentando, conseqüentemente, menores valores de corrente de corrosão.

O comportamento apresentado pelos corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa amorfa tratada com soluções de ácido nítrico, na figura 4.10, mostra que a corrente de troca da reação anódica aumenta para concretos confeccionados com sílica com menor densidade de carga superficial. Tal comportamento justifica-se pelo fato dos concretos confeccionados com sílica com maior densidade de carga apresentar zona de transição e matriz mais densas. Os maiores valores da resistência ao ensaio de compressão é devido à diminuição da porosidade ocasionada pelo aumento na reatividade da sílica que, reage com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento formando o silicato de cálcio hidratado. O ponto referente ao pH = 2,0, no gráfico da figura 4.10, mostra uma corrente de troca maior, isto se justifica pelo fato da sílica ativa ter menor densidade de carga superficial devido as características químicas do ácido nítrico, onde uma quantidade de íons NO_3^- adsorvem a superfície desta adição e atuam de modo a repulsar os demais íons levando a um

material com menor carga superficial e, conseqüentemente menos reativo, o que ocasiona um concreto com maior porosidade e, conseqüentemente, mais propenso ao processo de corrosão.

O efeito do tipo de cimento nos valores da corrente de corrosão pode ser melhor visualizado na figura 4.11.

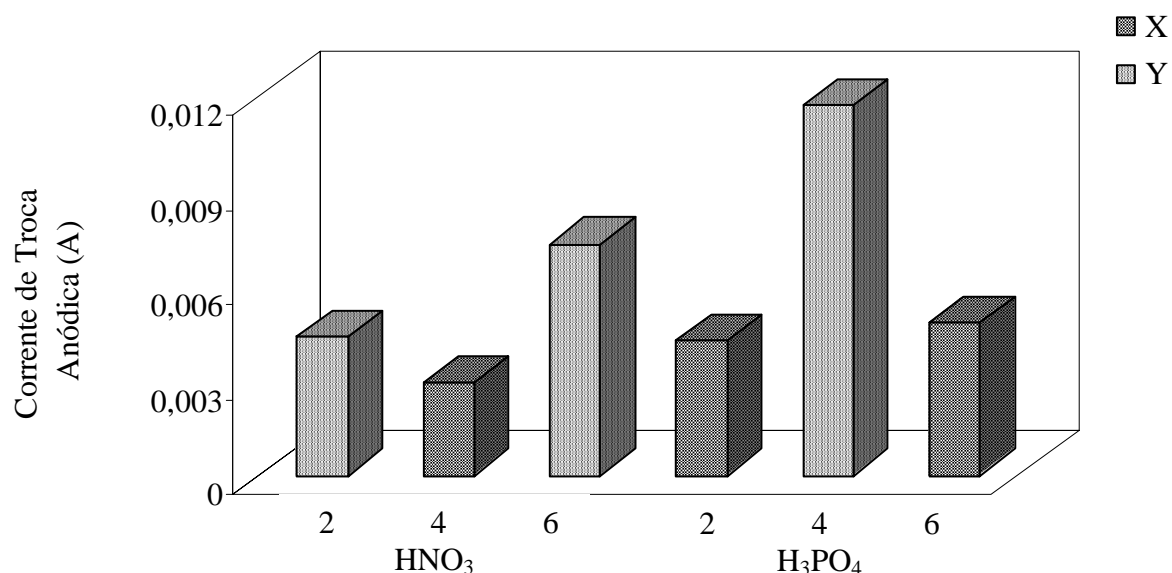


Figura 4.11- Corrente de troca para reação anódica versus tipo de cimento

Analisando o gráfico da figura 4.11 observa-se que os concretos confeccionados com cimento tipo Y apresentam maior valor de corrente de troca anódica, indicando que estes estão mais propensos à ocorrência do fenômeno de corrosão, quando comparados com aqueles confeccionados com cimento tipo X. Tal fato deve-se, possivelmente, a diferença na área superficial das partículas de cimento, onde um material cimentante com menor área superficial necessita de menor quantidade de fluido para a reação de hidratação e produção do silicato de cálcio hidratado, responsável pelo aumento da densidade cimentante da pasta e da zona de transição, e da conseqüente diminuição da porosidade; isto leva a um material compósito de melhor qualidade o que dificulta o ingresso dos íons cloreto e deixando-o menos propenso ao processo corrosivo. No caso da confecção de concretos com uso de cimentos com maior área superficial e mesma quantidade de fluido, algumas partículas de cimento deixam de reagir devido à limitada quantidade de fluido. Tal fato diminui a formação do silicato de cálcio hidratado resultando num material mais poroso, o que facilita o ingresso de agentes agressivos e a conseqüente o aumento da corrente de corrosão.

O efeito da interação tipo de cimento e tipo de ácido pode ser observado no ponto referente ao concreto confeccionado com sílica tratada com solução de ácido fosfórico a pH = 4,0. Nesta mistura foi usado cimento tipo Y e uso da sílica com maior densidade de carga. Uma possível explicação para tal comportamento deve-se ao fato do uso de sílica com maior densidade de carga conferir ao concreto uma melhora na densificação da pasta, visto que ocorre uma maior formação do silicato de cálcio hidratado. Devido a um maior consumo de hidróxido de cálcio, composto responsável pelo pH da solução do poro do concreto, diminui a proteção química do concreto, deixando-o mais propenso ao processo corrosivo.

É relevante ressaltar que concretos confeccionados com sílica ativa, quando comparados com concretos confeccionados sem adição de sílica, apresentam menor valor de corrente de corrosão. Isto se deve ao fato de que a adição de sílica ativa ao concreto melhora as propriedades de resistência à compressão e permeabilidade, por meio do refinamento dos poros e da densificação da matriz cimentante.

4.3.1.2- Potenciais de Equilíbrio para as Reações Anódicas

Os dados de potenciais de equilíbrio das reações anódicas obtidos a partir da simulação dos resultados experimentais executados com velocidade de varredura de 25 mV/s são apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8- Dados de potenciais de equilíbrio das reações anódica para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Potencial de Equilíbrio Anódico (V)	
CPP2	X		2,0	-0,53	-0,53
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	-0,66	-0,66
CPP6	X		6,0	-0,67	-0,65
CPN2	Y		2,0	-0,99	-0,92
CPN4	X	HNO ₃	4,0	-0,64	-0,68
CPN6	Y		6,0	-0,76	-0,76
CPST	X	—	8,0	-1,01	-1,00
CPPD	X	—	—	-1,05	-1,06

O modelo de regressão apresentado na equação 4.5 relaciona os resultados de potencial de equilíbrio para a reação anódica obtidos com o ensaio voltamétrico e as variáveis independentes.

$$E_a = -6,99 \times 10^{-1} + 1,49 \times 10^{-2} P + 6,69 \times 10^{-2} A + 6,39 \times 10^{-2} C - 8,09 \times 10^{-2} AP - 3,13 \times 10^{-2} AC \quad (4.5)$$

$$(\pm 7,37 \times 10^{-3}) \quad (\pm 8,51 \times 10^{-3}) \quad (\pm 7,37 \times 10^{-3}) \quad (\pm 7,37 \times 10^{-3}) \quad (\pm 8,51 \times 10^{-3}) \quad (\pm 7,37 \times 10^{-3})$$

onde: E_a – potencial de equilíbrio para reação anódica

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AP – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

AC – interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento.

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis tipo de ácido e pH e tipo de ácido e cimento são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influencia no potencial de equilíbrio para a reação anódica. Ressalta-se que a interação pH da solução de tratamento da sílica e tipo de cimento não se apresentou estatisticamente significativa.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.5 é apresentada na tabela 4.9.

Tabela 4.9- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o potencial de equilíbrio da reação anódica do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	$2,02 \times 10^{-1}$	5	$MQ_R = 4,03 \times 10^{-2}$
Resíduo	$3,56 \times 10^{-3}$	6	$MQ_r = 5,93 \times 10^{-4}$
F. Ajuste	$8,30 \times 10^{-5}$	0	
E. Puro	$3,48 \times 10^{-3}$	6	
Total	$2,05 \times 10^{-1}$	11	
% de Variação Explicada – 0,9826			
% de Variação Explicável – 0,9831			

Segundo os dados apresentados na tabela 4.9 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 98,3%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 98,2%. A proximidade dos valores de porcentagem significa que

o modelo apresentado na equação 4.5 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{5,6} = 4,39$ e que $MQ_R/MQ_r = 67,92$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{5,6}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. Contudo, o modelo proposto não é preditivo, visto que não é possível quantificar as variáveis tipo de cimento e tipo de ácido.

Para uma melhor visualização da relação entre o potencial de equilíbrio para as reações anódicas versus as variáveis tipo de ácido e pH da solução de tratamento da sílica um gráfico é apresentado na figura 4.12.

