

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus orientadores, Doutor Nelson Nunes e Doutora Elsa Vaz Pereira, pela constante disponibilidade demonstrada na colocação de questões, pelos conhecimentos transmitidos ao longo do período em que decorreu o trabalho, pelas sugestões fornecidas durante a realização do trabalho experimental e durante o período de escrita.

Agradeço também à Eng. Manuela Salta pela oportunidade para o desenvolvimento do presente estudo, pela sua disponibilidade para tirar dúvidas e pelos conhecimentos transmitidos.

O meu sincero agradecimento a todos os núcleos do LNEC pelo tempo que disponibilizaram e pelos contributos dados para o desenvolvimento desta dissertação, nomeadamente os Núcleos de Betões, das Madeiras, Materiais Orgânicos, Plásticos, Carpintaria e Sísmica e não menos importante, o Núcleo de Materiais Metálicos. Um agradecimento também à D. Fátima na ajuda com o material utilizado.

Um agradecimento muito especial à Eng. Paula Melo, sem ela não teria conseguido realizar este trabalho, pela disponibilidade em todas as fases do trabalho, no esclarecimento de questões, pelo apoio e auxílio proporcionados durante a realização e escrita do trabalho. Um beijinho especial à Nocas pelo apoio.

Um agradecimento especial aos meus pais que estiveram sempre a meu lado quando mais necessitei do seu apoio, pelo permanente incentivo, pela enorme paciência nos momentos de maior nervosismo e pelo apoio psicológico e estomacal que me deram durante todo este percurso.

Ao Jorge Amaral, o meu grande irmão, pelo apoio na parte escrita e informática e aos meus colegas e amigos que estiveram sempre comigo mas principalmente o Miguel, Helder, Sofia e Gonçalo; Ana Sofia; Ana Filipa, Pedro e Dina; Andreia e Zé; por me aturarem nas situações de maior ansiedade, pela paciência, por me darem na cabeça quando necessário, pelo bom-humor quando menos esperado e pela disponibilidade no apoio à escrita deste trabalho.

**A Todos, Muito Obrigada!**

## Resumo

Este trabalho tem como objectivo a determinação do teor crítico de cloretos no betão, ou seja, o teor de cloretos à profundidade da armadura que é necessário para sustentar uma quebra localizada do filme de passivação e, por isso, iniciar a corrosão activa.

Uma vez que não existe consenso quanto ao seu valor, este trabalho pretendia dar um contributo no estudo deste parâmetro, utilizando um procedimento que modele realisticamente a corrosão das armaduras em estruturas de betão armado expostas directamente a água do mar.

Realizaram-se três séries de testes com cimentos de fontes diferentes. Utilizaram-se varões nervurados e incorporados no betão. Os iões cloreto foram introduzidos por absorção capilar e difusão e a despassivação foi detectada por medição do potencial de corrosão do aço.

O teor crítico de cloretos foi determinado em relação à massa de cimento por titulação potenciométrica obtendo-se para a amassadura 1 um intervalo entre 1.0% e 1.6%, para a amassadura 2, um teor entre 0.5% e 0.9% e para a amassadura 3 obtiveram-se teores críticos entre 0.6% e 1.0%. Comparando com o teor máximo de cloretos definido pela norma NP EN 206-1, 0.4%, conclui-se que este valor não é conservador e é um valor para o qual efectivamente ainda não se iniciou a corrosão por cloretos podendo ser utilizado em modelos de previsão do início da corrosão das armaduras.

Verificou-se que a não protecção dos varões nas amassaduras, principalmente na amassadura 1, levam a uma maior acessibilidade de oxigénio, provocando “crevice” e corrosão na armadura exposta ao ar, levando a teores críticos de cloretos erróneos.

Efectuaram-se registos fotográficos e observações à lupa das armaduras bem como micrografias em MEV e microanálises por dispersão de Raios-X no betão adjacente à armadura. Verificou-se a existência de produtos de corrosão na armadura os quais continham iões cloreto.

**Palavras-chave:** betão armado, corrosão das armaduras, teor crítico de cloretos, coeficiente de difusão dos cloretos, durabilidade

## Abstract

The aim of this work was to determine the critical chloride content in concrete reinforcement, i. e. the chloride content depth of steel that is necessary to sustain a break in passivation film and, by this, start active corrosion.

Since there is no consensus as to its value, this work was intended to make its contribution in the study of this parameter, using a procedure that realistically model the reinforcement corrosion of concrete structures exposed to salt water.

There were three series of tests with cements from different sources. Ribbed steel was used and were embedded in the concrete. The chloride ions were introduced by capillary absorption and diffusion and the depassivation was detected by measuring the corrosion potential of steel.

The critical content of chlorides was determined in relation to the mass of cement by potentiometric titration. Mix 1 has a range between 1.0% and 1.6%, mix 2 the content was between 0.5% and 0.9%, and for mix 3 critical levels were obtained between 0.6% and 1.0. Comparing with the maximum content of chlorides defined by NP EN 206-1, 0.4%, it is concluded that this value is not conservative and it's a value that ensures that the corrosion by chlorides doesn't occur, demonstrating that can be used in the prevision models of the beginning of the corrosion of the reinforcement.

It was found that the non-protection of reinforcing rebar, mostly in mix 1, leads to a greater accessibility of oxygen, causing "crevice" and corrosion on the rebar that is exposed to environment, leading to erroneous critical chloride content.

Photographic records and observations on the magnifying glass of the steel were made as well as micrographs in SEM and Microanalysis by x-ray scattering in concrete adjacent to steel. It was found corrosion products in the steel which contain chloride ions.

**Keywords:** reinforced concrete, reinforcement corrosion, critical chloride content, chloride diffusion coefficients, durability

## Glossário

- AR - Aço como recebido
- C - Betão
- C<sub>2</sub>S - Silicato bicálcico
- C<sub>3</sub>A - Aluminato tricálcico
- C<sub>3</sub>S - Silicato tricálcico
- C<sub>4</sub>AF - Aluminatoferro tetracálcico
- CAP - Penetração de cloretos por capilaridade
- C<sub>crit</sub> - Teor crítico de cloretos
- CEM - Tipo de cimento
- CL - Aço limpo/desengordurado
- CSH - Silicato de calico hidratado
- DIF - Penetração de cloretos por difusão
- Dummy - Amostra dos provetes de betão armado
- E - Potencial
- EDS - Espectrofotometria de dispersão de energia de raios-X
- ER - Electrões retrodifundidos
- E<sub>ref</sub> - Eléctrodo de referência
- ES - Electrões secundários
- ESC - Eléctrodo saturado de calomelanos
- E<sub>trab</sub> - Eléctrodo de trabalho
- FA - Cinzas volantes
- GDP - Polarização galvanodinâmica
- LNEC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil
- LPR - Resistência por polarização linear
- M - Argamassa
- MEV - Microscópio electrónico de varrimento
- MIL - Aço com resíduos
- MIX - Cloretos adicionados durante a amassadura
- NB - Núcleo de Betões
- NR - Não referenciado
- OPC - Cimento Portland
- PC - Controlo potencioestático/polarização
- PD - Potenciometria Directa
- PR - Aço pré-corroído

- Relação A/C - Relação água/cimento
- RIB - Aço nervurado
- RILEM - Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages
- s.d. - Sem data
- SM - Aço sem nervurado
- TP - Titulação Potenciométrica
- VI - Inspeção visual
- Zona1 - Zona em contacto directo com a solução de cloretos (Zona submersa)
- Zona2 - Zona acima da solução dos cloretos

## Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Glossário.....	iv
Capítulo 1. ....	1
Introdução.....	1
1.1 – Enquadramento do trabalho .....	1
1.2 – Betão.....	2
1.2.1 – Componentes do betão .....	3
1.2.1.1 – Cimento .....	3
1.2.1.2 – Inertes.....	6
1.2.1.3 – Água de amassadura.....	6
1.2.1.4 – Adjuvantes .....	7
1.2.2 – Fabrico do betão.....	7
Trabalhabilidade .....	9
1.3 – Armaduras para betão armado.....	10
1.4 – Betão armado .....	13
1.4.1 – Deterioração do betão .....	13
1.4.2 – Corrosão das armaduras.....	13
1.4.2.1 – Corrosão por carbonatação.....	14
1.4.2.2 – Corrosão por acção dos cloretos.....	16
1.4.3 – Mecanismos de penetração dos cloretos .....	18
1.4.4 – Durabilidade da estrutura de betão armado.....	20
1.4.4.1 – Período de iniciação de corrosão .....	22
1.4.5 – Determinação do coeficiente de difusão .....	25
1.4.6 – Teor crítico de cloretos .....	26
1.4.6.1 - Factores que influenciam o teor crítico de cloretos.....	32
Humidade relativa e Relação Água/Cimento.....	32
Potencial do aço .....	33
Condições de superfície do aço .....	34
Interface aço/betão .....	34
Tipo e Componentes do cimento.....	35
a - Capacidade de combinação dos cloretos .....	35
b - Adições como as pozolanas e cinzas volantes.....	36
Tipo do sal dos cloretos e fontes de cloretos .....	37

Capítulo 2. ....	38
Métodos e Equipamentos .....	38
2.1 – Método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata .....	38
2.2 – Métodos de detecção da corrosão activa .....	38
2.2.1 - Potencial de corrosão do aço .....	39
2.2.2 - Resistividade eléctrica do betão .....	40
2.3 – Métodos para determinar cloretos em materiais cimentícios .....	42
2.3.1 – Determinação de cloretos totais no betão .....	42
2.3.1.1 – Potenciometria directa e titulação potenciométrica .....	42
2.4 – Microscopia electrónica de varrimento (MEV) .....	43
2.5 – Detecção de raios X - EDS – Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X.....	44
Capítulo 3. ....	45
Procedimento Experimental .....	45
3.1 - Reagentes e Auxiliares.....	45
3.2 - Material e Equipamento.....	46
3.3 – Procedimento experimental.....	47
3.3.1 - Pré-tratamento da superfície do aço .....	47
3.3.1.1 – Procedimento de limpeza .....	47
3.3.1.2 – Procedimento de pré-corrosão dos varões de aço .....	47
3.3.2 – Fabrico dos provetes de betão armado.....	48
3.3.2.1 – Moldagem .....	48
3.3.2.2 – Mistura, moldagem e compactação.....	50
Componentes do betão e armadura .....	50
Composição do betão e da armadura .....	51
Trabalhabilidade .....	52
3.3.2.3 - Desmoldagem e cura .....	53
3.3.3 – Corte dos provetes e revestimento dos provetes e dos “dummies” .....	54
3.3.4 – Pré-condicionamento.....	56
3.3.5 – Exposição aos cloretos e monitorização da corrosão .....	61
3.3.6 – Determinação do teor crítico de cloretos.....	65
3.3.6.1 – Amostragem dos provetes.....	65
3.3.6.2 – Procedimento para a extracção de cloretos solúveis em ácido nítrico .....	68
Potenciometria directa .....	68
Titulação potenciométrica.....	70
3.3.7 - Estudos de microscopia electrónica de varrimento.....	71
3.3.8 – Resistividade eléctrica do betão, ensaio de carbonatação e teste colorimétrico nos “dummies”.....	72
Capítulo 4. ....	73
Resultados Experimentais e Discussão .....	73
4.1 – Monitorização da corrosão .....	73
4.1.1 – Curvas de potenciais de corrosão em função do tempo .....	73
4.1.2 – Potencial lido à data da saída da solução .....	78

4.2 - Determinação do teor crítico de cloretos.....	79
4.2.1 - Perfis de cloretos em função da profundidade.....	79
4.2.2 - Determinação do teor crítico de cloretos.....	88
4.2.3 - Comparação entre a Zona 1 e Zona 2.....	94
4.2.4. Determinação do Coeficiente de Difusão pela 2ª Lei de Fick.....	96
4.2.5 - Comparação dos perfis de cloretos obtidos por Potenciometria Directa com os obtidos por Titulação Potenciométrica.....	98
4.3 – Registo fotográfico da armadura e observações.....	102
4.4 - Resistividade eléctrica do betão, ensaio de carbonatação e teste colorimétrico nos “dummies”.....	108
4.5 – Observações da armadura e do betão dos provetes.....	111
4.5.1 – Observação da armadura à lupa acoplado ao sistema de análise de imagens.....	111
4.5.2 – Observação dos provetes no MEV-EDS.....	114
4.6 – Considerações finais.....	121
Capítulo 5. ....	126
Conclusões.....	126
Capítulo 6. ....	129
Perspectivas Futuras.....	129
Capítulo 7. ....	131
Referências Bibliográficas.....	131
ANEXO I – Características do Aço RILEM.....	138
ANEXO II - Composição do cimento CEM I – LNEC.....	139
ANEXO III - Composição do cimento CEM I - RILEM.....	140
ANEXO IV - Cimento CEM IV – LNEC.....	141
ANEXO V - Curva de calibração.....	143

## Índice de Quadros

<b>Quadro 1</b> – Classificação do tipo de trabalhabilidade (adaptado de (Coutinho, 1988a)).....	10
<b>Quadro 2</b> - Classes de teor de cloretos do betão aplicáveis em Portugal mediante a exposição ambiental (Quadro 1/DNA, 5.2.7, NP EN 206-1) (Coutinho, 2006b). .....	27
<b>Quadro 3</b> - Máximo teor de cloretos do betão (5.2.7.,NP EN 206-1) (Coutinho, 2006b). .....	27
<b>Quadro 4</b> – Máximo teor de cloretos de acordo com a normalização (adaptado de (Andrade, 2002)). .....	28
<b>Quadro 5</b> - Valores de teores críticos de cloretos retirados da literatura (adaptado de (Sandberg, 1995) (Angst, 2009)). .....	31
<b>Quadro 6</b> - Intervalos típicos de potenciais de aço no betão (adaptado de (Elsener, 2003)). .....	39
<b>Quadro 7</b> – risco de corrosão da armadura associada à resistividade do betão (a 20°C e a betão com cimento Portland Ordinário) (TC-154-EMC, 2004). .....	41
<b>Quadro 8</b> – Identificação dos provetes. ....	48
<b>Quadro 9</b> – Densidade do cimento. ....	50
<b>Quadro 10</b> – Características dos agregados. ....	51
<b>Quadro 11</b> - Composição do betão e da armadura. ....	51
<b>Quadro 12</b> - Composição química dos varões (adaptado de (E-450, 2010) e anexo I). ....	52
<b>Quadro 13</b> - Trabalhabilidade e resistência à compressão das amassaduras. ....	53
<b>Quadro 14</b> – Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 1ª amassadura .....	58
<b>Quadro 15</b> - Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 2ª amassadura .....	58
<b>Quadro 16</b> - Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 3ª amassadura .....	58
<b>Quadro 17</b> – Profundidade de penetração de cloretos nos “dummies” após o pré-condicionamento .....	60
<b>Quadro 18</b> – Potenciais de corrosão iniciais da armadura para cada amassadura.....	62
<b>Quadro 19</b> - Potencial lido à data da saída da solução de exposição aos cloretos para cada amassadura. ....	79
<b>Quadro 20</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando $x=1$ cm, da amassadura 1. ....	88
<b>Quadro 21</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando $x=1$ cm, da amassadura 2. ....	89
<b>Quadro 22</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando $x=1$ cm, da amassadura 3. ....	90
<b>Quadro 23</b> – Teste de Grubbs. ....	92
<b>Quadro 24</b> - Teste F: duas amostras para variâncias. ....	93
<b>Quadro 25</b> - Teste T: duas amostras com variâncias iguais .....	93
<b>Quadro 26</b> - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando $x=1$ cm, na zona 1 e zona 2, da amassadura 1 .....	94
<b>Quadro 27</b> - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando $x=1$ cm, na zona 1 e zona 2, da amassadura 2 .....	94
<b>Quadro 28</b> - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando $x=1$ cm, na zona 1 e zona 2, da amassadura 3 .....	95
<b>Quadro 29</b> - Parâmetros estatísticos relativos aos parâmetros a e b de cada amassadura. ....	96
<b>Quadro 30</b> – Coeficientes de difusão para cada amassadura. ....	97
<b>Quadro 31</b> – Cálculo da resistividade das amassadura e o risco de corrosão inerente. ....	109
<b>Quadro 32</b> - Ensaio de carbonatação e o teste colorimétrico nas amassaduras.....	110

## Índice de figuras

<b>Figura 1</b> – Gráfico da resistência do betão (fck) versus idade do mesmo (Pereira, 2011).....	8
<b>Figura 2</b> - Distribuição de poros segundo Setzer (Coutinho, 2006b).....	8
<b>Figura 3</b> – Esquema do ensaio de abaixamento do cone de Abrams (Araujo, s.d.).....	10
<b>Figura 4</b> – Composição química do varão de aço A500NR para armaduras de betão armado (E-450, 2010). .....	11
<b>Figura 5</b> - Disposição das nervuras A500NR (E-450, 2010).....	12
<b>Figura 6</b> – Nervuras transversais e exemplo da marcação dos varões (E-450, 2010).....	12
<b>Figura 7</b> – Tipos de corrosão da armadura e respectivos factores (Andrade, 2002).....	14
<b>Figura 8</b> - Elementos do mecanismo de corrosão (adaptado de (Crauss, 2010)).....	15
<b>Figura 9</b> - Volume relativo dos produtos de corrosão (Coutinho, 1998d).....	16
<b>Figura 10</b> – Efeitos da corrosão da armadura: (a)-fendilhação, (b)-descamação, (c)-delaminação e (d)- efeito nos cantos (Coutinho, 2006b).....	16
<b>Figura 11</b> - Corrosão da armadura por "picadas" produzida por cloretos (Coutinho, 2006b).....	17
<b>Figura 12</b> - Mecanismos de transporte numa estrutura de betão em ambiente marítimo (Coutinho, 1998d). .....	19
<b>Figura 13</b> – Ambiente sujeito a ciclos de molhagem e secagem (adaptado de (Andrade, 2002)).....	20
<b>Figura 14</b> – Modelo de vida útil de Tuutti (Andrade, 2002).....	21
<b>Figura 15</b> – Esquema da variação do teor crítico de cloretos em função da qualidade do betão e da humidade do ambiente (adaptado de (Andrade, 2002)).....	33
<b>Figura 16</b> – Fotografias dos varões de aço utilizados antes e depois do pré-tratamento.....	48
<b>Figura 17</b> - Ilustração do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm. Vista de lado. As unidades são em milímetros (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).....	49
<b>Figura 18</b> - Ilustração do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm. Vista de cima. As unidades são em milímetros (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).....	49
<b>Figura 19</b> – Fotografia do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm.....	50
<b>Figura 20</b> – Ensaio de abaixamento.....	52
<b>Figura 21</b> – Provetes de betão armado após compactação.....	53
<b>Figura 22</b> - Provetes de betão armado após desmoldagem.....	53
<b>Figura 23</b> - Desenho de amostra especificado (adaptado de (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c))..	54
<b>Figura 24</b> - Desenho de amostra que especifica a zona marcada como "Dummy", que foi para ser usado na monitorização do grau de secagem na fase de pré-condicionamento (adaptado de (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c)).....	54
<b>Figura 25</b> - Fotografias de 2 provetes de cada amassadura após o corte.....	55
<b>Figura 26</b> - Vista de cima do tanque (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).....	57
<b>Figura 27</b> – Fotografia de um "dummy" após o ensaio colorimétrico.....	59
<b>Figura 28</b> – Ensaio de exposição à solução de cloretos.....	61
<b>Figura 29</b> – Proвете exposto à solução de cloretos (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).....	63

<b>Figura 30</b> - Ilustração esquemática da configuração utilizada para medir automaticamente o potencial obtido por cada eléctrodo de trabalho onde R = eléctrodo de referência (neste caso, ESC) e W1...E10 = eléctrodos de trabalho = varões de aço nos provetes. (TC-235CTC, 2011b).	63
<b>Figura 31</b> – Datataker e expansor.	63
<b>Figura 32</b> – Critério utilizado para identificar o início de corrosão do aço a partir das medidas do potencial de corrosão (TC-235-CTC, 2012a).	64
<b>Figura 33</b> – Ilustração da amostragem do provete, vista de lado e vista de frente, para medir o teor de cloretos após a detecção de corrosão (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).	65
<b>Figura 34</b> – Amostragem dos provetes.	66
<b>Figura 35</b> – Ilustração da amostragem do provete para medir o teor de cloretos após a detecção de corrosão nas zonas 1 e 2. Note-se que na zona 1 a amostragem foi realizada na “área de amostragem” e na zona 2 a amostragem foi realizada ao longo da área exposta ao ar (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).	67
<b>Figura 36</b> – Fotografia de um provete após se ter retirado a armadura.	68
<b>Figura 37</b> – Medida do valor de potencial numa amostra por potenciometria directa.	69
<b>Figura 38</b> – Titulador automático.	70
<b>Figura 39</b> – Preparação das amostras para visualização no MEV-EDS.	72
<b>Figura 40</b> – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 1.	73
<b>Figura 41</b> - Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 2.	75
<b>Figura 42</b> – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 3.	76
<b>Figura 43</b> – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 1.	80
<b>Figura 44</b> – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 1.	82
<b>Figura 45</b> - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.	82
<b>Figura 46</b> – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.	84
<b>Figura 47</b> - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 3.	85
<b>Figura 48</b> - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 3.	86
<b>Figura 49</b> – Observação de precipitação de cloreto de sódio na zona 2 (zona adjacente à zona submersa).	87
<b>Figura 50</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando x=1 cm, da amassadura 1.	89
<b>Figura 51</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando x=1 cm, da amassadura 2.	90
<b>Figura 52</b> - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando x=1 cm, da amassadura 3.	91
<b>Figura 53</b> – Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 1.	99
<b>Figura 54</b> - Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 2.	100
<b>Figura 55</b> - Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 3.	101
<b>Figura 56</b> – Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 1.	103

<b>Figura 57</b> - Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 2. ....	104
<b>Figura 58</b> - Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 3. ....	105
<b>Figura 59</b> – Observação à lupa do provete 1.1 da amassadura 1. ....	111
<b>Figura 60</b> - Observação à lupa do provete 1.3 da amassadura 1. ....	112
<b>Figura 61</b> - Observação à lupa do provete 1.14 da amassadura 1. ....	112
<b>Figura 62</b> - Observação à lupa do provete 1.7 da amassadura 1. ....	112
<b>Figura 63</b> - Observação à lupa do provete 2.1 da amassadura 2. ....	113
<b>Figura 64</b> - Observação à lupa do provete 2.6 da amassadura 2. ....	113
<b>Figura 65</b> - Observação à lupa do provete 3.8 da amassadura 3. ....	113
<b>Figura 66</b> - Observação à lupa do provete 3.11 da amassadura 3. ....	114
<b>Figura 67</b> – Provete 1.1 – Amassadura 1 .....	115
<b>Figura 68</b> - Provete 1.3 – Amassadura 1 .....	116
<b>Figura 69</b> - Provete 2.1 – Amassadura 2 .....	117
<b>Figura 70</b> - Provete 2.6 – Amassadura 2 .....	118
<b>Figura 71</b> - Provete 3.8 – Amassadura 3 .....	119
<b>Figura 72</b> - Provete 3.11 – Amassadura 3 .....	120
<b>Figura 73</b> – Observação de precipitação de cloreto de sódio na zona 2 e comparação com o local da corrosão nos varões retirados dos provetes de betão. ....	123

# Capítulo 1.

## Introdução

### 1.1 – Enquadramento do trabalho

O betão armado é neste momento o material estrutural mais utilizado na execução de obras de engenharia civil. Composto por betão e aço, dois materiais com características bastante diferentes, foi no passado, considerado um material insensível à acção do tempo.

Actualmente, sabe-se que o betão armado pode estar sujeito a várias formas de degradação, sendo a corrosão das armaduras a forma de degradação mais comum. O aço no interior do betão encontra-se no estado passivo devido à elevada alcalinidade da pasta cimentícia.

A degradação por corrosão deve-se principalmente a dois mecanismos: à carbonatação, onde a penetração do dióxido de carbono conduz à perda de alcalinidade do betão; e à penetração de iões cloretos, principalmente em ambientes marítimos e nas zonas costeiras. Estes dois mecanismos, juntamente com a presença de humidade e de oxigénio, provocam a rotura da película passivante e a consequente corrosão das armaduras.

As armaduras corroídas resultam em produtos expansivos que, com o consequente aumento de volume, ultrapassam a resistência à tracção do betão, causam o aumento das tensões internas deste, levam à fendilhação, destacamento do material de recobrimento das armaduras e à redução da secção dos varões de aço, alterando a capacidade resistente deste.

A corrosão das armaduras por acção dos iões cloretos é um problema à escala mundial com gastos económicos gravosos, o que levou a que, nos últimos cinquenta anos, tenha sido uma área de investigação muito importante na qual já foram realizados muitos estudos que conduziram a um conhecimento dos factores associados à penetração dos cloretos e ao desenvolvimento da corrosão. Actualmente encontram-se em desenvolvimento modelos de previsão do tempo de vida útil em diferentes condições de exposição ambiental.

O teor crítico de cloretos corresponde à concentração a partir do qual a presença de cloretos no betão despaviva as armaduras e, por conseguinte, se dê o início da corrosão. É utilizado na modelação da durabilidade das estruturas de betão armado e no cálculo do tempo de vida útil.

Correntemente não existe um consenso quanto ao seu valor concreto. As investigações realizadas até hoje obtêm resultados díspares determinados por diferentes métodos, uns mais realistas que outros, com as suas vantagens e desvantagens, devido aos muitos parâmetros que influenciam a variabilidade do teor crítico.

Assim, uma vez que é um valor que influencia a precisão do cálculo do tempo de vida útil das estruturas e, por consequência, os custos de manutenção/prevenção das estruturas de betão armado, este trabalho pretende contribuir para um melhor conhecimento de concentração a partir da qual começa a ocorrer efectivamente corrosão das armaduras.

## **1.2 – Betão**

Com a invenção do cimento Portland por Louis Vicat em 1817, a invenção do betão armado por Joseph-Louis Lambot em 1848 e, juntamente com o arquitecto Auguste Perret em 1889, iniciou-se a utilização de um material de construção que veio revolucionar toda a construção a partir do século XX (Coutinho, 1988a).

Em Portugal, o início da fabricação do cimento Portland ocorreu em 1884 na fábrica de cimento em Alhandra e em 1918 foi publicado o primeiro regulamento de betão armado onde se impunha a composição para o betão de 800L de brita, 400L de areia e 350kg de cimento (Coutinho, 1988a).

Ao longo do tempo foram ocorrendo alterações nas propriedades dos componentes até se chegarem a regras definidas e se concluir que é preciso obter primeiro uma mistura com a consistência plástica necessária de modo a que possa ser moldada com as formas pretendidas e que endureça gradualmente até adquirir a resistência desejada. Posteriormente, o sólido que se obtém deve ter uma elevada compacidade e uma elevada estabilidade química, conseguindo-se uma elevada resistência às forças externas e às acções de meteorização (Coutinho, 1988a).

Hoje em dia, no que diz respeito a documentos normativos, a definição das propriedades dos materiais a adoptar em projecto e em obra está contemplado na norma NP EN 1992-1-1 (Eurocódigo 2) e na norma NP EN 206-1, esta última refere os aspectos ligados ao comportamento, produção, colocação e critérios de conformidade do betão (Costa, 2002).

O betão é constituído pela mistura correcta de agregados (agregados grossos, brita ou godo; e agregados finos, areia) com um ligante hidráulico (cimento), água e, caso necessário, adjuvantes e adições (Costa, 2002) (Coutinho, 1988a).

A capacidade de endurecimento do ligante com a água confere à mistura uma coesão e resistência que permite a sua utilização como material de construção. Mas para que o material possa ser considerado betão, além de ter de ser convenientemente colocado e compactado, o ar aprisionado que não foi expulso após a compactação, deve apresentar um teor em volume menor que 3% para quando a máxima dimensão dos agregados é superior ou igual a 16mm, e 4% quando a dimensão máxima de agregados é inferior a 16mm.

O betão, desde o fabrico até à fase em que pode ser utilizado no projecto e na execução de estruturas de betão simples, betão armado e betão pré-esforçado, passa por dois estados diferentes, primeiro como betão fresco que corresponde a betão no estado plástico e que é capaz de ser compactado por métodos normais; e depois como betão endurecido, em que o betão endurece e desenvolve uma certa resistência (Costa, 2002).

O betão endurece poucas horas depois do seu fabrico e após 28 dias, dependendo do tipo de cimento e de cura, já apresenta cerca de 60 a 90% da sua resistência final. Classifica-se este tipo de betão pela sua massa volúmica, sendo que para betão normal a massa volúmica após secagem em estufa a 105°C está entre 2000 e 2600kg/m<sup>3</sup>; betão pesado o valor tem de ser superior a 2600kg/m<sup>3</sup>; e no betão leve, a massa volúmica é inferior a 2000kg/m<sup>3</sup> (total ou parcialmente produzido com agregados leves) (Costa, 2002).

## **1.2.1 – Componentes do betão**

### **1.2.1.1 – Cimento**

O cimento é um ligante hidrófilo hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído (Coutinho, 1988a), em que os ligantes são por definição produtos que têm afinidade com a água e, que misturado com esta, forma uma pasta que ganha presa e endurece ao ar ou dentro de água por reacções e processos de hidratação. Esta pasta pode-se aglomerar com outros materiais, por exemplo, agregados grossos e areias, conferindo ao conjunto uma grande coesão e resistência, mesmo debaixo de água, podendo ser utilizados na construção como argamassas e betões (Coutinho, 2006b) (Coutinho, 1988a).

A partir da mistura do cimento com água e agregados, obtém-se um betão que é capaz de conservar a trabalhabilidade adequada durante o tempo requerido. A certa altura atinge níveis de resistências específicos e a longo prazo apresenta estabilidade volumétrica (Coutinho, 2006b).

Em Portugal, os cimentos que podem ser utilizados no betão armado estão contemplados na norma NP EN 197-1 (Costa, 2002), no qual o cimento é designado por cimento CEM. Nesta norma estão afixadas as características mecânicas (resistência de referência, resistências aos primeiros dias), físicas (tempo de início do presa, expansibilidade), químicas (perda ao fogo, resíduo insolúvel, teor de sulfatos e cloretos, pozalinicidade) e de durabilidade. Estão também agrupados todos os tipos de cimento (CEM I, cimentos

Portland; CEM II, cimentos Portland compostos; CEM III, cimento de alto forno; CEM IV, cimento pozolânico; e CEM V, cimento composto) (Pereira, 2011).

Os cimentos podem ser classificados quanto à composição e quanto às propriedades correspondentes ao desempenho dos cimentos. Assim, de um modo geral, podem ser classificados em cimentos naturais, cimentos Portland (Coutinho, 2006b) e cimentos aluminosos (Neville, 1995).

Produz-se o cimento Portland pelo cozimento da mistura devidamente proporcionada de calcário (carbonato de cálcio) e argila (silicatos de alumínio e ferro) a uma temperatura de cerca de 1450°C. Com este processo, dão-se várias reacções químicas e os respectivos compostos, que ao arrefecerem originam o clínquer, isto é, pedaços aglomerados de dimensões que variam entre 2 e 20mm. Posteriormente, o clínquer é arrefecido e moído com adjuvantes, que facilitam a moagem, e gesso, que regula o tempo de presa. Nesta fase e como se verá mais adiante, podem ser adicionadas, por exemplo, pozolanas e cinzas volantes (adições) que modificam as propriedades (Coutinho, 2006b) (Coutinho, 1988a).

As matérias-primas, após a perda de água e dióxido de carbono, devido à elevada temperatura atingida no forno, contêm os seguintes compostos: óxido de cálcio ou cal, sílica, alumina e óxidos de ferro. Contém também metais alcalinos, magnésio, manganésio, titânio, fósforo e sulfatos.

As reacções ocorridas a partir da matéria-prima e que ocorrem por acção da temperatura formam o cimento o qual deve ter a seguinte composição química (Coutinho, 2006b) (Coutinho, 1988a) (Neville, 1987):

Silicato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_3\text{S}$ ) – 60 a 68%

Silicato bicálcico ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{S}$ ) – 17 a 25%

Aluminato tricálcico ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ ) – 2 a 9%

Aluminoferrato tetracálcico ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_4\text{AF}$ ) – 0.5 a 6%

Para que o cimento possa ser aplicado em segurança, deve-se ter em conta as seguintes características:

- Massa volúmica – serve para verificar se o cimento já se encontra parcialmente hidratado, calcular a composição do betão e determinar a superfície específica do cimento.
- Finura – característica pertencente à fase de moagem do clínquer misturado com gesso. A velocidade de hidratação depende da finura do cimento, quanto maior a finura do cimento maior a resistência aos primeiros dias. As reacções de hidratação dão-se à superfície dos grãos de cimento fazendo com que o material disponível para reagir corresponda à área total da superfície destes grãos.
- Resistência mecânica – É testada através de ensaios de flexão e compressão e é a propriedade mais importante em termos de utilização estrutural. Este parâmetro depende, entre outros, das condições de amassadura, da preparação dos provetes e da natureza do ensaio (Coutinho, 2006b).
- Presa – corresponde à passagem do estado líquido ao sólido, ou seja, à rigidificação da pasta de cimento (Coutinho, 1988a).

- Expansibilidade – após a presa, deve-se ter em atenção o facto de que a pasta de cimento sofre variações de volume (expansões) podendo causar a destruição do material. Este tipo de expansões pode ser causado por hidratação lenta de óxidos de cálcio livres, óxido de magnésio e sulfato de cálcio (Coutinho, 2006b).
- Resíduo insolúvel – parte do cimento que não é solúvel a quente.
- Perda ao fogo – determina o grau de carbonatação e hidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres devido à exposição atmosférica. Um cimento com perda de fogo elevada apresenta uma resistência baixa.
- Teor de sulfatos – na presença de humidade e em condições de pH propícias, os sulfuretos em contacto com o ferro libertam hidrogénio que penetra na estrutura do ferro. Provocam expansões no betão e fissuras que resultam na fragilização do aço uma vez que a tensão e o alongamento da rotura diminuem, traduzindo-se numa fractura frágil.
- Cloretos – o teor em cloretos altera o tempo de presa e a velocidade de endurecimento (Coutinho, 1988a).

Cada componente do clínquer Portland tem a sua função característica. Caso seja necessário, pode-se modificar a composição da matéria-prima para se obter um cimento com determinadas características, no entanto, uma vez que todos os componentes têm de estar presentes, não se podem aplicar grandes alterações nas proporções destes.

Uma das formas de contornar a situação é pela utilização de aditivos, que têm a capacidade de alterar o equilíbrio químico durante a fase de hidratação e são constituídos por um material inorgânico de finura menor ou igual ao cimento que pode ser adicionado ao betão na amassadura com o objectivo de melhorar ou adquirir novas propriedades, como é o caso das pozolanas (Coutinho, 1988a).

As pozolanas são substâncias naturais ou artificiais constituídas por compostos siliciosos, sílico-aluminosos, óxido de ferro e outros óxidos e apresentam a vantagem de reduzir a taxa de desenvolvimento de calor durante a hidratação, oferecer resistência ao ataque por sulfatos e ao ataque por ácidos fracos.

As pozolanas podem ser subdivididas em pozolanas naturais, artificiais, subprodutos industriais e subprodutos da agricultura (Coutinho, 2006b).

Cinza volante – pertence aos subprodutos industriais obtida por captação de poeiras dos gases de combustão das fornalhas (Neville, 1995) (Shi, 2012) alimentadas com carvão pulverizado. Podem ser de natureza siliciosa, com propriedades pozolânicas; ou calcária, com propriedades pozolânicas e hidráulicas. Os seus componentes principais são a sílica, a alumina e o óxido de ferro. O cálcio também poderá ocorrer (Coutinho, 1988a).

A utilização das cinzas volantes reduz a resistência inicial, mas a longo prazo conduz a resistências superiores ao cimento Portland. A permeabilidade dos betões com cinzas é mais baixa, devido ao facto de as partículas de cinzas serem esféricas e muito pequenas (diâmetro entre 10 e 100µm (Shi, 2012) e área específica entre 250 e 600 m<sup>2</sup>/kg) (Neville, 1995), o que confere maior protecção às armaduras minimizando o efeito de redução do pH (Coutinho, 1988a).

### 1.2.1.2 – Inertes

O inerte constitui cerca de 70 a 80% do betão, é constituído por partículas de rocha com dimensões que variam entre 20cm e 0.1mm dispersas pela pasta de cimento e a sua utilização deve-se a razões técnicas e económicas (Pereira, 2011). As suas características físicas, químicas e estruturais influenciam o comportamento do betão, levando a que seja necessário proceder à realização de ensaios para determinar, em termos físicos, a resistência, a forma, a granulometria e presença de impurezas (lodo, argila, matéria orgânica, carvão, linhite, mica). Relativamente às naturezas química e estrutural do inerte, verificou-se existir a possibilidade de reacções químicas entre este e o cimento envolvendo toda a massa do inerte (reacções expansivas) ou apenas a sua superfície (reacções que influem na aderência). Sendo assim, exige-se que o inerte apresente formas e dimensões proporcionadas de acordo com determinadas regras; uma elevada resistência mecânica; propriedades térmicas e químicas relativamente ao ligante e às acções exteriores adequadas; e estar isento de substâncias prejudiciais.

Os inertes podem ser classificados por várias vias:

- Petrográfica - como são materiais provindos de rochas, classificam-se em ígneos, sedimentares e metamórficos.
- Modo como são obtidos – naturais (ou rolados) que são sedimentares; e britados, obtidos por fractura de rochas.
- Dimensões - inerte grosso, com mais de 5mm que pode ser godo (de origem sedimentar) ou brita (partido artificialmente); ou com dimensões inferiores a 5mm que é chamado de areia rolada quando natural de origem sedimentar e britada quando obtido por fractura artificial.
- Massa volúmica – a massa volúmica normal está entre 2.3 e 3.0g/cm<sup>3</sup>, para inertes pesados a massa volúmica é superior a 3.0g/cm<sup>3</sup> e inferior a 2.3g/cm<sup>3</sup> no caso de inertes leves.
- Baridade - inerte ultraleve, leve, denso (normal) e extradenso (Coutinho, 1988a).

### 1.2.1.3 – Água de amassadura

A água de amassadura tem a função de conferir no betão fresco a trabalhabilidade adequada para permitir uma boa colocação e compactação e no betão endurecido participar nas reacções de hidratação do cimento conferindo a resistência necessária ao betão. No entanto, caso haja água em excesso, após a sua evaporação, forma-se no betão uma rede porosa que prejudica a resistência e a durabilidade deste.

Para a produção do betão podem ser utilizadas todas as águas potáveis ou, pelo menos, as que não tenham cheiro ou sabor. As substâncias dissolvidas na água podem afectar as resistências mecânicas e química do betão e das armaduras, nomeadamente, iões que alteram as reacções de hidratação do cimento (presa e endurecimento), iões que originam expansões a longo prazo (sulfatos e álcalis<sup>1</sup>) e iões que promovem a corrosão das armaduras (cloretos). As substâncias em suspensão (por exemplo, argila) podem afectar a compacidade e o crescimento cristalino dos produtos da hidratação do cimento (Coutinho, 1988a).

---

<sup>1</sup> Álcalis - Substâncias que originam sais depois de combinados com ácidos (sódio e potássio).

### **1.2.1.4 – Adjuvantes**

Adjuvantes são substâncias que são adicionadas na amassadura, com a função de alterar algumas propriedades do betão na fase fluida, sólida ou durante a transição. A percentagem de adjuvantes é inferior a 5% da massa de cimento (Pereira, 2011). De acordo com as características pretendidas, os adjuvantes podem ser redutores de água de amassadura (plastificantes e superplastificantes) (Costa, 2002), introdutores de ar, retardadores de presa, aceleradores de presa, redutores de permeabilidade (hidrófugos), inibidores de corrosão de armaduras, fungicidas, pigmentos, anticongelantes, redutores da capilaridade e podem também aumentar a coesão (floculantes ou espessantes) (Pereira, 2011).

### **1.2.2 – Fabrico do betão**

O betão deverá ser produzido de acordo com a norma portuguesa NP EN 206:2007 (Pereira, 2011).

O betão, como já referido, é um material compósito que resulta da junção da pasta de cimento, isto é, na hidratação do cimento na presença de água que dá origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam e conferem ao conjunto uma resistência alta, com agregados finos e grossos (Pereira, 2011). Normalmente, 2 a 4 horas após a amassadura (intervalo de tempo entre a adição de água e a colocação e compactação do betão), atinge-se o início da presa, onde a mistura começa a ganhar rigidez rapidamente, mas onde a resistência ainda é baixa. O endurecimento corresponde ao prolongamento da presa, onde, após a rigidificação da pasta de cimento, esta vai endurecer cada vez mais ao longo do tempo através do desenvolvimento de todas as características necessárias para que o betão desempenhe a sua função. No entanto, o endurecimento do cimento é lento, logo, as reacções na fase de hidratação nunca se completam, considerando-se que apenas se atinge um certo grau de hidratação (Coutinho, 2006b).

A última fase do processo de fabrico de betão é o endurecimento ou cura e deve ser processado sob condições de temperatura e humidade que permitam a boa hidratação do ligante. Esta fase serve essencialmente para minimizar a retracção plástica, obter uma elevada resistência superficial e à congelação, gerar uma adequada durabilidade na zona superficial, e ser protegido de vibrações prejudiciais, impactos ou danos.

De acordo com a figura 1, verifica-se que após cerca de 28 dias depois da sua colocação do molde, obtém-se uma elevada percentagem da resistência máxima do betão (Pereira, 2011).

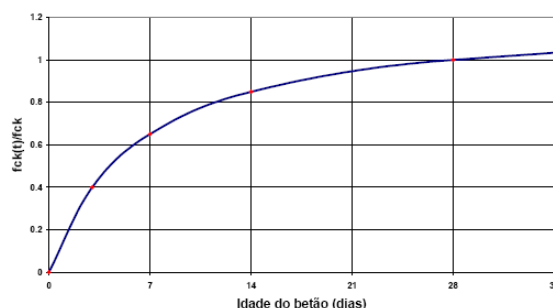


Figura 1 – Gráfico da resistência do betão (fck) versus idade do mesmo (Pereira, 2011).

A pasta de cimento endurecida trata-se de uma estrutura porosa constituída por resíduo de cimento ainda não hidratado; por produtos hidratados pouco cristalizados designados por gel, principalmente silicatos de cálcio hidratados CSH; por produtos hidratados como aluminatos de cálcio hidratados, sulfoaluminatos hidratados e ferrite; e por cristais de  $\text{Ca(OH)}_2$  (Coutinho, 2006b).

A rede porosa da pasta de cimento de um betão é constituída por poros capilares, com diâmetros a partir das dezenas de nanómetros; por poros de gel ou microporos, com dimensões mais reduzidas e de poucos nanómetros; e por macroporos, que resultaram do ar emulsionado com os componentes durante a amassadura e que não se conseguiu libertar durante a fase de compactação (figura 2).

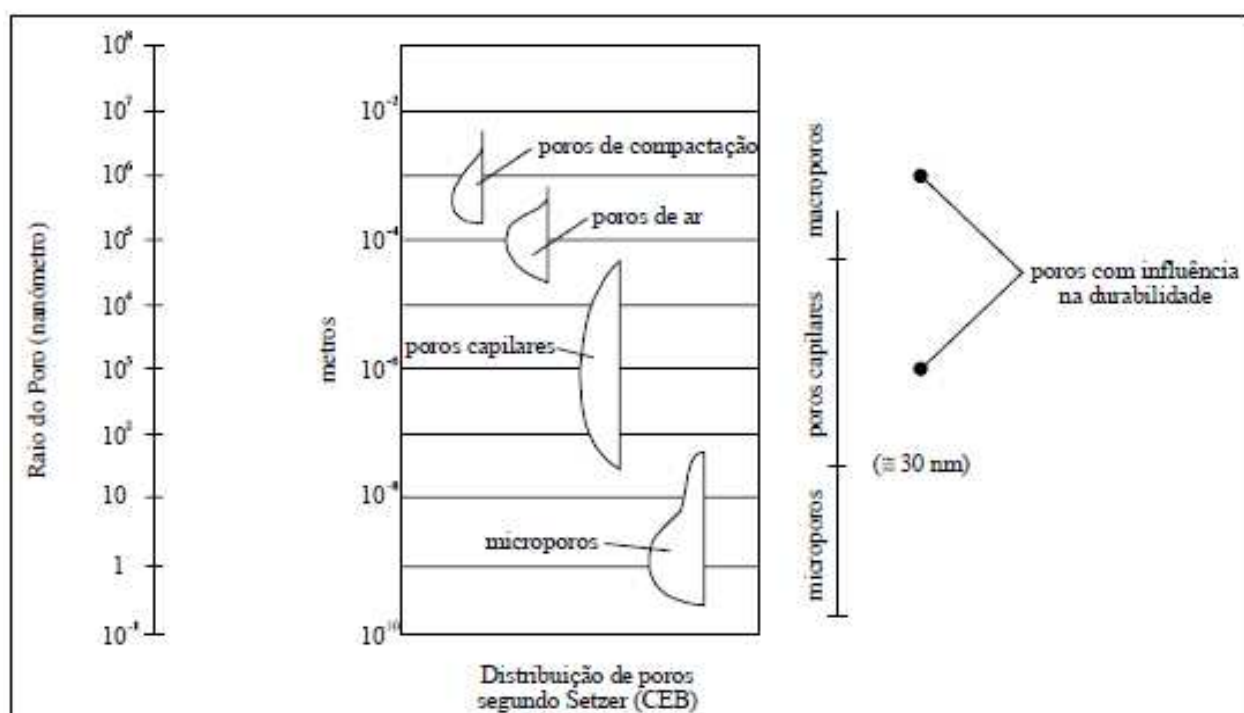


Figura 2 - Distribuição de poros segundo Setzer (Coutinho, 2006b).

Os poros capilares são poros maiores do que os existentes na pasta de cimento e correspondem a zonas de interface geradas entre as partículas de agregado com esta mesma pasta, dado que existe uma grande diferença nas dimensões entre as partículas do agregado e as partículas do cimento. Por este motivo,

adições como as cinzas volantes e a sílica de fumo permitem melhorar a compactação, visto que as partículas são de pequena dimensão e, além disso, a sua reactividade leva a que se formem produtos que ajudam a colmatar os poros capilares (Salta, 1999).

A água é classificada segundo o grau de dificuldade com que se liberta para o exterior (Coutinho, 2006b) (Coutinho, 1988a):

- Água quimicamente combinada - água de hidratação do cimento referente às reacções referidas anteriormente e que não é libertada no processo de secagem da pasta de cimento endurecida, apenas por aquecimento a temperaturas superiores a 1000°C às quais o material se decompõe.
- Água zeolítica ou intersticial – Água ligada à rede cristalina, mas que está inserida nas lamelas do gel da pasta de cimento hidratada. As propriedades cristalinas não sofrem alterações quando a água zeolítica é eliminada, visto que o cristal mantém a sua estrutura. A saída desta água é reversível, caso se encontre em atmosfera húmida o gel retoma gradualmente a água.
- Água (fisicamente) adsorvida – moléculas de água que são fortemente atraídas pela superfície dos cristais dos componentes hidratados do cimento através de forças de van der Waals. Quando a humidade relativa baixa a cerca de 30% uma parte desta água é perdida.
- Água capilar – água que ocupa o espaço nos capilares e resulta da condensação do vapor de água nos capilares e nos poros de gel maiores. A sua quantidade varia com a humidade relativa da atmosfera e com o raio capilar.
- Vapor de água – poros que contêm vapor de água à pressão de equilíbrio com a humidade relativa e temperatura do ambiente circundante.
- Água livre – toda a água que está na pasta de cimento ou no betão, sem estar sujeito a quaisquer forças, e que fica livre de se evaporar durante o endurecimento da pasta ou do betão.

Após as reacções de hidratação, na solução intersticial, correspondente à água contida nos poros capilares encontram-se os iões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Ao longo da hidratação, a solução intersticial vai contendo principalmente os iões  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$ , conferindo uma elevada alcalinidade ao betão (Coutinho, 1988a).

## **Trabalhabilidade**

Sousa Coutinho define trabalhabilidade como a maior ou menor facilidade com que um betão é transportado, colocado, compactado e acabado e a maior ou menor facilidade com que se desagrega ou segrega durante estas operações. Esta propriedade do betão tem em conta parâmetros como a capacidade deste ser trabalhável com um determinado equipamento ou só em certas condições de colocação nos moldes (por causa da densidade e da distância entre armaduras).

A partir do ensaio de abaixamento do cone de Abrams mede-se a trabalhabilidade, tendo a vantagem de detectar variações da composição do betão. Neste ensaio, compacta-se o betão no interior de um molde

com a forma tronco-cônica, posteriormente, remove-se o cone, subindo-o, e verifica-se o abaixamento do betão que define a medida da sua consistência (figura 3).

Deve-se ter em conta que o agregado deve ter uma dimensão inferior a 40mm e os abaixamentos deverão estar compreendidos entre 10 e 200mm.

A desmoldagem deve ser feita entre 5 a 10s com um movimento firme para cima de modo a que não ocorram movimentos laterais ou torsionais ao betão (Coutinho, 1988a).

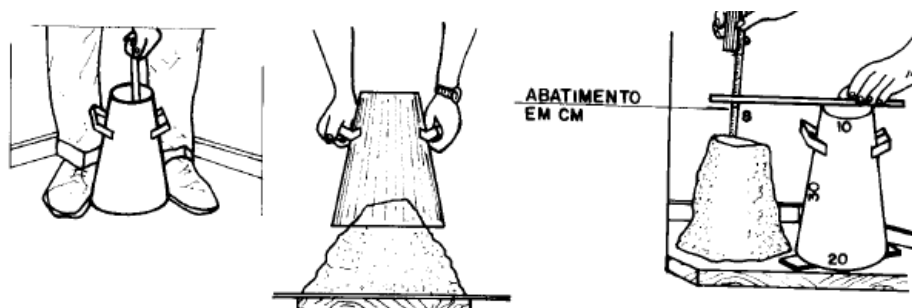


Figura 3 – Esquema do ensaio de abaixamento do cone de Abrams (Araujo, s.d.)<sup>2</sup>.

O abaixamento do cone de Abrams é medido pela diferença entre a altura do molde e a altura do centro do topo superior do cone de betão e, com este valor, é possível classificar o tipo de trabalhabilidade (quadro 1) (André, s.d.):

Quadro 1 – Classificação do tipo de trabalhabilidade (adaptado de (Coutinho, 1988a)).

Trabalhabilidade	Meios de compactação	Abaixamento do cone de Abrams, mm
Plástica	Vibração normal	0-40
Mole	Apiloamento	40-150
Fluida	Compactação pelo próprio peso	>150

Verifica-se se o betão está bem proporcionado caso o cone caia sem que os seus componentes se separem, caso contrário, os elementos da massa do betão desagregam-se (Coutinho, 1988a). Neste caso, repete-se o ensaio, se persistir pode ser uma falha de coesão da mistura, sendo necessário verificar e retificar as proporções dos componentes do betão (Neville, 1987).

### 1.3 – Armaduras para betão armado

O material utilizado para fabricar as armaduras é o aço, este é constituído por ferro a que é adicionado carbono numa percentagem de perto de 0% (vestígios muito leves) até 2%. Dependendo da sua

<sup>2</sup> s.d. – sem data

quantidade, as características do metal também se vão alterando, nomeadamente a resistência mecânica e a deformabilidade, a soldabilidade e a capacidade para a dobragem e para o tratamento térmico. Além do ferro e do carbono, o aço é também composto por impurezas e vários elementos (manganês, silício, cromo, níquel, cobre e alumínio), que adicionados em certas quantidades podem conferir à liga as propriedades desejadas.

Dependendo do teor dos componentes de liga, os aços podem ser classificados em não ligados (aços-carbono que contêm menos de 2.5% de componentes de liga), de baixo teor (que contêm menos de 5%) e ligados (com mais de 5% de componentes ligados). O tipo de aço utilizado para o betão armado é não ligado, onde o teor de carbono é de cerca de 0.24% com uma resistência mecânica de 550MPa.

Relativamente ao processo de produção, os varões são produzidos por laminagem a quente a partir de biletos procedentes de lingotes ou por vazamento contínuo do metal. Os varões podem ser originados apenas por laminagem a quente sem qualquer processamento posterior (aço laminado a quente), por laminagem a quente e posterior deformação a frio com diminuição de secção inferior a 10% (aço endurecido a frio) ou por laminagem a quente e tratamento térmico superficial através de água na linha de laminagem (processo de têmpera onde os varões são submetidos a um arrefecimento rápido que confere elevada resistência, ductilidade e soldabilidade sem adição de componentes de liga) (Costa, 2002).

De seguida, apresentam-se as características dos aços que se devem ter em conta para serem utilizados como armaduras no betão armado (armaduras ordinárias). As armaduras de pré-esforço apresentam outros requisitos que não serão abordados neste trabalho:

– Composição química – Elementos químicos como carbono, fósforo, enxofre, azoto e cobre estão presentes nos aços utilizados neste trabalho. Na figura 4 encontra-se a composição química do aço A500NR.

Análise	C (%)	P (%)	S (%)	NO <sup>2</sup> (%)	Cu (%)	C <sub>total</sub> (%)
Vazamento	0,22	0,050	0,050	0,012	0,80	0,50
Produto final	0,24	0,055	0,055	0,014	0,85	0,52

**Figura 4** – Composição química do varão de aço A500NR para armaduras de betão armado (E-450, 2010).

– Propriedades geométricas - Os diâmetros dos varões variam de país para país. Em Portugal utilizam-se os seguintes diâmetros nominais (em mm): 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 25, 32 e 40. A configuração da superfície utilizada é rugosa e nervurada. Os varões nervurados oferecem maior aderência entre a armadura e o betão. A partir destas nervuras, efectua-se a marcação dos varões. Pela disposição da direcção das nervuras e do espessamento de algumas nervuras, é possível identificar a classe do aço, o

país de origem e a fábrica produtora. Nas figuras 5 e 6 dá-se um exemplo da disposição das nervuras de um varão de aço A500 NR produzido em Portugal (E-450, 2010).

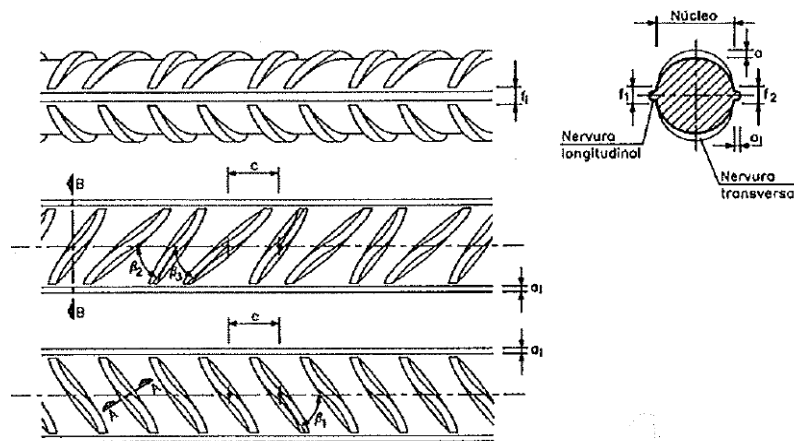


Figura 5 - Disposição das nervuras A500NR (E-450, 2010).

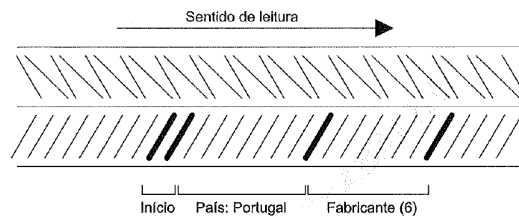


Figura 6 – Nervuras transversais e exemplo da marcação dos varões (E-450, 2010).

– Propriedades mecânicas - referem-se aos diagramas tensões-extensões, que são obtidos em ensaios uniaxiais de tracção; à resistência, onde os aços são caracterizados pela tensão de cedência e pela tensão de rotura; à ductilidade, que pode ser medida pela deformação associada à carga máxima e pela relação entre a tensão de rotura e a tensão de cedência (coeficiente de endurecimento); e à fadiga, que se traduz na diminuição das características resistentes do aço quando sujeito a acções repetidas frequentes que dão origem a elevadas variações de tensão e que depende da tensão máxima, da tensão mínima e do número de ciclos da carga.

– Propriedades tecnológicas - As propriedades tecnológicas dizem respeito à aderência (que está directamente ligada à rugosidade dos varões onde a aderência destes ao betão deve ser maximizada, visto que a aderência é essencial para o controlo da fendilhação do betão e esta deve ser distribuída o melhor possível, obtendo-se larguras reduzidas de fendas); à dobragem (propriedade que resulta da ductilidade do aço que permite grandes deformações sem rotura); e à soldabilidade (propriedade dependente da composição química do aço e que permite efectuar emendas por soldadura) (Costa, 2002).

## **1.4 – Betão armado**

### **1.4.1 – Deterioração do betão**

O betão pode deteriorar-se pela acção de gelo/desgelo, por acção do fogo, por ataque biológico, por desgaste da camada superficial do betão devido à erosão, abrasão ou cavitação, por ataque químico ou por corrosão de armaduras.

O ataque químico (Missau, 2004) resulta da reacção dos agentes agressivos que existem no meio externo com os componentes reactivos do betão. Os agentes agressivos mais comuns são os sulfatos (que reagem com os aluminatos da pasta de cimento) e os álcalis (reagem com os agregados reactivos do betão). Tanto os sulfatos como os álcalis originam produtos expansivos que provocam a fendilhação de betão (Coito, 2008).

Outros agentes agressivos são também os sais de magnésio e de amónia, águas puras e iões agressivos da água do mar, como por exemplo, os iões cloreto. Todos estes agentes reagem com a pasta de cimento originando produtos solúveis e provocando a lixiviação dos componentes da pasta levando a perdas da sua capacidade ligante (Coito, 2008).

### **1.4.2 – Corrosão das armaduras**

De entre os vários processos de deterioração do betão armado, o que tem maior expressão em ambiente marítimo é a corrosão das armaduras. Desde que se cumpram os requisitos definidos pela normalização para as diferentes classes de exposição ambiental, o betão armado apresenta normalmente uma elevada durabilidade devido ao efeito de barreira física que o betão de recobrimento exerce e à elevada alcalinidade do betão que faz com que o aço forme uma camada de passivação que evita a sua corrosão (Andrade, 2002).

A alcalinidade deve-se às reacções de hidratação (fase de hidratação do cimento) dos silicatos de cálcio do cimento que originam, em grandes quantidades, hidróxido de cálcio e, em menor quantidade, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (Coito, 2008).

Estes compostos dissolvidos nas águas dos poros geram uma solução de pH entre 12.6 e 14.0 (Andrade, 2002). No entanto, devido ao facto do betão ser poroso, de ser um sólido compacto e denso mas ter também fases hidratadas do cimento e um excesso de água de amassadura (fase aquosa necessária para a junção de todos os componentes), a barreira física do betão não é intransponível e apresenta uma certa permeabilidade aos líquidos e gases, por consequência, a agentes agressivos para o aço (Andrade, 2002).

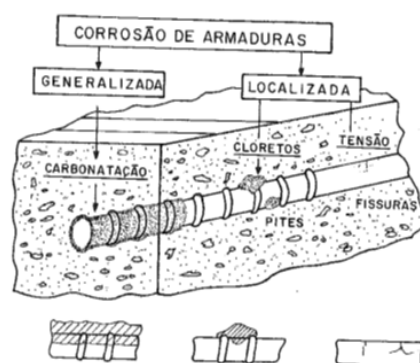
A camada de passivação é formada por uma camada de cerca de 10 nm de espessura que impede a dissolução do ferro, formada por produtos de corrosão da armadura (Sandberg, 1995) e constituída por complexos de ferro e cálcio contendo iões  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , óxidos de ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  e moléculas de água.

A destruição da película passivante deve-se à redução do pH da solução dos poros, ao nível das armaduras para valores abaixo de 10-11 por carbonatação do betão ou pela acção dos cloretos quando ultrapassam um determinado teor crítico (Coito, 2008).

### 1.4.2.1 – Corrosão por carbonatação

A diminuição do pH é devida à carbonatação do betão, por reacção com o dióxido de carbono presente no ar ou ao contacto com água em circulação ou água ligeiramente ácida.

No primeiro caso, o dióxido de carbono penetra na rede de poros do betão, reage com o hidróxido de cálcio (ou outros constituintes da pasta de cimento como o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio) e forma carbonatos cálcicos, levando a uma redução do pH da solução aquosa para um pH inferior a 9. À medida que a frente de carbonatação se vai aproximando das armaduras a película passiva começa a deteriorar-se de forma generalizada (figura 7) e, na presença de água e oxigénio, pode-se dar início à corrosão das armaduras. A penetração do dióxido de carbono para o interior do betão ocorre por um processo de difusão em meio gasoso. Deste modo, como a velocidade de difusão do  $\text{CO}_2$  na água é muito baixa, a carbonatação quase não se faz notar em estruturas saturadas ou com uma humidade relativa muito elevada (Andrade, 2002).



**Figura 7** – Tipos de corrosão da armadura e respectivos factores (Andrade, 2002).

Para além do grau de saturação dos poros de betão, a permeabilidade da camada de recobrimento (que depende da relação água/cimento) e o tipo de ligante (que determina a quantidade de hidróxido de cálcio existente nos poros) são os factores que mais influenciam a velocidade de carbonatação.

O carbonato de cálcio como é pouco solúvel, precipita, preenche os vazios, torna o betão mais denso, logo, mais lenta é a difusão do dióxido de carbono (Andrade, 2002).

A diminuição do pH do betão pode também ocorrer quando este entra em contacto com águas ligeiramente ácidas ou águas puras, ocorrendo a lixiviação dos sais alcalinos contidos nos poros e por vezes, a desintegração do betão.

Após carbonatação, para ocorrer corrosão electroquímica da armadura tem de existir na interface entre a zona da armadura despassivada e o betão (electrólito ou meio condutor), moléculas de água e oxigénio. Na superfície das armaduras ocorrem, assim, reacções envolvendo a oxidação da armadura despassivada que leva à dissolução do ferro (ânodo) e à redução do oxigénio dissolvido na água (na interface betão/armadura que funciona como cátodo) (Figura 8) (Coutinho, 1998d).

Assim, para que o processo corrosivo ocorra é necessário que haja rotura da película passivante do óxido de ferro que envolve as armaduras, que as duas zonas estejam ligadas electricamente e deve existir um teor de humidade adequado e acesso do oxigénio à zona catódica (Coito, 2008).

Iniciada a corrosão, os potenciais das zonas catódicas e das zonas anódicas atingem um valor intermédio e constante, o potencial de corrosão (Coito, 2008).

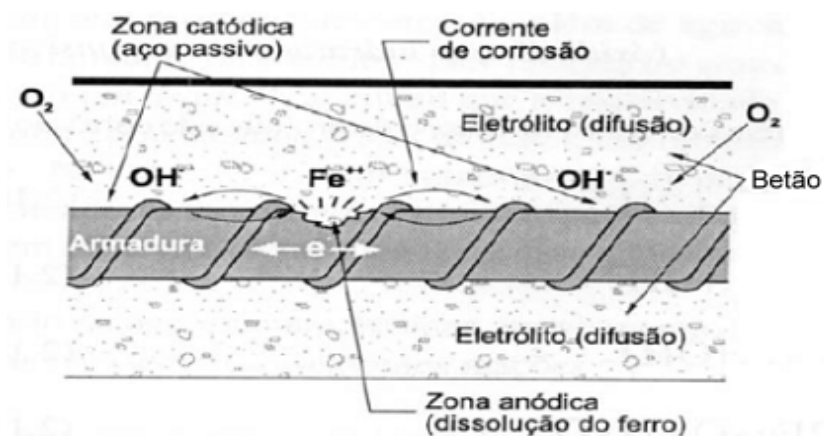


Figura 8 - Elementos do mecanismo de corrosão (adaptado de (Crauss, 2010)).

Se a frente de carbonatação for uniforme, a corrosão das armaduras é, em geral, generalizada com velocidades de corrosão entre 20 e 50  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (Coito, 2008).

Descrevem-se de seguida as reacções que ocorrem durante o processo de corrosão das armaduras após carbonatação do betão (Coito, 2008).



Na zona anódica também ocorrem reacções secundárias que favorecem a diminuição da secção e os fenómenos de expansão (devido ao aumento de volume dos produtos de corrosão (Figura 9)). Estes produtos de corrosão são responsáveis pelo aumento das tensões internas do betão que potenciam a degradação do revestimento do betão, originam fendas, delaminação e destacamento deste, acelerando ainda mais o processo de corrosão (Figura 10) (Coito, 2008) (Sandberg, 1995).

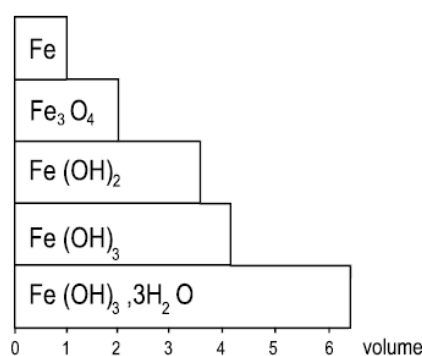
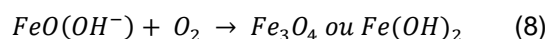
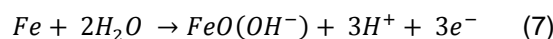
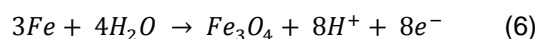
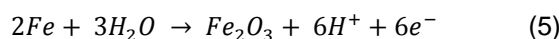
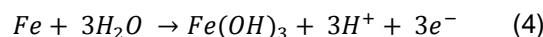


Figura 9 - Volume relativo dos produtos de corrosão (Coutinho, 1998d).

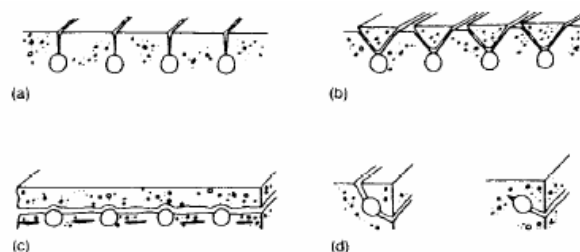


Figura 10 – Efeitos da corrosão da armadura: (a)-fendilhação, (b)-descamação, (c)-delaminação e (d)-efeito nos cantos (Coutinho, 2006b).

Ainda assim, os produtos de corrosão das reacções secundárias podem também formar camadas protectoras à superfície do aço (Coutinho, 1998d).

### 1.4.2.2 – Corrosão por acção dos cloretos

Os cloretos podem ser encontrados no betão desde o processo de fabrico até um certo limite indicado pela normalização, provenientes, por exemplo, dos inertes naturais. Podem também ser adicionados através da água da amassadura.

Normalmente, os inertes que foram extraídos do mar contêm sais, entre eles, os cloretos e os sulfatos. Os cloretos, mesmo em quantidades elevadas, não são prejudiciais para o betão simples, não armado, uma vez que não formam compostos indesejáveis com os compostos de cimento. No caso do betão armado, a incorporação de cloretos acima de determinados teores provoca a corrosão das armaduras.

Relativamente à água de amassadura, o valor limite para o teor de cloretos na solução que enche os poros de cimento hidratado que contactam com o aço depende também do pH da solução, do potencial do aço e da quantidade de cloretos que se combinam com os aluminatos hidratados de cimento formando o cloroaluminato de cálcio (Coutinho, 1988a).

Sobretudo em ambiente marítimo, os cloretos podem também penetrar para o interior do betão provenientes do meio ambiente, através da rede de poros e entrar em contacto com as armaduras (Costa, s.d.). Quando se utilizam sais de degelo em estradas ou pontes pode também ocorrer contaminação. Este tipo de corrosão é localizada (ou por picadas ou "pitting"), mas pode acontecer que se transforme em corrosão do tipo generalizada, levando à rotura total da camada de passivação caso a contaminação seja muito elevada (figura 7) (Andrade, 2002).

Este tipo de corrosão é mais gravoso do que a devida à carbonatação, visto que a velocidade de corrosão varia entre 50 a 500  $\mu\text{m}/\text{ano}$  (dependendo da qualidade do betão), o que pode conduzir a perdas relevantes da secção, devido à desproporção entre o cátodo e o ânodo, isto é, uma vez que as correntes têm de ser iguais e a área do ânodo é pequena, a densidade de corrente na zona anódica será muito elevada, provocando deste modo uma dissolução elevada (Coito, 2008).

Na superfície das armaduras, a presença do ião cloreto provoca a oxidação do ferro em valores de pH onde, caso não houvessem cloretos, não ocorreria corrosão uma vez que o ferro estaria passivado (figura 11) (Coutinho, 1988a).

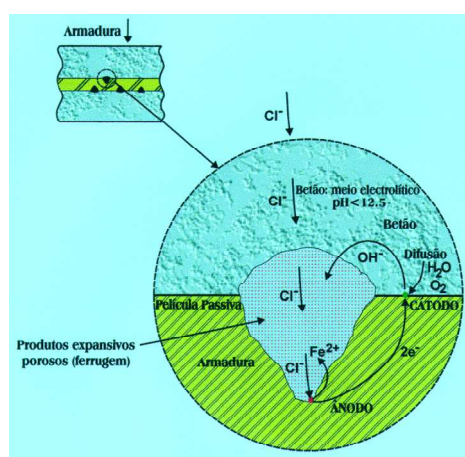
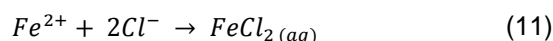
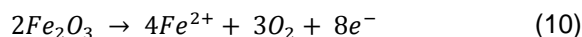


Figura 11 - Corrosão da armadura por "picadas" produzida por cloretos (Coutinho, 2006b).

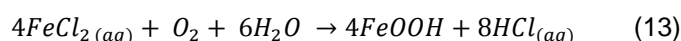
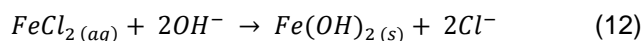
De acordo com Sandberg, as reacções envolvidas na corrosão por cloretos das armaduras são as seguintes (Sandberg, 1995):



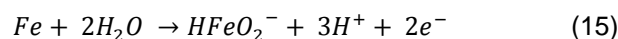
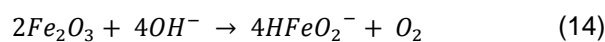
Os iões cloreto combinam-se com os iões ferro (provindo da dissolução do óxido de ferro na presença de cloretos) e formam cloreto de ferro (Coito, 2008). O cloreto de ferro é considerado bastante solúvel na interface aço/betão:



O cloreto de ferro consome os iões hidróxido (baixa o pH do meio), originam mais iões cloreto e hidróxido de ferro (produtos de corrosão). A concentração de cloretos aumenta nos locais onde se iniciou a corrosão, ocorre a acidificação da picada na presença de iões cloretos e de oxigénio (Coito, 2008) e promove, de acordo com a equação 13, a oxidação do Fe (II) para Fe (III):



Ocorre ainda a dissolução do óxido de ferro e do ferro:



Assim, o efeito catalítico dos iões cloreto envolvem a dissolução do óxido de ferro, a formação de cloreto de ferro solúvel, a difusão de cloreto de ferro dissolvido para zonas ricas em hidrogénio e oxigénio e a formação de produtos de corrosão. Num meio ácido muito agressivo, os cloretos são novamente libertados provocando um novo ataque nos óxidos de ferro do ferro despassivado (Sandberg, 1995).

### 1.4.3 – Mecanismos de penetração dos cloretos

A penetração de cloretos no betão é um fenómeno complexo que envolve vários mecanismos. Dependendo das condições de exposição, do teor de humidade do betão, da dimensão e continuidade da estrutura porosa, a penetração de iões cloreto no betão pode ocorrer pelos seguintes mecanismos de transporte (figura 12):

- Permeação – Corresponde ao escoamento de um fluido, em condições de saturação, através de um meio poroso por gradiente de pressão, ou por gradiente hidráulico, caso o betão esteja submerso (Coito, 2008).

Depende do tamanho dos poros, da sua distribuição e da ligação entre eles (Coutinho, 2006b) (Shi, 2012). Trata-se de um processo importante para estruturas que interagem com líquidos sob pressão que contenham cloretos, como é o caso da água do mar (Coito, 2008).

- Difusão – é o mecanismo de transporte que se gera devido às diferenças de concentração. A máxima penetração por difusão ocorre em ambientes saturados e é o mecanismo de transporte predominante na contaminação do betão por cloretos (Coito, 2008).

- Absorção capilar – transporte de iões para o interior do betão, principalmente, para betões sujeitos a ciclos de molhagem e secagem, devido a forças capilares que resultam da diferença de pressão entre a superfície livre da água no exterior do betão e a superfície dos poros capilares (Coito, 2008). Este mecanismo depende da porosidade aberta, isto é, dos poros capilares ligados entre si permitindo o transporte de substâncias líquidas contaminadas para o interior da estrutura (Missau, 2004).

- Migração – trata-se da movimentação de iões que se dão pela corrente gerada pela acção dos campos eléctricos provindos da corrente eléctrica do processo electroquímico (Missau, 2004). A sua ocorrência é pouco comum, podendo ser vista em, por exemplo, trabalhos de extracção de cloretos por dessalinização (Coito, 2008).

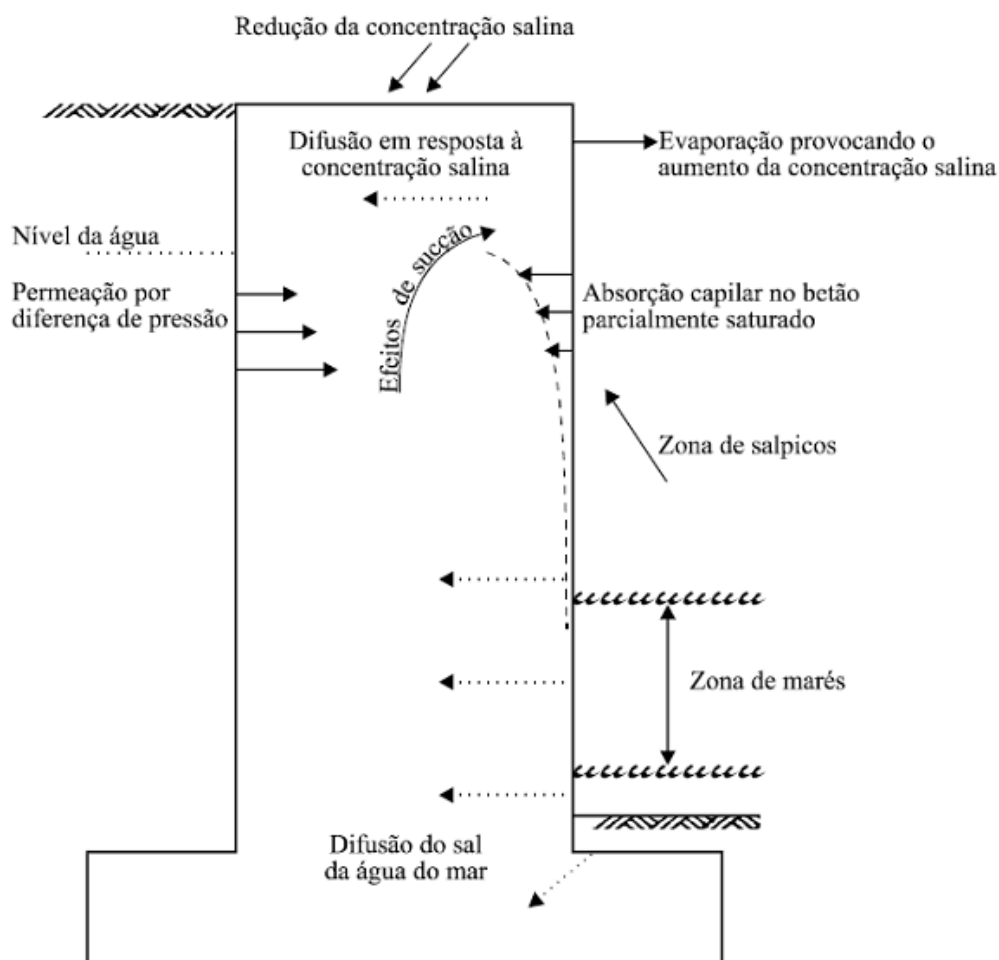


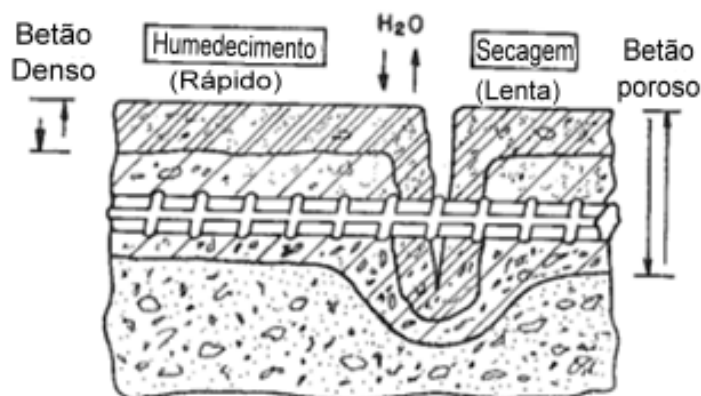
Figura 12 - Mecanismos de transporte numa estrutura de betão em ambiente marítimo (Coutinho, 1998d).

No caso de o betão ser suficientemente compacto e não ter fissuras, o mecanismo predominante é a difusão; mas se o betão for de baixa qualidade, com mais poros ou fissuras, o mecanismo predominante será a absorção (Coutinho, 1998d).

Nos ciclos alternados de secagem e molhagem (figura 13), com água contaminada com cloretos, no início da molhagem os cloretos dissolvidos penetram no betão por absorção capilar e alguns por difusão; no período da secagem, estes permanecem fixos por absorção junto das moléculas de água que formam a película que reveste o interior do poro e continua a decorrer o processo de difusão; no período seguinte de molhagem, com a penetração de mais água com cloretos, os iões continuam a ser absorvidos e difundidos, provocando o aumento da concentração de cloretos na superfície dos poros. Neste ponto, o processo de difusão é mais intenso (Coutinho, 1998d) (Coito, 2008).

No caso de imersão total, os mecanismos principais são a difusão e a permeação (Coutinho, 1998d).

Os cloretos passam então para a pasta de cimento que fixa, química e fisicamente, uma certa quantidade destes iões, podendo ocorrer reacções entre eles e o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e o silicato de cálcio hidratado (CSH). Os betões com elevado teor  $C_3A$  apresentam maior capacidade de fixar os cloretos e formar monocloroaluminato tricálcico hidratado (sal de Friedel).



**Figura 13** – Ambiente sujeito a ciclos de molhagem e secagem (adaptado de (Andrade, 2002)).

Globalmente, a velocidade de transporte de água pela da rede de poros, que inclui o transporte de cloretos dissolvidos nesta, depende da relação entre a taxa de evaporação nas superfícies expostas ao ar, a sucção capilar e a pressão hidráulica (Coutinho, 1998d).

#### 1.4.4 – Durabilidade da estrutura de betão armado

A durabilidade de uma estrutura corresponde à capacidade que um material ou elemento da construção tem de resistir à deterioração ou degradação, ou seja, à perda progressiva das qualidades que o material tem para prestar serviço para o qual foi destinado.

O tempo de vida útil é o intervalo de tempo durante o qual as construções mantêm um desempenho (comportamento relacionado com o uso) compatível com as exigências estabelecidas sem que para isso haja necessidade de intervenções para além da sua manutenção (Fontinha, 2004).

Actualmente têm-se vindo a desenvolver modelos matemáticos que relacionam a susceptibilidade da degradação das estruturas de betão com o tempo de vida útil, um dos modelos mais utilizados é o modelo de Tuutti, figura 14 (Coito, 2008).

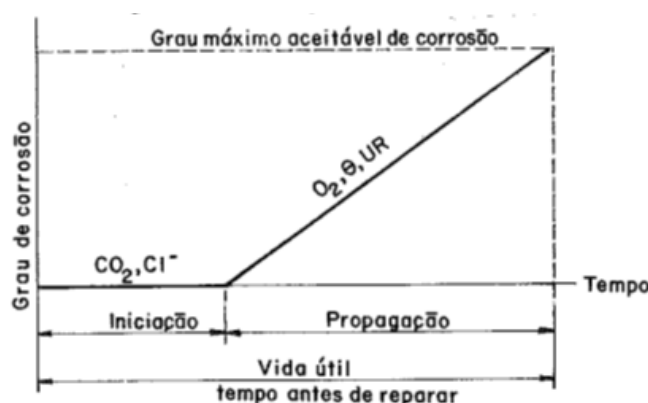


Figura 14 – Modelo de vida útil de Tuutti (Andrade, 2002).

O período de iniciação é o tempo que o agente agressivo demora a atravessar o recobrimento do betão, alcançar a armadura e provocar a respectiva despassivação. Os factores que actuam durante este intervalo (os chamados factores desencadeantes) são a presença de cloretos e de fissuras (que provocam corrosão localizada), a diminuição de alcalinidade devida à carbonatação (que provoca corrosão generalizada) e a aplicação de tensões de tracção (Andrade, 2002).

No caso da degradação por acção dos iões cloreto, o período de tempo de iniciação depende da velocidade com que os iões cloreto são transportados para a armadura e a concentração que a armadura consegue tolerar até à despassivação da camada protectora de óxidos (Sandberg, 1995), da natureza do catião que acompanha o cloreto, da qualidade do betão, da temperatura, da abertura e da quantidade de fissuras (que são um caminho rápido de penetração dos agentes agressivos) (Andrade, 2002).

No período de propagação, os factores denominados de acelerantes, que interferem na velocidade de propagação da corrosão, são principalmente, o teor de humidade e de oxigénio junto à armadura e depois, de menos importância, a proporção de cloretos, a temperatura e os macropares galvânicos. Neste período, inicia-se a corrosão activa provocando uma acumulação progressiva da deterioração até se alcançar um nível inaceitável (Andrade, 2002).

Para se poder avaliar a durabilidade do betão e determinar aproximadamente a vida útil das estruturas de betão armado, deve ter-se em conta a composição do betão, nomeadamente o tipo e a dosagem do cimento, a razão água/cimento, o recobrimento das armaduras, a classe de resistência mínima, as

condições de cura; e conhecer os mecanismos de deterioração do betão presentes nos vários ambientes a que as estruturas se encontrem sujeitas (Coito, 2008).