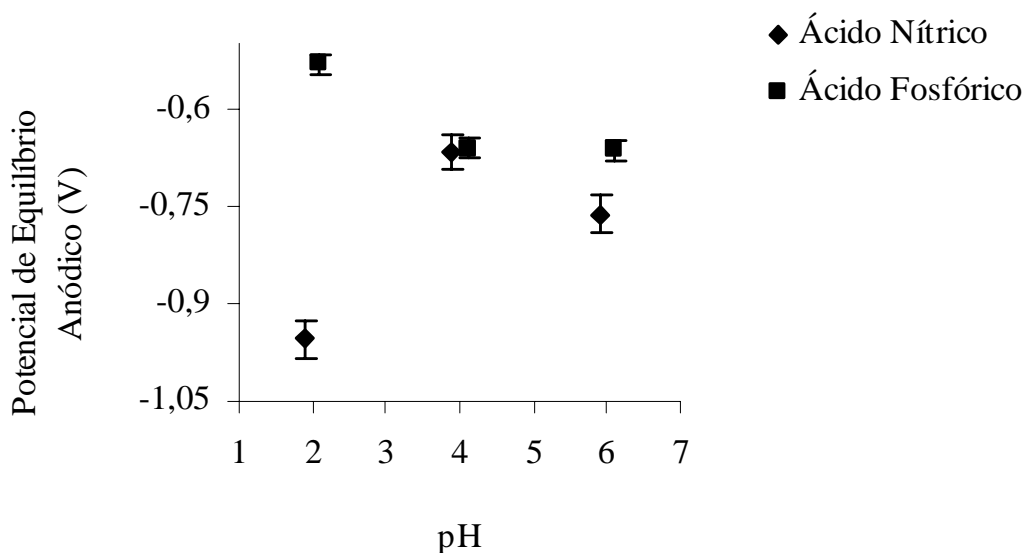


Figura 4.12- Potencial de equilíbrio anódico versus pH da solução de tratamento.

Fazendo-se uma análise do gráfico apresentado na figura 4.12, constata-se que o potencial de equilíbrio, para a reação anódica, é similar ao gráfico da corrente de troca.

Tal comportamento já era esperado, pois ao observar a equação de Butler-Volmer, e consequentemente a equação de Tafel, equações que correlacionam o potencial de equilíbrio com a corrente de troca, constata-se que ao passo que se aumenta a corrente de troca anódica, aumenta-se o potencial de equilíbrio anódico, ou seja, aumenta-se o potencial de corrosão. Sendo assim, seguindo a linha de pensamento relatada no item 4.4.1.1, o uso de adições mais carregadas superficialmente produz concretos com pasta e interface agregado/pasta mais densos e menos porosos, o que dificulta o ingresso de íons agressivos retardando o processo corrosivo, fazendo com que estes corpos de prova de concreto apresentem menores valores de

potencial de equilíbrio (potencial de corrosão), isto quando se trata do ácido fosfórico. No caso do ácido nítrico, o uso de adições mais carregadas superficialmente leva a concretos com melhores propriedades mecânicas devido ao consumo do hidróxido de cálcio na formação do silicato de cálcio hidratado. No entanto, o consumo do hidróxido de cálcio ocasiona uma diminuição no pH da solução do poro do concreto facilitando o ingresso dos íons agressivos que dão início ao fenômeno de corrosão, fazendo com que estes corpos de prova apresentem maiores valores de potenciais de equilíbrio.

A figura 4.13 apresenta os valores do potencial de equilíbrio anódico versus o tipo de cimento.

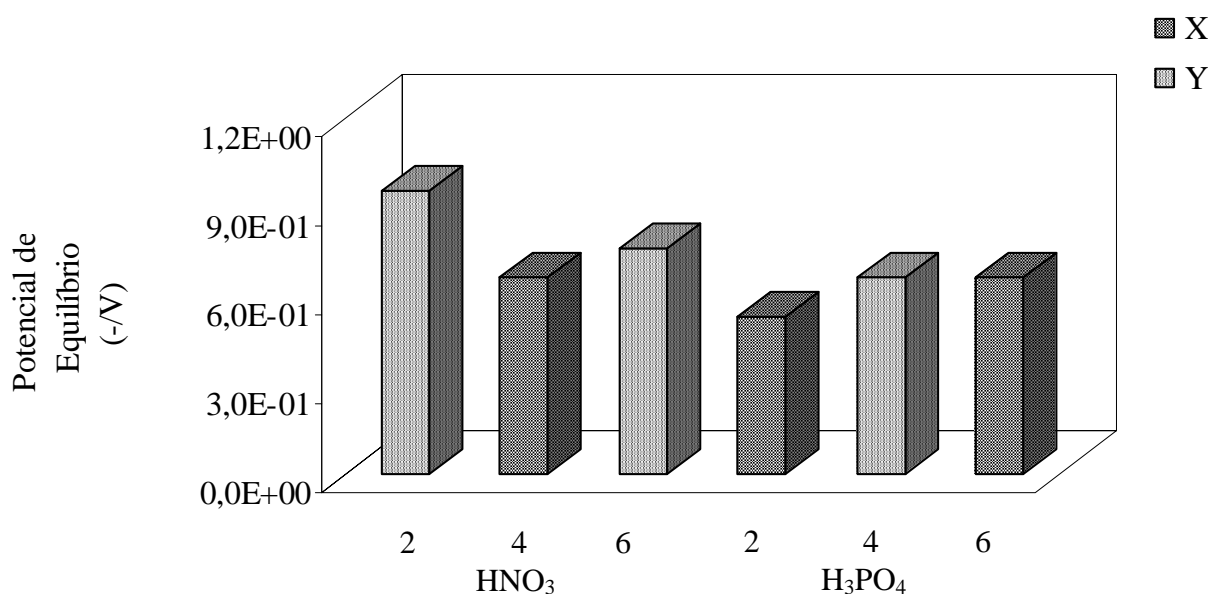


Figura 4.13- Potencial de equilíbrio anódico versus tipo de cimento.

Observando a figura 4.13 constata-se que os concretos confeccionados com o cimento tipo Y apresentam maiores valores de potencial de equilíbrio, quando comparados com os corpos de prova confeccionados com cimento tipo X. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que o uso de material cimentante com maior área superficial necessita de maior quantidade de água para que ocorram devidamente as reações de hidratação do cimento. Quando isto não ocorre, partículas de cimento não reagem levando a uma interface agregado/pasta e uma matriz menos densa, ou seja, mais porosa, o que facilita o ingresso de agentes agressivos e podendo propiciar o início de processos patológicos como a corrosão, resultando em um valor mais negativo de potencial de corrosão.

O efeito da interação tipo de ácido e tipo de cimento pode ser constatado no ponto referente aos corpos de prova confeccionados com sílica ativa tratada com solução de ácido fosfórico com $\text{pH} = 4,0$ e cimento tipo Y, que deveria apresentar um maior valor de potencial de equilíbrio. Este comportamento é explicado pela ação da densidade de carga superficial da sílica que produz um material mais denso e menos poroso, o que dificulta o ingresso de íons agressivos e faz com que este apresente um valor menos negativo de potencial de equilíbrio.

Ressalta-se ainda que os concretos confeccionados com sílica ativa, em comparação àqueles confeccionados sem adição da sílica, apresentam um menor valor do potencial de equilíbrio. Isto se justifica pelo fato do uso de adições melhorarem a qualidade do concreto através da formação de uma pasta mais densa e menos porosa, levando a produção de um material mais resistente aos agentes agressivos, avaliados pelos valores do potencial de corrosão destes.

4.3.1.3- Coeficiente de Simetria para as Reações Anódicas

A tabela que segue apresenta os dados dos coeficientes de simetria das reações anódicas obtidas a partir da simulação dos resultados experimentais executados com velocidade de varredura de 25 mV/s.

Tabela 4.10- Dados de coeficiente de simetria das reações anódica para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Coeficiente de Simetria	
				Anódico	
CPP2	X		2,0	0,55	0,60
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	0,60	0,60
CPP6	X		6,0	0,55	0,60
CPN2	Y		2,0	0,70	0,47
CPN4	X	HNO ₃	4,0	0,55	0,55
CPN6	Y		6,0	0,55	0,5
CPST	X	—	8,0	0,50	0,55
CPPD	X	—	—	0,55	0,55

Um modelo de regressão apresentado na equação 4.6 relaciona os resultados de coeficiente de simetria para a reação anódica obtidos com o ensaio voltamétrico e as variáveis independentes.

$$\alpha_a = \log(50/5,60 \times 10^{-1}) - \exp(100 \times 2,75 \times 10^{-2} P) \quad (4.6)$$

$$(\pm 2,05 \times 10^{-2}) \quad (\pm 2,51 \times 10^{-2})$$

onde: α_a – coeficiente de simetria para reação anódica

P – pH da solução de tratamento da sílica

Observando o modelo e os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que as variáveis independentes tipo de ácido e tipo de ácido e a interação destas não são estatisticamente significativa; indicando que das variáveis estudadas o pH da solução é a variável que exerce influencia no coeficiente de simetria para a reação anódica.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.6 é apresentada na tabela 4.11.

Tabela 4.11- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente de simetria da reação anódica do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	7,455	1	$MQ_R = 7,455$
Resíduo	7,045	10	$MQ_r = 0,704$
F. Ajuste	7,015	4	$MQ_{fa} = 1,753$
E. Puro	0,030	6	$MQ_{ep} = 0,005$
Total	14,501	11	

% de Variação Explicada – 0,5141

% de Variação Explicável – 0,9979

Observando os dados apresentados na tabela 4.11 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 99,8% e que a porcentagem máxima de variação explicada é de 51,4%. Isto significa que os dados das observações podem ser, razoavelmente, representados pelo modelo apresentado na equação 4.6. O teste de Fisher foi aplicado para avaliar a significância estatística da regressão, visto que $F_{1,10} = 1,49$ e que $MQ_R/MQ_r = 10,58$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{1,10}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. O modelo proposto na equação 4.6 não é preditivo.

A figura 4.14 apresenta os coeficientes de simetria versus pHs das soluções de ácido nítrico e fosfórico para tratamento da sílica ativa.

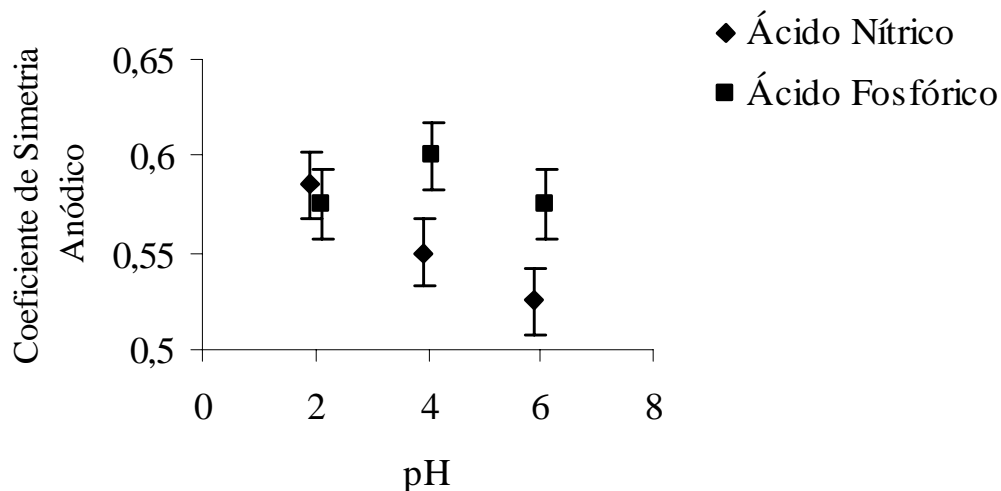


Figura 4.14- Coeficiente de Simetria Anódico versus pH da solução de tratamento.

Analisando a figura 4.14 observa-se que à medida que diminui a densidade de carga na superfície da sílica usada na confecção do concreto, diminui o valor do coeficiente de simetria.

É sabido que o coeficiente de simetria é uma medida da inclinação dos perfis de energia e, portanto, da simetria da barreira para que ocorra a reação (BARD et al, 1980). Faz-se necessário ressaltar que os valores de coeficiente de simetria anódico estão relacionados ao processo de queda ôhmica do concreto.

Assim, os concretos confeccionados com sílica ativa com maior densidade de carga superficial, apresentam maiores valores de coeficiente de simetria. Tal comportamento é justificado pelo fato de que o uso de adições com maior densidade de carga em misturas de concreto resulta num material mais denso devido ao refinamento dos poros, isto leva a um aumento na resistividade do concreto e, conseqüentemente, a um aumento na barreira para a ocorrência da reação (aumento da queda ôhmica).

Importa ressaltar que os altos valores dos coeficientes de simetria apresentados pelas amostras de concreto indicam que o processo de queda ôhmica deve ser considerado.

Um ponto importante a ser abordado neste item diz respeito à reprodutibilidade das medidas realizadas quando é feito um condicionamento no potencial do início da medida.

A figura 4.15 mostra as curvas voltamétricas obtidas para um mesmo corpo de prova sob aplicação de diferentes velocidades de varredura.

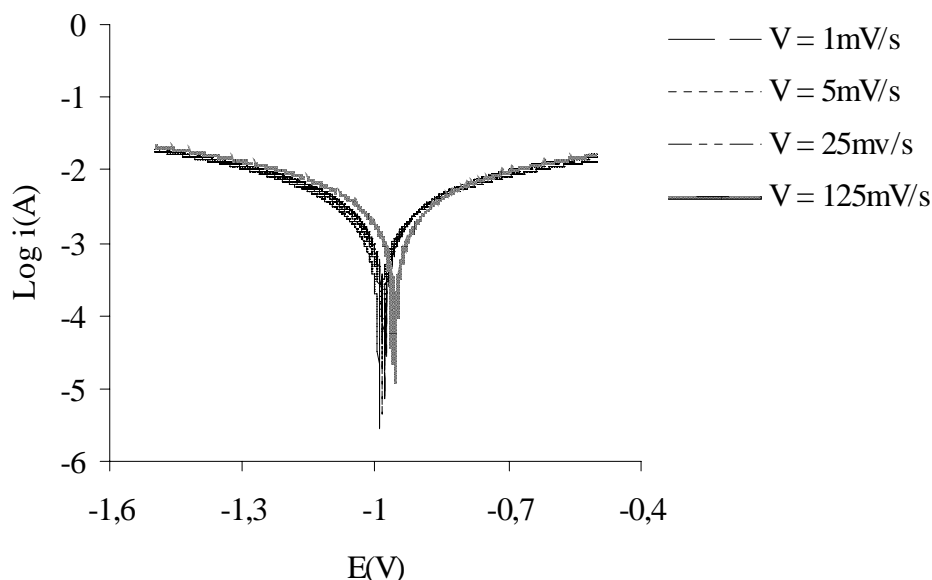


Figura 4.15- Gráfico ilustrativo de curvas obtidas nos ensaios voltamétricos com diferentes velocidades de varredura para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a pH = 2.

Observando as curvas voltamétricas apresentadas na figura 4.15 pode-se constatar que há uma diferença referente aos valores do potencial de equilíbrio total, potencial composto pela adição da parcela referente ao potencial de equilíbrio da reação anódica e da parcela referente à reação catódica.

Segundo TRASATTI et al (1990), durante a realização de um ensaio voltamétrico a superfície de estudo é oxidada e reduzida reversivelmente e que o filme cerâmico é composto de duas camadas de espécies eletroativas; assim, na aplicação de um potencial uma ou outra camada é mais percebida pelo elétron. O condicionamento do potencial no início da medida garante que a mesma camada será percebida quando da realização do ensaio, garantindo a reprodutibilidade da medida.

O comportamento apresentado pelas curvas indica que o tempo de condicionamento adotado na realização dos ensaios não foi suficiente para garantir que uma mesma camada de espécie eletroativa fosse percebida por ora da execução da medida eletroquímica, levando a obtenção de curvas não reprodutíveis.

4.3.2- Medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Objetivando um melhor entendimento do processo eletroquímico de corrosão da armadura imersa no concreto, medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas. Para a obtenção de parâmetros eletroquímicos, um modelo de circuito análogo foi proposto para simular os dados experimentais obtidos.

A figura 4.16 apresenta o circuito análogo utilizado para simular as curvas de Nyquist obtidas a partir da realização dos ensaios.

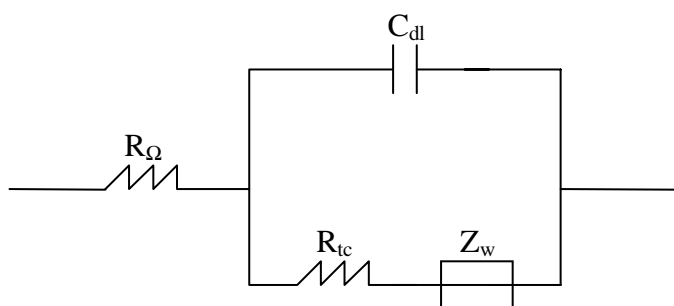


Figura 4.16- Circuito análogo usado na simulação dos dados experimentais.

Um gráfico ilustrando a adequação do circuito análogo proposto aos dados das medidas experimentais é mostrado na figura 4.17.

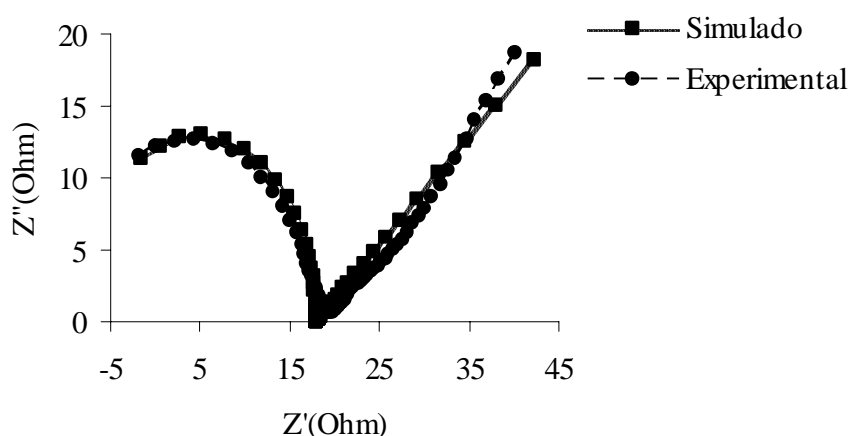


Figura 4.17- Gráfico ilustrativo de curvas obtidas a partir de dados experimentais e da simulação para o corpo de prova confeccionado com sílica tratada com solução de ácido nítrico a $\text{pH} = 2$.

Por meio de uma análise prévia do gráfico da figura 4.17 e do circuito proposto na figura 4.16 pode-se observar a existência de um semicírculo parcial, para as altas frequências, que corresponde ao processo de transferência de carga e da existência da dupla camada elétrica; e, para as baixas frequências, a existência de uma reta representativa do processo de difusão. Além de uma resistência correspondente ao processo de queda ôhmica existente no concreto.

4.3.2.1- Resistência de Transferência de Carga

A tabela 4.12 apresenta os valores das resistências de transferência de carga obtidas a partir da simulação por meio do circuito análogo.

Tabela 4.12- Dados de resistência de transferência de carga para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Resistência de Transferência de Carga (Ôhm)	
CPP2	X		2,0	43	43
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	43	41
CPP6	X		6,0	54	55
CPN2	Y		2,0	30	31
CPN4	X	HNO ₃	4,0	47	48
CPN6	Y		6,0	49	48
CPST	X	—	8,0	29	30
CPPD	X	—	—	08	09

O modelo de regressão apresentado na equação 4.7 relaciona os resultados de resistência de transferência de carga obtidos com o ensaio de impedância espectroscópica e as variáveis independentes.

$$R_{tc} = 43,1 + 7,38P + 0,94A + 3,69C - 1,63PC \quad (4.7)$$

(±0,24) (±0,29) (±0,25) (±0,25) (±0,29)

onde: R_{tc} – corrente de troca para reação anódica

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

PC – interação dos efeitos tipo de cimento e pH

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis tipo de cimento e pH são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influência na resistência de transferência de carga. Porém, observa-se que as interações pH da solução de tratamento e tipo de ácido, bem como, tipo de ácido e tipo de cimento não se mostraram estatisticamente significativa.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.7 é apresentada na tabela 4.13.