A durabilidade do betão é maior se na fase do projecto e na selecção de materiais do projecto, for utilizado um recobrimento adequado de betão, um betão de qualidade adequado ao ambiente de exposição e seja correctamente colocado e curado. Usualmente, um aumento da espessura do recobrimento conduz a efeitos benéficos, devido ao aumento de barreira às várias espécies agressivas que se movem até à armadura e aumenta o tempo para a iniciação da corrosão. Na prática, no entanto, a espessura não pode exceder certos limites devido a razões mecânicas e práticas (Shi, 2012).

#### **1.4.4.1 – Período de iniciação de corrosão**

A difusão dos cloretos em materiais cimentícios saturados com água é um processo complexo que envolve várias interacções físicas e químicas. Os iões cloreto podem combinar-se física ou quimicamente com a pasta de cimento (baixando a quantidade de cloretos livres que se podem difundir livremente na solução porosa); e o campo eléctrico interno formado pelos cations e aniões aumenta a velocidade dos iões que têm baixos coeficientes de difusão e baixa a velocidade dos iões que têm um elevado coeficiente de difusão para manter a electroneutralidade (Shi, 2012).

Os coeficientes de difusão do betão, ou seja, a velocidade com que os iões cloreto são transportados até à armadura, são conhecidos como coeficiente de difusão efectivo ou coeficiente de difusão em condições estacionárias (segundo a 1ª Lei de Fick) e coeficiente de difusão aparente no betão ou coeficiente de difusão em condições não estacionárias (segundo a 2ª Lei de Fick) (Salta, 1999).

No primeiro caso, considera-se que, quando o betão está em contacto com uma solução aquosa salina, apenas os iões cloreto se difundem, desprezando o efeito de outros iões positivos que existam na solução e que envolvem variações na composição da solução intersticial e, por consequência, implicam a variação nas condições de difusão dos iões cloreto. Este coeficiente depende da concentração de cloretos livres na solução intersticial, do grau de saturação dos poros, da maturidade do betão e da temperatura (Salta, 1999).

O segundo caso advém da 1ª Lei de Fick, uma vez que as condições que influenciam o coeficiente de difusão variam com o tempo, tratando-se, assim, de um regime não estacionário, onde o fluxo de cloretos de cloretos não é constante e a distribuição destes no interior do betão varia com o tempo (Salta, 1999). Logo, a evolução temporal e espacial da concentração do ião cloreto pode ser calculada com base na 2ª Lei de Fick (Zhang, 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

C - concentração (mol/m<sup>3</sup>)

t – tempo (s)

D – coeficiente de difusão dos cloretos (m<sup>2</sup>/s)

x – posição (m)

Para o cálculo do tempo de vida útil, considera-se que:

- O betão é inicialmente livre de cloretos e este actua como barreira física de protecção da armadura.
- A corrosão do aço começa apenas quando o betão em contacto com o aço fica contaminado com iões cloreto que excedem o teor crítico.
- O progresso dos iões cloreto no interior do betão faz-se a partir da superfície externa do betão, que é coberto por uma solução aquosa de cloretos. Logo, o betão imediatamente abaixo da superfície adquire uma concentração de cloretos à superfície que fica inalterada na simulação.
- O progresso dos iões cloreto no interior do betão dá-se por difusão simples, conduzido por gradiente de concentração. O coeficiente de difusão efectivo é constante com o tempo e espaço e é uma propriedade do betão entre a superfície deste e o aço.

Baseado nestas suposições, para prever a evolução temporal e espacial do perfil de concentração dos cloretos no betão pode ser descrita pela seguinte equação (Khatri, 2004) (Erdogdu, 2004) (Kirkpatrick, 2002):

$$C_t = C_s \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \right] \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $C_t$  corresponde ao perfil de cloretos, ou seja, a concentração de cloretos a uma distância x da superfície do betão após o tempo t a partir do início da exposição (Costa, s.d.),  $C_s$  é a concentração de cloretos à superfície do betão,  $D_c$  é o coeficiente de difusão efectivo no betão e erf é uma função de erro Gaussiana como descrito de seguida:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad \text{Equação 3}$$

Segundo Salta (Salta, 1999), pode-se determinar o perfil de penetração de cloretos no betão após um tempo t adaptando a solução simplificada da 2ª Lei de Fick dada pela seguinte equação, considerando que o betão contém uma quantidade inicial de cloretos  $C_i$  constante adicionada à equação 2 (Coutinho, 1998d) (Salta, 1999):

$$C_t = C_i + (C_s - C_i) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_c t}} \right) \quad \text{Equação 4}$$

A partir desta equação e com a junção de alguns parâmetros, o tempo de vida útil pode ser expresso pelas equações 5 e 6, onde um dos parâmetros é o teor crítico de cloretos (Salta, 1999):

$$T = T_c \left( \frac{e}{\varepsilon \sqrt{T_c D_{ac}}} \right)^{2/1-\alpha} \quad \text{Equação 5}$$

Onde

$$\varepsilon = 2 \operatorname{erf}^{-1} \frac{C_c - C_i}{C_s - C_i} \quad \text{Equação 6}$$

$e$  – espessura de recobrimento, m

$D_{ac}$  – coeficiente de difusão medido com a idade  $T_c$ ,  $m^2/\text{ano}$

$C_c$  – Teor crítico de cloretos ( $C_{crit}$ ), %

$C_i$  – teor de cloretos inicial no betão, %

$C_s$  – teor de cloretos à superfície do betão, %

$T$  – tempo de vida útil, ano

$T_c$  – tempo para o qual foi determinado o coeficiente  $D_{ac}$ , ano

A aplicação da lei de Fick e uma difusividade constante assumem o betão como estando completamente saturado, mas em condições de serviço normais o betão armado experimenta ciclos de molhagem e secagem levando a que a difusão possa não ser o único mecanismo de penetração (Spragg, 2011) (Castro, 2001). Um estudo que expunha provetes de betão com sílica fumo a vários regimes de secagem e molhagem descobriu que tempos de secagem longos promovem a taxa de penetração dos cloretos (Hong, 1999).

Foram desenvolvidos modelos de transporte multimecanístico considerando os seguintes factores: os mecanismos de transporte dos cloretos, os cloretos combinados e as propriedades do betão que são dependentes do tempo (Boddy, 1999). Outro autor, apesar de não concordar com o modelo aplicado, não refere alternativas e modelos mas apresenta as suas limitações (Marchand, 2009).

Foi sugerido um modelo estatístico para prever o tempo de vida útil baseado na 2ª Lei de Fick onde o aceitável nível de deterioração está relacionado com a presença de iões cloreto na superfície do varão. Assim, o tempo de vida útil foi definido como o tempo requerido aos processos de transporte para aumentar o teor de cloretos até à profundidade do aço atingindo o teor crítico para ocorrer a corrosão por picadas. Deve ser mencionado, que o tempo de serviço não é um valor fixo calculado por um modelo determinístico, mas um intervalo de valores determinado pelas características do material, espessura de recobrimento e a severidade do ambiente (Khatri, 2004).

Para o projecto de novas estruturas como para a avaliação das condições das estruturas já existentes, deve conhecer-se o coeficiente de difusão e o teor crítico de cloretos.

Na modelação do tempo de vida útil, o teor crítico de cloretos ( $C_{crit}$ ) e o tempo para a corrosão ( $T_i$ ), ou seja, o tempo que leva os iões cloreto de fontes externas a chegar ao teor crítico de cloretos à profundidade da armadura e que é muitas vezes considerada como a vida útil que resta são uns dos parâmetros mais importantes (equação 6) (Angst, 2009) (Shi, 2012).

Inúmeras investigações têm correlacionado, através de abordagens da experimentação ou modelação,  $C_{crit}$  e  $T_i$  com o tipo de cimento e armadura, design da mistura, condições de exposição e outros factores (Kirkpatrick, 2002) (Yu, 2010) (Lin, 2010).

(Engelund, 1998), (Markeset, 2009) e (Polder, 2009), devido à natureza incerta dos processos envolvidos (penetração de cloretos e iniciação da picada) e a heterogeneidade do betão, propuseram abordagens probabilísticas.

### **1.4.5 – Determinação do coeficiente de difusão**

Os iões cloreto apenas se podem difundir na solução existente nos poros. O coeficiente de difusão efectivo dos cloretos que caracteriza a resistência do betão em relação ao ingresso difusivo dos cloretos é considerado como uma função das características da pasta de cimento e dos agregados e também é influenciado pelas zonas de interface pasta de cimento/agregados e fissuras internas (Shi, 2012). Foi inclusivamente realizado um estudo sobre a influência dos agregados na difusão dos iões cloreto no betão (Hobbs, 1999).

Em várias referências bibliográficas (Missau, 2004) (Andrade, 2003) (Costa, s.d.) (Sandberg, 1995) (Castellote, 2001a) referem que normalmente o coeficiente de difusão dos iões cloreto em pasta de cimento encontra-se na ordem dos  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

Existem dois tipos de experiências de penetração natural geralmente usadas para medir o coeficiente de difusão de cloretos no betão. Os ensaios de difusão em estado estacionário, como o “teste de células de difusão” onde um provete de betão é utilizado para separar uma solução de cloretos de uma solução sem cloretos e são realizadas medições periódicas do teor de cloretos até se atingir o estado estacionário. E os ensaios em estado não estacionário, envolvendo a imersão num reservatório do provete de betão durante um período específico antes da medição da profundidade de penetração de cloretos ou o perfil.

Ensaio de penetração natural (baseado em normas ASTM) consomem muito tempo, especialmente na medição da difusividade dos cloretos em misturas de betão de alta qualidade. Os ensaios de difusão levam um mínimo de 1 a 3 anos de exposição em condições ambientais simuladas antes de ser conduzida qualquer modelação do tempo de vida útil (Husain, 2004). Um dos modos de acelerar o ingresso de cloretos é aplicar pressão.

Para além dos ensaios de difusão que foram referidos, têm aumentado o estudo de métodos rápidos que pretendem acelerar o processo de penetração de cloretos relativos aos outros mecanismos.

Introduzindo o conceito de mobilidade iónica juntamente com a semelhança entre os mecanismos de difusão e de migração, é possível a determinação do coeficiente de difusão pelos ensaios de migração acelerada de cloretos (Yang, 2009) (Diaz, 2010) (Shi, 2012).

De acordo com Stanish et al. nas últimas décadas, os ensaios de migração de campo eléctrico têm sido muito populares uma vez que conseguem acelerar o processo de penetração. São um método que mede a migração eléctrica dos cloretos de um compartimento com uma solução de cloretos para outra que é livre de cloretos (Stanish, 2004).

Castellote et al. também desenvolveram um método para obter os coeficientes de difusão do estado estacionário e não estacionário pelo ensaio de migração (Castellote, 2001).

Apesar de não servirem para avaliar betões com materiais cimentícios suplementares, realizaram-se também estudos sobre ensaios rápidos de permeabilidade dos cloretos (Feldman, 1999).

#### **1.4.6 – Teor crítico de cloretos**

Devido à urgente necessidade de evitar a presença de cloretos no betão, desenvolveram-se estudos que foram ganhando cada vez mais importância ao longo do tempo, com o interesse de impor normas que regulassem e limitassem o teor de cloretos na massa do betão necessária para despassivar o aço no betão endurecido por penetração externa (Salta, 1999) (Polder, 2003), ou seja, o limite de cloretos abaixo do qual seja possível afirmar que não irá haver ataque às armaduras, no entanto não existe consenso para uma proposta ou valor geral, existe sim um intervalo de valores bastante largo (Polder, 2003) (Alonso, 2000) (Ann, 2007) (Glass, 1997a).

Esta situação acontece visto que existem muitas variáveis e numerosos parâmetros que afectam a corrosão induzida pelos cloretos no betão (Polder, 2003) (Angst, 2009). Algumas das razões são a inerente heterogeneidade da microestrutura da matriz multi-fásica do betão, diferentes definições para o teor crítico de cloretos, métodos de medição (Ann, 2007) e técnicas utilizadas (observação visual, potencial de corrosão, corrente de corrosão), condições de ensaio e também é resultado da natureza estocástica e da complexidade da corrosão por picadas (Angst, 2009) (Alonso, 2000).

Os factores de exposição ambiental também são relevantes, por exemplo, há armaduras despassivadas por presença de cloretos que se podem corroer tão lentamente que não afectam a segurança e a estética da estrutura por longos períodos de tempo. No entanto, já se encontraram armaduras corroídas em betões com teores de cloretos abaixo dos limites impostos e já se descobriu a situação inversa, isto é, não se observou

a corrosão nas armaduras que apresentavam naquele momento teores muito superiores aos limites definidos (Polder, 2003).

Para o betão fresco, gerou-se um consenso em torno do valor 0.4% (Polder, 2003). Considera-se que este valor é conservador para o limite máximo de cloretos para o betão em relação à massa de cimento determinado de acordo com a norma NP EN 196-2:2006 (Métodos de ensaio de cimento-análise química de cimentos), no entanto, é um modo de garantir que com este valor não existe hipótese de ocorrer corrosão por penetração de cloretos. Pela normalização actual, NP EN 206-1, deve ser somado o teor de cloretos de todos os constituintes do betão e o teor máximo não deverá exceder os limites apresentados nos quadros 2 e 3.

**Quadro 2** - Classes de teor de cloretos do betão aplicáveis em Portugal mediante a exposição ambiental (Quadro 1/DNA, 5.2.7, NP EN 206-1) (Coutinho, 2006b).

Utilização do betão	Classes de exposição ambiental	
	XC, XF, XA	XS, XD
Betão sem armaduras de aço ou outros metais embebidos, com excepção de dispositivos de elevação resistentes à corrosão	CI 1,0	CI 1,0
Betão com armaduras de aço ou outros metais embebidos	CI 0,4 <sup>(1)</sup>	CI 0,2 <sup>(1)</sup>
Betão com armaduras pré-esforçadas	CI 0,2 <sup>(1)</sup>	CI 0,1 <sup>(1)</sup>
<sup>(1)</sup> Estas classes podem deixar de se aplicar se forem tomadas medidas especiais de protecção contra a corrosão, como protecção do betão ou recobrimentos, devidamente justificados, ou utilização de aço inox.		

**Quadro 3** - Máximo teor de cloretos do betão (5.2.7.,NP EN 206-1) (Coutinho, 2006b).

Utilização do betão	Classe do teor de cloretos <sup>a</sup>	Máximo teor de Cl <sup>-</sup> por massa de cimento <sup>b</sup>
Sem armaduras de aço ou outros metais embebidos, com excepção de dispositivos de elevação resistentes à corrosão	CI 1,0	1,0 %
	CI 0,20	0,20 %
Betão com armaduras de aço ou outros metais embebidos	CI 0,40	0,40 %
	CI 0,10	0,10 %
Com aço de pré-esforço	CI 0,20	0,20 %
<sup>a</sup> Para um uso específico do betão, a classe a aplicar depende das disposições válidas no local de utilização do betão <sup>b</sup> Quando forem utilizadas adições do tipo II e quando estas forem consideradas para a dosagem de cimento, o teor de cloretos é expresso em percentagem de íões cloreto por massa de cimento mais massa total das adições consideradas.		

No entanto a normalização difere de país para país e normalmente referem-se ao teor em relação ao betão fresco (quadro 4).

**Quadro 4** – Máximo teor de cloretos de acordo com a normalização (adaptado de (Andrade, 2002)).

<b>Máximo teor de cloretos (% em relação à massa de cimento)</b>			
<b>Betão</b>	<b>Em massa</b>	<b>armado</b>	<b>Pré-esforço</b>
<b>EH- 80</b>	1,5 - 2	0,4	-
<b>NP EN 206-1</b>	1	0,4	0,2
<b>BS-8110-1985</b>	-	0,2 – 0,4 *	0,1
<b>ACI-318-83</b>	-	0,15 – 0,3 – 1 **	0,06
<b>FIP-1985 (Design of concrete sea structures)</b>	-	-	0,1
<b>* o limite varia em função do tipo de cimento</b>			
<b>** o limite varia em função da agressividade ambiental</b>			

Em relação ao betão endurecido também não existe consenso relativamente ao teor de cloretos, por isso, de acordo com a norma portuguesa, considera-se o valor de 0.4% em relação à massa de cimento utilizado para o betão fresco como sendo o valor de referência.

Uma das dificuldades para apresentar um valor limite concreto de cloretos está ligada à despassivação das armaduras, ou seja, uma certa quantidade de corrosão é necessária para detectar a despassivação e conseguir ser medida por técnicas electroquímicas, portanto, a questão é saber qual o momento que se considera como o início da despassivação (o número de picada, o tamanho, que técnica a utilizar para a sua detecção). Deve-se diferenciar dois passos no processo da corrosão (como já foi referido no modelo de Tuutti), a despassivação e a corrosão activa, sendo que a segunda não ocorre num instante mas sim num período de tempo (onde também pode haver repassivação), e começa no momento em que o filme de passivação é rompido até a corrosão activa estar estabelecida (quando se observa uma taxa de corrosão acima de  $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) (Polder, 2003).

Existem três definições convencionais que definem o teor crítico de cloretos de acordo com o comité técnico TC-235-CTC da RILEM (TC-235-CTC, 2012a):

- Teor de cloretos ao qual a armadura no betão é despassivada (corresponde à definição geral).
- Quantidade crítica de cloretos livres necessários para a quebra do filme de passivação e para o início da corrosão activa.
- Teor de cloretos totais para a iniciação da corrosão por picadas no betão armado.

Neste momento, no entanto, existem duas formas de definir o teor crítico de cloretos, uma onde se define que é o teor de cloretos requerido para a despassivação do aço, onde apenas se considera a fase da iniciação, sendo por isso, mais preciso; e a outra que se define pelo teor de cloretos associado à deterioração visível da estrutura de betão armado, ou seja, onde a fase da propagação também está incluída, o que leva a um intervalo de valores mais elevado entre os estudos, sendo mais impreciso. Assim, se justifica haver resultados tão diferentes e intervalos de teores críticos de cloretos (Angst, 2009).

Os cloretos podem encontrar-se combinados quimicamente, fisicamente adsorvidos na superfície dos poros e na forma livre na solução dos poros, apesar da distinção entre eles não ser muito clara (Sandberg, 1995). Existem várias formas de expressar o teor crítico de cloretos (teor de cloretos totais em relação à massa do betão ou em relação à massa de cimento, teor de cloretos livre em relação à massa de betão ou massa de cimento ou pela razão  $[Cl^-]/[OH^-]$ ).

Em relação ao teor de cloretos livres, estes influenciam directamente a despassivação na medida em que apenas os cloretos dissolvidos na fase aquosa é que são agressivos para as armaduras. Em relação aos iões hidróxido, estes conferem uma acção inibidora da corrosão na pasta de cimento (Andrade, 2002) (Polder, 2003) além de que relaciona a actividade dos iões cloreto com o pH da solução porosa que é representada por  $[Cl^-]/[OH^-]$ . Apesar dos valores não serem constantes, esta forma é considerada como a mais precisa para expressar este parâmetro (Angst, 2009).

Assumindo que os cloretos combinados são totalmente removidos da solução porosa e não apresentam risco de iniciação da corrosão, faz sentido considerar apenas os cloretos livres, assim, este valor pode ser expresso por teor de cloretos livres em relação ao cimento ou ao betão (Angst, 2009).

Glass (Glass, 1997a) não concorda e refere que a melhor forma é o teor de cloretos totais em relação ao peso de cimento visto que o teor de cloretos livres não têm em conta o risco que os cloretos combinados apresentam, porque por diversos factores podem ser libertados.

A capacidade que os produtos de hidratação para se combinarem aos cloretos afecta o teor crítico de cloretos em termos de cloretos totais. Uma vez que os cloretos combinados e os cloretos livres são sugeridos como estando ligados por um equilíbrio químico, também os cloretos combinados apresentam um risco de corrosão que actuam como reservatório de cloretos que podem dissolver em condições que são alteradas (Glass, 1997a) (Glass, 2000d) (Reddy, 2002) (Glass, 2000e).

Os autores destes estudos (Glass, 1997a) (Glass, 2000b) (Sergi, 2000), propuseram expressar o teor crítico de cloretos com o teor de cloretos totais em relação à resistência apresentada pelo betão pela diminuição do pH (capacidade de neutralização ácida) e, de acordo com (Sergi, 2000) conseguiram valores consistentes. Se bem que se revele necessário aprofundar os conhecimentos sobre este ponto (Ann, 2007). Do ponto de vista prático, o teor de cloretos livres ou o pH da solução porosa do betão é praticamente impossível de medir, sendo comparativamente mais simples determinar o teor de cloretos totais em relação ao cimento ou ao betão (Ann, 2007).

Considerou-se que a melhor forma de representar este parâmetro é através do teor crítico de cloretos totais para a capacidade de neutralização do ácido  $[Cl^-]/[H^+]$  porque leva em conta todos os factores potencialmente importantes inibidores (produtos de hidratação do cimento) e agressores (cloretos totais) e verifica ainda que as condições físicas da interface aço/betão (especialmente o teor de vazios de ar aprisionados) são mais determinantes no  $C_{crit}$  que os cloretos combinados ou os ligantes (Ann, 2007). Os vazios podem ser encontrados em estruturas reais devido a compactação incompleta, que enfraquece a

camada do produtos de hidratação do cimento depositados na interface aço/betão, favorecendo a acidificação local para sustentar a propagação das picadas (Yu, 2010).

No entanto, o teor crítico de cloretos é normalmente expresso como “teor de cloretos totais em relação ao peso de cimento”, pelo facto da determinação de cloretos totais ser relativamente simples e bem documentadas na normalização em comparação com o teor de cloretos livres na solução dos poros no betão. Neste último caso, os equipamentos e os métodos são dispendiosos e morosos, e como os diferentes estados dos iões estão em equilíbrio, se a concentração de cloretos química e fisicamente ligados aumenta, também aumentará a concentração de iões de cloretos livres, é difícil a sua determinação (Coito, 2008). Uma vez que a quantificação do conteúdo do ligante do betão endurecido pode ser difícil, por vezes refere-se a este parâmetro em relação ao peso do betão (Angst, 2009).

No quadro 5, resumem-se os valores de  $C_{crit}$  obtidos na literatura com características mais próximas das condições utilizadas neste trabalho. É possível verificar na literatura (Angst, 2009) que apesar de já se realizarem estudos sobre o teor crítico de cloretos à cerca de 50 anos em aço imerso directamente em solução, aços não nervurados em estruturas reais, em condições expostas ao ar (Morris, 2004) e dentro do laboratório, apenas após 1980 é que se começou a estudar este parâmetro em betão armado com aço nervurado (Angst, 2009).

A corrosão é detectada após a despassivação pela aplicação de técnicas electroquímicas, por isso, a definição do  $C_{crit}$  está associada ao que já foi referido, à deterioração visível da armadura, onde se observa que existe claramente corrosão instalada e não reversível (Angst, 2009).

Tentou-se compilar nesta quadro as investigações com as condições que se aproximassem das condições e métodos de trabalho utilizados na parte experimental deste trabalho, apesar de não se encontrar nenhum estudo que tivesse todas as condições semelhantes à utilizada para que se pudesse comparar. Sendo assim, tentou-se reunir da melhor forma possível os dados que contivessem as seguintes características:

- Betão armado estudado em condições laboratoriais.
- Teores críticos de cloretos definidos como cloretos totais em relação à massa de cimento. Apenas um é em relação aos cloretos livres, uma vez que se trata de aço pré-corroído, isto é, com as mesmas condições que este trabalho apresenta, mesmo não sendo possível a comparação, está referenciado o facto existirem estudos com este tipo de preparação. Existe um outro estudo, (Yu, 2012) que também estuda aço pré-corroído, no entanto o teor crítico de cloretos é dado em concentração de cloretos (mol/l) ou pela razão  $[Cl^-]/[OH^-]$ .

Em relação às condições experimentais:

- Penetração dos cloretos – por absorção capilar e difusão (CAP+DIF) em vez de cloretos adicionados na amassadura (MIX)
- Amassadura - betão (C), evitando estudos relativos a argamassa (M)
- Tipo de cimento - cimento Portland (OPC) ou cinzas volantes (FA)
- Condições do aço - pré-corroídos (PR), nervurados (RIB) ou sem referência (NR), uma vez que também se pretende um estudo relativo à interface aço/betão

- Detecção da corrosão – por potencial em circuito aberto (E) e inspeção visual (VI)

Como se pode verificar no quadro 5, existem muitos estudos com grande dispersão de resultados entre os diferentes autores que utilizam diferentes métodos e abordam diferentes condições de ensaio, com variações nos factores que influenciam a determinação do teor crítico.

**Quadro 5** - Valores de teores críticos de cloretos retirados da literatura (adaptado de (Sandberg, 1995) (Angst, 2009)).

Ccritico Cl- total (%bw)	Condições experimentais							Ano e referência
	Catião do Cl-	Penetração de cloretos	Amassadura (w/b)	Tipo de cimento	Condições do aço	Detecção da corrosão	OBS.	
0.4 – 0.8	Na	MIX	C (0.4)	OPC	RIB, CL	LPR (GDP)	Exposição ao ar	1980 Locke e Simon (Angst, 2009)
0.2 – 0.68	Na	DIF	M (0.4-0.6)	OPC, FA,	RIB, SM, CL, OUTROS	E, PC, LPR	PC a 0V SCE	1990 Hansson e Sorensen (Angst, 2009)
0.48 – 2.02	NR	MIX, CAP+DIF	C (0.4-0.6)	OPC, FA,	NR	Corrente macro-célula	Macro-células	1990 Schiesl e Raupach (Sandberg, 1995) (Angst, 2009)
0.9-1.8	NR	NR	0.30-0.40	Varia com o pH, tipo de cimento e pozolanas				1993 Petterson (Sandberg, 1995)
1.24-3.08	Na (Ca)	MIX	M (0.5)	OPC	RIB, SM, OUTROS	E, LPR	100%HR	2000 Alonso et al (Alonso, 2000)
0.735±0.025	Na	CAP+DIF	M (0.5)	OPC, FA,	RIB, MIL	PC	E>-0.2 V SCE	2002 Alonso et al (Alonso, 2002)
0.44-2.32	Na Água do mar	MIX, CAP+DIF	C (0.4;0.6)	OPC	NR	E, LPR	Submerso, exposição ao ar	2004 Morris et al (Morris, 2002) (Morris, 2004)
Cl- livres 0.4-0.8%bw	Água do mar	CAP+DIF	C (0.5)	OPC	PR, OUTROS	E, VI	Exposição ao ar	2006 Mohammed e Hamada (Angst, 2009)
1.1-2.0	Na	MIX	C (0.6)	OPC	RIB, AR, OUTROS	E, LPR	Exposição ao ar	2008 Manera et al (Manera, 2008)
<b>Intervalo de Ccrit (% em relação à massa de cimento) = 0.2 – 3.08</b>								

### 1.4.6.1 - Factores que influenciam o teor crítico de cloretos

Os factores, já mencionados, que influenciam a variabilidade do teor crítico de cloretos e que estão intrinsecamente ligados à durabilidade das estruturas de betão são:

#### Humidade relativa e Relação Água/Cimento

A humidade relativa está relacionada com o processo catódico (acessibilidade ao oxigénio) e electrolítico (resistividade do betão).

O betão absorve muito facilmente a humidade do ambiente, assim, para ambientes onde a humidade externa é constante, estabelece-se um equilíbrio entre o teor de humidade interno e a humidade relativa ambiental, quando pelo contrário a humidade do ambiente varia, o interior do betão não consegue acompanhar as trocas à mesma velocidade. O teor de humidade é um dos factores mais importantes na velocidade de corrosão, verificando-se que:

- Para poros saturados de humidade – a resistividade é baixa, logo a corrosão estaria facilitada, no entanto, o oxigénio tem de se dissolver na água de modo a que possa alcançar a armadura, assim, a velocidade de corrosão é baixa, como acontece nas estruturas submersas.
- Para poros com muito pouca humidade – a resistividade é muito alta, o processo de corrosão está dificultado, logo, a velocidade de corrosão é baixa mesmo que o betão tenha a presença de cloretos ou se encontre carbonatado.
- Para teores de humidade elevados sem saturação dos poros – o oxigénio chega livremente à armadura, a resistividade é baixa, logo, a velocidade de corrosão é elevada (Andrade, 2002).

Tanto a porosidade como o conteúdo da mistura são reflectidos pela resistividade eléctrica (Polder, 2009) que por sua vez está relacionada com o teor crítico de cloretos (Morris, 2004).

Quanto maior for a relação água/cimento do betão (A/C), maior a permeabilidade do betão de recobrimento e maior susceptibilidade à penetração dos agentes agressivos (Poupard, 2004). A proporção A/C deve ser baixa e associada a uma boa compactação juntamente com uma cura suficientemente demorada e contínua, de modo a se obter um bom recobrimento da armadura com elevada homogeneidade e a um maior confinamento da estrutura porosa do betão, torna-o mais impermeável, requerendo, assim, um teor crítico de cloretos mais elevado para o início da corrosão (Andrade, 2002).

Na Figura 15, apresenta-se a variação do teor crítico de cloretos com a humidade relativa (RH) segundo (Andrade, 2002).

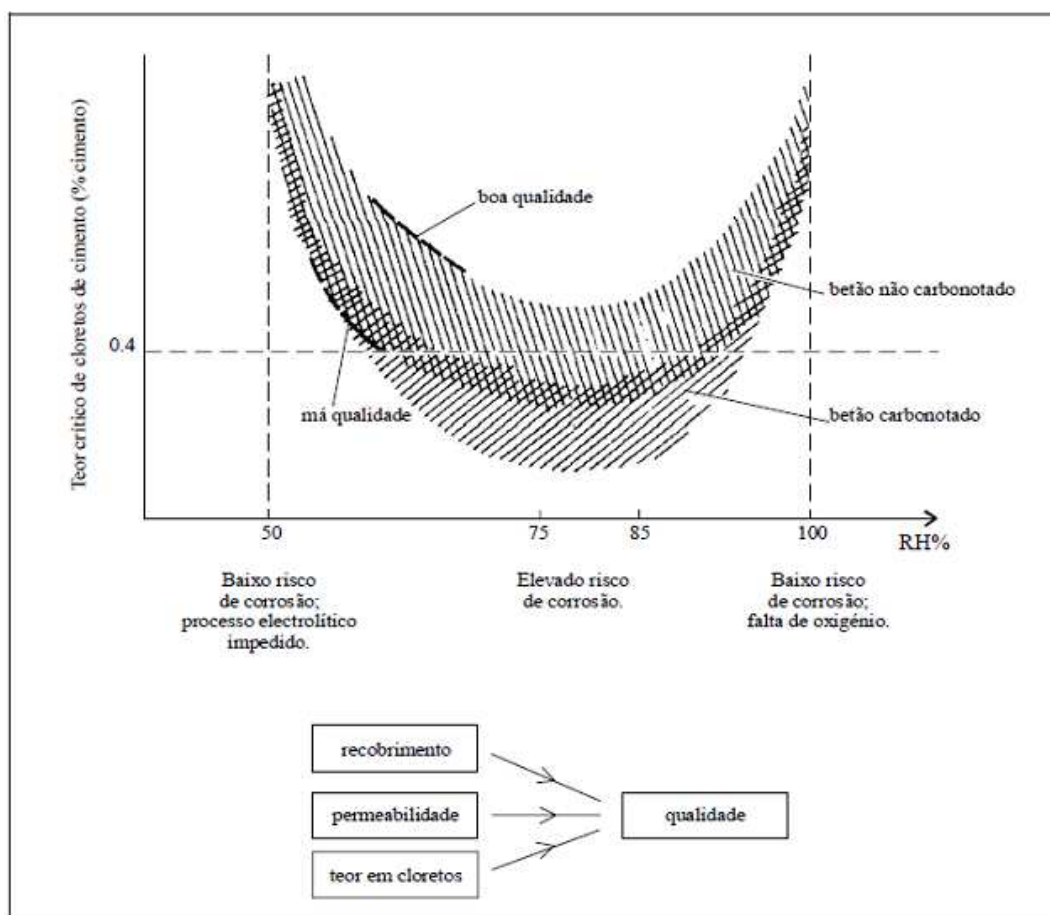


Figura 15 – Esquema da variação do teor crítico de cloretos em função da qualidade do betão e da humidade do ambiente (adaptado de (Andrade, 2002)).

## Potencial do aço

A presença de iões cloreto na superfície do aço modifica a curva de polarização anódica, fazendo com que o potencial da picada passe a ter valores mais negativos.

O potencial electroquímico do aço numa certa localização da estrutura é muito importante, na medida em que se o potencial de corrosão é mais positivo que o potencial da picada dá-se a corrosão por picadas, caso contrário, não ocorre corrosão.

Foi estudada a influência do potencial da armadura em argamassa no  $C_{crit}$  num intervalo entre +250 e -650 mV (ESC) e verificou-se que o teor crítico é independente do potencial para valores mais anódicos que  $-200 \pm 50$  mV(ESC), sendo esta a região típica de potenciais das armaduras passivadas em condições atmosféricas, mas para potenciais mais catódicos, o  $C_{crit}$  aumenta de modo contínuo, logo, este ponto deve ser tido em conta para a previsão do tempo de vida útil do betão (Alonso, 2002).

## **Condições de superfície do aço**

Em muitas investigações laboratoriais, a armadura (varões de aço) é preparada antes de ser ensaiada, por exemplo, por polimento, enquanto na prática a armadura é utilizada tal como está e pode estar inclusivamente com alguma corrosão superficial ou mesmo coberta com resíduos. Foi provado que as condições em que se encontra a superfície do aço têm um efeito significativo no teor crítico de cloretos (Angst, 2009).

Relativamente ao tipo de aço, foi descoberta uma susceptibilidade ligeiramente superior para a corrosão em aços nervurados comparativamente a aços lisos/macios (Alonso, 2000).

Alguns estudos obtiveram um valor de  $C_{crit}$  maior para superfícies polidas comparado com varões recebidos sem pré-tratamento (Mammoliti, 1996), outros reportaram um valor de  $C_{crit}$  maior em barras de aço preparadas com jacto de areia comparado com varões sem qualquer tipo de pré-tratamento. Manera et al. (Manera, 2008), descobriu que a presença de resíduos atrasa a formação da camada passiva e das respectivas características protectoras (Mahallati, 2006) e ainda que a passivação é adiada ou mesmo inibida se a armadura está consideravelmente pré-corroída. A presença prévia de cloretos afecta o processo de passivação (González, 1996).

## **Interface aço/betão**

Investigações na zona de interface entre o aço e o betão encontraram uma densa camada de produtos sólidos de hidratação à superfície do aço (hidróxido de cálcio ou Portlandite), sendo que estes podem manter o pH da solução porosa, no caso de ocorrer uma queda de pH na vizinhança da picada. A presença destes sólidos pode actuar como barreira física e restringir a transferência de carga das reacções catódicas e anódicas em certas áreas (Angst, 2009).

Foi confirmada a presença de elevadas quantidades de hidróxido de cálcio na zona de interface comparada com a pasta de cimento (Yue, 2001) (Horne, 2007), no entanto noutro estudo não foi reportada qualquer diferença entre a zona de interface e a pasta de cimento envolvente (Glass, 2001c).

Além das características microscópicas, também os vazios macroscópicos e fissuras na interface afectam o início da corrosão. Os vazios macroscópicos podem ser resultado de uma compactação incompleta ou baixa trabalhabilidade. Também a orientação dos varões em relação à direcção da moldagem pode levar a lacunas entre a superfície do aço e o betão e inclusivamente o nervurado do aço pode favorecer a presença de vazios (Horne, 2007) (Mohammed, 2001).

As condições em que se encontram a zona de interface parecem ter uma grande influência no teor crítico de cloretos, no entanto, é difícil medir os vazios ou caracterizar defeitos microscópicos. Recentemente, realizou-se um estudo sobre os defeitos na interface aço/betão (Angst, 2009) (Nygaard, 2003).

## Tipo e Componentes do cimento

### a - Capacidade de combinação dos cloretos

Como já foi referido, os iões cloreto podem existir na forma de iões livres na solução que preenche os poros do betão, iões combinados quimicamente com os compostos hidratados do cimento (o chamado Sal de Friedel) e iões fisicamente adsorvidos na superfície do gel CSH<sup>3</sup>.

O grau de combinação dos cloretos depende de muitos factores, alguns relacionados com o tipo de ligante. O conteúdo de C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF<sup>4</sup> no cimento é o parâmetro principal para que os cloretos não fiquem livres para atacar a película de passivação. É removida uma quantidade razoável de cloretos da solução de poros por ligação química por reacção dos iões cloreto com os aluminatos de cálcio formando principalmente monocloroaluminato tricálcico hidratado, o chamado Sal de Friedel, ficando os iões cloreto fixos às fases sólidas do cimento hidratado (Angst, 2009).

Os cloretos também podem ser removidos da solução dos poros devido à adsorção dos produtos de hidratação (ligação física). Depende também da quantidade do gel CSH no betão, independentemente da razão A/C e da quantidade de agregados. Os ligantes que contenham cinzas volantes aumentam a formação de mais gel oferecendo largas áreas de superfície disponíveis para adsorção. As cinzas volantes também reagem com o aluminato de cálcio hidratado e formam o sal de Friedel (Angst, 2009).

As normas referem-se sempre aos cloretos totais, uma vez que os cloretos combinados podem ser dissolvidos novamente devido à presença de dióxido de carbono (carbonatação) que baixa o pH e que, ao reagir com os cloroaluminatos, estes desagregam-se e faz com que os iões cloreto deixem de estar ligados quimicamente (Neville, 1995) (Andrade, 2002) (Byfors, 1990). Aumentam a concentração de cloretos na água dos poros e provoca um maior risco de corrosão. É possível também ocorrer a carbonatação do silicato de cálcio hidratado CSH ocorrendo também a sua decomposição (Andrade, 2002).

A capacidade de combinação dos cloretos depende, além do uso de misturas minerais, do catião do sal de cloretos, da temperatura e do grau de hidratação (Shi, 2012). Quanto à temperatura e à relação Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> da solução dos poros, o seu aumento provoca a decomposição dos cloroaluminatos, aumenta a concentração de iões cloreto livres, reduz a alcalinidade da solução existente na solução dos poros de betão o que contribui para um aumento significativo da relação [Cl<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>] (Coito, 2008) (Missau, 2004) (Andrade, 2002).

Estudos revelam que os valores expressos em termos de cloretos totais por peso de ligante encontram-se num menor intervalo de valores do que quando o valor de C<sub>crit</sub> é expresso em termos de concentração de cloretos livres ou a razão Cl<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup>.

<sup>3</sup> CSH - Produtos resultantes da hidratação do cimento, silicatos de cálcio hidratado.

<sup>4</sup> C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF – Componentes dos cimentos Portland, aluminato tricálcico e aluminoferrato tetracálcico, respectivamente.

De acordo com Glass (Glass, 1997a) isto pode ser explicado pela razão não-linear entre cloretos ligados (totais) e cloretos livres: qualquer dispersão nos cloretos combinados é amplificado quando expresso como teor dos cloretos livres. Inicialmente, quando se assumia que apenas o teor de cloretos seria relevante para a iniciação da corrosão, seria esperado que as formas de expressar  $C_{crit}$  que ignorassem os cloretos combinados (como a razão  $Cl^-/OH^-$  ou teor de cloretos livres por massa de cimento) deveriam teoricamente resultar num menor intervalo de valores, no entanto, na bibliografia, ocorre o oposto.

Baseado nesta conclusão, Glass questionou a importância dos cloretos combinados e concluiu que estes têm um papel mais importante na iniciação da corrosão do que é assumido geralmente (Glass, 1997a).

## **b - Adições como as pozolanas e cinzas volantes**

Com o aumento dos custos de energia e devido aos impactos ambientais do betão, existe um grande interesse na utilização das cinzas e outros materiais reciclados (Shi, 2012). No geral, a adição de cinzas é considerada uma medida efectiva para mitigar a corrosão por cloretos.

A utilização de misturas minerais (materiais siliciosos e cristalinos que contêm compostos aluminosos) como as cinzas volantes aumenta a durabilidade do betão devido ao aumento da capacidade da ligação dos cloretos e à diminuição da permeabilidade aos cloretos (Dhir, 1999).

A reacção destes materiais com Portlandite (hidróxido de cálcio) e água forma produtos hidratados semelhantes aos do cimento Portland, isto é, silicatos de cálcio hidratados CSH. É um gel rígido composto por partículas extremamente pequenas (Glass, 2000d) que promove uma melhor adsorção física dos cloretos como resultado de mais gel produzido no curso da hidratação (ou seja, gel produzido pela hidratação do cimento Portland juntamente com gel produzido pelas cinzas volantes) (Angst, 2009). Promovem ainda uma maior eficiência na ligação química devido a proporções elevadas de alumina activa presente nas cinzas (Dhir, 1999). Assim, aumentam o teor crítico de cloretos, aumenta a resistência aos sulfatos e melhoram a distribuição do tamanho e forma dos poros na matriz do betão (Shi, 2012).

No entanto, verifica-se que não existe consenso quanto ao efeito das cinzas volantes (Shi, 2012).