Tabela 4.13- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência de transferência de carga do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	675,755	4	$MQ_R = 168,938$
Resíduo	23,1718	7	$MQ_r = 3,310$
F. Ajuste	19,1718	1	$MQ_{fa} = 19,171$
E. Puro	4	6	$MQ_{ep} = 0,666$
Total	698,9271	11	
% de Variação Explicada – 0,9668			
% de Variação Explicável – 0,9942			

Segundo os dados apresentados na tabela 4.13 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 99,4%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 96,6%; a proximidade dos valores de porcentagem significa que o modelo apresentado na equação 4.7 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{4,7} = 4,12$ e que $MQ_R/MQ_r = 51,03$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{4,7}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa; porém não é preditiva.

Para um melhor entendimento do comportamento do parâmetro resistência de transferência de carga em relação as variáveis independentes, um gráfico é apresentado na figura 4.18.

Analisando a figura 4.18 pode-se constatar que este gráfico tem comportamento similar ao da resistência à compressão, onde a resistência de transferência de carga aumenta para concretos confeccionados com sílica ativa mais carregada superficialmente.

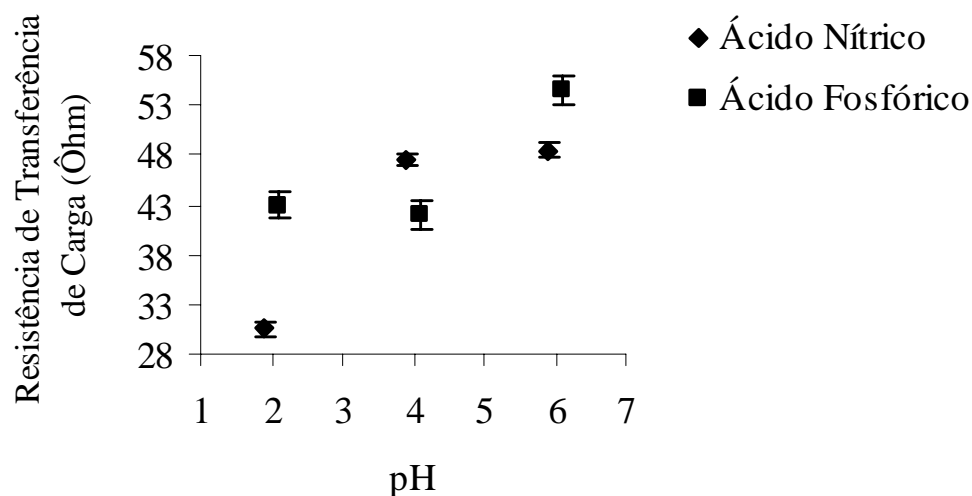


Figura 4.18- Resistência de transferência de carga versus pH.

Tal comportamento pode ser justificado pela densificação da interface aço/concreto, uma vez que a sílica reage com o hidróxido de cálcio, produzido na reação de hidratação do cimento formando o composto silicato de cálcio hidratado, além de outros possíveis compostos formados, estes compõem uma camada superficial formada sobre o aço dificultando a penetração dos íons agressivos e, conseqüentemente, retardando as reações envolvidas no processo de corrosão da armadura de concreto.

Importa ressaltar que as variáveis independentes mais significativas para o parâmetro eletroquímico estudado é o pH das soluções e o tipo de cimento. Isto posto, observando a tabela 4.12 pode-se concluir que os maiores valores de resistência de transferência de carga são apresentados pelos corpos de prova confeccionados com cimento tipo X; visto que este material cimentício possui menor área superficial, uma maior parte dos grãos de cimento se hidrata e reage fornecendo o silicato de cálcio hidratado e, resultando numa interface aço/concreto mais densa, o que leva a concretos mais resistentes ao processo corrosivo.

Faz-se necessário abordar neste item, que os valores de resistência de transferência de carga superior a 16Ω indicam que a atividade de corrosão é desprezível (PRUCKNER, 2001). Considerando tal afirmação e observando os valores das resistências de transferência de carga apresentados na tabela 4.12 pode-se afirmar que os corpos de prova padrão, confeccionados sem adição de sílica ativa apresentam início de processo corrosivo; assim, acredita-se que a adição de sílica ativa a mistura de concreto contribua para retardar e/ou

evitar o início da corrosão da armadura, devido ao melhoramento da qualidade deste compósito através dos efeitos pozolânicos e de filler desta adição.

4.3.2.2- Coeficiente de Difusão

A tabela 4.14 apresenta os valores dos coeficientes de difusão obtidos a partir da simulação por meio do circuito análogo.

Tabela 4.14- Dados de coeficiente de difusão para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Coeficiente de Difusão (m ² /s)	
CPP2	X		2,0	0,60	0,70
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	0,60	0,70
CPP6	X		6,0	0,75	0,80
CPN2	Y		2,0	1,00	1,15
CPN4	X	HNO ₃	4,0	0,77	0,75
CPN6	Y		6,0	0,75	0,75
CPST	X	—	8,0	0,80	0,80
CPPD	X	—	—	0,70	0,65

O modelo de regressão apresentado na equação 4.8 relaciona os resultados do coeficiente de difusão obtidos com o ensaio de impedância espectral e as variáveis independentes.

$$\sigma = 0,76 - 0,05P - 0,08A - 0,02C + 0,11AP + 0,05AC \quad (4.8)$$

(±0,018) (±0,022) (±0,018) (±0,018) (±0,022) (±0,018)

onde: σ – coeficiente de difusão

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

AP – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

AC – interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis tipo de cimento e

ácido e tipo de ácido e pH são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influencia no coeficiente de difusão dos corpos de prova de concreto. Ressalta-se que a interação PC – pH da solução e tipo de cimento – não mostrou-se estatisticamente significativa para a propriedade estudada.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.8 é apresentada na tabela 4.15.

Tabela 4.15- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente de difusão do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	0,24683	5	$MQ_R = 0,04936$
Resíduo	0,02276	6	$MQ_r = 0,00379$
F. Ajuste	$6,06 \times 10^{-5}$	0	
E. Puro	0,0227	6	
Total	0,26959	11	

% de Variação Explicada – 0,9155
 % de Variação Explicável – 0,9158

Segundo os dados apresentados na tabela 4.15 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 91,6%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 91,5%; a proximidade dos valores de porcentagem significa que o modelo apresentado na equação 4.8 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{5,6} = 4,39$ e que $MQ_R/MQ_r = 13,01$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{5,6}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. E, em virtude da impossibilidade de quantificar as variáveis tipo de cimento e tipo de ácido, o modelo não é preditivo.

A figura 4.19 apresenta o gráfico do parâmetro eletroquímico: coeficiente de difusão versus as variáveis pH da solução de tratamento e tipo de ácido usado no tratamento as sílica ativa.

Analisando a figura 4.19 pode-se constatar que o coeficiente de difusão, para amostras de concreto confeccionadas com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico, diminui com o uso da sílica menos carregada superficialmente. Tal comportamento pode ser

justificado pelo fato de quando se usa sílica mais carregada superficialmente, esta se torna mais reativa, produzindo mais silicato de cálcio hidratado; assim, íons NO_3^- ficam livres na solução dos poros do concreto, tendo em vista a solubilidade e a alta ionização dos nitratos, levando a estes corpos de prova apresentarem um maior processo de transferência de massa sob a aplicação de um estímulo elétrico e, conseqüentemente, um maior valor do coeficiente de difusão.

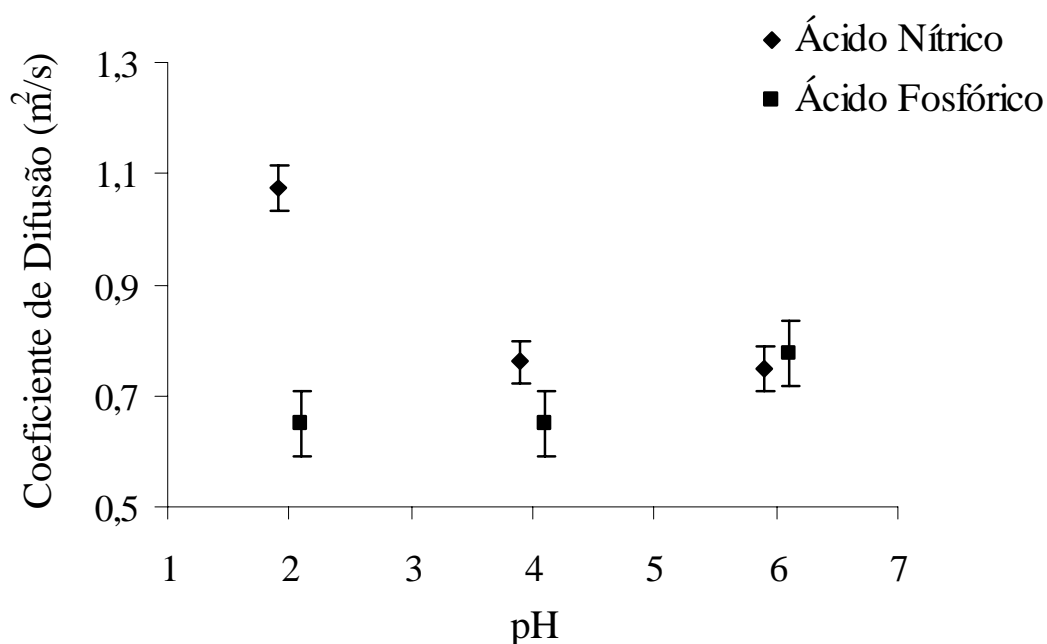


Figura 4.19- Coeficiente de difusão versus pH.

No caso dos corpos de prova de concreto confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido fosfórico, o coeficiente de difusão aumenta com o uso de sílica menos carregada superficialmente. Tendo a sílica mais carregada superficialmente reagido, os íons PO_4^{3-} livres reagem com o cálcio presente no cimento formando um composto estável, considerando que os fosfatos são insolúveis e de ionização moderada; assim, quanto mais carga na superfície da adição, mais composto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ serão formados e, menos íons livres estarão presentes na solução do poro do concreto para serem transportados, resultando em menores valores do coeficiente de difusão.

Fazendo-se referência ao tipo de cimento, pode-se constatar que os corpos de prova confeccionados com cimento de maior área superficial e, uma determinada quantidade de água de amassamento, apresentam menores valores de coeficiente de difusão. Caso seja usada uma menor quantidade de água para a hidratação das partículas de cimento, do que a

necessária, algumas destas partículas não reagirão deixando de produzir compostos químicos, como o hidróxido de cálcio. Estes compostos reagiriam com a adição e os íons adsorvidos em sua superfície produzindo novos compostos capazes de se solubilizarem, dependendo das características químicas destes, aumentando a quantidade de íons livres na solução presente nos poros do concreto; e assim, resultando numa maior transferência de massa, ou seja, num maior processo de difusão.

4.3.2.3- Resistência da Queda Ôhmica

A tabela 4.16 apresenta os valores das resistências ôhmicas obtidas a partir da simulação por meio do circuito análogo.

Tabela 4.16- Dados da resistência ôhmica para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Resistência Ôhmica (Ω)	
CPP2	X		2,0	-10	-28
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	-24	-29
CPP6	X		6,0	-14	-16
CPN2	Y		2,0	-11	-09
CPN4	X	HNO ₃	4,0	-11	-09
CPN6	Y		6,0	-35	-36
CPST	X	—	8,0	-09	-10
CPPD	X	—	—	-03	-04

O modelo de regressão apresentado na equação 4.9 relaciona os resultados da resistência ôhmica obtidas com o ensaio de impedância espectrocópica e as variáveis independentes.

$$R_{\Omega} = -18,44 - 5,37P - 2,68A + 5,56C + 7,37PC \quad (4.9)$$

(±1,58) (±1,94) (±1,68) (±1,68) (±1,94)

onde: R_{Ω} – resistência ôhmica

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

PC – interação dos efeitos tipo de cimento e pH

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que todas as variáveis independentes e a interação das variáveis tipo de cimento e pH são estatisticamente significativa; indicando que todos exercem influencia na resistência ôhmica dos corpos de prova de concreto. Ressalta-se que as interações pH da solução de tratamento e tipo de ácido, bem como, tipo de ácido e tipo de cimento não se apresentaram estatisticamente significativas para o processo estudado.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.9 é apresentada na tabela 4.17.

Tabela 4.17- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a resistência ôhmica do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	1014,255	4	$MQ_R = 253,564$
Resíduo	197,672	7	$MQ_r = 28,239$
F. Ajuste	16,672	1	$MQ_{fa} = 16,672$
E. Puro	181	6	$MQ_{ep} = 30,167$
Total	1211,927	11	

% de Variação Explicada – 0,8369
 % de Variação Explicável – 0,8506

Segundo os dados apresentados na tabela 4.17 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 85,06%, enquanto que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 83,69%; a proximidade dos valores de porcentagem significa que o modelo apresentado na equação 4.9 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{4,7} = 4,12$ e que $MQ_R/MQ_r = 8,97$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{4,7}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. Contudo o modelo proposto não pode ser utilizado para predizer valores da propriedade estudada, visto que as variáveis tipo de cimento e tipo de ácido não são quantificadas.

Objetivando uma melhor visualização do comportamento do processo de queda ôhmica presente no concreto, versus as variáveis independentes estudadas um gráfico relacionando este parâmetro eletroquímico e o pH da solução de tratamento da sílica é mostrado na figura 4.20.

Analisando o gráfico da figura 4.20, pode-se observar que a resistência referente a queda ôhmica apresenta menores valores para concretos confeccionados com sílica ativa mais carregada superficialmente.

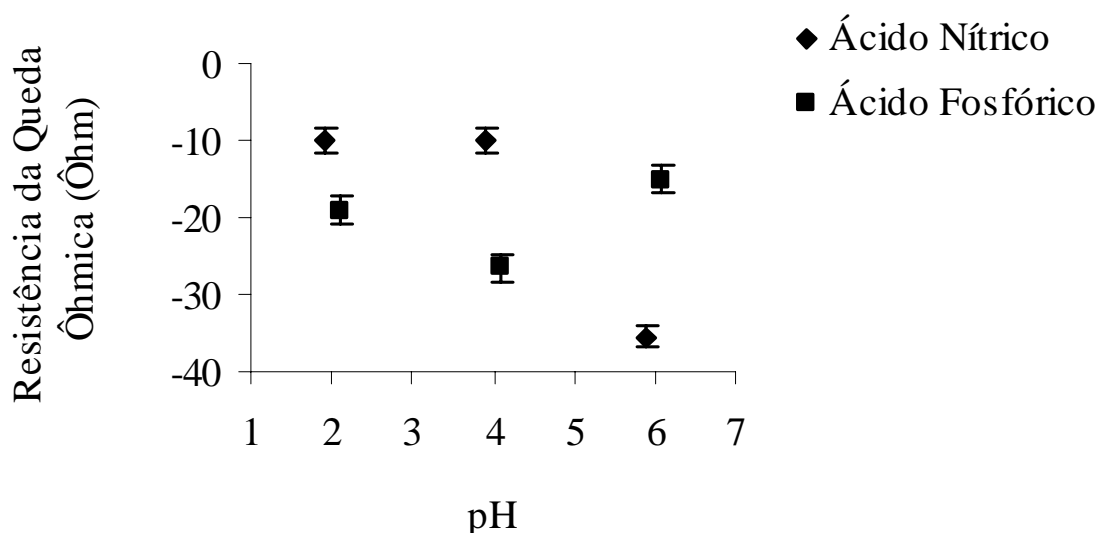


Figura 4.20- Resistência da queda ôhmica versus pH da solução de tratamento.

É sabido que a resistência ôhmica está diretamente relacionada à porosidade, o grau de saturação dos poros, à concentração iônica da solução, à espessura de revestimento da armadura, entre outros fatores (VIEIRA, 2003).

Assim, o uso da sílica ativa com maior densidade de carga superficial em misturas de concreto produz um material menos poroso e, conseqüentemente, com estrutura mais densa em sua pasta e interface aço/concreto. Isto acarreta num material compósito de melhor qualidade, que apresenta uma maior resistividade e uma maior resistência ôhmica.

O efeito do tipo de cimento, usado na confecção dos corpos de prova, na resistência ôhmica, representada pela equação 4.9, pode ser constatado pelos valores apresentados na tabela 4.16. Observando a tabela 4.16 pode-se constatar que os corpos de prova confeccionados com o uso de cimento com menor área superficial apresentaram menores valores da resistência ôhmica. Ao passo que, o comportamento dos corpos de prova confeccionados com cimento tipo X apresentaram menores valores de resistência á queda ôhmica.

Faz-se necessário ressaltar o fato dos resultados de resistência ôhmica apresentar valores negativos. Uma possível explicação para tal comportamento deve-se a existência da

camada passivante de óxidos formada na superfície do aço, uma vez que neste caso, durante a realização da medida, o sobrepotencial continua aumentando, enquanto a corrente começa a diminuir, dando a impressão de se ter uma resistência negativa.

4.3.2.4- Capacitância da Dupla Camada Elétrica

A tabela 4.18 apresenta os valores das capacitâncias da dupla camada obtidas a partir da simulação por meio do circuito análogo.

Tabela 4.18- Dados da capacitância da dupla camada para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Capacitância da Dupla Camada (F)	
CPP2	X		2,0	0,001	0,001
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	0,001	0,001
CPP6	X		6,0	0,010	0,010
CPN2	Y		2,0	0,010	0,010
CPN4	X	HNO ₃	4,0	0,001	0,001
CPN6	Y		6,0	0,001	0,001
CPST	X	—	8,0	0,010	0,010
CPPD	X	—	—	0,010	0,010

O modelo de regressão apresentado na equação 4.10 relaciona os resultados da capacitância da dupla camada obtidas com o ensaio de impedância espectroscópica e as variáveis independentes.

$$C_d = 3,25 \times 10^{-3} + 0,00P + 0,00A + 0,00C + 4,50 \times 10^{-3}PA + 2,25 \times 10^{-3}AC \quad (4.10)$$

$(\pm 0,0) \quad (\pm 0,0) \quad (\pm 0,0) \quad (\pm 0,0) \quad (\pm 0,0) \quad (\pm 0,0)$

onde: C_d – capacitância da dupla camada

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

C – tipo de cimento

PA – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

AC – interação dos efeitos tipo de ácido e tipo de cimento

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que apenas as interações das variáveis tipo de cimento e tipo de ácido e tipo de ácido e pH da solução de tratamento da sílica são consideradas significativas; indicando que estas interações exercem influência na capacitância da dupla camada elétrica dos corpos de prova de concreto.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.10 é apresentada na tabela 4.19.

Tabela 4.19- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para a capacitância da dupla camada elétrica do concreto.