Um dos autores descritos no artigo (Shi, 2012) descobriu que a capacidade de ligação dos cloretos aumenta com o aumento de cinzas até 50% mas depois diminui até 67%. Este aumento pode ser devido ao elevado conteúdo de alumina nas cinzas e que resulta na formação de mais Sal de Friedel.

Pelo contrário, de acordo com aquele artigo (Thomas, 1996), o teor de cloretos diminui com o aumento de cinzas em exposição marítima. Apesar dos baixos valores, o betão com cinzas promove uma melhor protecção à corrosão do aço devido à elevada resistência à penetração de cloretos. Esta pesquisa registou uma diminuição do pH na solução dos poros devido à adição de cinzas, o que pode explicar a diminuição do teor crítico de cloretos com o aumento de cinzas, enquanto o melhoramento da resistência da difusão de

cloretos pode explicar o aumento de protecção das armaduras pela mistura do betão com cinzas (Thomas, 1996). Outros estudos, no entanto, referem que o uso de cinzas reduz o pH do líquido poroso e sobrepõe-se à promoção da capacidade de ligação dos cloretos (Angst, 2009).

Um outro autor (Alonso, 2002), não chegou a nenhuma das conclusões referidas anteriormente, pelo contrário, não encontrou diferenças significativas com a substituição por cinzas.

### **Tipo do sal dos cloretos e fontes de cloretos**

A origem dos cloretos é outro dos parâmetros que influenciam o teor crítico, tendo-se demonstrado que, para a mesma quantidade total de cloretos, o teor de cloretos livres é maior quando estes provêm do meio exterior do que quando estes foram incorporados na massa do betão aquando do seu fabrico; deste modo, alguns autores referem que o teor crítico será inferior na primeira situação devido à menor capacidade de fixação dos cloretos quando a pasta de cimento já se encontra hidratada e endurecida (Silva, 2007).

No entanto, de acordo com Angst, o facto de existir uma elevada quantidade de cloretos combinados, por já estarem combinados na mistura, caso haja uma diminuição do pH, a libertação deles provoca corrosão, logo, o teor de cloretos deveria ser menor quando os cloretos já estão incorporados na mistura (Angst, 2009).

Vários estudos confirmam que o cloreto de cálcio leva a uma maior combinação dos iões cloreto que o cloreto de sódio, o que teoricamente implica  $C_{crit}$ , em termos de cloretos totais, mais elevados. Não obstante, tem um efeito mais corrosivo que o NaCl ou KCl. Se a fonte de cloretos é água salgada, menos cloretos serão combinados devido aos sulfatos presentes na água que bloqueiam alguns locais de adsorção (Angst, 2009).

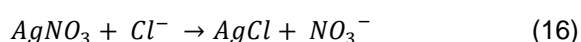
## Capítulo 2.

### Métodos e Equipamentos

#### 2.1 – Método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata

O método colorimétrico é um método de análise simples e rápido que permite verificar a profundidade de penetração dos iões cloreto no betão ao longo do tempo após a imersão numa solução (Silva, s.d.).

As amostras são inicialmente quebradas à tracção por compressão diametral, as mesmas amostras são posteriormente sujeitas à aspersão de uma solução de nitrato de prata 0.1N na superfície exposta. Este ensaio baseia-se na reacção dos cloretos livres com a solução aquosa de nitrato de prata (Baroghel-Bouny, 2007). Quando a aspersão da solução de nitrato de prata na superfície do betão gera um precipitado branco (cloreto de prata), significa que existem cloretos na região; quando, pelo contrário, forma um precipitado castanho (óxido de prata) indica ausência destes iões. A reacção entre os iões cloreto do betão e a solução de nitrato de prata é uma reacção fotoquímica, ou seja, tem de ocorrer num ambiente iluminado, e é descrita como (Silva, s.d.):



#### 2.2 – Métodos de detecção da corrosão activa

O betão é um material semi-condutor e as propriedades eléctricas estão relacionadas com a natureza electrolítica da solução intersticial do betão.

Os ensaios eléctricos e electroquímicos para a avaliação das condições do betão utilizados foram o potencial de meia-célula (ou potencial de corrosão do aço em circuito aberto) e a resistividade do betão (Elsener, 2003).

## 2.2.1 - Potencial de corrosão do aço

O potencial de corrosão do aço é um método bastante comum em investigação laboratorial permitindo localizar áreas de corrosão antes de se tornar visível na superfície do betão através da avaliação do estado da corrosão da armadura no betão (Angst, 2009) e ajuda na determinação posterior, com outros procedimentos, do teor crítico de cloretos. As medições do potencial de meia-célula podem ser realizadas em estruturas de aço carbono ou aço inox mas devem ser interpretados com dados complementares sobre a estrutura de betão como o teor de cloretos e/ou a carbonatação.

O campo eléctrico acoplado com a corrente de corrosão entre as áreas corroídas e passivas dos varões (o potencial de corrosão, também denominado de meia-célula ou em circuito aberto) pode ser medido experimentalmente com um eléctrodo de referência adequado (meia-célula) situado na superfície do betão, resultando em linhas equipotenciais que permite a localização de varões corroídos.

O valor numérico da diferença de potencial medido entre o aço no betão e o eléctrodo de referência ( $E_{ref}$ ) depende do tipo de eléctrodo de referência utilizado e da condição de corrosão da armadura no betão. No caso de corrosão localizada, o  $E_{ref}$  situado na superfície do betão não mede o potencial real de corrosão do ânodo e do cátodo, mas um valor misto, logo este valor depende da posição do  $E_{ref}$  e da resistividade do betão.

Os eléctrodos de referência devem ter um potencial definido, constante e reprodutível. Normalmente, o mais utilizado na monitorização de corrosão do aço no betão é o eléctrodo de referência de cobre/sulfato de cobre saturado (Elsener, 2003).

Encontram-se de seguida no quadro 6 os típicos intervalos de potenciais da armadura no betão para diferentes condições, de acordo com a bibliografia (Elsener, 2003).

**Quadro 6-** Intervalos típicos de potenciais de aço no betão (adaptado de (Elsener, 2003).

	Potenciais de aços no betão, V ( $E_{ref}=\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ )	Potenciais de aço no betão, V ( $E_{ref}=\text{ESC}^*$ )
Betão saturado em água sem oxigénio	-0,9 a -1	-0,823 a -0,923
Molhado, betão contaminado com cloretos	-0,4 a -0,6	-0,323 a -0,523
Húmido, betão livre de cloretos	0,1 a -0,2	0,177 a -0,123
Húmido, betão carbonatado	0,1 a -0,4	0,177 a -0,323
Seco, betão carbonatado	0,2 a 0	0,277 a 0,077
Betão seco	0,2 a 0	0,277 a 0,077

\*ESC - Eléctrodo Saturado de Calomelanos

De acordo com o quadro 6, quando o betão está contaminado com cloretos e molhado os potenciais de corrosão variam entre -0,323 a -0,523 V (vs ESC). O mesmo betão húmido mas não contaminado com cloretos (passivo) tem um potencial em circuito aberto que pode variar entre 0.177 e -0.123 V (vs ESC). Deste modo, verifica-se que quando o aço que se corrói activamente tem um potencial significativamente mais negativo que o aço passivo no betão. Neste caso, uma certa diferença de potencial ou um valor absoluto pode ser utilizado como critério para a despassivação.

No entanto, um potencial baixo não significa necessariamente que haja corrosão. Assim, em geral, utiliza-se na monitorização da corrosão (para observação da mudança do estado de passivo para activo) não um valor absoluto de potencial mas antes uma variação (Angst, 2009). Em geral, a diferença de potencial de 100 a 150 mV, analisados pelos “mapas de potencial”, indicam a existência de corrosão nas áreas onde o potencial é mais baixo, contudo, é necessário ter por base um tratamento estatístico e um número suficiente de medidas (Salta, 1999).

As leituras de potencial na superfície do betão dependem não apenas do potencial de corrosão efectivo do aço, mas também da espessura do recobrimento, da queda óhmica no recobrimento, da corrente de macro-células (provocado pela distância que separa as áreas catódicas das áreas anódicas no processo de corrosão), dos potenciais de junção, da resistividade do betão e da quantidade de oxigénio disponível. Devido a estes factores, os potenciais indicativos de corrosão podem variar na mesma estrutura.

Devido à fácil polarização da armaduras passivadas junto a um local de corrosão activa com betão de baixa resistividade (áreas corroídas têm potenciais mais negativos), a localização de áreas muito pequenas que se estão a corroer é muito mais fácil nos casos de corrosão induzida por cloretos do que por betão carbonatado (com alta resistividade) ou com um recobrimento maior. Quanto maior a espessura do recobrimento maior a dificuldade de localizar o local de corrosão visto que a diferença de potencial entre o local do ânodo e um cátodo distante é menor com um recobrimento maior.

Nas interfaces entre soluções de diferentes composições (por exemplo, teor de cloretos, pH), podem criar-se potenciais de junção líquida. A ligação electrolítica entre o eléctrodo de referência na superfície e no betão ocorre por corrente iónica, logo, os potenciais de junção podem aumentar. Isto é, podem-se observar diferenças devido a alterações de pH na superfície ou diferentes concentrações de cloretos no betão (Elsener, 2003).

### **2.2.2 - Resistividade eléctrica do betão**

A resistividade dum material é definida como a resistência dum cubo (R) com aresta igual à unidade. A resistividade  $\rho$  numa secção prismática de comprimento L e secção S é dado por:

$$R = \rho \frac{L}{S} \Leftrightarrow \rho = \frac{R.S}{L} \quad \text{Equação 7}$$

A resistividade do betão depende da temperatura, do volume dos poros, da distribuição e tamanho dos poros da pasta de cimento, da composição da água nos poros, do conteúdo da mistura do betão, do teor de cloretos ou da carbonatação. Dependendo das condições ambientais e da qualidade do betão, a resistividade poderá variar num largo intervalo de valores.

Resistividades elevadas são encontradas em betão seco, carbonatado e betão com uma relação água/cimento baixa. A carbonatação reduz a quantidade de iões disponíveis para gerar corrente e pode aumentar a densidade do betão.

Se a composição do betão for relativamente homogénea, o mapeamento da resistividade pode mostrar áreas húmidas e secas.

A resistividade dá informação sobre o risco de corrosão provocada pelos cloretos, uma vez que, geralmente, uma baixa resistividade do betão está relacionada com uma mais rápida penetração dos cloretos. Normalmente, uma menor resistividade assegura a boa identificação dos locais onde ocorre a corrosão. Quanto menor a resistividade do betão maior a probabilidade de corrosão da armadura. No quadro 7 relaciona-se o risco de corrosão com a resistividade do betão.

**Quadro 7** – risco de corrosão da armadura associada à resistividade do betão (a 20°C e a betão com cimento Portland Ordinário) (TC-154-EMC, 2004).

Resistividade do Betão a 20°C (Ohm.m)	Níveis de risco
$R_e > 1000$	risco de corrosão negligenciável
$500 < R_e < 1000$	risco de corrosão baixo
$100 < R_e < 500$	risco de corrosão moderada
$R_e < 100$	risco de corrosão elevado

Para a medição da resistividade, antes das medições, a superfície do betão deve estar molhada para aumentar o contacto, por exemplo, colocando uma esponja ou pano molhados na área a ser medida e a amostra deve estar saturada.

## 2.3 – Métodos para determinar cloretos em materiais cimentícios

### 2.3.1 – Determinação de cloretos totais no betão

Neste trabalho, o teor de cloretos é determinado a um nível macro por análise química em amostra de betão em pó (na ordem das gramas) junto à armadura, por potenciometria directa e por titulação automática; e a um nível micro, pela análise qualitativa de cloretos na interface a uma escala de  $\mu\text{m}$  até  $\text{mm}$  por microscopia eletrónica de varrimento (TC-235-CTC, 2012a).

A nível macro, esta análise é frequentemente aplicada na prática e está bem documentada em normas (prEN14629:2006). Normalmente é determinada utilizando carotes de betão, que são cortadas com uma determinada espessura para obter o perfil de cloretos. A amostra é partida, triturada, pulverizada e homogeneizada e posteriormente dissolvida em ácido nítrico. A concentração de cloretos na solução extractora pode ser determinada por diversas técnicas como a titulação e a utilização de eléctrodos selectivos de cloretos.

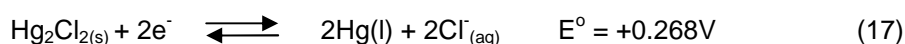
Um autor (Angst, 2009) comparou vários métodos para determinar o teor de cloretos totais em betões com cimento Portland com cloretos misturados e descobriu que a quantidade de cloretos extraídos depende da concentração do ácido nítrico e do tempo de dissolução (Angst, 2009) (prEN14629:2006).

#### 2.3.1.1 – Potenciometria directa e titulação potenciométrica

Nos métodos potenciométricos, mede-se o potencial da célula, ou seja, a diferença de potencial entre dois eléctrodos (o eléctrodo indicador e o de referência), mergulhados numa solução a analisar, a solução do analito através da qual não passa corrente, visto que o valor da intensidade de corrente é praticamente nulo (Gonçalves, 2001).

O eléctrodo indicador corresponde ao eléctrodo que está em contacto com a solução de concentração desconhecida cujo potencial se mede e onde a sua resposta depende da concentração do analito; e o eléctrodo de referência é o eléctrodo em relação ao qual se mede o potencial do eléctrodo indicador, o seu potencial é conhecido, constante e independente da composição da solução do analito (Godinho, 2004).

O eléctrodo de referência utilizado para este trabalho é o eléctrodo de calomelanos, é constituído por um fio de platina em contacto com uma pasta de mercúrio/cloreto mercurioso (calomelanos) saturado e solução de cloreto de potássio de concentração conhecida, colocados dentro de um tubo de vidro. Esta solução está em contacto com a solução de KCl do tubo exterior através de um pequeno orifício. O potencial do eléctrodo de calomelanos é determinado pela seguinte equação:



E expresso pela equação de Nernst, para  $T=25^{\circ}\text{C}$ :

$$E = E^0 - 0.0592 \log [\text{Cl}^-] \quad \text{Equação 8}$$

ESC, assim descrito, corresponde ao eléctrodo de calomelanos em que KCl é saturado e o seu potencial tem o valor de +0.244V a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Neste trabalho, utilizam-se dois métodos de análise potenciométrica: a potenciometria directa, por via de uma curva de calibração, em que se calibra o eléctrodo indicador com o eléctrodo de referência para várias soluções padrão da espécie a analisar (no caso, os iões cloretos). A partir da recta de calibração, determina-se a concentração do elemento (analito) pela medida do seu potencial. O outro método corresponde às titulações potenciométricas, onde se segue a variação do potencial da célula (do eléctrodo indicador) à medida que se adiciona o titulante de concentração conhecida à solução (Gonçalves, 2001).

Em comparação com as titulações clássicas, este tipo de titulações é mais vantajoso, é um método bastante preciso, exacto e não altera significativamente a actividade das espécies em estudo (desde que se mantenha a força iónica e a temperatura constantes) (Gonçalves, 2001), não necessita de indicador corado, permite a localização do ponto final mesmo em soluções coradas, fluorescentes ou turvas, podem obter-se pontos de equivalência sucessivos de diferentes componentes numa mistura e podem-se realizar titulações em meios não aquosos. A curva potenciométrica é uma curva logarítmica e pode-se determinar o ponto de equivalência desta, ponto de inflexão da curva do potencial de eléctrodo em função do volume de titulante, através de três métodos diferentes: pelo método das tangentes, pelo ponto máximo da curva e pelo ponto onde se anula a curva (Godinho, 2004).

## **2.4 – Microscopia electrónica de varrimento (MEV)**

Os microscópios ópticos apresentam limitações no que concerne à resolução máxima que é possível obter e ao conteúdo de informação que as características ópticas de um material podem revelar (Salta, 1994).

O microscópio electrónico de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos de grandes dimensões (na ordem dos  $\text{cm}^3$ ) e com superfícies bastante irregulares, numa escala micrométrica, permitindo valores de resolução muitos superiores e obtendo-se outro tipo de informação acerca da composição e topografia da amostra. A preparação das amostras é reduzida e pode-se utilizar este método, que tem a capacidade de obter imagens tridimensionais (Martins, s.d.), para estudos de corrosão e desgaste, análise de inclusões e de outros defeitos em controlo de qualidade (Salta, 1994).

O MEV realiza o varrimento da superfície de uma amostra com um feixe electrónico finamente focado, sincronizado com o varrimento de um ecrã de visualização, modulando o brilho em cada ponto pela intensidade de um sinal emitido pela amostra. Assim, consegue-se uma correspondência entre a imagem e a região observada da amostra, ponto por ponto (Salta, 1994).

O tipo de sinal obtido pela interacção entre o feixe electrónico e a amostra contém os electrões secundários (ES), os electrões retrodifundidos (ER), os raios-X característicos, entre outros. Estes são obtidos em volumes de emissão específicos da amostra e servem para analisar características como a microestrutura, a topografia da superfície e a composição (Martins, s.d.).

Os electrões secundários correspondem aos electrões que são emitidos a partir da superfície da amostra com uma energia menor que 50eV e está confinada a uma pequena área junto da zona de impacto do feixe electrónico (Martins, s.d.). A imagem obtida apresenta um forte contraste topográfico sendo uma imagem semelhante às imagens observadas, por exemplo, à lupa (Salta, 1994).

Os electrões retrodifundidos são electrões que incidiram na superfície da amostra (Martins, s.d.), com uma elevada energia e emergem das camadas mais profundas da amostra, onde a resolução da imagem depende da energia do feixe incidente e do número atómico dos elementos nesse local (Salta, 1994).

## **2.5 – Detecção de raios X - EDS – Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X**

A Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) pode ser utilizada como uma técnica de microanálise química levada a cabo em conjunto com um microscópio electrónico de varrimento. Nesta técnica, utilizam-se raios-X que são emitidos da amostra durante o bombardeamento com o feixe de electrões, caracterizando, assim, a composição elementar do volume da amostra analisado (Martins, s.d.).

O detector de EDS é um cristal semiconductor Si(Li) com janela de berílio ou polímero que gera um impulso de corrente eléctrica no circuito exterior por cada fotão de raios-X absorvido. Através de um computador, é possível a visualização em tempo real e o exame em detalhe do espectro que, com a ajuda de bibliotecas de espectros, é possível o registo e processamento para análise quantitativa e qualitativa, através do qual, pela identificação de picos, facilmente se identifica o elemento químico a que pertence cada pico (Salta, 1994).

## Capítulo 3.

### Procedimento Experimental

#### 3.1 - Reagentes e Auxiliares

Na realização do trabalho experimental foram utilizadas diversas soluções preparadas segundo os procedimentos descritos de seguida.

O ácido clorídrico fumante (HCl) 37% Merck<sup>®</sup> foi utilizado no pré-tratamento da superfície do aço como solução de limpeza juntamente com a hexametiltetramina, para síntese, Merck<sup>®</sup> para a obtenção de uma solução HCl 1:1 + 3g/L de hexametiltetramina.

O nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) Panreac<sup>®</sup> foi utilizada para preparar soluções 0.1N que foram utilizadas no ensaio colorimétrico aquando do pré-condicionamento para determinar a profundidade de penetração dos cloretos nos “dummies”<sup>5</sup>, e na potenciometria directa foi utilizado como titulante para determinação do teor crítico de cloretos.

O ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65% Merck Suprapur<sup>®</sup> foi utilizado para a extracção de cloretos solúvel em ácido e para preparar uma solução denominada CISA juntamente com brometo de sódio puro, p.a. Fluka<sup>®</sup> necessária para determinar o teor crítico de cloretos por potenciometria directa.

Utilizou-se uma resina epóxi Sikagaard 81, comp. A e B impermeável aos cloretos para revestir os provetes antes de ser realizado o pré-condicionamento.

O cloreto de sódio (NaCl) p.a. Ensure<sup>®</sup> foi utilizado na preparação da solução de 3.3% de NaCl necessária para imergir o “dummy” para que se pudesse posteriormente realizar o ensaio colorimétrico aquando do pré-condicionamento e também foi utilizado para fazer uma solução com a mesma concentração de modo a se realizar a monitorização da corrosão nos provetes de betão armado com exposição aos cloretos.

As soluções preparadas em laboratório utilizaram água destilada do sistema de purificação de água PURELAB Option.

---

<sup>5</sup> “Dummy” – amostra de betão retirado do provete de betão armado que é ensaiado após o pré-condicionamento para verificação da profundidade de penetração de cloretos.

## **3.2 - Material e Equipamento**

### **Material**

Utilizaram-se dois tipos de varões. Um deles está de acordo com a Especificação LNEC E-450-2010, “Varões de aço A500 NR para armaduras de betão armado – características, ensaios e marcação” (E-450, 2010) e foi utilizado para a primeira e terceira amassaduras. O outro varão de aço, referenciado por B500 BTR+A500HW, fornecido pela RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de Construction et Ouvrages), as suas características estão no anexo I e foi utilizado na segunda amassadura.

Ensaíram-se três tipos de cimento. Na primeira amassadura utilizou-se um cimento tipo I, as suas características encontram-se Anexo II e foi fornecido pelo Núcleo de Betões do LNEC; na segunda amassadura utilizou-se um cimento tipo I mas fornecido pela RILEM (características no anexo III); na terceira amassadura utilizou-se um cimento tipo IV (características no anexo IV) e também foi fornecido pelo Núcleo de Betões do LNEC.

### **Equipamento**

Um armário condicionado Aralab, Climaphus V, Fitoclima 300 EDTV foi utilizado para o pré-condicionamento dos provetes e dos “dummies”.

Uma balança electrónica de precisão Kern DS foi utilizada para registo das massas dos “dummies” após exposição aos cloretos.

Tanto para o ensaio colorimétrico como para retirar amostras dos provetes com uma certa profundidade para a determinação do teor crítico de cloretos recorreu-se a uma craveira calibrada SYLVAC.

No ensaio de monitorização da corrosão dos provetes por exposição de cloretos utilizou-se um multímetro digital Keithley, Mod. 2000, que mediu os potenciais iniciais dos provetes antes de entrarem em solução, um Datataker DT 80 e um Expansor Datataker CEM 20 para a monitorização dos potenciais destes ao longo do tempo.

Utilizaram-se como eléctrodos de referências para a medição do potencial de corrosão do aço eléctrodos saturado de calomelanos Radiometer Analytical XR110.

Na extracção de cloretos solúvel em ácido fez-se uso de uma balança analítica Mettler Toledo AB 204-S.

Para a determinação do teor crítico de cloretos utilizou-se, no método da potenciometria directa, um multímetro ORION, modelo 250 A, e no método da titulação potenciométrica, uma bureta para titulação automática TSUBISHI, GT-06.

Na observação dos varões de aço após terem sido retirados dos provetes de betão utilizou-se um sistema de análise de imagens ligado a uma lupa acoplado a um microscópio estereoscópico OLYMPUS SZH com uma lupa 1X e com ampliação 7.5X.

Para se observarem as amostras de betão adjacentes ao varão de aço utilizou-se, primeiramente, um sistema de preparação de amostras para o MEV da marca BAL-TEC, SCD 005, Sputter coater para depois, então se poder observar no microscópio electrónico de varrimento MEV (JEOL JSM-6400) complementado com a microanálise de Raios-X por dispersão de energia (EDS), utilizando um microanalizador de Raios-X Oxford INCA 300 associado ao MEV.

Para a medição da resistência eléctrica do betão utilizou-se um medidor de resistências Fluke PM 6303A Automatic RCL Meter.

### **3.3 – Procedimento experimental**

O procedimento utilizado desde o pré-tratamento da superfície do aço até ao procedimento para a extracção de cloretos solúvel em ácido, na determinação do teor crítico de cloretos baseou-se nos documentos com as referências (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c) (TC-CTC, 2011).

#### **3.3.1 - Pré-tratamento da superfície do aço**

##### **3.3.1.1 – Procedimento de limpeza**

Para cada série de testes (de 15 provetes de betão cada), foram cortados 15 varões de aço com aproximadamente 14 cm e lixaram-se as zonas de corte com uma grosa de modo a se retirarem as aparas.

Submergiram-se primeiramente os varões numa solução HCl 1:1 + 3g/L de hexametiltetramina durante 6 min e, de seguida, passaram por um banho de ultrassons durante 3min. Limpou-se a superfície de cada varão com uma escova de cerdas de plástico debaixo de água destilada abundante, de modo a remover os óxidos residuais e lavou-se muito bem apenas com água destilada. Secou-se cada amostra com um secador, envolveu-se em papel e preservou-se dentro do exsicador.

##### **3.3.1.2 – Procedimento de pré-corrosão dos varões de aço**

De modo a que se pudesse simular as condições naturais em que os varões de aço se encontram na prática, estes tiveram de ter uma certa corrosão superficial (figura 16).

Emergiram-se os varões em água à temperatura ambiente durante cerca de 12h e depois colocaram-se numa câmara de humidade (saturada) durante cerca de 3 dias. Repetiu-se este processo, protegeram-se os

varões individualmente em papel e colocaram-se no exsiccador. Posteriormente furou-se um dos topos de cada varão com uma broca de 3.5mm de diâmetro, colocou-se um fio eléctrico de cobre com a junção de um rebite e um terminal de junção.



Varões de aço antes do pré-tratamento      Varões de aço após o pré-tratamento

**Figura 16** – Fotografias dos varões de aço utilizados antes e depois do pré-tratamento.

### 3.3.2 – Fabrico dos provetes de betão armado

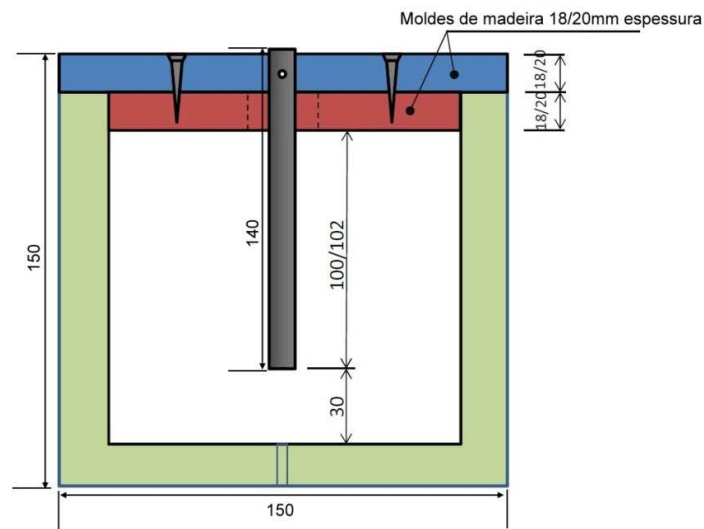
#### 3.3.2.1 – Moldagem

Foram utilizados para a moldagem dos provetes moldes cúbicos de 150 mm<sup>3</sup> em aço, resistentes ao betão e não absorventes de água. Suportes de madeira foram usados para que se fixasse firmemente o varão de aço paralelamente às faces verticais do molde antes da realização da moldagem. A geometria dos provetes teve de seguir as especificações das figuras 17 e 18 durante a moldagem, a compactação e a desmoldagem. Os provetes foram identificados como demonstrado no quadro 8.

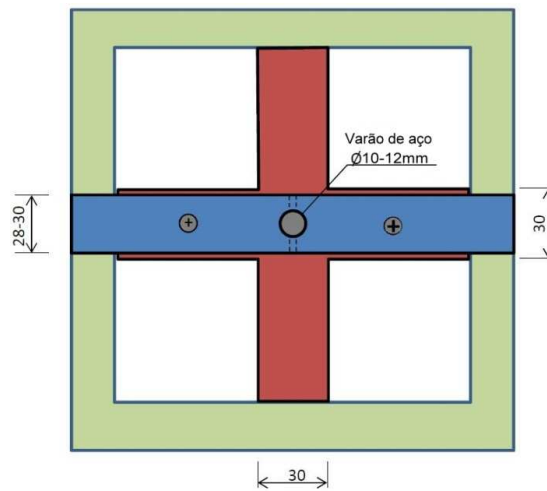
**Quadro 8** – Identificação dos provetes.

<b>Amassadura 1</b>	<b>Amassadura 2</b>	<b>Amassadura 3</b>
1.1	2.1	3.1
1.3	2.2	3.2
1.4	2.3	3.3
1.5	2.4	3.4
1.7	2.5	3.5
1.8	2.6	3.6
1.9	2.7	3.7
1.10	2.8	3.8
1.12	2.9	3.9
1.13	2.10	3.10
1.14	2.11	3.11
1.15	2.12	3.12

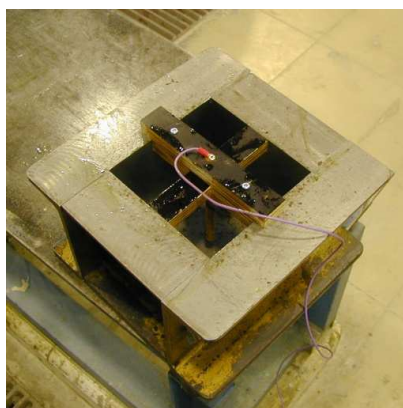
Na superfície superior foi medida a distância entre a aresta do provete e a superfície do varão. Caso as leituras diferissem mais de 1mm, teriam de ser feitos ajustes de modo a que a sua posição fosse paralela ao molde com a precisão definida (figura 19).



**Figura 17** - Ilustração do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm. Vista de lado. As unidades são em milímetros (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).



**Figura 18** - Ilustração do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm. Vista de cima. As unidades são em milímetros (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).



**Figura 19** – Fotografia do modelo cúbico com um varão de aço num molde de 150mm.

### 3.3.2.2 – Mistura, moldagem e compactação

Para este trabalho, realizaram-se 3 amassaduras, sendo estas constituídas por cimento, agregados finos (areia) e grossos (brita) e água. A amassadura 1 era composta por cimento CEM I da SECIL sobre a qual está significativa informação no anexo II. Na amassadura 3, o cimento era tipo IV e também SECIL, mas não foi possível obter dados correspondentes, a não ser a informação genérica presente em anexo IV. Relativamente à amassadura 2, o cimento era CEM I e provinha da AalborgPortland que além da informação, também se encontra no anexo III.

### Componentes do betão e armadura

No quadro 9 encontra-se descrita a densidade dos vários cimentos utilizados.

**Quadro 9** – Densidade do cimento.

	<b>Amassadura 1</b>	<b>Amassadura 2</b>	<b>Amassadura 3</b>
	CEM I 42.5R (SECIL)	CEM I 42.5N (HS/EA) aalborgPortland	CEM IV/A (V) 32.5R (SECIL)
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	3100	3210	2860

Apresenta-se de seguida no quadro 10 a massa volúmica dos agregados secos finos e grossos, devendo-se referir que os agregados da amassadura 1 eram diferentes das amassaduras 2 e 3.

**Quadro 10** – Características dos agregados.

		Amassadura 1	Amassadura 2	Amassadura 3
Agregados finos – areia	Massas volúmicas (agregados secos): (kg/m <sup>3</sup> )	2605	2598	2598
Agregados grossos – brita	Massas volúmicas (agregados secos): (kg/m <sup>3</sup> )	2560	2657	2657

### Composição do betão e da armadura

Uma vez que este trabalho baseou-se nos documentos (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c), as amassaduras foram realizadas de acordo com as exigências descritas, registando-se as composições do betão e das armaduras utilizadas no quadro 11.

**Quadro 11** - Composição do betão e da armadura.

	Amassadura 1	Amassadura 2	Amassadura 3
Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	410	410	410
Areia (kg/m <sup>3</sup> )	597	483	439
Brita (D <sub>max</sub> =12,7 mm) (kg/m <sup>3</sup> )	1099	1245	1259
Água (l/m <sup>3</sup> )	189+21	189+11	189+11
Razão água/cimento	0.46	0.46	0.46
Recobrimento (mm)	10	10	10
Tipos de varões de aço	A500NR	B500BTR+ A500HW	A500NR
Diâmetro dos varões (mm)	10	12	10

Para este trabalho, estudou-se o aço laminado a quente A500NR que obedece à especificação LNEC E450-2010 “Varões de aço A500 NR para armaduras de betão armado – características, ensaios e marcação” (E-450, 2010) nas amassadura 1 e 3 e um aço B500 BTR+A500HW fornecido pela CELSA ligada à RILEM utilizado na amassadura 2 (anexo I). Os diâmetros das armaduras utilizadas neste trabalho foram de 10 mm (aço A500NR) e de 12mm (aço da RILEM).

O recobrimento, ou seja, a distância entre a superfície do betão e a superfície do aço, como exigido, foi de 1cm (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c).

Os valores máximos para a composição química dos varões utilizados neste trabalho encontram-se no quadro 12.

**Quadro 12** - Composição química dos varões (adaptado de (E-450, 2010) e anexo I).

Tipo de aço	Carbono (%)	Fósforo (%)	Enxofre (%)	Azoto (%)	Cobre (%)
A500 NR	0.24	0.055	0.055	0.014	0.85
B500 BTR+A500HW	0.17	0.015	0.036	0.009	0.31

O fabrico do betão não foi realizado pelo autor deste trabalho, mas por investigadores e técnicos do Núcleo de betões (NB) do LNEC, pelo que não são apresentados os cálculos que serviram para chegar a estas composições de betão.

O betão foi misturado numa betoneira pré-molhada e a sequência da adição dos constituintes foi a seguinte: agregados finos, cimento, água, pozolanas – mistura – agregados grossos, de modo a que se conseguisse uma argamassa uniformemente distribuída. O tempo total de mistura desde a junção de água até ao cimento foi de 10±1min.

### Trabalhabilidade

De seguida, realizou-se o ensaio de abaixamento, sendo que era condição necessária que o abaixamento estivesse compreendido entre 120-150 mm (figura 20) (TC235CTC, 2011c).



**Figura 20** – Ensaio de abaixamento.

Através do ensaio de abaixamento do cone de Abrams mede-se a trabalhabilidade, isto é, a maior ou menor facilidade com que se desagrega ou não durante as operações de transporte, colocação, compactação e acabamento. O betão estará bem proporcionado se, quando o cone sai, os componentes não se separam e desagregam e têm um abaixamento de acordo com o que é pretendido.

**Quadro 13** - Trabalhabilidade e resistência à compressão das amassaduras.

	Amassadura 1	Amassadura 2	Amassadura 3
Abaixamento (mm)	120	115	125

Neste caso, pretendia-se um abaixamento de entre 120 e 150 mm (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c) e, de acordo com o quadro 13, apenas a amassadura 2 teve um abaixamento médio ligeiramente abaixo, no entanto, alguns pontos do betão ensaiado estavam acima dos 120mm, no entanto, como as diferenças não eram significativas, deu-se continuidade ao processo de fabrico.

Posteriormente, o betão foi lançado em duas camadas com aproximadamente a mesma quantidade nos moldes que se encontravam numa superfície horizontal e estável. Cada camada foi compactada numa mesa vibratória utilizando uma vibração de no máximo 5 segundos. De seguida, a superfície do betão foi coberta com um plástico grosso de 0.20mm a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , prevenindo a evaporação. A figura 21 mostra como ficaram dispostos os provetes após a compactação.



**Figura 21** – Provetes de betão armado após compactação.

### 3.3.2.3 - Desmoldagem e cura

A desmoldagem ocorreu após 3 dias, o suporte de madeira foi removido e a cura durou cerca de 28 dias, continuando os provetes tapados com o plástico a uma temperatura entre  $20^\circ\text{C}$  e  $25^\circ\text{C}$  (figura 22).

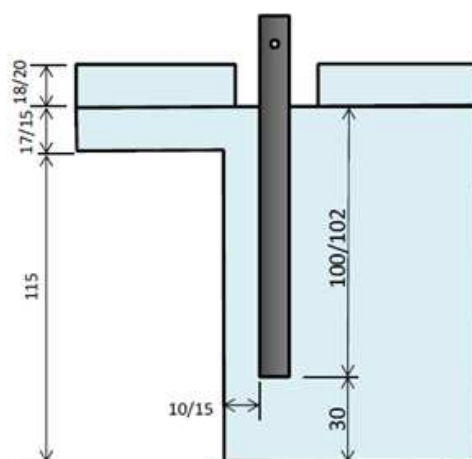


**Figura 22** - Provetes de betão armado após desmoldagem.

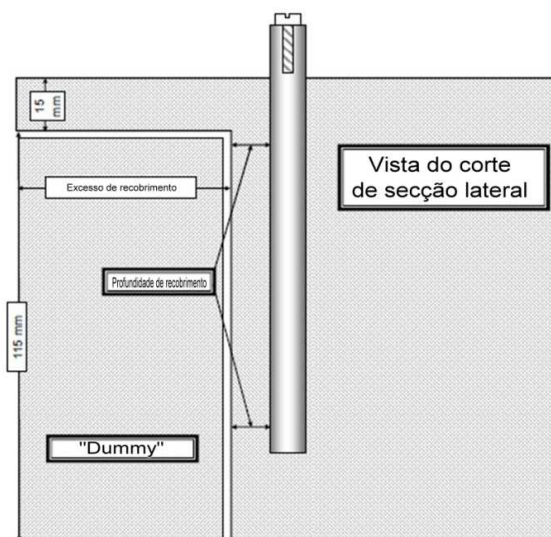
### 3.3.3 – Corte dos provetes e revestimento dos provetes e dos “dummies”

Os provetes foram cortados numa máquina de corte com refrigeração de água onde adquiriram a forma representada pelas figuras 23 e 24. A espessura de recobrimento do betão dependia da relação A/C<sup>6</sup>, logo, para uma relação A/C de aproximadamente de 0.45, a profundidade seria de cerca de 10mm (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c).

Na figura 23 estão evidenciadas as medidas do provete utilizadas em ensaio e a figura 24 demonstra a diferenciação entre o provete a ensaiar na monitorização da corrosão e o “dummy”, que corresponde ao excesso de recobrimento.



**Figura 23** - Desenho de amostra especificado (adaptado de (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c)).



**Figura 24** - Desenho de amostra que especifica a zona marcada como "Dummy", que foi para ser usado na monitorização do grau de secagem na fase de pré-condicionamento (adaptado de (TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c)).

Para se removerem os detritos produzidos pelo corte, imediatamente após o corte, escovou-se cuidadosamente, debaixo de uma corrente de água à temperatura ambiente. Enquanto ainda estavam

<sup>6</sup> Relação A/C – Relação água/cimento

húmidos, cada provete foi observado e registado fotograficamente, verificando-se se existia uma distribuição homogénea dos agregados e se existiam poros provocados por bolhas de ar encapsuladas na superfície de corte exposta (figura 25).

Uma vez que eram bastante semelhantes, regista-se neste trabalho apenas 2 provetes como exemplo de cada amassadura.



Provete 1.1



Provete 1.3



Provete 2.1



Provete 2.6

**Figura 25** - Fotografias de 2 provetes de cada amassadura após o corte.



Provete 3.8



Provete 3.11

**Figura 25** (continuação) - Fotografias de 2 provetes de cada amassadura após o corte.

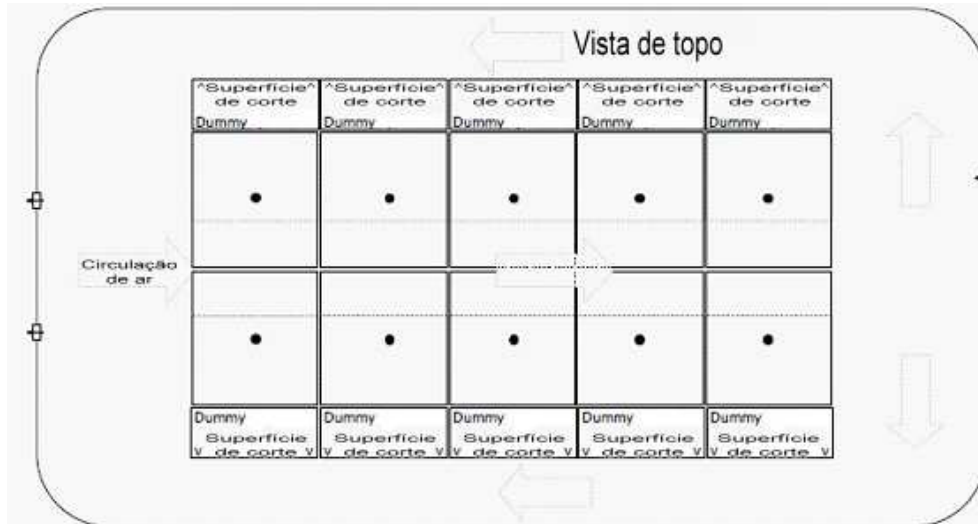
Como se pode constatar pela figura 25, em todas as amassaduras a distribuição dos agregados era homogénea, contudo, a distribuição dos poros provocados por bolhas de ar encapsuladas era heterogénea, além de que se encontraram poros com diâmetros superiores a 5 mm.

Com um multímetro, verificou-se se existia condução entre o varão e o fio de cobre e protegeu-se o varão e o terminal com cola epoxídica Araldit. De acordo com o procedimento de onde se baseou este trabalho, os provetes que tivessem na sua superfície de corte, poros com mais de 5mm de diâmetro ou se a superfície contivesse bastantes bolhas de ar, deveriam ser desprezados, mas, uma vez que foram encontrados alguns provetes nestas condições e como não foi possível pelo menos 10 provetes em perfeitas condições para ensaio, optou-se por tapar estes poros (com mais de 5mm de diâmetro ou bastante profundos) com cola epoxídica. Assim, nenhum dos provetes foi desprezado antes do pré-condicionamento.