	Análise de Variância	Grau de Liberdade	Médias
Regressão	$2,27 \times 10^{-4}$	5	$MQ_R = 4,548 \times 10^{-5}$
Resíduo	$6,07 \times 10^{-7}$	6	$MQ_r = 1,012 \times 10^{-7}$
F. Ajuste	$6,07 \times 10^{-7}$	0	
E. Puro	0	6	
Total	$2,28 \times 10^{-4}$	11	

% de Variação Explicada – 1,0
 % de Variação Explicável – 1,0

Segundo os dados apresentados na tabela 4.19 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 100%, e que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 100%. O que significa que o modelo apresentado na equação 4.10 representa completamente os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{5,6} = 4,39$ e que $MQ_R/MQ_r = 449,8$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{5,6}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. O modelo proposto não é preditivo.

Com o objetivo de uma melhor visualização do comportamento deste parâmetro eletroquímico em relação as variáveis independentes em estudo neste trabalho, um gráfico é apresentado na figura 4.21.

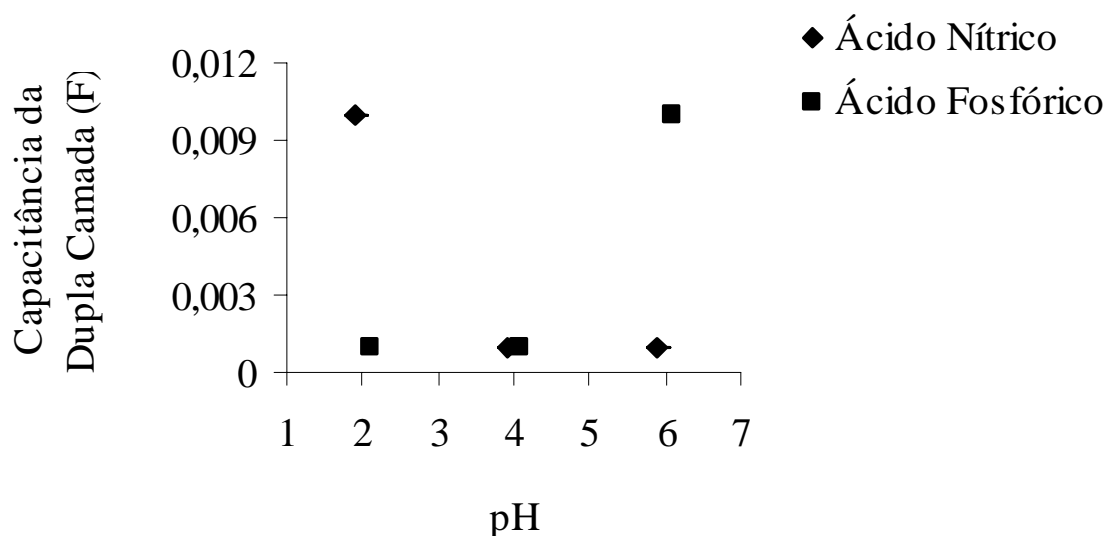


Figura 4.21- Capacitância da dupla camada versus pH da solução de tratamento.

Analisando a figura 4.21 observa-se que os maiores valores da capacitância da dupla camada são apresentados pelos corpos de prova confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico a $\text{pH} = 2,0$ e ácido fosfórico a $\text{pH} = 6,0$.

Faz-se necessário ter conhecimento que a capacitância é uma medida correspondente a inclinação da reta formada pela densidade de carga na superfície do metal e da diferença de potencial. E que, a partir de certo valor de potencial os íons na superfície do metal reagirão fazendo com que íons que se encontram na solução dos poros do concreto migrem para a superfície do metal para dá prosseguimento às reações que ali ocorrem (BARD et al, 1980).

Isto posto, pode-se dizer que os valores da capacitância da dupla camada estão relacionados aos valores do coeficiente de difusão e da resistência da transferência de carga das amostras de concreto. Assim, comparando-se os gráficos das figuras 4.19 e 4.21 nota-se que estes apresentam comportamentos similares.

Está claro que os maiores valores de capacitância apresentados pelos corpos de prova de concreto depende da qualidade do material. Uma vez que, quando do uso da sílica tratada com ácido nítrico, quanto mais carga houver em sua superfície após as reações desta com os compostos de hidratação do cimento, mais íons ficam disponíveis na solução dos poros do concreto. Isto resulta num maior processo de difusão e, por conseguinte, num maior valor de capacitância da dupla camada. No caso da sílica tratada com soluções de ácido fosfórico, quanto mais carregada superficialmente, após as reações com o hidróxido de cálcio formado na hidratação, mais íons fosfatos estarão disponíveis e tenderão a reagir com o hidróxido de

cálcio restante. Assim, a existência de poucos íons na solução do poro do concreto resulta num menor processo de difusão e numa menor quantidade de íons na superfície do metal, ou seja, numa menor capacitância da dupla camada elétrica.

Deve-se ressaltar que, de acordo com a tabela 4.18, não foi observado variação nos valores da capacitância da dupla camada para os corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa sem tratamento e sem adição de sílica ativa.

4.3.2.5- Coeficiente da Área do Eletrodo de Trabalho

A tabela 4.20 apresenta os valores dos coeficientes da área do eletrodo obtidos a partir da simulação por meio do circuito análogo.

Tabela 4.20- Dados dos coeficientes da área do eletrodo de trabalho, o aço, para o concreto estudado.

Nomenclatura	Cimento	Ácido	pH	Coeficiente da Área do Eletrodo	
CPP2	X		2,0	1,00	1,00
CPP4	Y	H ₃ PO ₄	4,0	1,00	1,00
CPP6	X		6,0	1,00	1,00
CPN2	Y		2,0	1,02	1,03
CPN4	X	HNO ₃	4,0	1,50	1,11
CPN6	Y		6,0	1,50	1,50
CPST	X	—	8,0	1,02	1,02
CPPD	X	—	—	1,10	1,15

O modelo de regressão apresentado na equação 4.11 relaciona os resultados do coeficiente da área do eletrodo, obtidos com o ensaio de impedância espectroscópica, e as variáveis independentes.

$$\alpha = 1,118 + 0,118P - 0,138A - 0,118PA \quad (4.11)$$

(±0,032) (±0,039) (±0,032) (±0,039)

onde: α – coeficiente da área do eletrodo

P – pH da solução de tratamento da sílica

A – tipo de ácido

PA – interação dos efeitos tipo de ácido e pH

Observando os valores dos erros padrão dos parâmetros do modelo proposto, pode-se concluir que apenas as variáveis tipo de ácido e pH, bem como a interação dos efeitos tipo de ácido e pH da solução de tratamento da sílica são consideradas significativas; indicando que todos os citados acima exercem influencia no coeficiente da área do eletrodo corpos de prova de concreto. Importa ressaltar que as demais interações: tipo de ácido e pH da solução e tipo de cimento e pH da solução não se mostraram estatisticamente significativas.

A análise de variância do modelo de regressão proposto na equação 4.11 é apresentada na tabela 4.21.

Tabela 4.21- Análise de variância para o ajuste do modelo obtido para o coeficiente da área do eletrodo do concreto.

Análise de Variância		Grau de Liberdade	Médias
Regressão	0,459	3	$MQ_R = 0,1533$
Resíduo	0,083	8	$MQ_r = 0,0104$
F. Ajuste	0,007	2	$MQ_{fa} = 0,0035$
E. Puro	0,076	6	$MQ_{ep} = 0,0126$
Total	0,543	11	
% de Variação Explicada – 0,8468			
% de Variação Explicável – 0,8598			

Segundo os dados apresentados na tabela 4.21 pode-se afirmar que a porcentagem máxima de variação explicável é de 85,98%, e que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é de 84,68%; o que significa que o modelo apresentado na equação 4.10 representa bem os dados obtidos a partir da simulação das observações experimentais. Para avaliar a significância estatística da regressão o teste de Fisher foi aplicado, visto que $F_{3,8} = 4,07$ e que $MQ_R/MQ_r = 14,74$, e sendo $MQ_R/MQ_r > F_{3,8}$, pode-se afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. O modelo proposto não é serve para fins preditivos.

Observando a tabela 4.20 e a figura 4.22 pode-se constatar que o coeficiente representativo da área do eletrodo não varia para os corpos de prova confeccionados com sílica tratada com ácido fosfórico; ao passo que para o ácido nítrico, maiores valores do coeficiente da área do eletrodo é observado para os corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa com menor densidade de carga superficial.

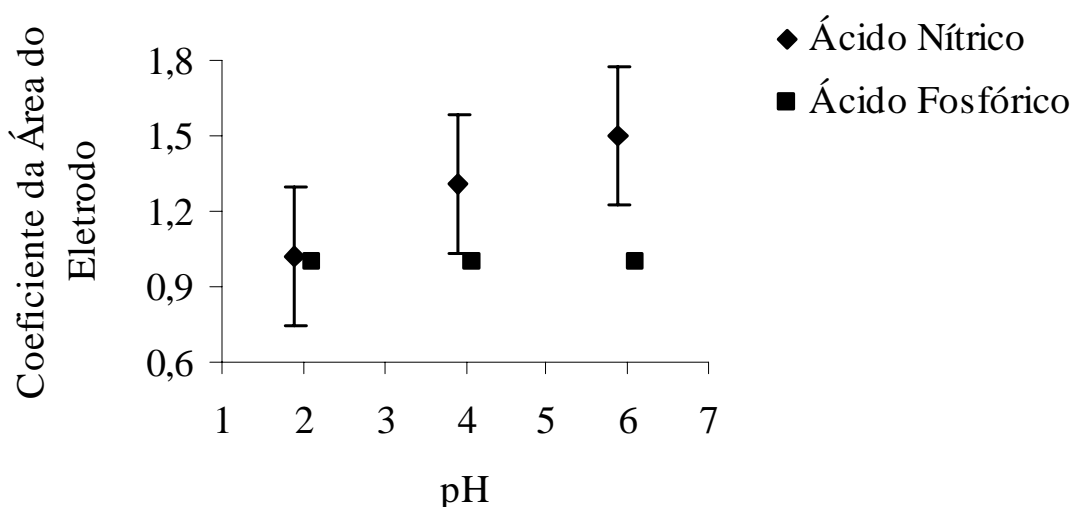


Figura 4.22- Coeficiente de área do eletrodo versus pH da solução de tratamento.