Todas as superfícies dos provetes e dos “dummies”, excepto as superfícies de corte e a superfície oposta a esta, foram revestidas com resina epóxídica a 2 componentes impermeável aos cloretos de modo a garantir que os cloretos penetrassem na mesma direcção e que a concentração destes ao longo da superfície de corte e à medida que estes penetravam à mesma profundidade a concentração fosse semelhante.

### 3.3.4 – Pré-condicionamento

Utilizou-se uma câmara de humidade e temperatura controlados onde se colocaram os 15 provetes e os 15 “dummies” de acordo com a figura 26 submetendo-os a um regime de secagem inicial, facilitando a posterior penetração de cloretos por absorção capilar aquando da exposição aos cloretos. Na câmara deveria haver uma distribuição uniforme de fluxo de ar (conforme marcado pelas setas do bloco) com uma baixa humidade relativa (23% de humidade relativa (HR)) e uma temperatura constante (20°C). A superfície de corte encontrava-se exposta ao ar que circula.



**Figura 26** - Vista de cima do tanque (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).

Os provetes e os “dummies” eram equivalentes e possuíam previsivelmente mesmo comportamento, assim, fez-se uso destes últimos para determinar a profundidade a que os cloretos já teriam penetrado ao longo do tempo de realização do pré-condicionamento, fornecendo resultados fidedignos de modo a se poder decidir quando a secagem inicial era adequada.

Deve-se referir que o pré-condicionamento da amassadura 1 a uma temperatura de 20°C com uma humidade relativa de 23% apenas começou ao sexto dia devido a dificuldade em ter uma câmara disponível. Durante esses 6 dias, os provetes estiveram numa sala condicionada a 20°C mas com uma humidade de cerca de 50%.

Cerca de 5 dias após o começo do pré-condicionamento e a intervalos regulares, um “dummy” era retirado do regime de secagem, a massa era registada e depois colocado numa solução de NaCl a 3.3% (ensaio de absorção) na mesma orientação que a moldagem a uma profundidade de 90-100mm. A massa do “dummy” era registada após 15 min, 30min, 1h, 3h, 6h e 24h de exposição aos cloretos, tendo-se secado previamente a superfície deste com um pano húmido com a mesma solução.

Verifica-se de facto um aumento do peso destes ao longo do tempo, confirmando a absorção capilar dos cloretos pelo interior do betão como se pode observar pelos quadros 14, 15 e 16.

**Quadro 14** – Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 1ª amassadura

	Dummy 7	Dummy 2	Dummy 9	Dummy 1
Tempo de secagem	5 dias	12 dias	19 dias	21 dias
t	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)
0	2233.1	2292.0	2227.9	2221.7
15 min	2239.9	2300.1	2236.9	2229.6
30 min	2240.5	2302.1	2238.9	2231.6
1h	2241.8	2303.7	2240.6	2233.5
3h	2244.2	2308.2	2243.8	2237.4
6h	2246.0	2310.3	2246.0	2239.8
24h	2249.9	2316.3	2251.7	2245.8

**Quadro 15** - Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 2ª amassadura

	Dummy 1	Dummy 2	Dummy 3	Dummy 14	Dummy x
Tempo de pré-condicionamento	6 dias	10 dias	16 dias	23 dias	30 dias
t	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)
0	1916.5	2137.8	2160.1	2082.2	2333.0
15 min	1938.8	2158.9	2184.2	2104.5	2335.3
30 min	1949.9	2168.1	2192.8	2116.3	2335.7
1h	1966.1	2178.0	2206.2	2131.3	2336.7
3h	1993.8	2202.8	2235.9	2159.9	2338.3
6h	-	2217.3	2245.4	2167.7	-
24h	1998.7	2221.1	2246.9	2168.8	2339.8

**Quadro 16** - Massa dos “dummies” após o pré-condicionamento - 3ª amassadura

	Dummy 12
Tempo de secagem	6 dias
t	Massa (g)
0	2954.4
15 min	2969.3
30 min	2972.7
1h	2976.9
3h	2985.3
6h	2994.8
24h	3018.8

De seguida, cortou-se numa máquina de corte com refrigeração perpendicularmente à superfície cortada, exposta e paralela à direcção da moldagem (direcção longitudinal).

Borrifou-se com uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0.1N na superfície de corte fresca de modo a que se observasse a profundidade da penetração dos cloretos (teste colorimétrico) (figura 27). Após a observação das diferentes colorações, como foi descrito no ponto 2.1 da introdução, as profundidades foram medidas com uma craveira (não se realizaram medidas nos cantos de modo a se desprezar os efeitos de canto) ( $d_{cl}$ ) (quadro 17).

Na figura 27, regista-se o exemplo de um “dummy” após o ensaio colorimétrico, no qual em que a zona clara junto à superfície é indicativa da presença de cloretos (Silva, s.d.) (Baroghel-Bouny, 2007).



**Figura 27** – Fotografia de um “dummy” após o ensaio colorimétrico.

Se a profundidade lida fosse menor que:

$$d_x = \text{espessura de recobrimento} - 3\text{mm} = 7 \text{ mm}$$

Sendo a espessura de recobrimento de 10mm, dava-se continuidade ao pré-condicionamento até ao próximo “dummy” ser retirado e ser repetido o processo (ensaio de absorção e teste colorimétrico). Quando a profundidade igualasse  $d_x$  dava-se por concluído o pré-condicionamento.

O objectivo desta componente dos ensaios era acelerar o processo de penetração dos cloretos até uma certa profundidade, neste caso até 7 mm, para que o tempo de ensaio não fosse tão longo correndo-se o risco de não se conseguir obter resultados. Logo, após esta profundidade ter sido obtida, seria importante que a penetração de cloretos residuais até à iniciação da corrosão tomasse lugar a uma taxa de velocidade muito mais lenta, ou seja, por um processo de difusão, de modo a se poder simular as condições reais e naturais em que o betão armado se encontraria permitindo, assim, resultados fidedignos.

Realizaram-se 5 leituras com uma craveira em cada metade da superfície de corte com um espaçamento de 1 cm entre as leituras e não se mediram na zona dos cantos. A profundidade de penetração dos cloretos

livres é definida como a distância entre a superfície exposta aos cloretos e a linha que separa as zonas contaminadas com e sem cloretos (Baroghel-Bouny, 2007).

**Quadro 17** – Profundidade de penetração de cloretos nos “dummies” após o pré-condicionamento

Leituras	Amassadura 1				Amassadura 2	Amassadura 3
	Dummy 7	Dummy 2	Dummy 9	Dummy 1	Dummy x	Dummy 12
	Profundidade (mm)	Profundidade (mm)	Profundidade (mm)	Profundidade (mm)	Profundidade (mm)	Profundidade (mm)
1	4.06	1.93	5.89	10	5.59	6.69
2	4.21	2.20	4.49	5	7.87	6.00
3	2.20	2.66	3.10	9	7.73	7.37
4	2.70	2.29	4.73	5	3.80	8.67
5	2.50	2.56	4.66	8	9.58	4.93
6	4.60	2.22	6.63	5	9.63	
7	2.38	2.77	3.10	5	6.91	
8	3.48	3.34	4.23	10	7.07	
9	2.89	2.82	4.69	9	8.47	
10	1.90	2.42	3.81	7	5.74	

Na primeira amassadura, à medida que se iam ensaiando os “dummies”, verificaram-se os fenômenos de superfície, ou seja, a absorção é rápida à superfície, mas que se torna cada vez mais lenta à medida que a profundidade aumenta.

Como se pode verificar no quadro 17, o primeiro “dummy” da amassadura 1 apresentava profundidades de penetração de cloretos mais elevada que o seguinte, o que foi devido a erros de cálculo, levando a que concentração da solução de cloreto de sódio fosse o dobro.

A segunda amassadura, após 6 dias de pré-condicionamento (secagem) obteve profundidades que ultrapassariam a superfície do aço (se se tivessem ensaiado os provetes) e atingido cerca de 2cm, pelo que foi necessário tentar reverter o processo por via de molhagem dos provetes, ficando imersos em água durante 20 dias e tapados com um plástico e um pano para não existir evaporação.

Durante este processo, foram-se ensaiando os “dummies” 2, 3 e 14 (como se pode ver no quadro 15), os quais continuavam a ter profundidades de penetração superiores a 2 cm, logo, não foram reportados no quadro 17.

Após 20 dias de período de molhagem, realizou-se novamente o ensaio de absorção e o respectivo ensaio colorimétrico obtendo-se os resultados descritos no quadro 17, que mostra que foi possível reverter o processo e realizar posteriormente o ensaio de monitorização de corrosão.

Em relação à terceira amassadura, após 6 dias de secagem realizou-se o mesmo ensaio e dado que se obtiveram resultados na ordem dos 6-7 mm, considerou-se que o ensaio estava finalizado. Retiraram-se os provetes e “dummies” da câmara de temperatura e humidade e iniciou-se a monitorização do potencial.

### 3.3.5 – Exposição aos cloretos e monitorização da corrosão

Colocaram-se 12 provetes de cada amassadura (tendo sido desprezados 3 provetes de cada amassadura devido a falta de espaço do tanque) num tanque de exposição de acordo com a figura 28, estes foram colocados “costas com costas” de modo a que a superfície de corte estivesse exposta. A solução de exposição, 3.3% NaCl (2.0% Cl<sup>-</sup>) foi cuidadosamente introduzida no tanque a uma profundidade de 100 mm e tapou-se, limitando a evaporação.



Figura 28 – Ensaio de exposição à solução de cloretos.

Ligou-se o sistema de aquisição de dados (Datataker) ao expansor, que por sua vez, foi ligado aos eléctrodos de trabalho (varões de aço) e ao eléctrodo de referência ESC (Eléctrodo Saturado de Calomelanos) (figura 29). O expansor (situado entre os provetes e o Datataker) foi utilizado para aumentar o número de provetes que podiam ser analisados. Este sistema registou os dados de 12 canais por cada série de testes, com terminais de entrada individual, de acordo com a ilustração esquemática da configuração utilizada para medir automaticamente o potencial obtido por cada eléctrodo de trabalho (varão de aço). Para se adquirirem os potenciais obtidos ao longo do tempo, utilizou-se um computador com o programa “Delogger5” que era ligado ao Datataker (figuras 30 e 31).

Registou-se o potencial de corrosão inicial de cada provete sendo que este não deveria ser inferior a -300mV vs ESC ((TC-235CTC, 2011b) (TC235CTC, 2011c)), se assim fosse, o provete seria desprezado (quadro 18).

**Quadro 18** – Potenciais de corrosão iniciais da armadura para cada amassadura.

Amassadura 1		Amassadura 2		Amassadura 3	
Provete	Potencial (mV) vs ESC	Provete	Potencial (mV) vs ESC	Provete	Potencial (mV) vs ESC
1.1	-65	2.1	-59.2	3.1	-360
1.2	*	2.2	-123	3.2	*
1.3	-26	2.3	-46	3.3	-407
1.4	-35	2.4	-72	3.4	-65
1.5	**	2.5	-3.8	3.5	-98
1.6	*	2.6	-215	3.6	-203
1.7	**	2.7	-45	3.7	-160
1.8	-66	2.8	-63	3.8	-424
1.9	-41	2.9	-81	3.9	*
1.10	-53	2.10	+21	3.10	-80
1.11	*	2.11	-99.5	3.11	-182
1.12	-58	2.12	-95	3.12	-370
1.13	-64	2.13	*	3.13	-175
1.14	-58	2.14	*	3.14	*
1.15	-68	2.15	*	3.15	-283

\* - provetes não ensaiados

\*\* - provetes ensaiados mas que não foi registado o potencial inicial

Pelo quadro 18, é possível verificar que os potenciais iniciais da amassadura 1, eram menos negativos que as restantes. A amassadura 3 era a que apresentava os potenciais de corrosão do aço mais negativos.

Como foi referido, por falta de espaço dos tanques, onde iria decorrer o ensaio de monitorização de corrosão (por exposição a uma solução de NaCl 3.3%), foram ensaiados 12 provetes de cada amassadura, tendo sido, desprezados 3 de cada.

Relativamente à amassadura 3, registaram-se em quatro provetes potenciais abaixo dos -300mV, no entanto, para manter o mesmo número de provetes a ensaiar em todas as amassaduras, não se desprezou nenhum provete e foi-se observando a sua evolução mais atentamente.

Após 4 horas em exposição à solução de cloretos, o intervalo de recolha de dados era de 2 em 2 horas para cada provete.

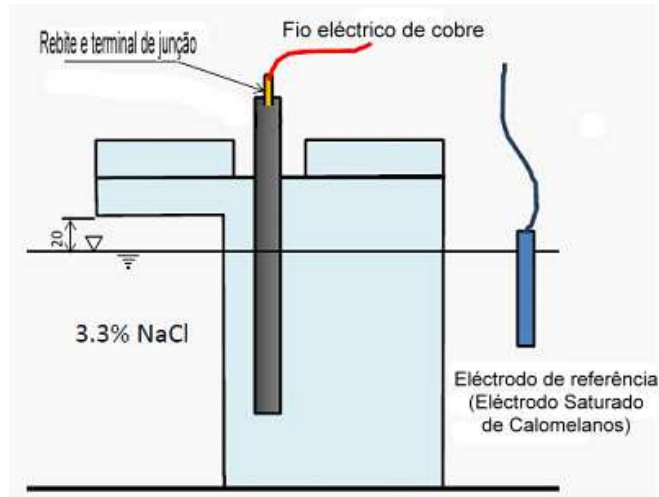


Figura 29 – Provette exposto à solução de cloretos (adaptado de (TC235CTC, 2011c)).

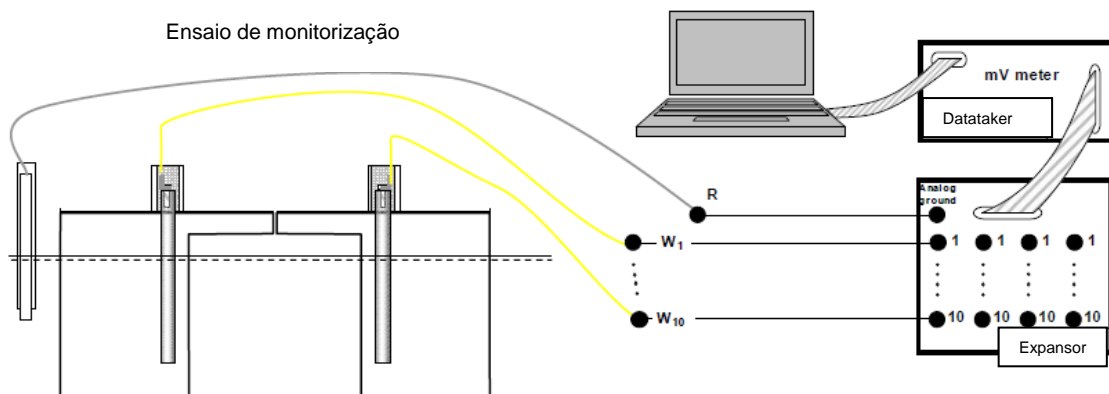


Figura 30 - Ilustração esquemática da configuração utilizada para medir automaticamente o potencial obtido por cada eléctrodo de trabalho onde R = eléctrodo de referência (neste caso, ESC) e W1...E10 = eléctrodos de trabalho = varões de aço nos provetes. (TC-235CTC, 2011b).

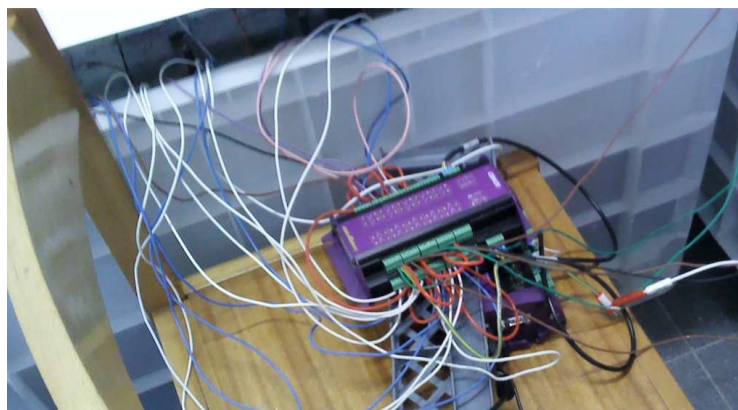
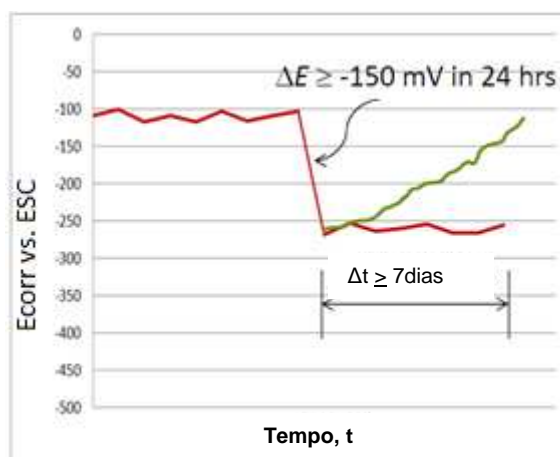


Figura 31 – Datataker e expansor.

O potencial electroquímico de cada eléctrodo de trabalho era monitorizado em relação ao eléctrodo de referência (ESC) mergulhado na solução de exposição. A tendência da curva de potencial em função do

tempo era avaliado regularmente quer pelo sistema de aquisição de dados quer pessoalmente. Os dados eram retirados e analisados, normalmente, a cada 2 dias.

Considerou-se que a corrosão estabilizava quando o potencial de corrosão, em relação ao nível passivo inicial, baixasse pelo menos 150mV em 24h e o potencial permanecesse neste nível baixo durante um período de 7 dias (figura 32). Caso contrário, o provete continuaria a ser monitorizado. Quando se considerava que o provete se encontrava em corrosão, este era desligado e retirado do tanque para se determinar o teor de cloretos junto à armadura que levou ao início da corrosão do aço (teor crítico de cloretos).

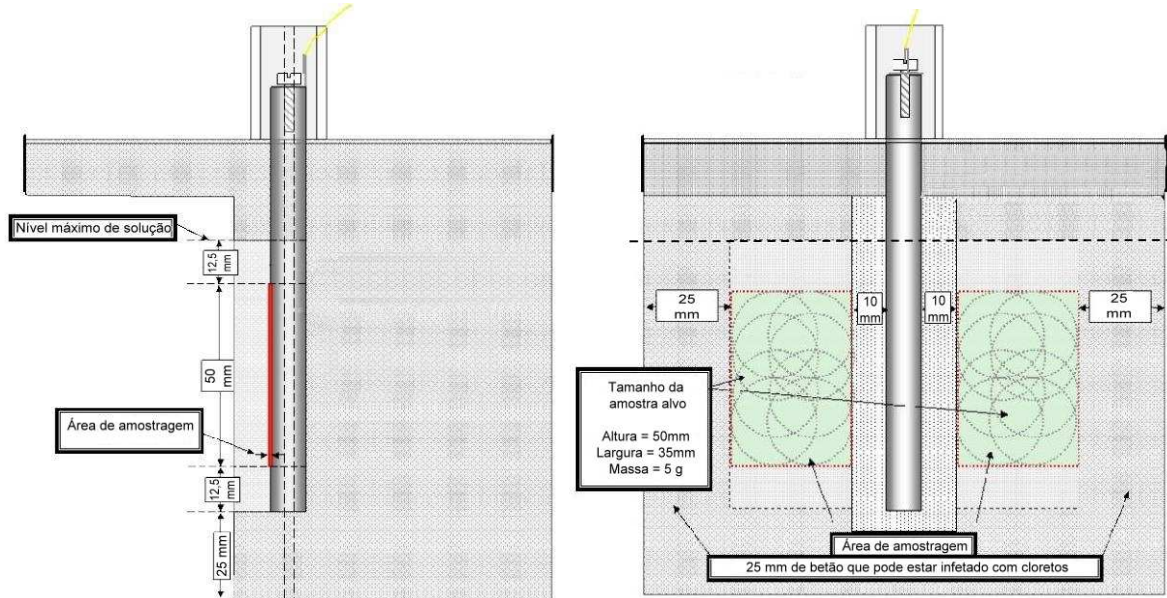


**Figura 32** – Critério utilizado para identificar o início de corrosão do aço a partir das medidas do potencial de corrosão (TC-235-CTC, 2012a).

### 3.3.6 – Determinação do teor crítico de cloretos

#### 3.3.6.1 – Amostragem dos provetes

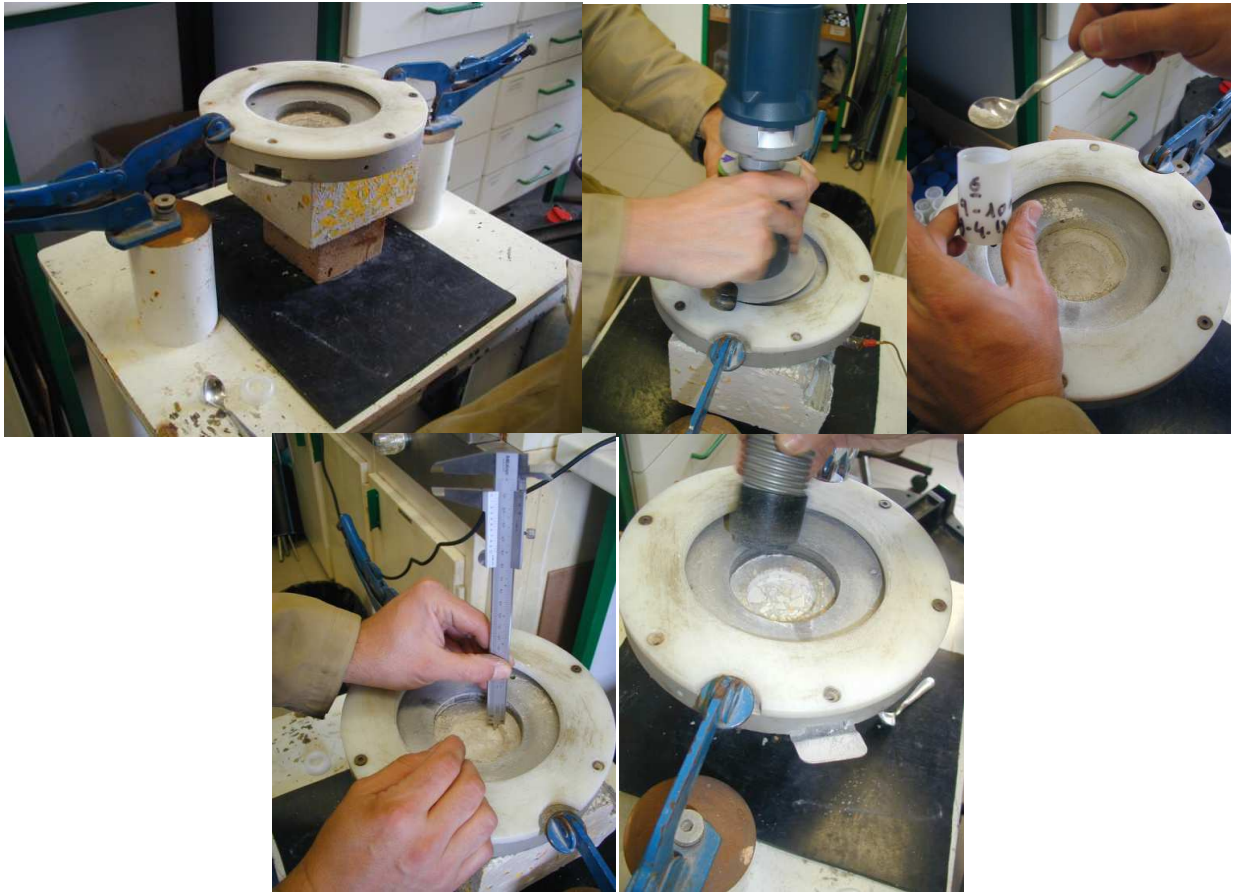
A amostragem do provete foi realizada de acordo com a figura 33.



**Figura 33** – Ilustração da amostragem do provete, vista de lado e vista de frente, para medir o teor de cloretos após a detecção de corrosão (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).

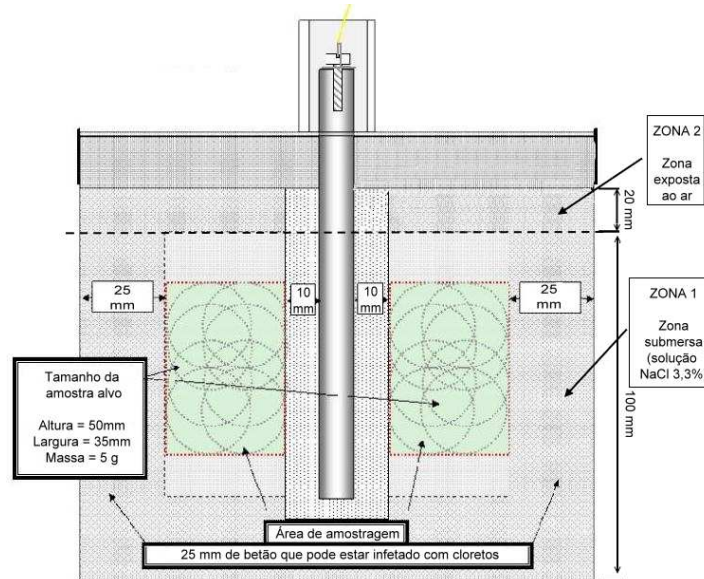
Com uma fresa retiraram-se cerca de 5g de amostra de betão em cada uma das seguintes profundidades (figura 34): 0-5mm, 5-7mm, 7-9mm, 9-10mm, 10-11mm, 11-13mm (Zona A-Zona submersa do provete).

Para confirmação das profundidades utilizou-se uma craveira.



**Figura 34** – Amostragem dos provetes.

Para 2 provetes de cada série de testes realizou-se, para o cálculo do coeficiente de difusão e comparação entre as zonas submersa e exposta ao ar, a seguinte amostragem especial (também cerca de 5g por amostra): 0-5mm, 5-7mm, 7-9mm, 9-10mm, 10-11mm, 11-13mm (com ajuda de uma fresa), 13-15mm, 15-20mm, 20-30mm, 30-40mm na Zona A - Zona submersa do provete; 0-8mm, 8-12mm e 12-20mm na Zona B - Zona exposta do provete (figura 35).

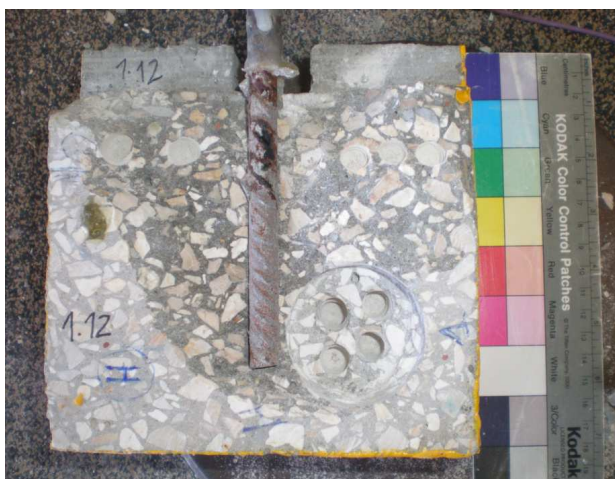


**Figura 35** – Ilustração da amostragem do provete para medir o teor de cloretos após a detecção de corrosão nas zonas 1 e 2. Note-se que na zona 1 a amostragem foi realizada na “área de amostragem” e na zona 2 a amostragem foi realizada ao longo da área exposta ao ar (adaptado de (TC-235CTC, 2011b)).

Tradicionalmente utiliza-se o método das carotes, que envolve a aquisição de um ou mais carotes do betão entre as armaduras, no tempo de iniciação da corrosão activa. As carotes são cortadas e analisadas pelo teor de cloretos e o teor de cloretos junto à armadura ( $C_{crit}$ ). Vários estudos verificaram que o teor de cloretos é mais elevado junto da armadura que à mesma profundidade mas longe da armadura, devendo-se ao baixo conteúdo de agregados grossos na vizinhança da armadura e ao facto desta servir como barreira física à migração dos cloretos. Logo, é mais razoável o  $C_{crit}$  ser determinado junto à armadura do que por amostragem de carotes (Shi, 2012).

Posteriormente, retirou-se o varão de aço do provete, registou-se fotograficamente (figura 36) e, o local onde a corrosão foi iniciada, foi registada pelo sistema de análise de imagens acoplado a uma lupa.

Retiraram-se amostras de betão pertencentes aos recobrimento, entre a superfície do betão e o aço, identificou-se, guardou-se em sacos de plástico dentro do exsiccador para posterior análise no Microscópio Electrónico de Varrimento.



**Figura 36** – Fotografia de um provete após se ter retirado a armadura.

### 3.3.6.2 – Procedimento para a extracção de cloretos solúveis em ácido nítrico

Realizou-se o seguinte método para a preparação das amostras, através da extracção de cloretos solúvel em ácido, para a determinação do teor crítico de cloretos baseado no procedimento fornecido pela RILEM:

Em primeiro lugar, pesou-se cerca de 3g de amostra em pó num copo de 250mL com a precisão de 0.001g (massa da amostra = m), adicionou-se 10mL de água desmineralizada e agitou-se para que o pó ficasse em suspensão, adicionou-se 3mL de ácido nítrico concentrado, agitou-se de forma contínua de modo a quebrar todas os agregados com uma vareta de vidro e diluiu-se a solução no recipiente com cerca de 50mL de água desmineralizada.

Aqueceu-se o copo numa placa de aquecimento até ferver, posteriormente retirou-se o copo da placa de aquecimento e deixou-se arrefecer o suficiente de modo a se conseguir manipular.

Filtrou-se a solução num balão de 250mL, utilizando papel de filtro de média velocidade (por exemplo, Munktell Filtro nº150 ou nº3) pré-humedecido com água desmineralizada; lavou-se e transferiu-se o resíduo do copo para o papel de filtro com o auxílio de água desmineralizada quente por 3 vezes e, de seguida, lavou-se o papel de filtro de 3 vezes com uma pequena quantidade de água desmineralizada quente e finalmente perpez-se o balão de 250mL com água desmineralizada.

Determinou-se o teor crítico de cloretos por dois métodos: potenciometria directa e titulação potenciométrica.

#### Potenciometria directa

Para além da titulação potenciométrica, decidiu-se também determinar o teor de cloretos por potenciometria directa, uma vez que se tratava de um método bastante fácil e rápido de se realizar, obtendo-se uma estimativa do valor, dado que é menos preciso que ao titulação potenciométrica.

Nestes ensaios, utilizou-se uma curva de calibração previamente realizada. Sendo assim, a partir da curva de calibração (anexo V) obteve-se a seguinte equação da recta, conseguindo-se relacionar o potencial obtido de cada amostra com a concentração respectiva de cloretos em relação ao betão e ao cimento:

$$E = -25 \ln[\text{Cl}^-] + 306.83 \quad \text{Equação 9}$$

Onde,

E – potenciais lidos da amostra, mV

$[\text{Cl}^-]$  – concentração de cloretos presentes na amostra, ppm

Cada vez que se realizava uma série de testes, mediam-se também duas soluções padrão pertencentes à curva de calibração para verificação da mesma curva. Os padrões a escolher deveriam estar de acordo com a gama de medida, normalmente utilizavam-se os padrões de 100 e 10 ppm.

Sendo assim, tanto para as soluções-padrão como para as soluções amostradas, realizou-se o seguinte procedimento:

Para uma toma de 25mL do balão de 250mL, adicionou-se 25mL de solução estabilizadora CISA (15.1g brometo de sódio+75mL HNO<sub>3</sub>conc., perpez-se para 1L) num copo de precipitação de 100mL.

Colocou-se o copo no banho termostaticado a 25°C e agitou-se. Posteriormente, colocou-se o eléctrodo de referência de Ag/AgCl de dupla junção e um eléctrodo selectivo de cloretos.



**Figura 37** – Medida do valor de potencial numa amostra por potenciometria directa.

Após estabilização, registou-se o valor de potencial da amostra (figura 37) no qual o teor de cloretos numa amostra foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Equação da recta: } E(\text{mV}) = [\text{Cl}^-] (\text{ppm})$$

$$\%Cl^{-}(\text{betão}) = \frac{[Cl^{-}] \cdot V_{\text{balão}} \cdot 0,1}{m} \quad \text{Equação 10}$$

$$\%Cl^{-}(\text{cimento}) = \frac{Cl^{-}(\% \text{betão})}{\text{Relação}(\frac{\text{cimento}}{\text{betão}})} \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

$[Cl^{-}]$  – Concentração de cloretos (ppm) correspondente ao valor de potencial

$V_{\text{balão}}$  – Volume do balão = 250 mL

$m$  – Massa de amostra, g

### Titulação potenciométrica

O teor de cloretos foi também determinado por titulação potenciométrica (adaptado do procedimento da RILEM e (prEN14629:2006)) utilizando um eléctrodo selectivo de cloretos, juntamente com um eléctrodo de referência de calomelanos ou de Ag/AgCl (figura 38).



Figura 38 – Titulador automático.

Para uma toma de 100mL do balão de 250mL, como titulante utilizou-se a solução de nitrato de prata 0.1mol/L e a titulação foi realizada com um incremento de titulante de volume de 0.04mL aproximadamente até que o ponto de equivalência fosse atingido. O teor de cloretos numa amostra foi calculado pela seguinte equação:

$$\%Cl^{-}(\text{betão}) = \frac{[Ag^{+}] \cdot V_{(Ag^{+})} \cdot V_{\text{balão}} \cdot M \cdot 100}{m \cdot V_{\text{toma}}} \quad \text{Equação 12}$$

$$\%Cl^{-}(\text{cimento}) = \frac{Cl^{-}(\%bet\tilde{a}o)}{\text{rela\c{c}o\~{a}o} \frac{\text{cimento}}{\text{bet\tilde{a}o}}} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 13}$$

onde:

$V_{Ag^{+}}$  – Quantidade utilizada de solu\c{c}\~{a}o de nitrato de prata no ponto de equival\~{e}ncia, mL

$[Ag^{+}]$  – Concentra\c{c}\~{a}o de solu\c{c}\~{a}o de  $AgNO_3$ , mol/L

$V_{bal\tilde{a}o}$  – Volume do bal\~{a}o = 250 mL

$M$  – Massa molar do cloro (g/mol)

$m$  – Massa de amostra, g

$V_{toma}$  – Volume da toma (mL)

### 3.3.7 - Estudos de microscopia electr\~{o}nica de varrimento

Das amostras de bet\~{a}o guardadas no exsiccador escolheram-se duas amostras de provetes de cada amassadura para observa\c{c}\~{a}o no microsc\~{o}pio electr\~{o}nico de varrimento MEV (JEOL JSM-6400) complementado com a microan\~{a}lise de Raios-X por dispers\~{a}o de energia (EDS), utilizando um microanalisador de Raios-X Oxford INCA 300 Associado ao MEV, tendo sido obtidas algumas imagens quer em modo de electr\~{o}es retrodifundidos (ER) quer em modo de electr\~{o}es secund\~{a}rios (ES), para a verifica\c{c}\~{a}o de que nos locais corro\~{i}dos, os produtos de corros\~{a}o continham tamb\~{e}m os i\~{o}es cloretos.

Uma vez que o MEV para fornecer a informa\c{c}\~{a}o pretendida das amostras, necessitaria que a sua superf\~{i}cie fosse condutora e, como o bet\~{a}o n\~{a}o \~{e} condutor, foi necess\~{a}rio torn\~{a}-lo condutor, dispersando sobre a amostra retirada (onde estavam localizados os produtos de corros\~{a}o) uma camada de ouro com a ajuda do equipamento de prepara\c{c}\~{a}o de amostras para MEV, BAL-TEC SCD 005, Sputter Coater (figura 39).

Para que a dispers\~{a}o do ouro fosse eficaz e se obtivesse uma boa camada na ordem dos nan\~{o}metros, suficientemente pequena para que o feixe electr\~{o}nico do MEV penetrasse na camada e fornecesse a informa\c{c}\~{a}o da topografia e caracter\~{i}sticas da amostra, mas n\~{a}o demasiado pequena que n\~{a}o tornasse a superf\~{i}cie condutora era necess\~{a}rio garantir que na c\~{a}mara onde era realizada a prepara\c{c}\~{a}o estivesse com uma press\~{a}o muito baixa (entre  $10^{-1}$  e  $10^{-2}$  mbar) e com ar rarefeito, conseguido com a utiliza\c{c}\~{a}o de \~{a}rgon.

A dispers\~{a}o do ouro na superf\~{i}cie da amostra fez-se a uma corrente de 60 mA durante 20 segundos com a amostra na horizontal e posteriormente com a amostra inclinada durante 12 segundos, com uma quantidade muito pequena de \~{a}rgon.



Figura 39 – Preparação das amostras para visualização no MEV-EDS.

### 3.3.8 – Resistividade eléctrica do betão, ensaio de carbonatação e teste colorimétrico nos “dummies”

Colocaram-se 2 “dummies” de cada amassadura a saturar, um em água e outro numa solução de NaCl 3.3%. Após se considerar que os “dummies” estavam saturados, realizou-se o ensaio de resistividade:

Nas 2 superfícies do “dummy”, colocaram-se eléctrodos metálicos com a mesma secção que a superfície da amostra; e entre a superfície de corte e a chapa colocou-se um pano molhado com água, com a mesma secção para garantir um bom contacto eléctrico e electrolítico de modo a obter leituras estáveis. Ligaram-se as chapas ao equipamento de leitura de resistências e registou-se o valor. Registou-se também a distância entre as 2 chapas, que corresponde à altura da amostra. Posteriormente, deixaram-se secar bem todos os “dummies” e partiram-se ao meio.

Numa metade realizou-se o ensaio de carbonatação onde se borrifou a zona exposta com uma solução de fenolftaleína a 1% dissolvido em álcool etílico, verificando-se a frente de carbonatação (espessura da camada carbonatada) pela diferença de coloração. Uma vez que a carbonatação baixa o pH solução aquosa presente nos interstícios do betão, caso se verificasse uma zona incolor, o pH seria baixo, logo, tratava-se de uma zona carbonatada; se a pH fosse elevado a coloração seria vermelho-carmim (Andrade, 2002).

Por fim, realizou-se na outra metade o teste colorimétrico com um procedimento igual ao já referido aquando do pré-condicionamento para determinar a profundidade de penetração dos cloretos.