Para um melhor entendimento do comportamento apresentado pelo parâmetro eletroquímico estudado neste item, deve-se considerar que este está relacionado à densidade de carga na superfície do metal, ou seja, com a capacitância da dupla camada elétrica.

Assim, um maior valor do coeficiente de área do eletrodo significa que o eletrodo de trabalho, o aço, apresenta uma maior área livre da adsorção dos íons, e conseqüentemente, um menor valor de capacitância.

Isto posto, quando se usa sílica com maior densidade de carga superficial, na confecção da mistura de concreto, após a reação desta com o hidróxido de cálcio, haverá uma maior disponibilidade dos íons na solução contida no poro do concreto. Sob a aplicação de um determinado estímulo, os íons migram para a superfície do aço diminuindo a área superficial livre de cargas.

No que diz respeito aos corpos de prova confeccionados com sílica sem tratamento e sem adição de sílica ativa, pode-se observar que os valores do coeficiente de área são relativamente menores para os concretos confeccionados com sílica ativa sem tratamento, quando comparados com os corpos de prova padrão. Uma possível explicação para tal fato deve-se a uma mudança no pH da solução dos poros do concreto, quando do uso da sílica, que facilita a migração de íons para a superfície do eletrodo de modo que estes apresentem menor área superficial livre da adsorção de íons.

CONSIDERAÇÕES

FINAIS

CAPÍTULO 5

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1- CONCLUSÕES

No presente trabalho foi avaliada a influência da adição de sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico ou fosfórico a diferentes pH's em propriedades do concreto como abatimento, resistência à compressão, permeabilidade e parâmetros relativos à corrosão das armaduras.

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes ao efeito do tratamento da superfície da sílica ativa em propriedades do concreto, obtidas a partir da análise estatística dos resultados dos ensaios realizados. Salienta-se que as conclusões aqui apresentadas referem-se às condições específicas do programa experimental desenvolvido no presente trabalho; não devendo ser considerado de forma absoluta, e necessitando da realização de pesquisas complementares para aumentar o conhecimento sobre a atuação e desempenho para a sílica ativa amorfa tratada superficialmente.

5.1.1- Ensaio Eletroforético

- O tratamento de superfície da sílica ativa com soluções de ácido nítrico e fosfórico a diferentes pHs: 2,0; 4,0 e 6,0 modifica a densidade de carga na superfície da sílica, o que é constatado pela mobilidade das partículas;
- A carga na superfície da sílica tratada com soluções de ácido nítrico e fosfórico é composta de ânios;
- A sílica tratada com soluções de ácido nítrico de pH = 4,0 e ácido fosfórico de pH = 2,0 apresentaram os maiores valores de mobilidade eletroforética, em módulo; conseqüentemente, maior adsorção a superfície da sílica.

5.1.2- Ensaio das Propriedades do Concreto

5.1.2.1- Abatimento

- Concretos confeccionados com sílica ativa com maior densidade de carga superficial apresentaram menores abatimentos;
- A adição de sílica ativa sem tratamento na confecção de corpos de prova de concreto não apresentou influência no abatimento, quando comparado com concretos sem adição de sílica ativa;
- Concretos com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico de $\text{pH} = 4,0$ e fosfórico de $\text{pH} = 2,0$ apresentaram os menores valores de abatimento: 7,0 e 6,5 cm, respectivamente.

5.1.2.2- Resistência à Compressão

- A adição de sílica ativa ao concreto aumenta a resistência à compressão;
- Concretos confeccionados com sílica ativa apresentando maior densidade de carga superficial mostraram maiores valores de resistência à compressão;
- As amostras de concreto confeccionadas com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico de $\text{pH} = 4,0$ apresentaram maiores valores de resistência à compressão;

5.1.2.3- Permeabilidade

- A adição de sílica ativa ao concreto diminui a permeabilidade do mesmo;
- Os concretos confeccionados com sílica ativa apresentando maior densidade de carga superficial mostraram menores valores de permeabilidade;
- Os corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico de $\text{pH} = 4,0$ apresentaram-se menos permeáveis;
- Concretos confeccionados com cimentos de menor área superficial apresentaram menor permeabilidade.

5.1.3- Parâmetros Eletroquímicos

5.1.3.1- Corrente Anódica

- A adição de sílica ativa nas misturas de concreto diminui a corrente de corrosão;

- Para concretos confeccionados com sílica ativa mais carregada superficialmente, os valores da corrente de corrosão apresentaram-se menores;
- Os corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico de $\text{pH} = 4,0$ apresentaram os menores valores de corrente de corrosão;
- Os concretos confeccionados com cimento de menor área superficial apresentaram menores valores de corrente de corrosão.

5.1.3.2- Potencial de Equilíbrio para a Reação Anódica

- A adição de sílica ativa no concreto aumentou o potencial de corrosão;
- O uso de sílica ativa mais carregada superficialmente na produção de misturas de concreto, resulta em compósitos de maior potencial de corrosão;
- O maior valor de potencial de corrosão foi observado nos corpos de prova confeccionados com adição de sílica ativa tratada com solução de solução de ácido fosfórico de $\text{pH} = 2,0$;
- Os concretos confeccionados com cimento de menor área superficial apresentaram maiores valores de potencial de corrosão.

5.1.3.3- Coeficiente de Simetria para a Reação Anódica

- Os altos valores apresentados pelo coeficiente de simetria indicam que o processo de queda ôhmica deve ser considerado;
- Concretos confeccionados com sílica ativa com maior densidade de carga apresentaram maiores valores de coeficiente de simetria;
- Os concretos confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido nítrico e fosfórico a $\text{pH} = 6,0$ apresentaram menor valor do coeficiente de simetria.

Ressalta-se ainda que, no que diz respeito a reprodutibilidade das medidas voltamétricas, o tempo de condicionamento do potencial no início da medida não foi suficiente para garantir que a medida estava sendo realizada no mesmo ponto.

5.1.3.4- Resistência de Transferência de Carga

- A resistência de transferência de carga aumenta para concretos confeccionados com sílica ativa mais carregada superficialmente;

- Os concretos confeccionados com cimento de menor área superficial apresentaram maiores valores de resistência de transferência de carga;
- Os altos valores de resistência de transferência de carga indicam que a atividade de corrosão é desprezível;
- Os concretos confeccionados sem adição de sílica ativa apresentou uma certa atividade corrosiva.

5.1.3.5- Coeficiente de Difusão

- Para os concretos confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico, o coeficiente de difusão diminui com o uso de sílica menos carregada superficialmente;
- Enquanto que, para o tratamento com ácido fosfórico, o coeficiente de difusão aumenta com o uso de sílica menos carregada superficialmente;
- Os menores valores dos coeficientes de difusão foram apresentados pelos corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido fosfórico de pH's 2,0 e 4,0;
- Os corpos de prova confeccionados com cimento de maior área superficial apresentaram menores valores de coeficiente de difusão.

5.1.3.6- Resistência de Queda Ôhmica

- A resistência ôhmica é maior para corpos de prova de concretos confeccionados com sílica ativa mais carregada superficialmente;
- Os corpos de prova confeccionados com cimento de menor área superficial apresentaram menores valores de resistência ôhmica;
- O maior valor de resistência ôhmica é apresentado pelos corpos de prova confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido nítrico de pH 6,0 e ácido fosfórico de pH 4,0.

5.1.3.7- Capacitância da Dupla Camada

- Concretos confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido nítrico apresentaram maiores valores de capacitância da dupla camada para sílica mais carregada superficialmente;

- No caso de concretos confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido fosfórico apresentam menores valores de capacitância para sílicas mais carregadas superficialmente.

5.1.3.8- Coeficiente da Área do Eletrodo de Trabalho

- Os concretos confeccionados com sílica ativa tratada com soluções de ácido fosfórico não apresentaram variação no valor do coeficiente de área do eletrodo;
- Os concretos confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido fosfórico não apresentaram variação no valor do coeficiente de área do eletrodo;
- No caso de corpos de prova confeccionados com sílica tratada com soluções de ácido nítrico, maiores valores de coeficiente de área são observados quando do uso da sílica com menor densidade de carga superficial.

5.1.4- Conclusão Final

Diante dos resultados obtidos nos ensaios realizados na presente pesquisa, constatou-se que as propriedades do concreto são influenciadas pela densidade de carga na superfície da sílica ativa. Dessa forma, foi possível concluir que o uso de sílica ativa mais carregada superficialmente, na confecção de misturas de concreto produziram concretos com melhor qualidade: maior resistência à compressão, menor permeabilidade e menor corrente de corrosão.

No que diz respeito ao tipo de cimento, observou-se que o uso de cimentos com menor área superficial na confecção de misturas de concreto, resultou em concretos de melhor qualidade; considerando a relação água /cimento utilizada na pesquisa.