## Capítulo 4.

### Resultados Experimentais e Discussão

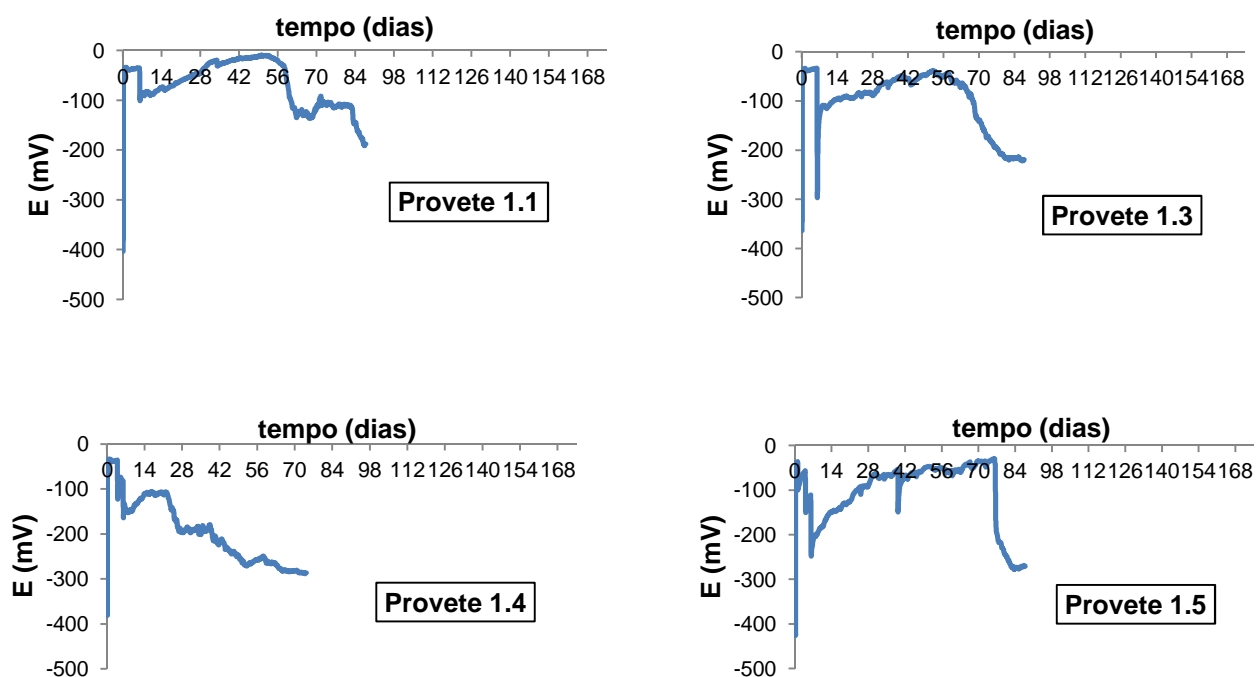
#### 4.1 – Monitorização da corrosão

##### 4.1.1 – Curvas de potenciais de corrosão em função do tempo

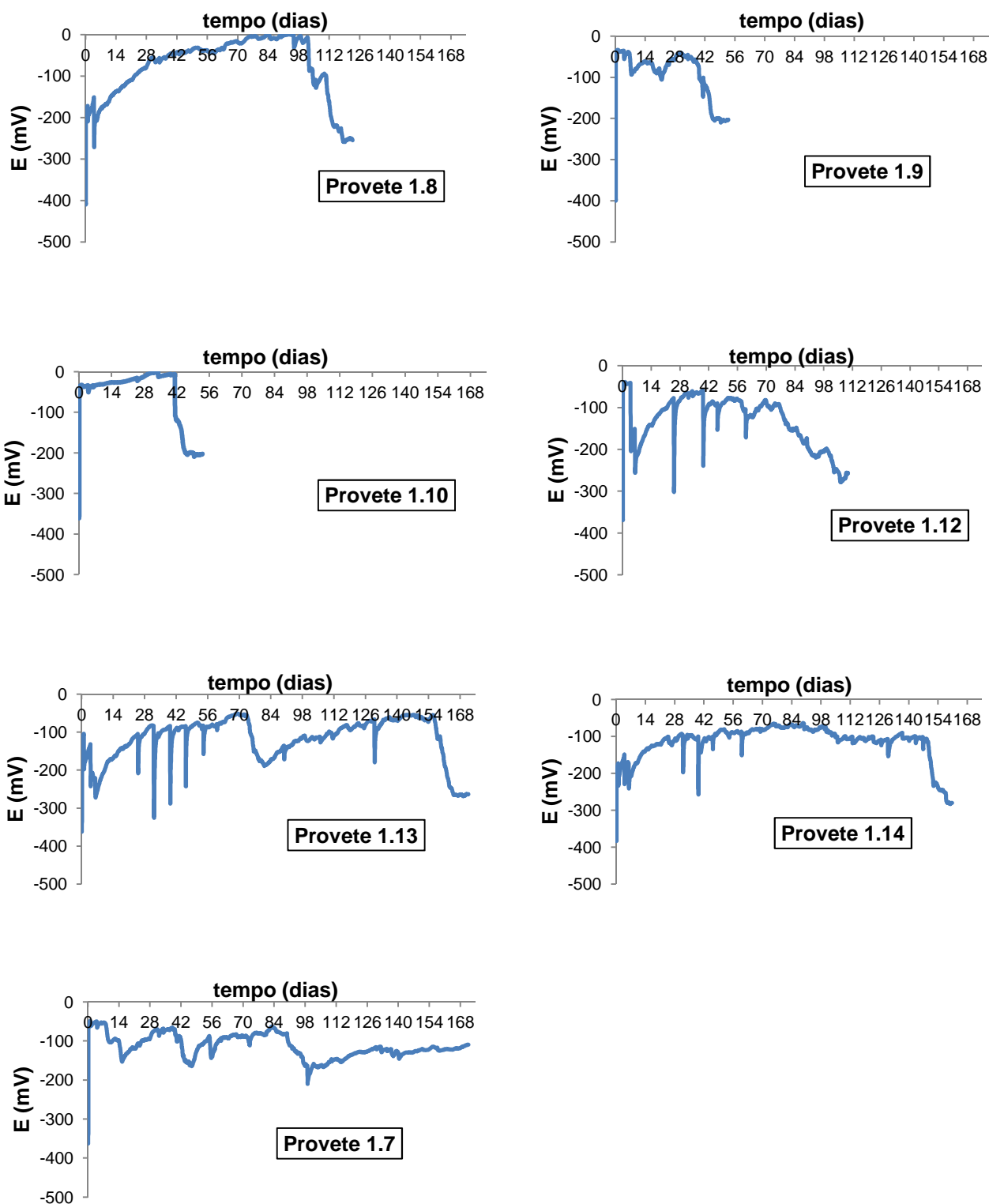
Após o pré-condicionamento, realizou-se a monitorização da corrosão dos provetes por exposição aos cloretos através do estudo do potencial de corrosão do aço ao longo do tempo.

Os dados eram registados de 2 em 2 h pelo Datataker e foi-se verificando os potenciais obtidos por este com um multímetro e com um eléctrodo de referência junto a cada um dos provetes para verificar se eram coincidentes e se o ensaio estava decorrer com normalidade.

Apresentam-se em seguida (figuras 40, 41 e 42) os gráficos dos potenciais lidos (mV) em função do tempo (dias) para cada amassadura.

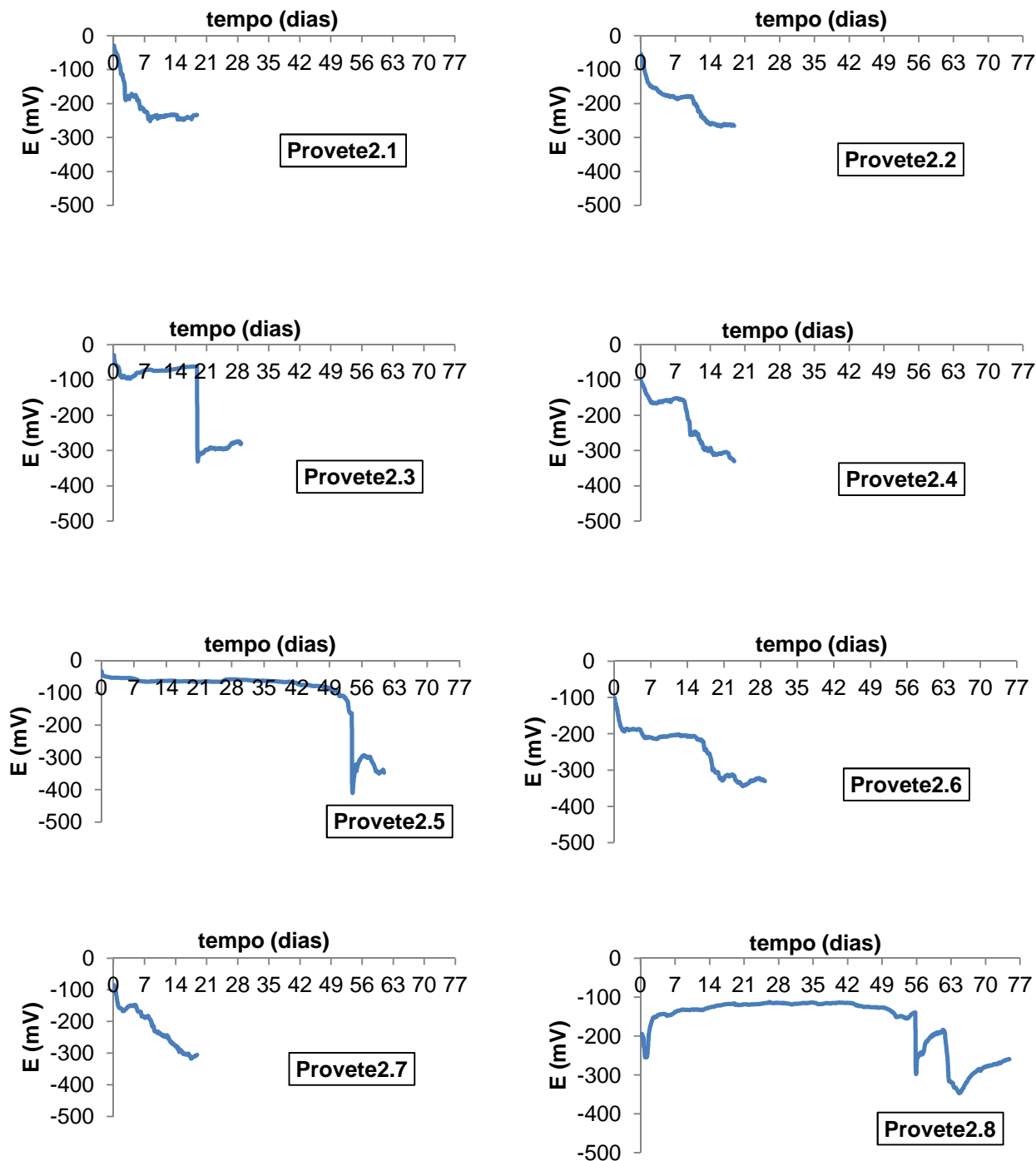


**Figura 40** – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 1.



**Figura 40** (continuação) – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 1.

Uma vez que já tinham sido obtidos dados de 10 provetes, o provete 1.7 foi retirado ainda antes de se ter registado a corrosão para se comparar o estado em termos de observação visual e no cálculo do  $C_{crit}$  com os provetes já retirados e ensaiados.



**Figura 41** - Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 2.

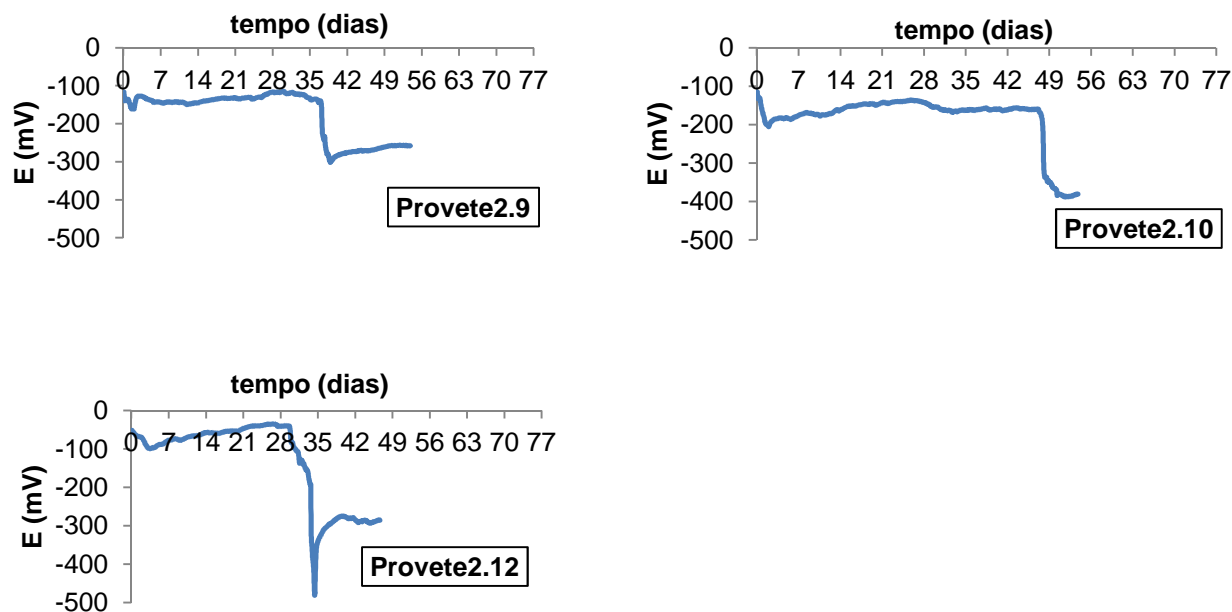


Figura 41 (continuação) - Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 2.

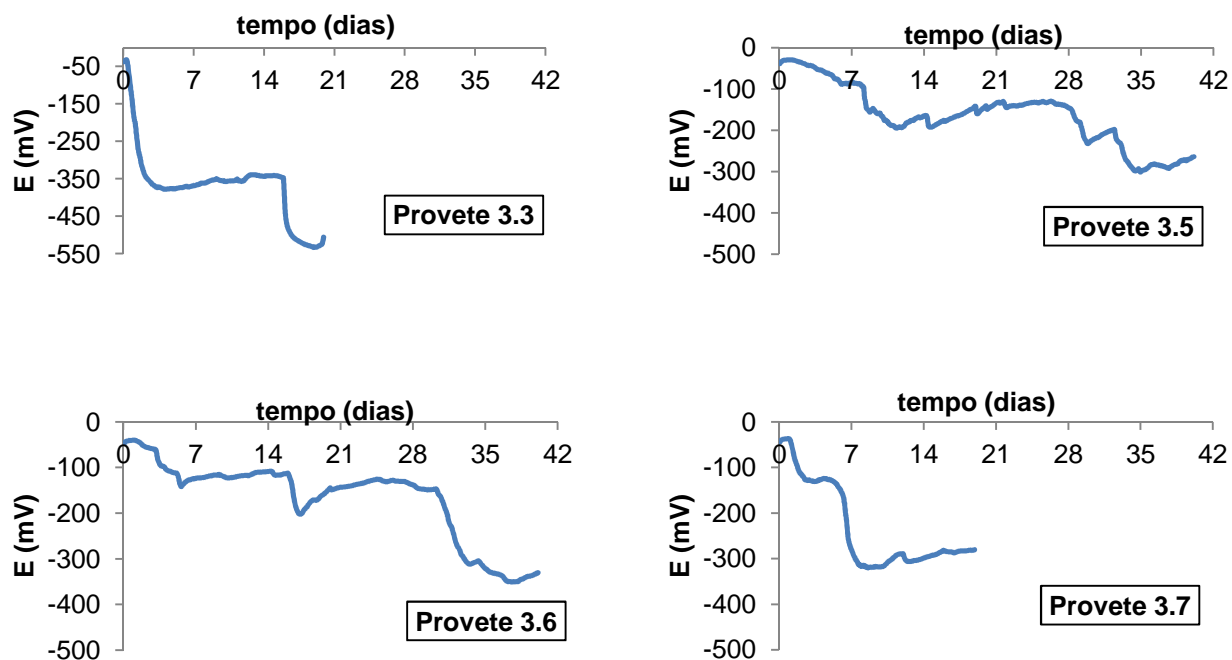
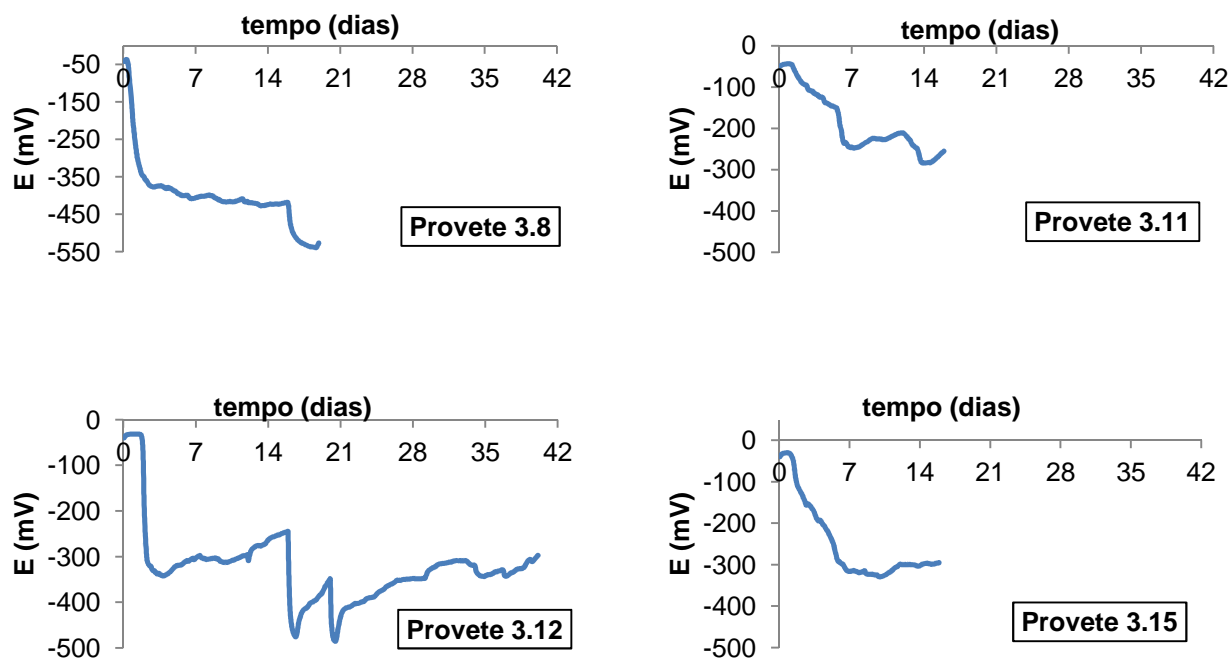


Figura 42 – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 3.



**Figura 42** (continuação) – Gráficos dos potenciais lidos (mV vs ESC) em função do tempo (dias) pela ordem com que os provetes foram sendo retirados da solução – amassadura 3.

Como foi descrito no procedimento experimental (ponto 3.4), considera-se a corrosão activa do aço quando o potencial, em relação ao patamar passivo inicial, tivesse uma queda de pelo menos 150 mV e se mantivesse igual ou abaixo deste valor durante um período de 7 dias. Assim que fosse registada esta condição, o provete era retirado e realizada a determinação do  $C_{crit}$ .

Da análise do conjunto de gráficos, a observação mais óbvia é que apresentam comportamentos distintos entre si. Dentro de cada amassadura, verifica-se que têm tempos de exposição aos cloretos bastante diferentes, que pode ser justificado pela heterogeneidade do betão, que pode facilitar ou dificultar a difusão dos cloretos do betão até à armadura; e pela espessura de recobrimento que poderá não ser exactamente de 1 cm.

Como se pode verificar na figura 40, os provetes 1.5, 1.8, 1.9, 1.10 e 1.13 apresentam o comportamento previsto, ou seja, ocorreu uma queda de potencial de pelo menos 150 mV que se manteve igual ou abaixo deste valor durante um período de 7 dias, apesar da queda não ter ocorrido em 24h.

Nos provetes 1.1 e 1.4 (figura 40) a queda não foi abrupta, pelo contrário, os potenciais foram decaindo ao longo do tempo. É possível verificar ainda que nos provetes 1.7, 1.12, 1.13 e 1.14 ocorreu a despassivação e repassivação do aço, de acordo com as fotografias mostradas adiante, é indicativo de que os provetes provavelmente tivessem de ser retirados entre os dias 28 e 42. Verifica-se que a despassivação ocorre abruptamente em 24h, mas o potencial não fica estabilizado no período de tempo previsto.

Relativamente às figuras 41 e 42, das amassaduras 2 e 3, respectivamente, apresentam, no geral, o comportamento espectral.

O provete 3.1 (figura 42) foi desprezado e não foi colocado neste trabalho uma vez que, além do potencial de corrosão inicial ser de -360 mV, ao longo do tempo, o comportamento do potencial foi-se mantendo nesta ordem, ou seja, ao contrário dos provetes 3.3, 3.8 e 3.12 que apesar do potencial inicial ser menor que -300mV, registou-se uma subida de potencial nos primeiros dias de exposição.

Relativamente ao provete 3.12, da figura 42, uma vez que o potencial inicial deste estava abaixo dos -300mV, à partida deveria ter sido desprezado. No entanto, foi decidido no início do trabalho, que tendo 12 provetes este número seria conservado para observar o seu comportamento graficamente, verificando-se, assim, o estado de passivação e despassivação do aço, com os potenciais a subir e a descer.

Refira-se o facto dos provetes 3.3 e 3.8 (figura 42) terem tido tempos de exposição semelhantes e um potencial no final do ensaio na ordem dos -500mV (valores abaixo dos potenciais iniciais registados). Como se pode ver, o potencial no início de imersão era elevado, foram para os valores considerados normais (acima dos -300 mV), no entanto, decresceu rapidamente.

O facto de alguns provetes da amassadura 3 terem potenciais de corrosão bastante baixos pode indicar que talvez ainda não estivessem secos o suficiente, ou seja, quanto mais seco o provete está, menor a humidade, maior a resistividade e mais elevado é o potencial, ou seja, o tempo de cura, tratando-se de um cimento tipo IV deveria ter um tempo de cura maior, 26 semanas em vez dos 28 dias para cimento tipo I (TC-235CTC, 2011b).

Quanto à amassadura 1, ao contrário da amassadura 3, poderá estar mais seco, uma vez que poderá ser um betão mais poroso, logo, carbonata mais facilmente, tornando-o mais resistivo e com potenciais mais elevados.

#### **4.1.2 – Potencial lido à data da saída da solução**

No quadro 19, encontram-se registados os potenciais lidos à data da saída da solução de exposição de todos os provetes.

**Quadro 19** - Potencial lido à data da saída da solução de exposição aos cloretos para cada amassadura

Amassadura 1			Amassadura 2			Amassadura 3		
Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV)	Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV)	Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV)
Provete 1.9	53	-203,1	Provete 2.1	19	-233,7	Provete 3.15	16	-294,8
Provete 1.10	53	-203,1	Provete 2.2	19	-265,9	Provete 3.11	16	-255,5
Provete 1.4	74	-286,8	Provete 2.4	19	-329,8	Provete 3.8	19	-527,2
Provete 1.1	88	-188,0	Provete 2.7	19	-304,8	Provete 3.7	19	-280,3
Provete 1.3	88	-219,8	Provete 2.3	29	-280,5	Provete 3.3	20	-505,7
Provete 1.5	88	-270,5	Provete 2.6	29	-330,2	Provete 3.6	40	-330,6
Provete 1.12	110	-256,6	Provete 2.12	47	-285,8	Provete 3.5	40	-264,2
Provete 1.8	123	-254,4	Provete 2.9	54	-257,9	Provete 3.12	40	-297,2
Provete 1.14	161	-280,1	Provete 2.10	54	-381,5			
Provete 1.13	172	-263,4	Provete 2.5	61	-346,7			
			Provete 2.8	75	-259,7			
Provete 1.7	172	-109,7						

Como se pode verificar pelo quadro 19, os tempos de exposição aos cloretos até se manifestar a corrosão nas armaduras é diferente para cada amassadura. O primeiro provete retirado da amassadura 1 foi ao dia 53, ao contrário da amassadura 3 que num período de cerca de 40 dias já tinha 8 provetes retirados. Deve-se referir que apenas se estudaram 8 provetes da amassadura 3 por restrições temporais.

A amassadura 2 demorou mais tempo a manifestar a corrosão em relação à amassadura 3.

De acordo com o quadro 7, onde abaixo dos cerca de -300 mV ocorre corrosão da armadura e acima dos cerca de -100 mV o aço está passivado, verificou-se que na amassadura 1, nenhum provete se encontra abaixo dos -300 mV. Portanto, todos os provetes foram retirados quando o aço apresentava um potencial numa zona em que tanto pode ocorrer corrosão como não. Tanto a amassadura 2 como a amassadura 3 rondam os cerca de -300 mV. Assim, em termos de potenciais de corrosão, observa-se que a amassadura 1 apresenta um comportamento algo diferente das restantes.

## 4.2 - Determinação do teor crítico de cloretos

### 4.2.1 - Perfis de cloretos em função da profundidade

Para a determinação deste parâmetro recorreu-se à já descrita titulação potenciométrica, para cada provete (a diferentes profundidades) calculou-se o teor de cloretos em relação à massa de amostra (betão) e, posteriormente, em relação à massa de cimento. Este processo visa eliminar o efeito de variação

cimento/agregado do betão amostrado, obtendo-se os gráficos de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm).

Como se poderá verificar das figuras 43 até à 48, para a maioria dos provetes calculou-se o teor nos seguintes intervalos de profundidade: 0-5, 5-7, 7-9, 9-10, 10-11 e 11-13 mm e para 2 provetes de cada amassadura realizou-se um perfil de cloretos com as profundidades já descritas a que se juntaram as seguintes: 13-15,15-20, 20-30 e 30-40 mm, sendo definida como Zona 1. Realizou-se também nestes mesmos provetes o perfil de cloretos na zona 2 (zona exposta ao ar) com as seguintes profundidades: 0-8, 8-12 e 12-20 mm de modo a se comparar a zona exposta ao ar com a zona submersa.

Na figura 43 é possível visualizar os perfis do teor de cloretos em relação ao cimento em relação à amassadura 1.

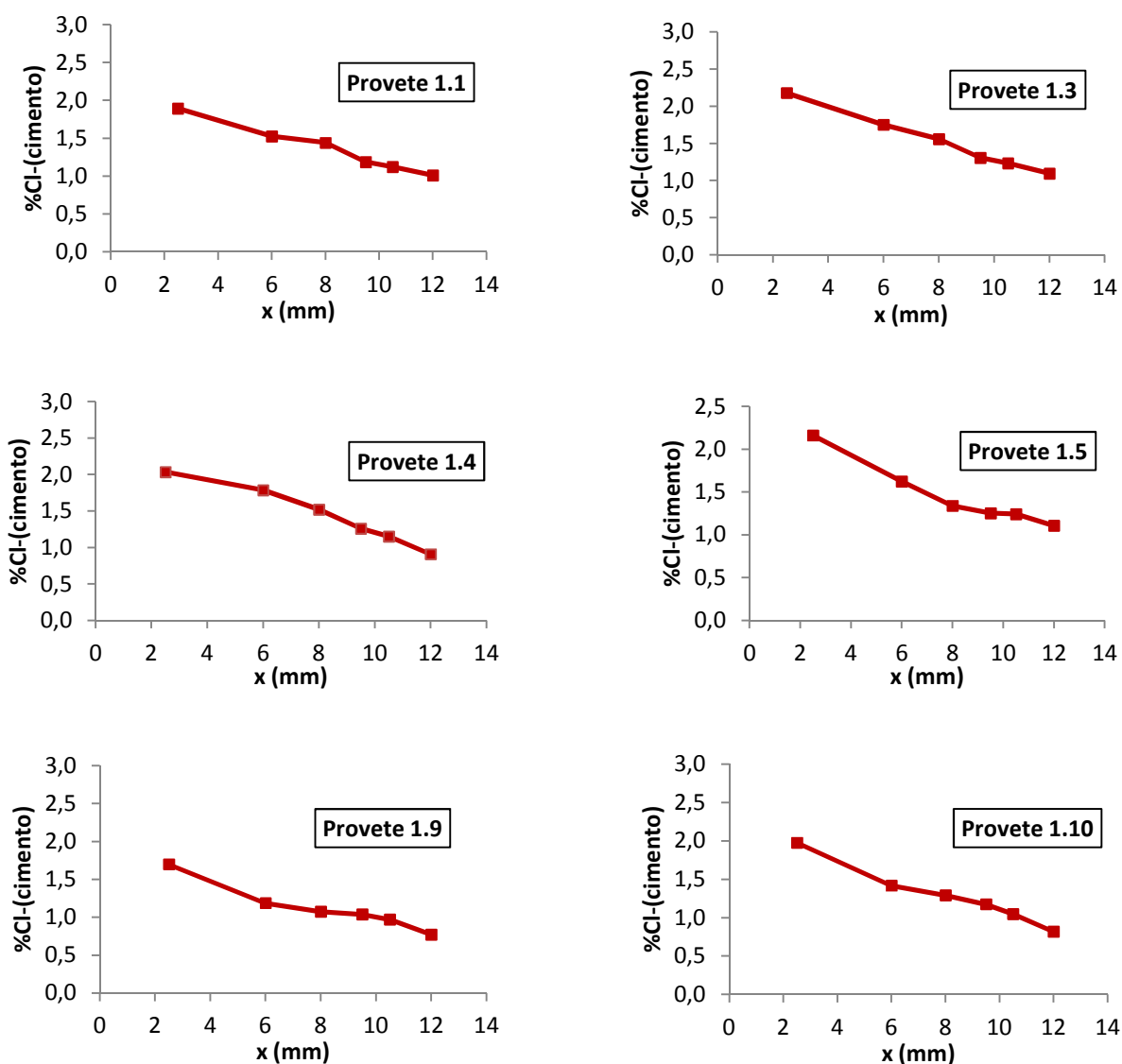


Figura 43 – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 1.

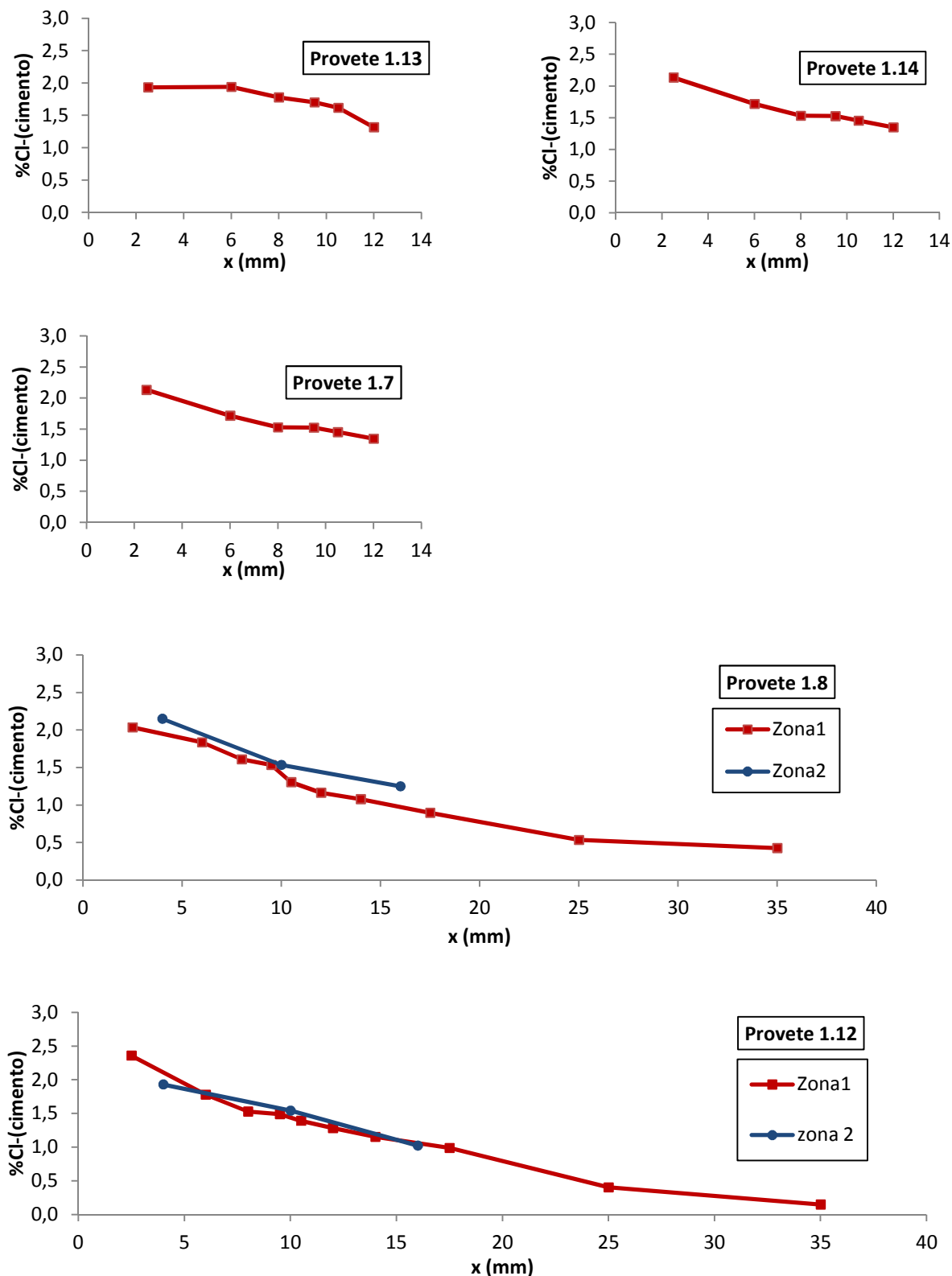
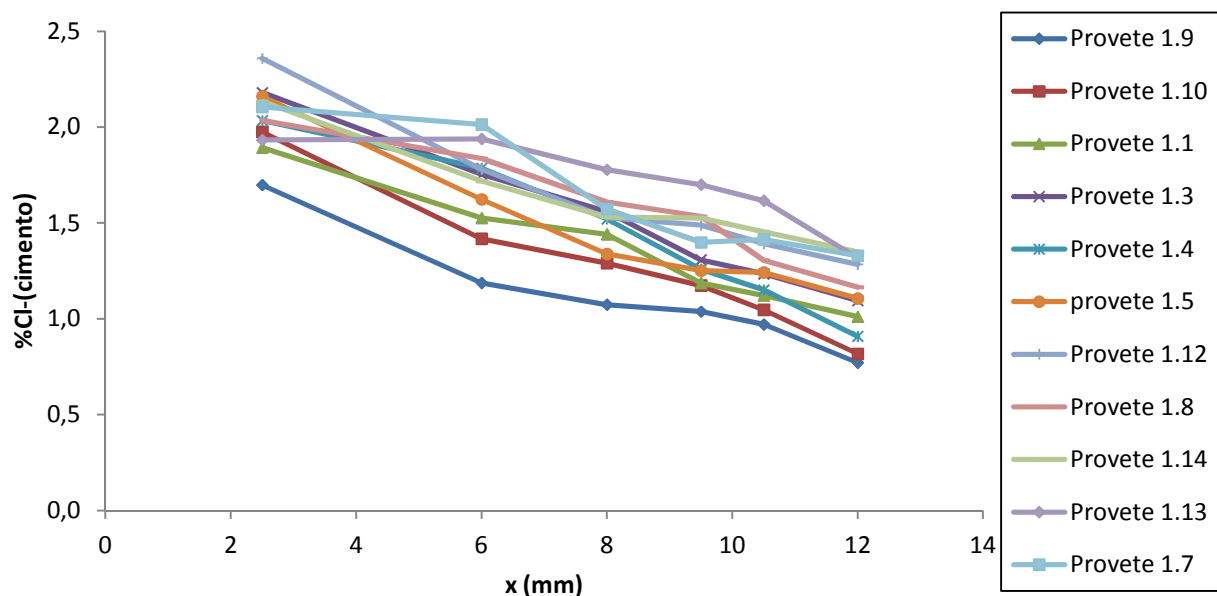


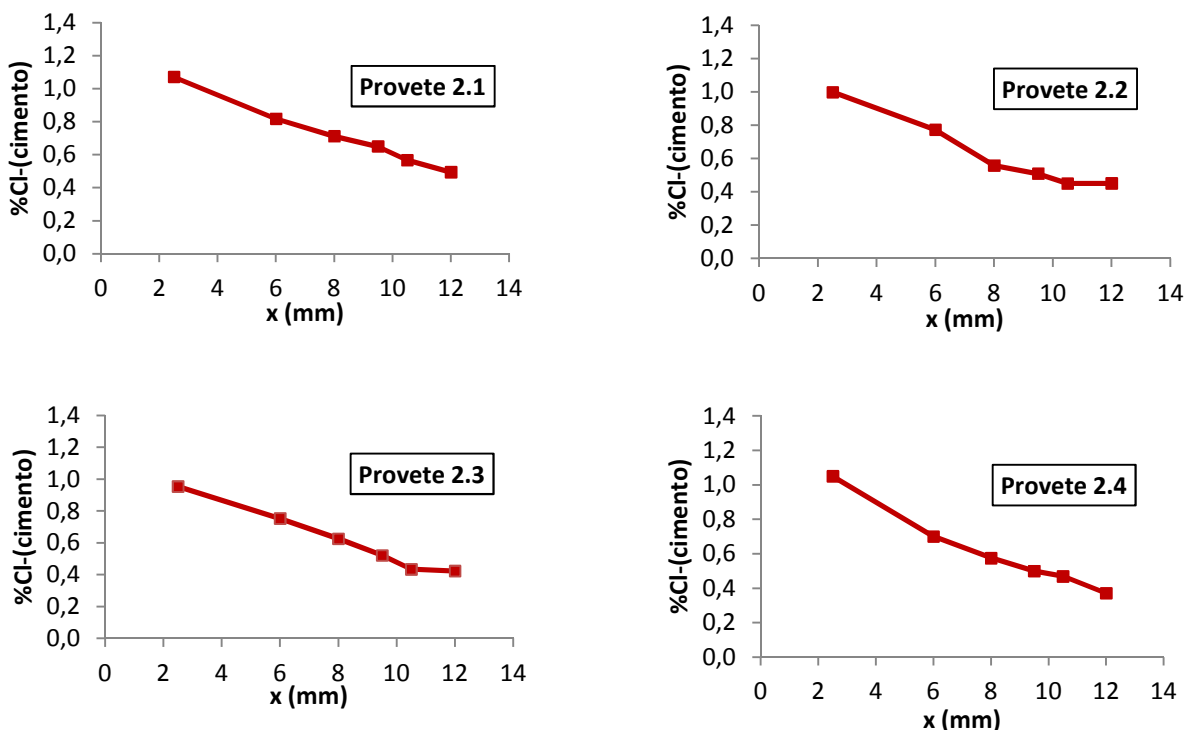
Figura 43 (continuação) – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 1.

A figura 44 mostra todos os perfis da amassadura 1 num único gráfico para se ter uma visão geral do seu comportamento.



**Figura 44** – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 1.

Na figura 45 é possível visualizar os perfis do teor de cloretos em relação ao cimento em relação à amassadura 2.



**Figura 45** - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.

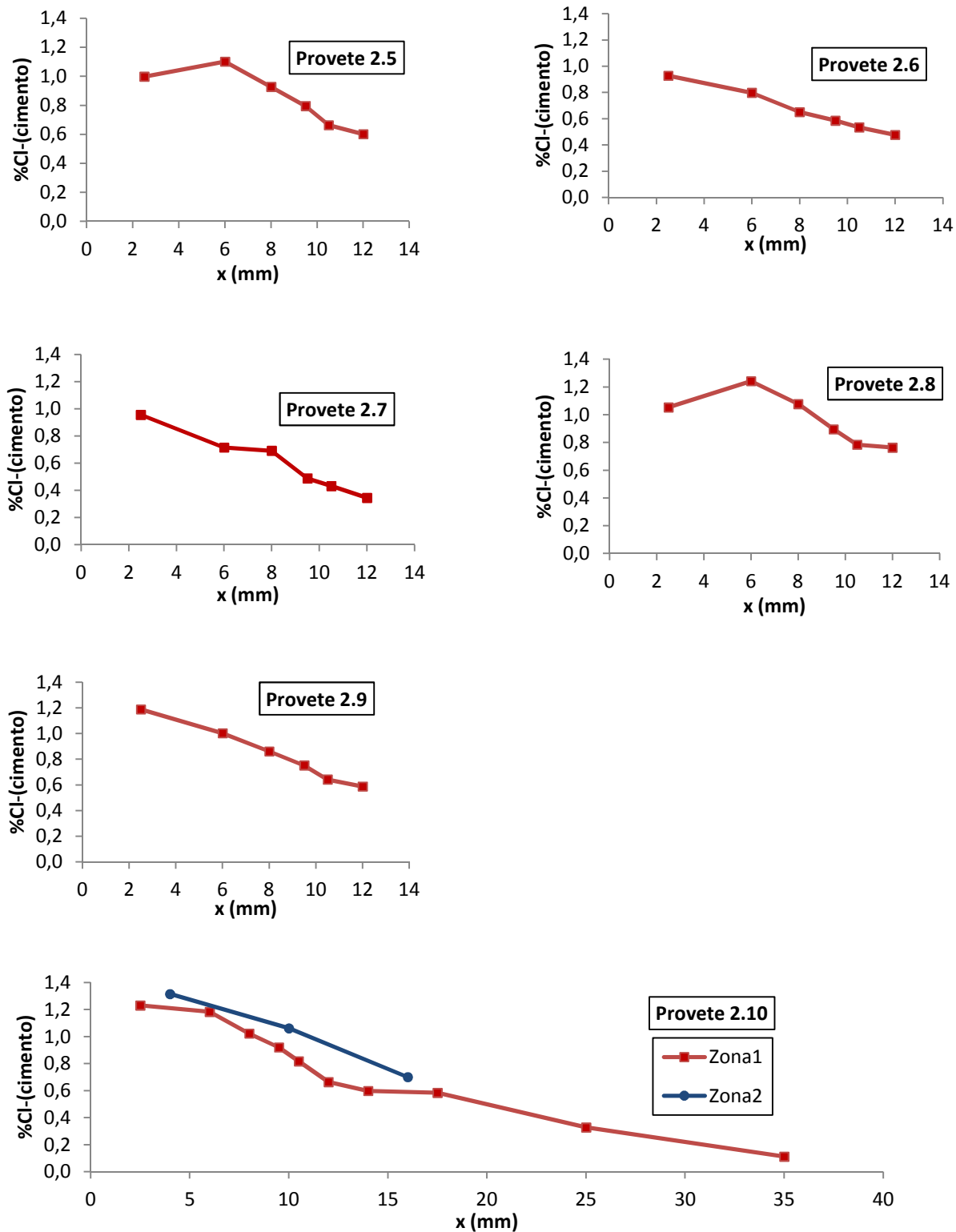
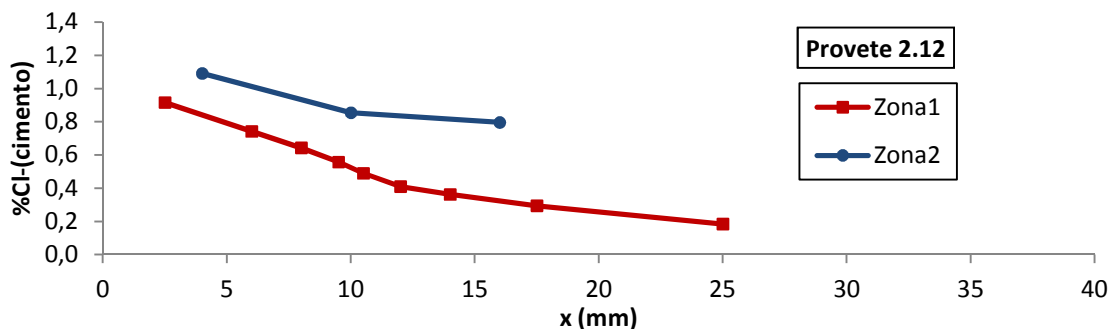


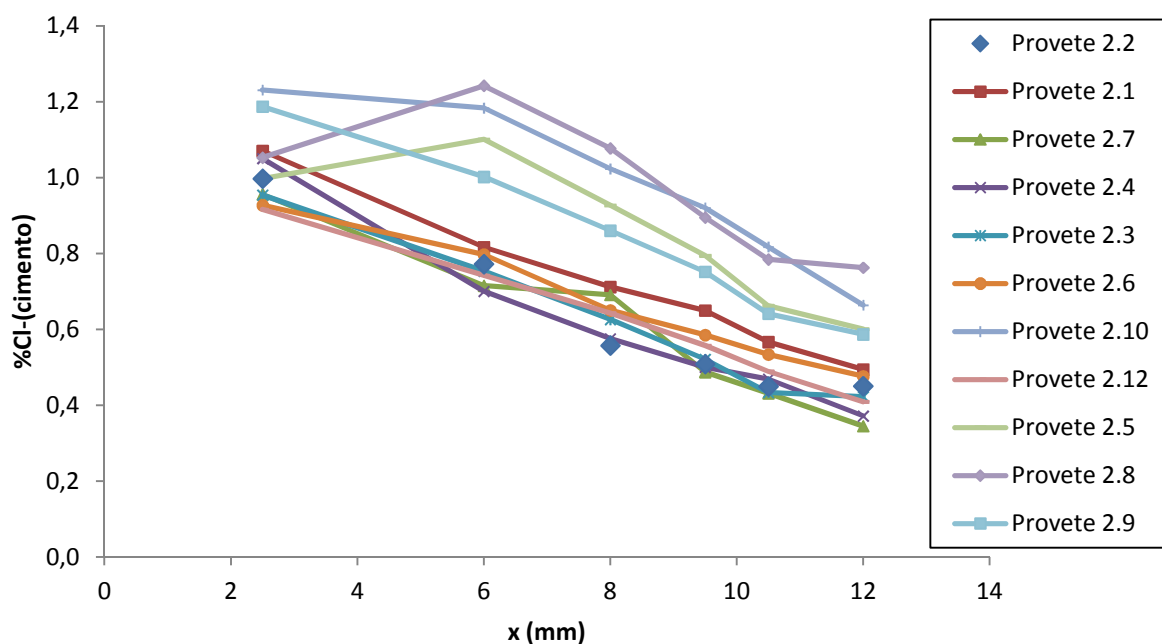
Figura 45 (continuação) - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.



**Figura 45** (continuação) - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.

Verifica-se que o provete 2.5 e 2.8 (figura 45 e 46) atinge um máximo teor de cloretos não à superfície do betão, mas no interior a cerca dos 6 mm de profundidade, o que se pode dever à ocorrência do fenómeno de carbonatação.

A figura 46 mostra todos os perfis da amassadura 2 num único gráfico para se ter uma visão geral da amassadura.



**Figura 46** – Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 2.

Na figura 47 é possível visualizar os perfis do teor de cloretos em relação ao cimento em relação à amassadura 3.

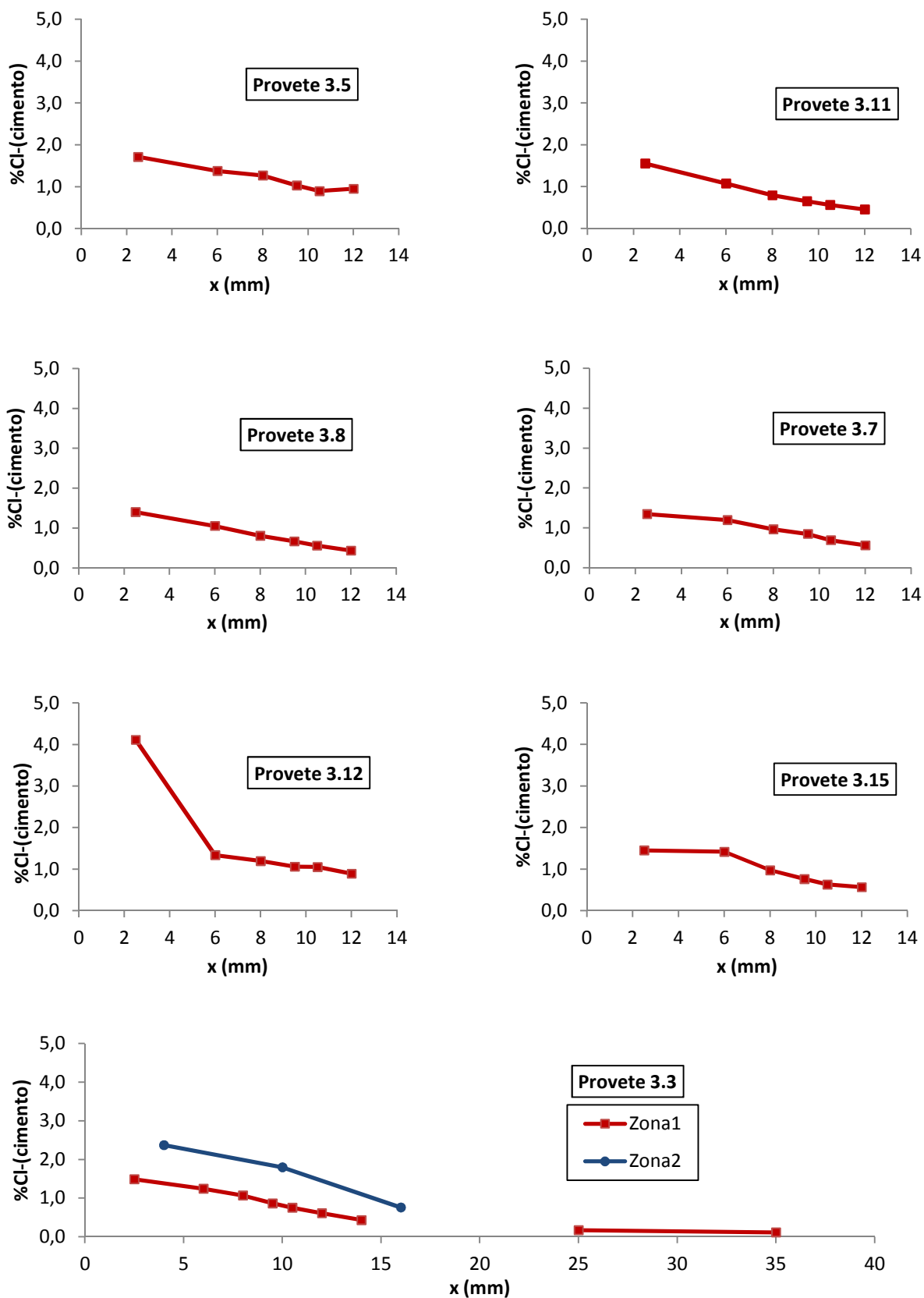
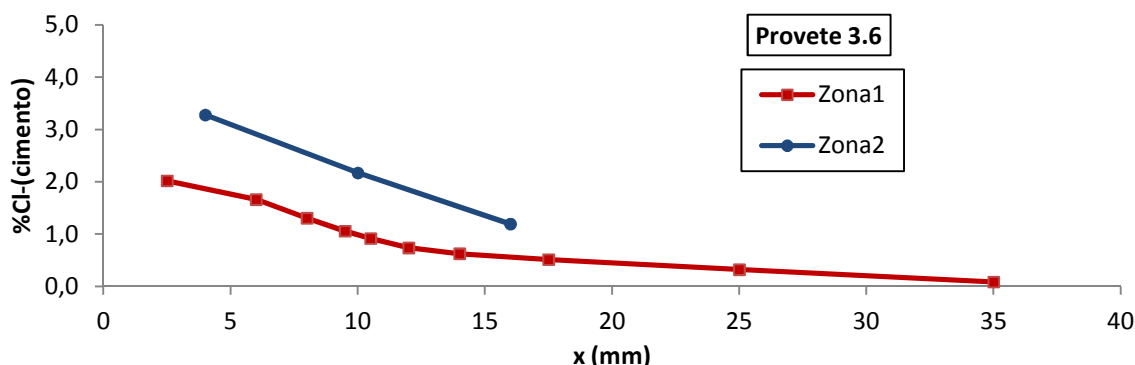
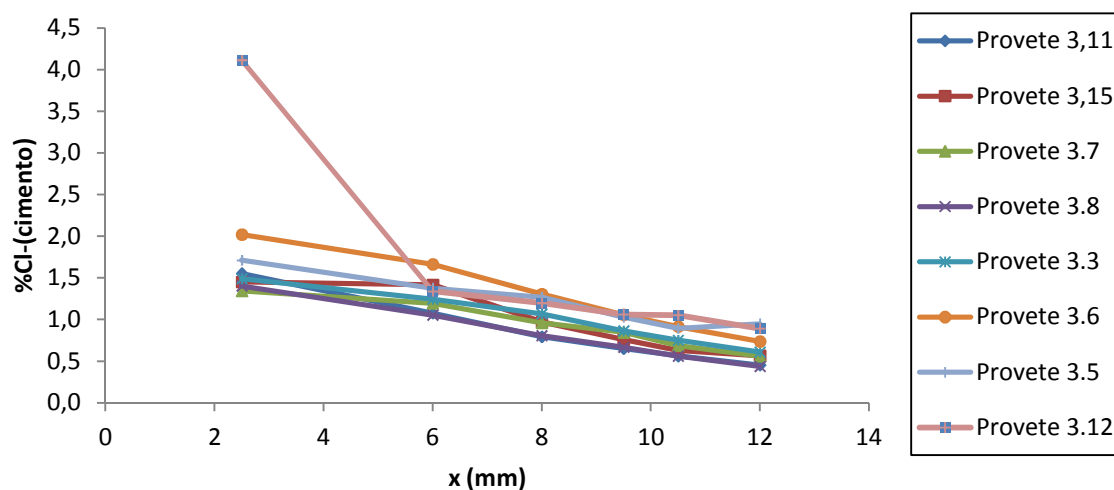


Figura 47 - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 3.



**Figura 47** (continuação) - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 3.

A figura 48 mostra todos os perfis da amassadura 3 num único gráfico para se ter uma visão geral da amassadura, mostrando um comportamento muito semelhante.

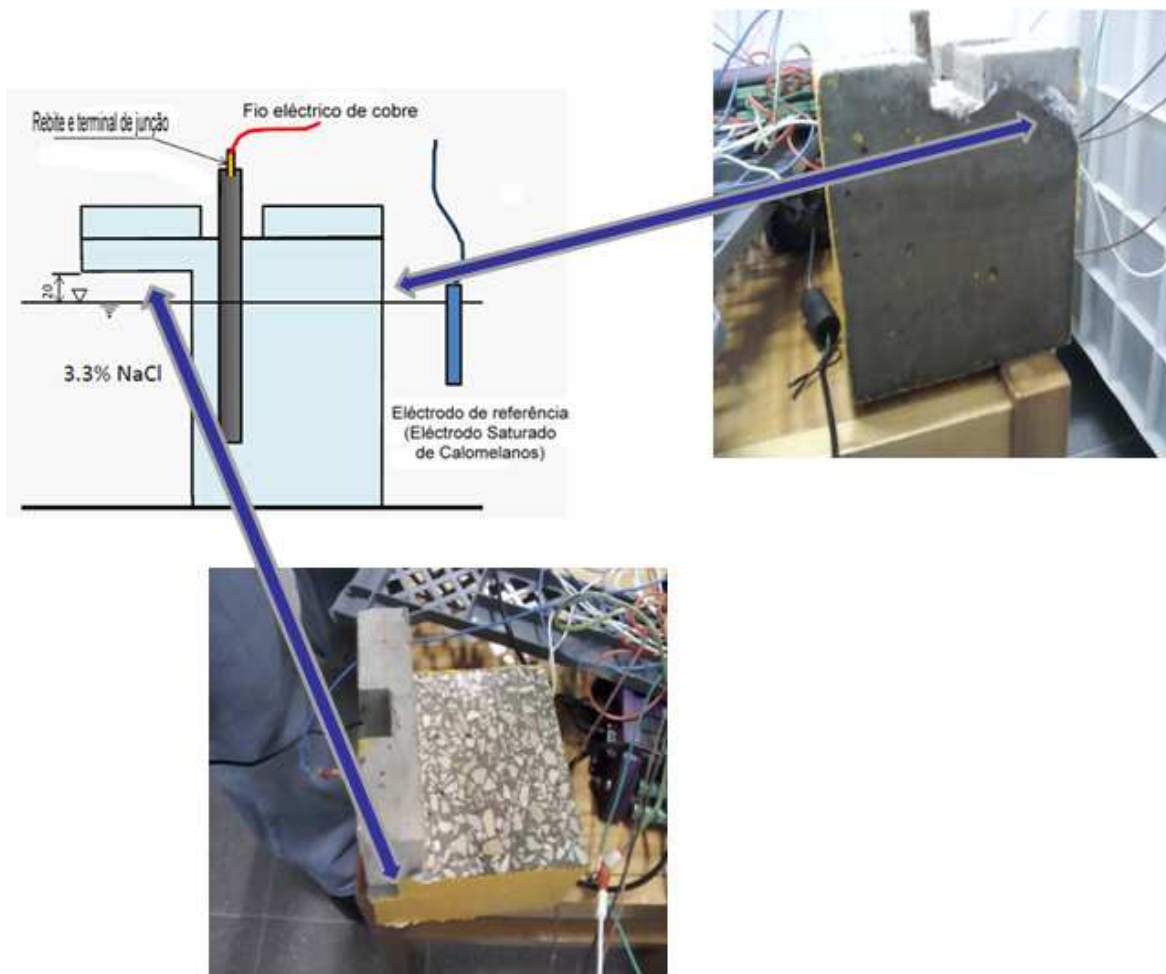


**Figura 48** - Perfis de teor de cloretos (% em relação ao cimento) em função da profundidade (mm) para a amassadura 3.

Verifica-se que todos os perfis de cloretos no betão apresentaram o mesmo comportamento descendente. Junto à superfície o teor em cloretos é elevado e à medida que se vai aproximando da armadura vai decrescendo de uma forma gradual, uma vez que a penetração depende do tempo. Além de que a difusão dos cloretos torna-se mais difícil à medida que a distância da superfície é maior, e paralelamente alguns iões cloreto vão-se combinando química e fisicamente aos componentes do betão.

Em todos os provetes verifica-se que os perfis da zona 2 (ver figura 35) são ligeiramente superiores aos da zona 1, o que pode ser justificado pelo facto da zona 1 ser considerada uma zona de imersão total, onde os cloretos penetram por difusão (ver figura 12).

Na zona 2 observaram-se alguns resíduos sólidos de cloreto de sódio à superfície (figura 49).



**Figura 49** – Observação de precipitação de cloreto de sódio na zona 2 (zona adjacente à zona submersa).

A zona 2 estava sujeita a ciclos de molhagem e de secagem, uma vez que era necessário manter o nível da solução para que estivessem sempre imersos 10 cm de provete. De cada vez que se acertava o nível, havia flutuações à superfície.

Quando ocorre a molhagem, os cloretos penetram no betão por absorção e difusão. Na fase de secagem, os iões permanecem no interior dos poros fixos por absorção e o processo de difusão continua. Quando ocorre a fase de molhagem seguinte, mais cloretos juntamente com água são absorvidos e aumentam, assim, a concentração de cloretos na superfície dos poros levando a que o processo de difusão seja mais intenso.

Assim, devido a esta zona de “splash”, verifica-se que o teor de cloretos à superfície é bastante alto (Coutinho, 1998d) e que os perfis podem ter valores mais elevados que a zona 1.

### 4.2.2 - Determinação do teor crítico de cloretos

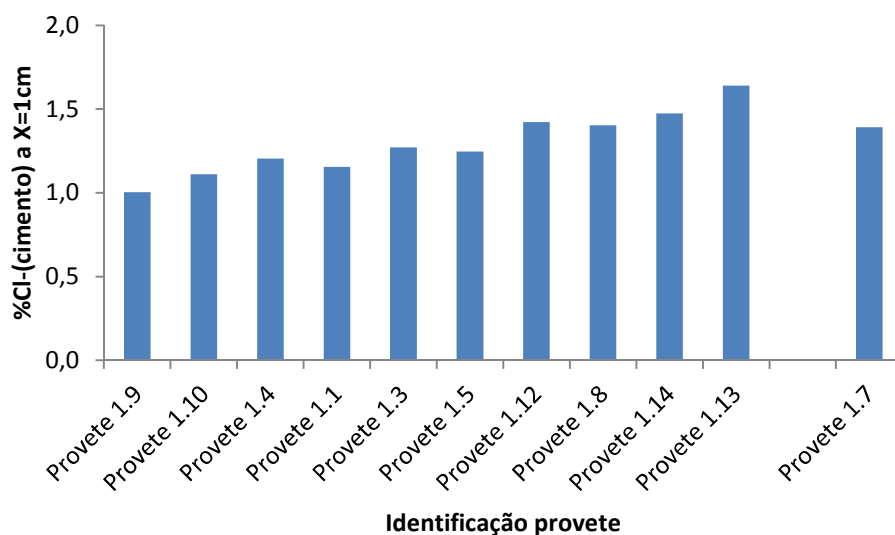
A partir dos perfis de cloretos no betão, determinou-se o teor crítico de cloretos, ou seja, a concentração a partir da qual a presença de cloretos no betão despassa as armaduras dando início à corrosão.

Assim, para a profundidade de 1 cm (onde se encontra a superfície do aço) obtiveram-se os seguintes teores críticos para cada provete de cada amassadura.

No quadro 20 encontram-se os teores críticos de cloretos (em relação ao cimento) para a amassadura 1 e na figura 50 encontram-se dispostos graficamente.

**Quadro 20** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1$ cm, da amassadura 1.

Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1$ cm)
Provete 1.9	53	-203,1	1,004
Provete 1.10	53	-203,1	1,110
Provete 1.4	74	-286,8	1,205
Provete 1.1	88	-188,0	1,154
Provete 1.3	88	-219,8	1,271
Provete 1.5	88	-270,5	1,247
Provete 1.12	110	-256,6	1,423
Provete 1.8	123	-254,4	1,404
Provete 1.14	161	-280,1	1,473
Provete 1.13	172	-263,4	1,640
Provete 1.7	172	-109,7	1,391
Média			1,293
Mínimo			1,004
Máximo			1,640

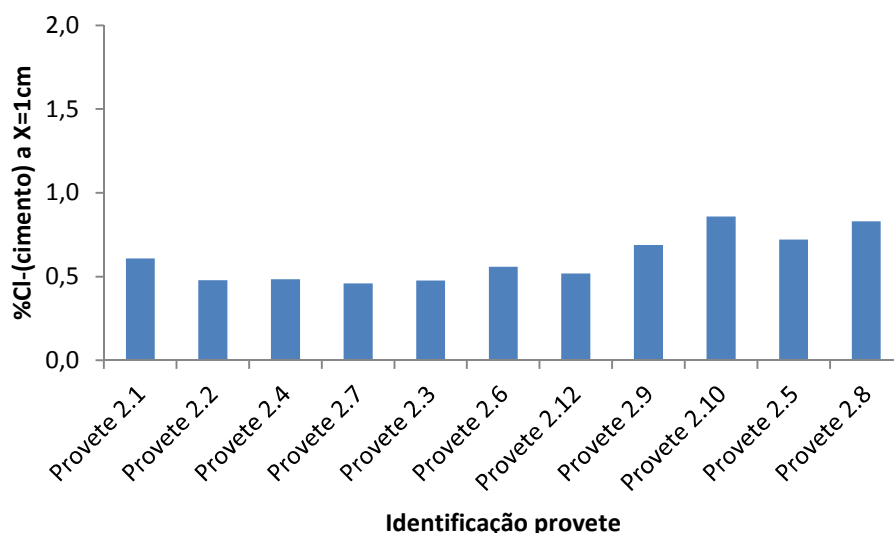


**Figura 50** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1\text{cm}$ , da amassadura 1.

No quadro 21 encontram-se os teores críticos de cloretos para a amassadura 2 e na figura 51 encontram-se dispostos graficamente.

**Quadro 21** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1\text{cm}$ , da amassadura 2.

Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1\text{cm}$ )
Provete 2.1	19	-233,7	0,608
Provete 2.2	19	-265,9	0,479
Provete 2.4	19	-329,8	0,485
Provete 2.7	19	-304,8	0,460
Provete 2.3	29	-280,5	0,478
Provete 2.6	29	-330,2	0,560
Provete 2.12	47	-285,8	0,518
Provete 2.9	54	-257,9	0,689
Provete 2.10	54	-381,5	0,860
Provete 2.5	61	-346,7	0,721
Provete 2.8	75	-259,7	0,831
Média			0,608
Mínimo			0,460
Máximo			0,860

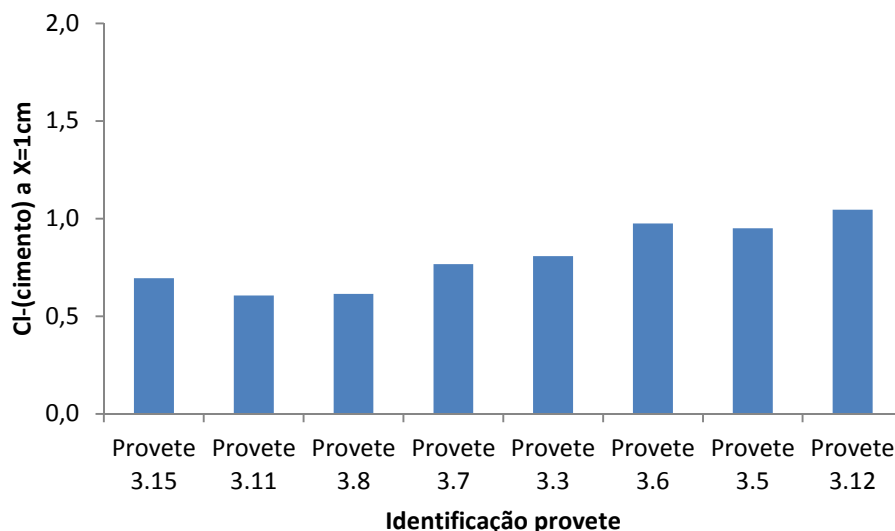


**Figura 51** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1\text{cm}$ , da amassadura 2.

No quadro 22 encontram-se os teores críticos de cloretos para a amassadura 3 e na figura 52 encontram-se dispostos graficamente.

**Quadro 22** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1\text{cm}$ , da amassadura 3.

Identificação	Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1\text{cm}$ )
Provete 3.15	16	-294,8	0,694
Provete 3.11	16	-255,5	0,606
Provete 3.8	19	-527,2	0,614
Provete 3.7	19	-280,3	0,767
Provete 3.3	20	-505,7	0,807
Provete 3.6	40	-330,6	0,975
Provete 3.5	40	-264,2	0,950
Provete 3.12	40	-297,2	1,045
Média			0,807
Mínimo			0,606
Máximo			1,045



**Figura 52** - Teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada provete, quando  $x=1\text{cm}$ , da amassadura 3.

Verifica-se em todas as amassaduras um ligeiro aumento de  $C_{crit}$  à medida que o tempo de exposição vai aumentando.

Relativamente ao provete 1.7 (quadro 20), que foi retirado com um potencial mais elevado que os restantes (-109mV, indicativo de que a despassivação ainda não tinha decorrido), apesar de não ter manifestado o registo da corrosão, obteve um teor crítico dentro do intervalo de  $C_{crit}$  dos provetes que registaram a corrosão. Pelas fotografias registadas mais à frente, verifica-se que já apresentava sinais de corrosão.

Para a amassadura 1 (quadro 20), os valores são mais elevados do que as restantes amassaduras, obtendo um intervalo de  $C_{crit}$  entre 1.0% e 1.6%. Para a amassadura 2 (quadro 21) o teor esteve entre 0.5% e 0.9% e para a amassadura 3 (quadro 22) obtiveram-se teores críticos entre 0.6% e 1.0%.

Comparando com o quadro 5, excepto para um dos estudos (de Hansson e Sorensen de 1990) que refere um teor crítico mínimo de 0.2% em relação ao cimento, verifica-se que os valores obtidos neste trabalho estão dentro do intervalo de valores registados nesse mesmo quadro. Ou seja, para métodos diferentes ou pouco semelhantes, os valores obtidos estão dentro do expectável.

Constata-se que em todos os provetes de todas as amassaduras não se obtiveram teores críticos de cloretos abaixo dos 0.4% em relação ao cimento.

O teor máximo de cloretos definido pela norma NP EN 206-1 que é permitido no betão e é utilizado no cálculo do tempo de vida útil, garantindo a não corrosão das armaduras por penetração de cloretos é de 0.4% em relação à massa de cimento. Verifica-se que para estes tipos de cimento, para diferentes tipos de armaduras e para estas condições, os teores críticos obtidos, isto é, os teores aos quais já existe a corrosão

efectiva da armadura, estão ligeiramente acima. Logo, está assegurado o teor máximo que esta norma impõe.

Foi realizado um teste estatístico (Teste T das médias) para saber se os teores críticos obtidos são idênticos estatisticamente. Aplicou-se o Teste de Grubbs, pela ISO 5725-2 para determinar se existem leituras que possam ser considerados como valores aberrantes (“outliers”).

Para isso, é necessário calcular os parâmetros das equações 14 e 15, onde os resultados obtidos se encontram no quadro 23:

$$T_{alto} = \frac{x_0 - x_1}{s} \quad \text{Equação 14}$$

$$T_{baixo} = \frac{x_p - x_0}{s} \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

$x_0$  = média

s = desvio padrão

X1 = valor mínimo do conjunto de dados

Xp = valor máximo do conjunto de dados

**Quadro 23 – Teste de Grubbs.**

	<b>Amassadura 1</b>	<b>Amassadura 2</b>	<b>Amassadura 3</b>
$x_0$	1,3	0,6	0,8
s	0,2	0,1	0,2
Talto	1,6	1,7	1,4
Tbaixo	1,6	1,0	1,2
n	10	11	8
t(n) 95%	2,29	2,355	2,215

Sendo “n” o número de provetes com 95% de intervalo de confiança, retirou-se o valor crítico para o teste de Grubbs “t(n) 95%”.

Pelo quadro 23, como Tbaixo é menor que o valor crítico para as 3 amassaduras, e apesar da heterogeneidade do betão não há valores aberrantes em nenhuma das amassaduras, ou seja, os valores estão até próximos, existindo reprodutibilidade.

No entanto, é de salientar que apesar da reprodutibilidade dos valores entre si, dentro de cada amassadura, os tempos até detecção da corrosão variaram bastante (quadros 20, 21 e 22): na amassadura 1 os tempos variam entre 53 e 172 dias, a amassadura 2 entre 19 e 75 dias e a amassadura 3 entre 16 e 40 dias. Constata-se ainda uma elevada variação de potenciais de saída das armaduras quando finalizou o ensaio.

Realizou-se posteriormente uma análise de variâncias (quadro 24), através da ferramenta avançada do excel “Teste F: duas amostras para variâncias”, isto é, um teste de homogeneidade das variâncias, verificando se existem ou não diferenças significativas entre as variâncias obtidas pelas 2 amassaduras, e comparam-se os valores de “F” com os valores de “F crítico uni-caudal”:

**Quadro 24** - Teste F: duas amostras para variâncias.

	Comparação entre amassadura 1 e 2		Comparação entre amassadura 1 e 3		Comparação entre amassadura 2 e 3	
	Variável 1	Variável 2	Variável 1	Variável 2	Variável 1	Variável 2
Média	1,332	0,608	1,293	0,807	0,820	0,608
Variância	0,039	0,021	0,037	0,028	0,029	0,021
Observações	10	11	10	8	8	11
gl	9	10	9	7	7	10
F		1,849		1,296		1,378
P(F<=f) uni-caudal		0,176		0,375		0,311
F crítico uni-caudal		3,020		3,677		3,135

Pelo quadro 24, verifica-se que  $F < F$  crítico uni-caudal, logo, estatisticamente não existem diferenças significativas entre as variâncias das 2 amassaduras, nas 3 comparações.

Assim, a comparação entre as 2 amassaduras (das 3 comparações) deve ser feita recorrendo à ferramenta de Excel "Teste T: duas amostras com variâncias iguais" que permite obter “Stat t = t(exp)” e “t crítico bi-caudal = t(tab)” (quadro 25).

**Quadro 25** - Teste T: duas amostras com variâncias iguais

	Comparação entre amassadura 1 e 2		Comparação entre amassadura 1 e 3		Comparação entre amassadura 2 e 3	
	Variável 1	Variável 2	Variável 1	Variável 2	Variável 1	Variável 2
Média	1,332	0,608	1,293	0,807	0,820	0,608
Variância	0,039	0,021	0,037	0,028	0,029	0,021
Observações	10	11	10	8	8	11
Variância agrupada		0,030		0,033		0,025
Hipótese de diferença de média		0		0		0
gl		19		16		17
Stat t = t(exp)		9,570		5,649		2,900
P(T<=t) uni-caudal		5,313E-09		1,813E-05		0,005
t crítico uni-caudal		1,729		1,746		1,740
P(T<=t) bi-caudal		1,062E-08		3,627E-05		0,010
t crítico bi-caudal = t(tab)		2,093		2,120		2,110

Pelo quadro 25, verifica-se para todas as comparações que  $|t(\text{exp})| > t(\text{tab})$ , logo, os resultados provenientes dos 2 métodos apresentam estatisticamente desvios significativos. Assim, conclui-se que as 3 amassaduras não são estatisticamente comparáveis entre si.

### 4.2.3 - Comparação entre a Zona 1 e Zona 2

De seguida, nos quadros 26, 27 e 28 representam-se os teores críticos de cloretos (% em relação ao cimento) para cada amassadura na zona 1 (zona submersa em solução de cloretos) e na zona 2 (zona sujeita a molhagem e secagem).

**Quadro 26** - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando  $x=1\text{cm}$ , na zona 1 e zona 2, da amassadura 1

Identificação		Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1\text{cm}$ )
Provete 1.8	Zona1	123	-254,4	1,404
	Zona2	123	-254,4	1,536
Provete 1.12	Zona1	110	-256,5	1,423
	Zona2	110	-256,5	1,490

**Quadro 27** - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando  $x=1\text{cm}$ , na zona 1 e zona 2, da amassadura 2

Identificação		Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1\text{cm}$ )
Provete 2.12	Zona1	47	-285,8	0,518
	Zona2	47	-285,8	0,855
Provete 2.10	Zona1	54	-381,5	0,860
	Zona2	54	-381,5	1,061

**Quadro 28** - Teores críticos de cloretos para os dois provete, quando  $x=1\text{cm}$ , na zona 1 e zona 2, da amassadura 3

Identificação		Tempo (dias)	Potencial lido na data de saída (mV) vs ESC	%Cl- (cimento) no recobrimento ( $x=1\text{cm}$ )
Provete 3.3	Zona1	20	-505,7	0,807
	Zona2	20	-505,7	1,798
Provete 3.6	Zona1	40	-330,6	0,975
	Zona2	40	-330,6	2,169

Da análise dos vários quadros 26, 27 e 28 pode-se verificar que tal como nos gráficos de perfis de cloretos, também os teores críticos de cloretos obtidos têm o mesmo comportamento, ou seja, os  $C_{crit}$  da zona 2 são maiores que os da zona 1.

Na zona 2 a quantidade em oxigénio existente junto à armadura é maior do que a existente na zona 1, sendo, por isso, mais provável que a corrosão dos varões se inicie nessa zona.

No entanto, quando a corrosão se inicia na zona 2, os teores críticos de cloretos podem ser mais elevados do que realmente são porque a corrosão pode ser detectada mais tardiamente. De facto, dado que o eléctrodo de referência se encontra na zona submersa, quando o varão se começa a corroer, na zona 2 as variações de potencial associadas a esta corrosão podem ser distintas das que ocorrem se a corrosão se iniciar na zona 1. Uma vez que as linhas de equipotencial (Elsener, 2003) são distintas nas duas zonas, os critérios utilizados para detectar a corrosão (figura 32) podem levar à detecção de níveis de corrosão distintos e, conseqüentemente, de diferentes teores críticos de cloretos.

Outro facto pode estar ligado aos potenciais de junção líquida, visto que a ligação electrolítica entre o eléctrodo de referência na superfície e no betão ocorre por corrente iónica, logo, os potenciais de junção podem aumentar. Isto é, podem-se observar diferenças devido a diferentes concentrações de cloretos no betão (Elsener, 2003). As leituras podem não ser as mais correctas, uma vez que os meios são diferentes e a distância é maior.

Deve-se referir que o tipo de amostragem entre as duas zonas foi diferente. Na zona 1, a amostragem foi realizada com uma fresa e com uma área elevada, enquanto a zona 2 a amostragem foi feita com uma broca em vários locais da zona 2, visto que a área da amostra é muito mais pequena. Este facto pode levar a que a broca possa fazer a amostragem preferencialmente em locais mais macios (na argamassa) do que em pontos onde esteja a brita, logo, o teor em cloretos será maior.

Verifica-se que a diferença de teores críticos de cloretos entre a zona 1 e a zona 2 é menor na amassadura 1 e maior na amassadura 3. Na amassadura 1 a diferença não é tão notória uma vez que como ficou em solução durante muito mais tempo, a corrosão torna-se mais generalizada, os iões cloreto vão-se

distribuindo ao longo do varão de aço, começando a haver um certo patamar entre as duas zonas, um equilíbrio de teores em cloretos ao longo do aço. Ou seja, ao longo do tempo, as diferenças de teores ao longo do provete vão-se dissipando.

Na amassadura 3, a diferença em teores de cloretos é muito maior entre as zonas uma vez que esteve muito menos tempo em solução, logo, não houve tempo de ocorrer um patamar de valores, mas sim um teor de cloretos superior na zona em que de facto ocorreu a corrosão do aço por picadas, como se verá mais à frente nas fotografias.

#### 4.2.4. Determinação do Coeficiente de Difusão pela 2ª Lei de Fick

Determinou-se o coeficiente de difusão de cada amassadura ajustando os perfis de cloretos (até 40 mm de profundidade) de alguns provetes à equação integrada (equação 2 - Lei de Difusão) da 2ª Lei de Fick (equação 1) através do software "Table Curve "2D"".

$$C_t = C_s \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \right] \quad \text{Equação 2}$$

Da aplicação é possível obter os parâmetro **a** e **b**, onde,

$$a = C_s \quad \text{Equação 16}$$

$$b = \sqrt{D_c t} (=) D_c = b^2 t \text{ (m}^2/\text{s)} \quad \text{Equação 17}$$

E dos quais se descrevem os parâmetros estatísticos relativos aos parâmetros **a** e **b** (quadro 29) de cada amassadura de modo a demonstrar a qualidade do ajuste.

**Quadro 29** - Parâmetros estatísticos relativos aos parâmetros a e b de cada amassadura.

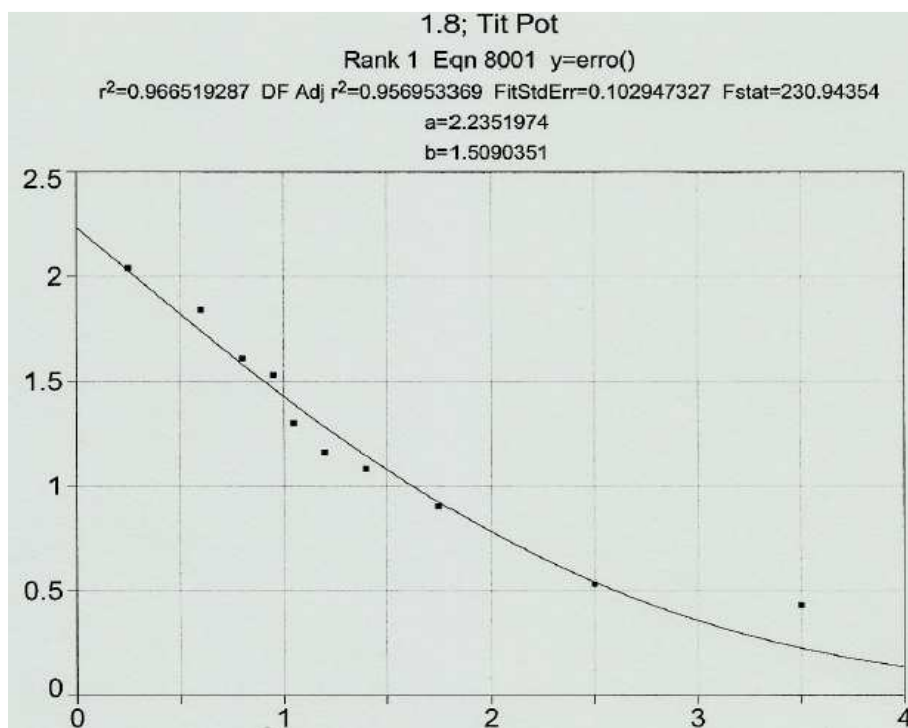
Provete	A	b	R <sup>2</sup>	s(ajuste)
<b>Amassadura 1</b>				
1.12	2,23±0,07	1,43±0,06	0,989	0,057
1.8	2,24±0,09	1,51±0,10	0,967	0,103
<b>Amassadura 2</b>				
2.10	1,42±0,06	1,39±0,10	0,968	0,069
2.12	1,04±0,04	1,10±0,05	0,979	0,036
<b>Amassadura 3</b>				
3.3	1,82±0,09	0,93±0,06	0,978	0,074
3.6	2,39±0,12	0,92±0,05	0,974	0,103

No quadro 30 estão calculados os coeficientes de difusão de cada amassadura a partir dos parâmetros atrás indicados.

**Quadro 30** – Coeficientes de difusão para cada amassadura.

Provete	a	b	Tempo (dias)	tempo(s)	D(cm <sup>2</sup> /s)	D(m <sup>2</sup> /s)
<b>Amassadura 1</b>						
1.12	2.23	1.43	110	9482400	2,2x10 <sup>-07</sup>	2,2x10 <sup>-11</sup>
1.8	2.24	1.51	123	10612800	2,2x10 <sup>-07</sup>	2,2x10 <sup>-11</sup>
<b>Média = 2,1x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s</b>						
<b>Amassadura 2</b>						
2.10	1,42	1,39	54	4650912	4,1x10 <sup>-07</sup>	4,1x10 <sup>-11</sup>
2.12	1,04	1,10	47	4032000	3,0x10 <sup>-07</sup>	3,0x10 <sup>-11</sup>
<b>Média = 3,6x10<sup>-11</sup> m/s</b>						
<b>Amassadura 3</b>						
3.3	1,82	0,93	20	1721088	5,0x10 <sup>-07</sup>	5,0x10 <sup>-11</sup>
3.6	2,39	0,92	40	3462912	2,4x10 <sup>-07</sup>	2,4x10 <sup>-11</sup>
<b>Média = 3,7x10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s</b>						

Na figura seguinte dá-se um exemplo de um ajuste ao perfil de cloretos do provete 8 da amassadura 1.



**Figura** - Ajuste à equação integrada da 2ª Lei de Fick do provete 8 da amassadura 1.

Relativamente ao provete 1.12, foi desprezado o primeiro ponto uma vez que o coeficiente de correlação era relativamente baixo. Assim, como se verifica no quadro 29, os coeficientes de correlação dos dados experimentais ajustados à 2ª Lei de Fick são superiores a 0.96, logo, considera-se que o ajuste foi bem realizado não sendo necessário desprezar mais pontos.

Da análise do quadro 30, os coeficientes de difusão das 3 amassaduras são mais altos que os coeficientes obtidos nos referidos na introdução na ordem do  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, o que pode dever-se ao pré-condicionamento dos provetes, onde o objectivo era acelerar o processo de absorção dos cloretos, ou seja, que o processo de difusão fosse mais acelerada do que o normal.

Verifica-se que o coeficiente de difusão da amassadura 1 é ligeiramente inferior às restantes amassaduras, ou seja, a difusão dos cloretos pelo interior do betão é mais lenta. As diferenças existentes entre as três amassaduras não são, no entanto, significativas.

#### **4.2.5 - Comparação dos perfis de cloretos obtidos por Potenciometria Directa com os obtidos por Titulação Potenciométrica**

Apresentam-se de seguida os gráficos de perfis de cloretos (% em relação ao cimento) determinados em função da profundidade correspondentes a cada amassadura (figuras 53-55). Comparam os perfis dos teores de cloretos em relação ao cimento de cada provete obtidos por titulação potenciométrica (TP) e por potenciometria directa (PD).