5.2- SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Devido à abrangência do tema, e os inúmeros fatores que podem influenciar o efeito da densidade de carga superficial da sílica ativa em propriedades do concreto, que não puderam ser abordados em função de delimitações da pesquisa. Bem como, a necessidade do desenvolvimento de novas pesquisas para consolidar e complementar as considerações apresentadas no presente trabalho. Sugere-se:

- Realizar ensaios variando a quantidade de sílica tratada adicionada ao concreto;
- Avaliar o pH da solução presente nos poros de corpos de prova de concreto confeccionados com sílica ativa tratada superficialmente;

- Realizar ensaios utilizando plastificante ou superplastificante, para avaliar o efeito das interações entre a sílica tratada e aditivos;
- Propor um modelo para simular as curvas voltamétricas considerando os efeitos de difusão e queda ôhmica;
- Avaliar o efeito do composto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ na resistência à compressão;
- Estudar o efeito do uso de misturas de cimentos nas propriedades do concreto confeccionados com sílica tratada.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – NBR 10786 – *Concreto Endurecido-Determinação do Coeficiente de Permeabilidade à Água*, 1989.

ACI COMMITTEE 222. *Corrosion of metals in concrete*. Trad. ABRACO, Corrosão e Proteção, nº 2, 1989.

AITCIN, P. C. *Concreto de Alto Desempenho*. São Paulo: Pini, 2000.

ALSHAMSI, A. M. et al. *Development of a permeability apparatus for concrete and mortar*. Cement and Concrete Research, v. 32, p. 1-7, 2002.

ANDRADE, C. et al. *Tendências actuales em la investigación sobre corrosion de armaduras*. Informes de la Construcción, v.40, n.398, p. 7-14, 1988.

ARYA, C. Et Al. *Factors Influencing Chloride-Binding In Concrete*. Cement and Concrete Research, v.20, p.291-300, 1990.

BANTHIA, N. et al. *Water Permeability of Cement Paste*. Cement and Concrete Research, v. 19, p. 727-736, 1989.

BARBUCCI, A. et al. *Organic Coatings for Concrete Protection: liquid water and vapour permeabilities*. Progress in Organic Coatings, v. 30, p. 293-297, 1997.

BARD, A. J. et al. *Electrochemical Methods*. USA: John Wiley & Sons, 1980.

BARRETO, A. D., *Influência das Adições de Hidróxido de Sódio e Sacarose nas Propriedades Mecânicas e Elétricas do Microconcreto*. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

BASHEER, I. et al. *Assessment of the durability of concrete from its permeation*

properties: a review. Construction and Building Materials, v. 15, p. 93-103, 2001.

BOCKRIS, J. O'M. et al. *Modern Electrochemistry*. 4th ed, v.2, New York: Plenum Press, 1973.

BOZZINI, B. A. *Simple Numerical procedure for the Simulation of "Lifelike" Linear-Sweep Voltamograms*. Journal of Chemical Education, v. 77, 2000.

BYFORS, K. *Influence of Silica Fume and Flyash on Chloride Diffusion and pH Values in Cement Paste*. Cement and Concrete Research, v. 17, p. 115-130, 1987.

CALISKAN, S. *Aggregate/mortar interface: influence of silica fume at the micro- and macro- level*. Cement and Concrete Composites, v.25, p. 557-564, 2003.

CAO, H. T. et al. *Corrosion of steel in concrete with and without silica fume*. Cement and Concrete Research, v. 21, p. 316-324, 1991.

CHOI, Y. S. et al. *corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete*. Corrosion Science, 2005 (Article in press).

DAL MOLIN, D. C. C. *Contribuição ao Estudo das Propriedades Mecânicas dos Concretos de Alta Resistência com e sem Adição de Microsílica*. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 286p, 1985.

DOTTO, J. M. R. et al. *Influence of silica fume addition on concretes physical properties and corrosion behaviour of reinforcement bars*. Cement and Concrete Composites, v. 25, 2003 (Article in press).

FEITOSA, C. A. G. *Avaliação da sensibilidade do ensaio de penetração de água sob pressão e de um índice de permeabilidade para o concreto*. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 79p., 2000.

FIGUEIREDO, E. P. et al. *Assim Caminha a Corrosão*. Técnica, nº 10, p. 28-33, 1994.

GEYER, A. L. B. et al. *Porosidade e Permeabilidade do Concreto*. Boletim Técnico da Escola da USP, Escola Politécnica de São Paulo, 2001.

HELENE, P. R. L. *Contribuição ao Estudo da Corrosão em Armaduras de Concreto Armado*. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 231p., 1993.

KOSMULSKI, M. et al. *Positive Electrokinetic Charge of Silica in the Presence of Chlorides*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 208, p. 543-545, 1998.

KOSMULSKI, M. *Oxide/electrolyte: electric double layer in mixed, solvent systems*. Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 95, p. 81-100, 1995.

LARRARD, F. de. *Concrete mixture proportioning – A scientific approach*. London: E & FN Spon, 1999.

LEMAITRE, J. et al. *Mécanique des Matériaux Solides*. Paris: Dumond, 1998.

LI, X. et al. *Improving silica fume for concrete by surface treatment*. Cement and Concrete Research, v. 28, p. 493-498, 1998.

LONG, A. E. et al. *Why assess the properties of near-surface concrete?*. Construction and Building Materials, v. 15, p. 65-79, 2001.

MALE, P. *Properties of micrissilica concrete*. Concrete, London, v. 23, n.8, Sept., p. 31-41, 1989.

MALHOTRA, V. M. *Superplasticizers: a global review with emphasis on durability and innovative concretes*. In: Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete. Detroit: ACI, p. 1-20, 1989.

MATOS, O. C. *Técnicas Eletroquímicas no estudo e avaliação da corrosão de*

armaduras em concreto – uma revisão. 4º Seminário de Corrosão na Construção Civil – ABRACO, Rio de Janeiro, Dezembro, p. 64-77, 1990.

MEHTA, P. K.; MOTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini, 1994.

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

MOLLOY, B. T, et al. *Influence of FPA, Slag and Microsilica os chloride induced corrosion of reinforcement in concrete*. Cement and Concrete Research. V. 21, p.819-834, 1991.

MURAMATSU, K. et al. *Two dimensional assemblies of colloidal SiO₂ and TiO₂ particles prepared by Langmuir-Blodgett Technique*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 242, p. 127-182, 2001.

NATARAJA, M. C. et al. *Stress-strain Curves for Steel-fiber reinforced Concrete unde Compression*. Cement and Concrete Composites, v. 21, p. 383-390, 1999.

NAWY, E. G. *Fundamentals of high strength high performance concrete*. England: Longman Group Limited, 1996.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 2ª ed. Rev. Atual., São Paulo: Pini, 1997.

PANOSSIAN, Z. *Manual de Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*. São Paulo: IPT, 1993.

PEREIRA NETO, P. M. *O efeito do agregado graúdo em algumas propriedades do concreto de alta resistência com microssilica*. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 173p., 1994.

PRUCKNER, F. *Corrosion and Protection of Reinforcement in Concrete Measurements*

and Interpretation. Tese. Universidad de Vienna, 2001.

RAO, G. A. *Investigations on the performance of silica fume incorporated cement pastes and mortars*. Cement and Concrete Research., 2400, 2003 (Article in press).

RASHEEDUZZAFAR et al. *Reinforcement corrosion – resisting characteristics of silica fume blended-cement concrete*. ACI Materials Journal, v.89, p.337-344, 1992.

RODRIGUES, F. A. et al. *The alkali-silica reaction the effect of monovalente and bivalente cations on the surface charge of Opal*. Cement and Concrete Research, v. 31, p. 1549-1552, 2001.

SAHIMI, M. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: from classical methods to modern approaches*. Weinheim: VCH, 482p., 1995.

SCISLEWSKI, Z. et al. *The influence of silica fume on durability of concrete and reinforced concrete*. Durability of Building Materials and Components 7. London: E & FN Spon, 1996.

SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th ed. Oxford : Library of Congress Cataloguing in Publication Data, 1989.

SHI, Y. et al. *Effect of compound mineral powders on workability and rheological property of HPC*. Cement and Concrete Reserach. v.32, p. 71-78, 2002.

TALIB, A. V. et al. *Chloride dindng and corrosion in silica fume concrete*. Concrete 2000. London: E & FN Spon, p.1453-1466, 1993.

TANAKA, D. K. *Mecanismo Eletroquímico da Corrosão*. São Paulo: IPT, p. 06-39, 1979.

TEIXEIRA, M. P. *Metodologias auxiliares para diagnóstico de patologias de corrosão em estruturas de concreto*. Dissertação. Universidade de Brasília, 169p., 1998.

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

TRASATTI, S. et al. *Reply to "note on method to interrelate inner and outerelektrode areas" by Vogth H*. *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 2359-2362, 1994.

TURKMEN, I. et al. *Influence of mineral admixtures on the mechanical properties and corrosion of steel embedded in high strength concrete*. *Materials Letters*, 4110, 2002, (Article in press).

URHAN, S. *Alkali Sílica and pozzolanic Reactions in Concrete. Part 1: Interpretation of Published Results and an Hypothesis Concerning the Mechanism*. *Cement and Concrete Research*, v. 17, p. 141-152, 1987.

VERÇOSA, E. J. *Materiais de construção*. 2v. v1, 2^a ed., Porto Alegre: Ed. PUC-EMMA, 153p., 1975.

VIEIRA, F. M. P. *Contribuição ao estudo da corrosão de armaduras em concreto com adição de sílica ativa*. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 223p., 2003.

YANG, M. et al. *Interparticle Potential and Sedimentations behavior of Cement Suspensions*. *Advanced Cement Bas. Materials*, v. 5, p. 1-7, 1997.

YI, S. T. et al. *Effect of strength and age on stress-strain curves of concrete specimens*. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1235-1244, 2003.

YIP, W. K. *Generic Form of Stress-Strain Equations for Concrete*. *Cement and Concrete Research*, v. 28, p. 499-508, 1998.

ZAIN, M. F. M. et al. *Development of high performance concrete using silica fume at relatively high water-binder ratios*. *Cement and Concrete Research*, v 30, p. 1501-1505, 2000.