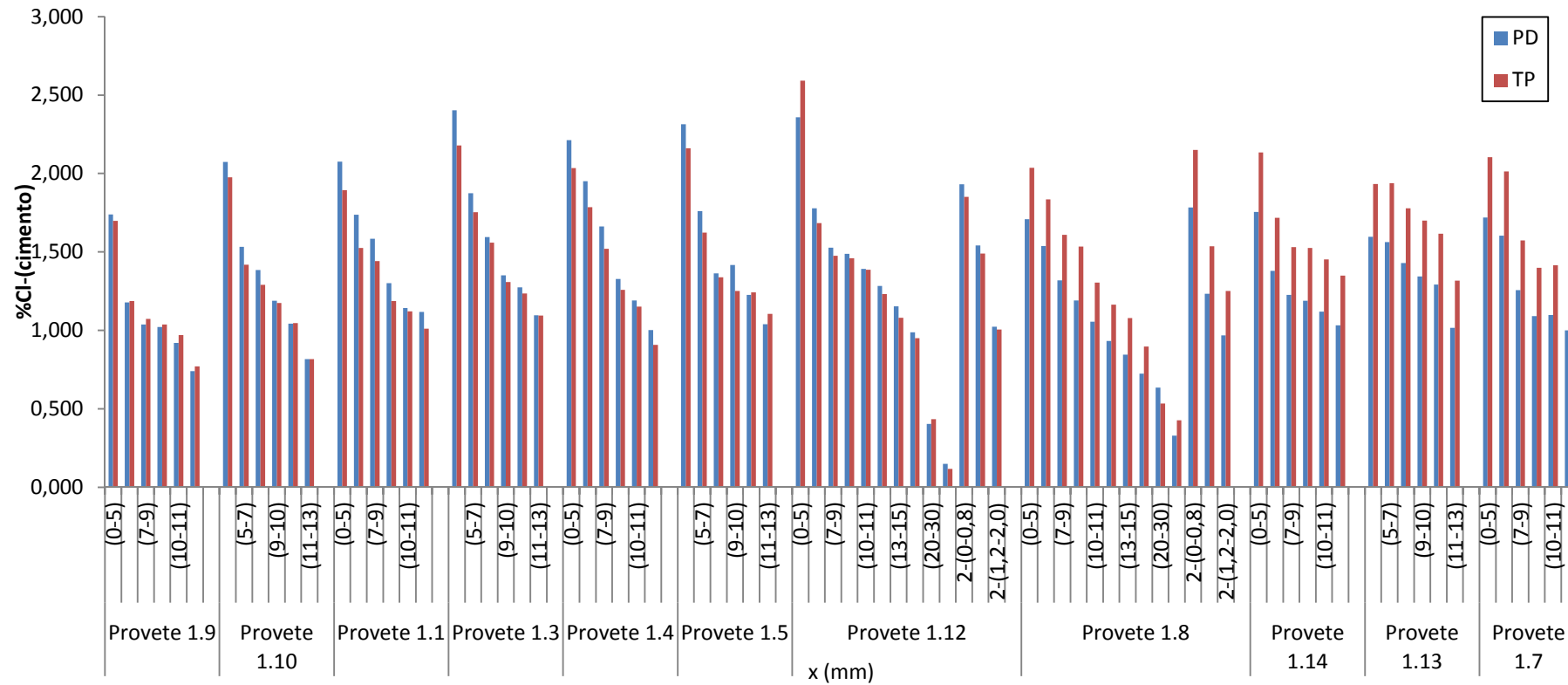


Figura 53 – Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 1.

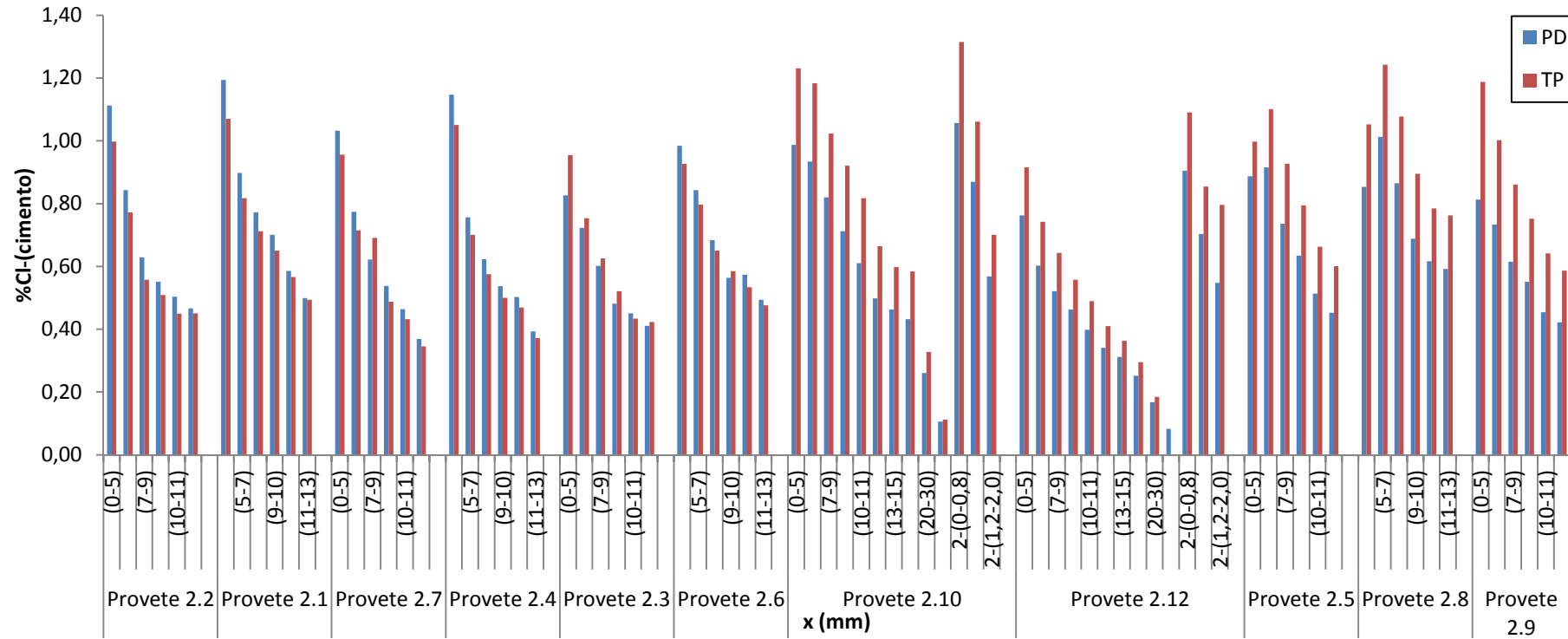


Figura 54 - Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 2.

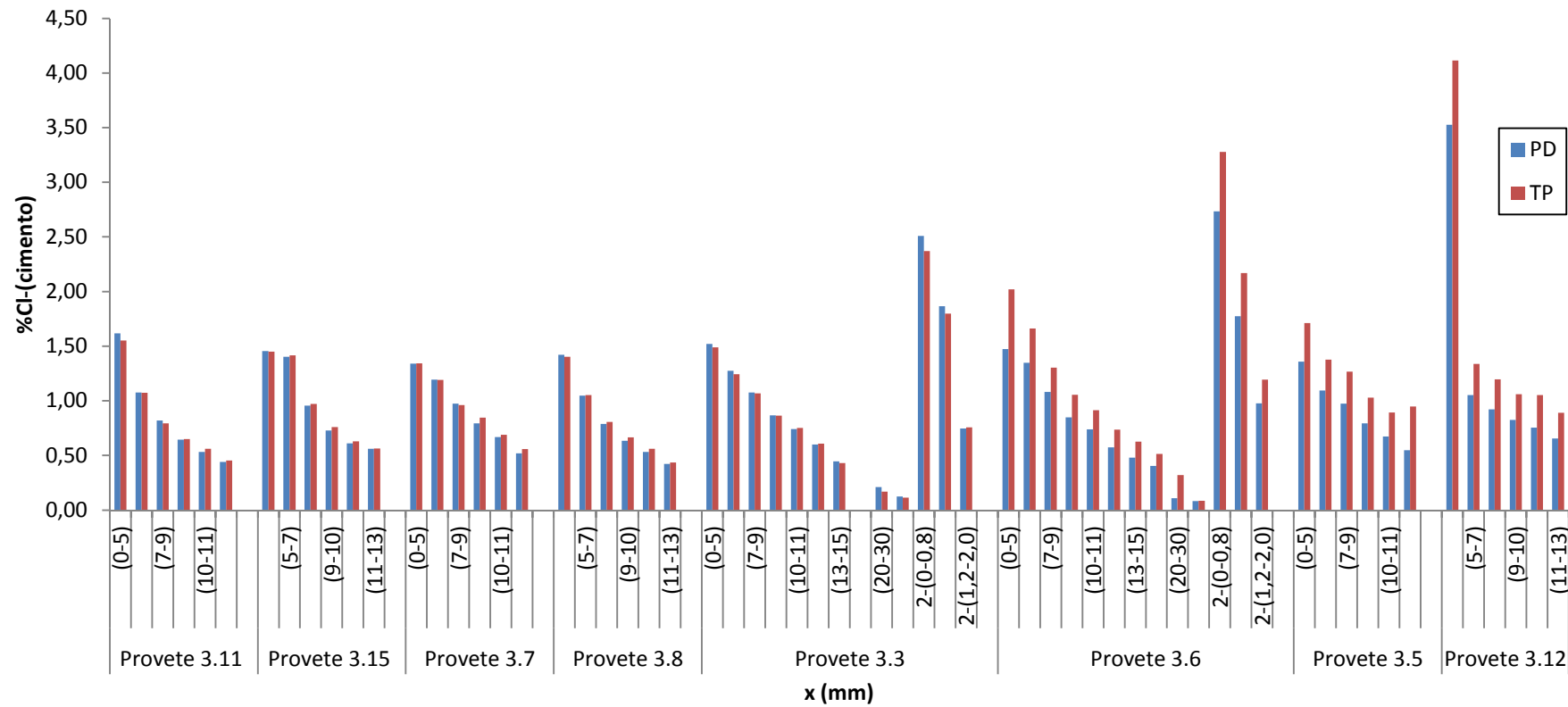


Figura 55 - Comparação entre os perfis de cloretos determinados por titulação potenciométrica (TP) e potenciometria directa (PD) para a amassadura 3.

Verifica-se que não existem diferenças significativas entre os 2 métodos, o que significa que mesmo não sendo tão preciso, a potenciometria directa poderá ser um método a utilizar mais frequentemente, já que apresenta vantagens em relação à titulação potenciométrica, sendo menos moroso, menos oneroso (equipamento/reagentes) e com resultados bastante fidedignos.

### **4.3 – Registo fotográfico da armadura e observações**

Os varões foram posteriormente retirados dos provetes de betão, e observados a olho nú, fotografados e observados à lupa com um sistema de análise de imagens acoplado.

As figuras 56 a 58 representam as fotografias dos varões das 3 amassaduras.

Utilizou-se uma régua com uma barra colorida, a qual está registada apenas na figura 56 para se ter uma noção do tamanho dos varões e para uma localização mais facilitada dos locais onde ocorreu a corrosão.

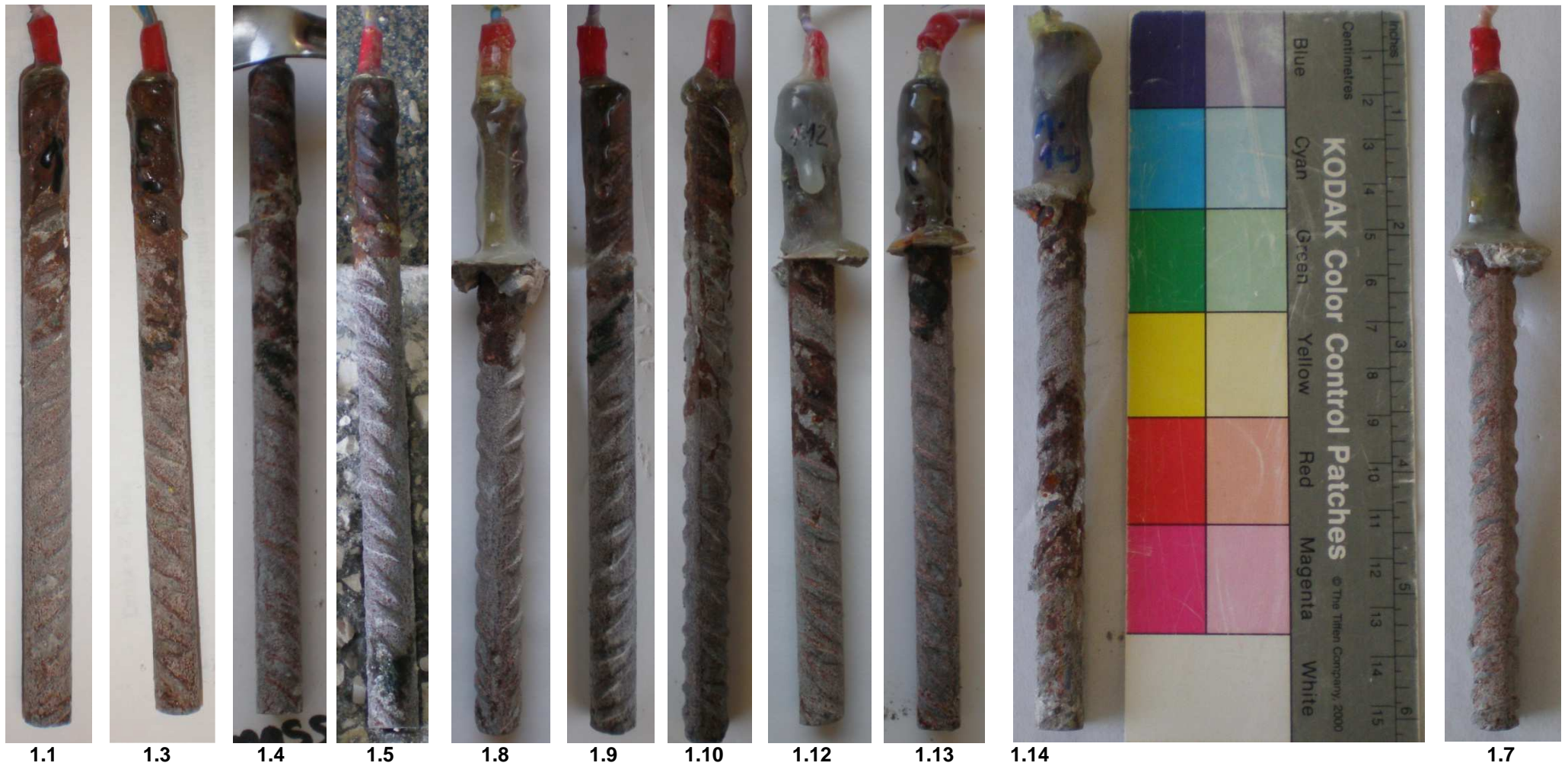


Figura 56 – Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 1.

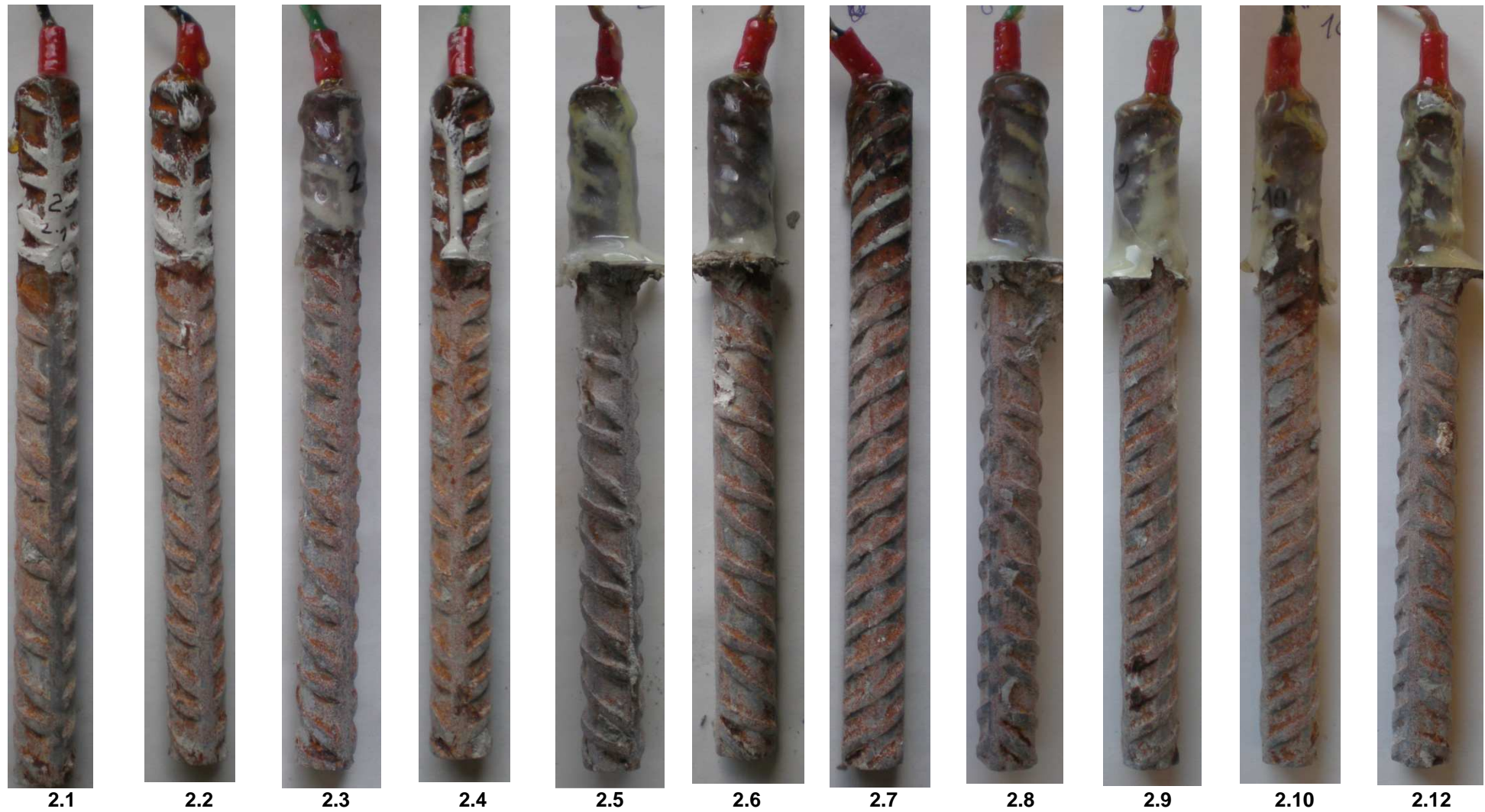


Figura 57 - Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 2.

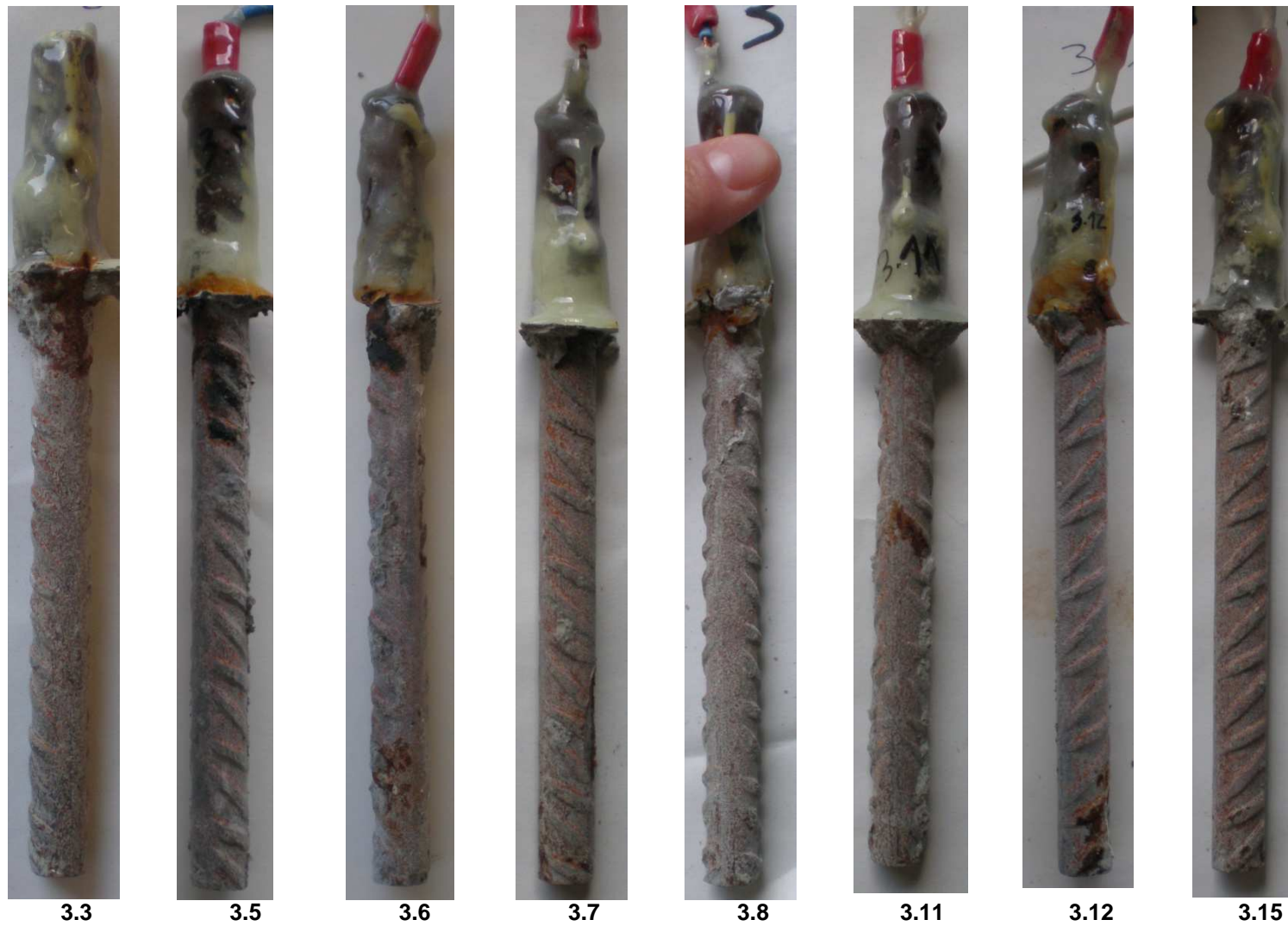


Figura 58 - Registo fotográfico dos varões dos provetes pertencentes à amassadura 3.

Comparando os varões da amassadura 1 (figura 56) com os gráficos de potencial de corrosão do aço (figura 42) é necessário fazer uma avaliação caso a caso, sendo assim:

Provetes 1.1 e 1.3 – verifica-se uma certa corrosão generalizada no topo dos varões, ou seja, corrosão continuada por penetração de cloretos. Graficamente verifica-se uma queda inicial de potencial em ambos, podendo indicar que dever-se-ia ter retirado os provetes nessa altura.

Provete 1.4 – verifica-se corrosão generalizada e corrosão bastante profunda no topo do provete pelo facto de que esteve mais de 7 dias exposto à solução, graficamente observa-se o comportamento espectável de queda de potencial.

Provetes 1.5, 1.8, 1.12 e 1.13 – graficamente, apresenta despassivações e repassivações da armadura, o que se verifica na fotografia vários locais de corrosão, corrosão profunda por picada e corrosão generalizada.

Provete 1.5 – corrosão no topo e no fundo do varão.

Provete 1.8 e 1.13 - corrosão no topo do varão.

Provete 1.12 – corrosão generalizada do topo até a meio do varão.

Provetes 1.9 e 1.10 – são os únicos provetes que apresentam um comportamento de acordo com o pretendido, reflectindo-se nas fotografias tiradas o tipo de corrosão. A corrosão dá-se no topo do varão de aço.

Provete 1.14 – foi o penúltimo provete a ser detectada a corrosão, contudo, é dos provetes mais corroídos desta amassadura (corrosão generalizada), o que justifica o teor crítico de cloretos obtido (1.473%).

Provete 1.17 – neste provete a corrosão não foi detectada pelo método do potencial do aço. Podem observar-se produtos de corrosão no topo da armadura, justificando também o teor de cloretos obtido (1.3%) que se encontra perto da média de teores críticos de cloretos da amassadura 1.

Deve referir-se que graficamente o facto de ocorrerem despassivações, repassivações e despassivações de seguida, pode significar que a segunda despassivação da armadura pode ocorrer no lugar onde ocorreu a primeira despassivação ou pode ocorrer noutra local da armadura, justificando, respectivamente, corrosões com óxidos com colorações mais escuras e profundas ou corrosões em vários locais da armadura.

Tanto o provete 1.14 como o provete 1.7 mostram as debilidades associadas às medidas de potencial como método de detecção de corrosão uma vez que ou não detecta a corrosão no momento em que a despassivação do aço se dá e, no entanto, ao se retirar o varão do provete, observa-se a corrosão por acção dos cloretos; ou detecta tarde demais, ou seja, quando a armadura apresenta corrosão bastante avançada (é possível observar que a corrosão do provete 1.14 está na direcção da superfície de corte), ocupando grandes áreas da armadura. Devido a este facto, realizaram-se mais alguns ensaios (resistividade, carbonatação, profundidade dos cloretos) numa tentativa de analisar este comportamento.

Comparando os varões da amassadura 2 (figura 57) com os gráficos de potencial de corrosão do aço (figura 43) verifica-se que o tipo de corrosão encontrada nos varões é coerente com os gráficos, na medida em que a corrosão traduz-se por picadas conduzindo a uma queda abrupta dos potenciais. Excepto no varão 2.8

onde graficamente verifica-se uma despassivação seguida de repassivação do aço e depois é que as condições de monitorização são conseguidas, condizente com a fotografia (figura 57) onde se verificam 2 locais de corrosão, onde pode ter ocorrido a repassivação de um local e ter despassivado num outro.

No entanto, verifica-se que na amassadura 2 (figura 57), além da corrosão se dar no fundo, todos os provetes apresentam, no geral, também corrosão no topo dos varões, embora não tão pronunciada como a amassadura 1.

Relativamente à amassadura 3 (figura 58), os locais de corrosão encontram-se no topo da armadura, no entanto o varão do provete 3.11 teve corrosão a meio e nos varões 3.6, 3.7 e 3.12 além de no topo também se deu no fundo dos varões de aço.

Na amassadura 3, ao se comparar os varões (figura 58) com os gráficos de potencial de corrosão do aço (figura 42), verifica-se que os provetes 3.3, 3.7, 3.8, 3.11 e 3.15 apresentam o comportamento expectável em termos de gráficos.

No provete 3.12, a corrosão dá-se em vários locais do varão coincidente com o gráfico correspondente. Quanto aos provetes 3.5 e 3.6, verifica-se uma corrosão profunda na zona adjacente à zona submersa com solução. O que se verifica pelas oscilações no gráfico da figura 42.

Observa-se que nas amassaduras 2 e 3 a corrosão se dá junto ao nervurado.

De acordo com as fotografias das três amassaduras (figuras 56 a 58), verifica-se que a corrosão dá-se maioritariamente no topo das armaduras, na zona adjacente à zona submersa, ou seja, onde o provete estava exposto ao ar.

Tanto os provetes 3.5 e 3.6 (figura 58) como a generalidade dos provetes da amassadura 1 (figura 56), confirmam o que já foi referido (no ponto 4.2.3), o Eref pode não detectar a corrosão em toda a sua extensão e como há exposição contínua de cloretos na zona 2, o teor vai sempre aumentando, aumentando também a corrosão nesse local específico.

Relativamente à amassadura 1, para além do que já foi relatado sobre a zona de molhagem e secagem, o facto do ambiente estar contaminado com cloretos e do facto de que nas primeiras semanas (88 dias sem protecção), como se pode ver nos provetes 1.1, 1.3, 1.4, 1.5, 1.9 e 1.10 (figura 56), a parte da armadura exposta ao ar ainda não estar protegida com a resina epoxídica pode ter ajudado.

No entanto, os restantes provetes da amassadura 1 (que foram protegidos após 88 dias em exposição à solução) e todos os provetes da amassadura 3 (protegidos desde o início do ensaio) que foram revestidos com resina epóxi, para garantir que os cloretos penetrassem unidireccionalmente desde a superfície de corte, tiveram o mesmo comportamento.

Quanto à amassadura 2, tanto os provetes que foram revestidos (após 19 dias sem cola epóxi a proteger) durante o processo com resina epóxi (provetes 2.3, 2.5, 2.6, 2.8, 2.9, 2.10 e 2.12) como os que não foram protegidos de todo, apresentam genericamente os mesmos locais de corrosão.

#### **4.4 - Resistividade eléctrica do betão, ensaio de carbonatação e teste colorimétrico nos “dummies”**

Para se tentar justificar a razão pela qual a amassadura 1 teve um comportamento diferente das restantes amassaduras, nomeadamente em termos de potenciais de corrosão do aço ao longo do tempo, a localização da corrosão, a corrosão generalizada, perfis e teores críticos de cloretos mais elevados, realizaram-se 3 ensaios para verificar se o tipo de betão poderia afectar a forma de penetração dos cloretos e a detecção da corrosão.

Isto porque se constatou que o método do potencial de corrosão do aço poderá ter alguns pontos que devem ser estudados mais aprofundadamente, pois o potencial de corrosão do aço observado e registado pode não ser o mais correcto devido a diversos factores que se interpõem entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho (varão de aço), logo, o potencial pode ser ligeiramente diferente.

Um dos factores poderão ser os potenciais de junção que se devem a interfaces entre soluções de diferentes composições (teor de cloretos e pH) devido à concentração e mobilidade iónica dos iões presentes. Outros factores são a distância entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho, da espessura de recobrimento que leva à queda óhmica do recobrimento, ao tipo de betão (que se pode verificar pela resistividade, que depende da carbonatação e do teor de cloretos), da maior ou menor condutividade do betão, do comportamento da penetração dos cloretos, da velocidade de penetração, e do tipo de óxidos formados na armadura.

Quanto aos potenciais de junção, à distância entre o eléctrodo de referência e os provetes (com os respectivos eléctrodos de trabalho) que poderia provocar a queda óhmica e à espessura de recobrimento que implica também uma queda óhmica, mantiveram-se mais ou menos constantes, logo, não são factores determinantes para alterações de potenciais de corrosão.

## a - Resistividade eléctrica do betão

Realizou-se um ensaio de resistência eléctrica do betão (equação 7). Foi possível determinar a resistividade de 2 “dummies” de cada amassadura saturados, um em água e outro numa solução de NaCl 3.3%

No quadro 31 estão descritos o ambiente de exposição dos “dummies”, os ensaios realizados com e sem o revestimento epóxi inicial nos quatro lados da amostra, excepto a superfície de corte e a superfície oposta, as dimensões da amostra, o registo da resistência e o respectivo cálculo da resistividade eléctrica.

**Quadro 31** – Cálculo da resistividade das amassadura e o risco de corrosão inerente.

	Ambiente exposição	Resistên- cia (ohm)	L (cm)	Largura (cm)	Compri- mento (cm)	S (cm <sup>2</sup> )	Resistividade (ohm.m)
<b>Amassadura 1</b>							
Com revestimento	Cloretos	378	5,8	8	14,7	117,6	77
epóxi	Água	553	5,7	7,7	14,7	113,19	110
Sem revestimento	Cloretos	344,4	5,8	8	14,7	117,6	70
epóxi	Água	498,9	5,7	7,7	14,7	113,19	99
<b>Amassadura 2</b>							
Com revestimento	Cloretos	411	5,2	8	14,7	117,6	93
epóxi	Água	702	5	8	14,8	118,4	166
Sem revestimento	Cloretos	389,8	5,2	8	14,7	117,6	88
epóxi	Água	580,9	5	8	14,8	118,4	138
<b>Amassadura 3</b>							
Com revestimento	Cloretos	1050	5,8	7,8	14,7	114,66	208
epóxi	Água	720	5,7	8,1	14,7	119,07	150
Sem revestimento	Cloretos	780	5,8	7,8	14,7	114,66	154
epóxi	Água	701,3	5,7	8,1	14,7	119,07	146

Uma vez que o revestimento epóxi poderia influenciar as medidas de resistividade, este foi retirado (Elsener, 2003). Como se pode ver no quadro 31 as diferenças de resistividades com e sem revestimento epóxi não são significativas, no entanto, são ligeiramente inferiores nas amostras com o revestimento retirado.

Como se pode verificar pelo cálculo da resistividade no quadro 31 e comparando com o quadro 7, o risco de corrosão é mais elevado na amassadura 1 e é moderado na amassadura 3.

Refira-se ainda que foram utilizados diferentes tipos de agregados (finos e grossos) para a amassadura 1 e 2, o que se pode reflectir em termos de resistividade onde se verifica uma ligeira diferença entre as duas amassaduras. Logo, os tipos de betão podem ser ligeiramente diferentes e com comportamentos distintos.

Em relação ao ambiente de exposição, como os cloretos são iões mais pequenos, com maior mobilidade, confirma-se a menor resistência comparativamente aos “dummies” expostos à água.

Uma possível explicação para as diferenças de resistividade entre as três amassaduras poderá ser o facto de estarem diferentemente contaminadas com cloretos. De facto, uma vez que o aumento do teor de cloretos faz com que diminua a resistividade, verifica-se que o betão da amassadura 1, mais contaminada com cloretos, é o que apresenta a menor resistividade.

## b - Carbonatação e teste colorimétrico

Posteriormente, realizou-se o ensaio de carbonatação e o teste colorimétrico de profundidade de penetração dos cloretos aos “dummies” para complementar o ensaio anterior do qual se resume no quadro 32.

**Quadro 32** - Ensaio de carbonatação e o teste colorimétrico nas amassaduras.

Ensaio	Amassadura 1	Amassadura 2	Amassadura 3
Colorimétrico - profundidade de penetração	++	+++	+
Carbonatação – frente de carbonatação	0 mm	± 1 mm	± 1 mm

Pelo quadro 32, verifica-se que a amassadura 3 é a que apresenta uma menor profundidade de penetração de cloretos, confirmando o quadro 31 a maior resistividade, logo, uma menor condutividade com um menor risco de corrosão.

Pela carbonatação, observa-se que a amassadura 1 não está carbonatada e nas restantes amassaduras a carbonatação é muito baixa, cerca de 1 mm. Logo, este facto não é significativo para explicar os potenciais mais positivos ou negativos. No entanto, poder-se-á confirmar o que já foi referido no ponto 4.1.1, isto é, que os potenciais iniciais das amassaduras 1 e 2 são menos negativos pelo facto de estarem secas, com uma boa cura. Ao contrário, na amassadura 3, a cura pode não ter sido suficiente, como já foi referido, talvez devendo-se ter realizado uma cura de 26 semanas para justificar o facto de estar mais húmido, logo, com potenciais iniciais mais negativos.

Não é possível a comparação entre os potenciais de corrosão iniciais lidos antes da monitorização da corrosão com os valores da resistividade, visto que potenciais de corrosão mais positivos levariam a que a resistividade fosse mais elevada.

Por estes ensaios, não se pode justificar a não detecção tão rápida da corrosão na amassadura 1, de não ter ocorrido a queda de potencial de 150 mV nem a estabilização em 7 dias. Isto porque, por esta análise, se a amassadura 1 apresenta uma resistividade baixa, os cloretos penetrariam mais facilmente e supostamente a detecção seria muito mais rápida e a queda de potencial deveria ter sido mais abrupta,

visto que com resistividade baixas, as condutividades são elevadas e as quedas de potencial são mais pronunciadas. No entanto, acontece precisamente o oposto.

O mesmo acontece se se comparar os coeficientes de difusão com a resistividade da amassadura 1, ou seja, uma menor resistividade, maior seria o coeficiente de difusão, logo, maior seria o risco de corrosão. No entanto, não é o que ocorre nesta amassadura.

Na amassadura 3, apesar de apresentar uma resistividade elevada comparada com as restantes amassaduras, os potenciais de corrosão são bastante negativos. Concluindo-se, assim, que a elevada humidade existente no betão, que leva a uma maior mobilidade de iões (melhor acessibilidade dos iões cloretos até à armadura) está interligado com o elevado coeficiente de difusão, confirmando-se o comportamento expectável dos gráficos de potencial em função do tempo.

## 4.5 – Observações da armadura e do betão dos provetes

### 4.5.1 – Observação da armadura à lupa acoplado ao sistema de análise de imagens

Os provetes observados à lupa são muito semelhantes entre si, o tipo, a cor, a textura, sendo assim, como exemplo, registam-se neste trabalho alguns provetes de cada amassadura que serão observados posteriormente no MEV/EDS.

Das figuras 59 à 66, as imagens apresentadas têm uma ampliação 7.5X e correspondem a fotografias de alguns dos provetes de cada amassadura.

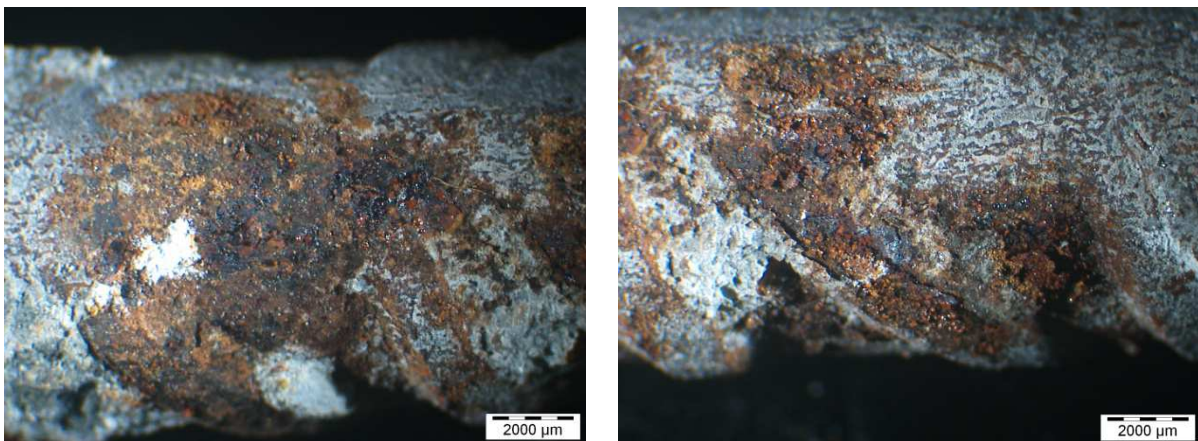
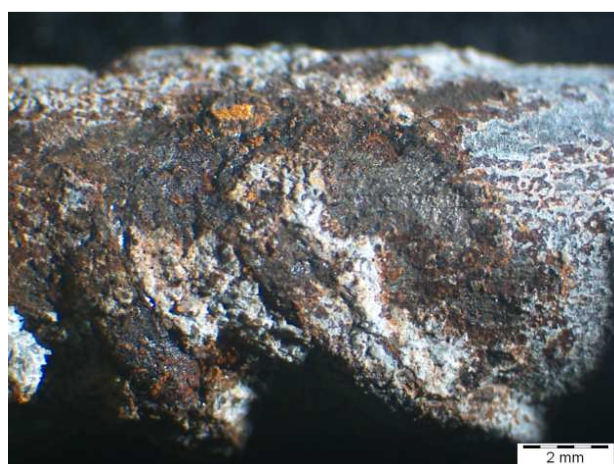


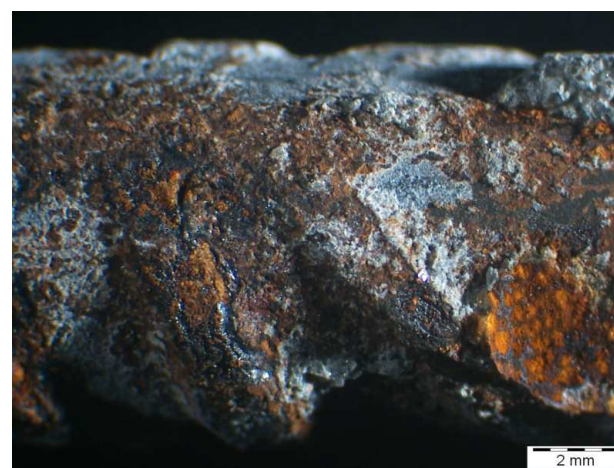
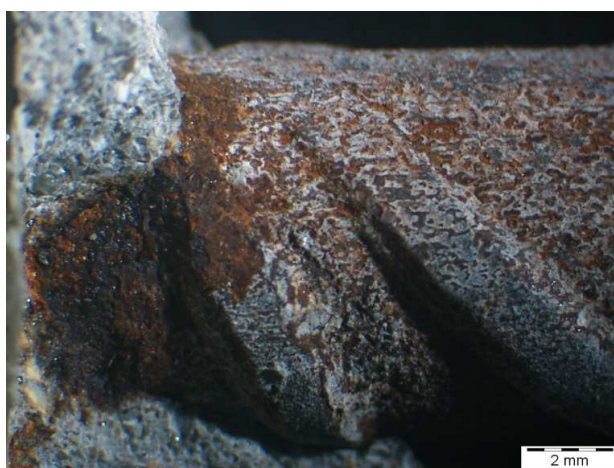
Figura 59 – Observação à lupa do provete 1.1 da amassadura 1.



**Figura 60** - Observação à lupa do provete 1.3 da amassadura 1.



**Figura 61** - Observação à lupa do provete 1.14 da amassadura 1.



**Figura 62** - Observação à lupa do provete 1.7 da amassadura 1.



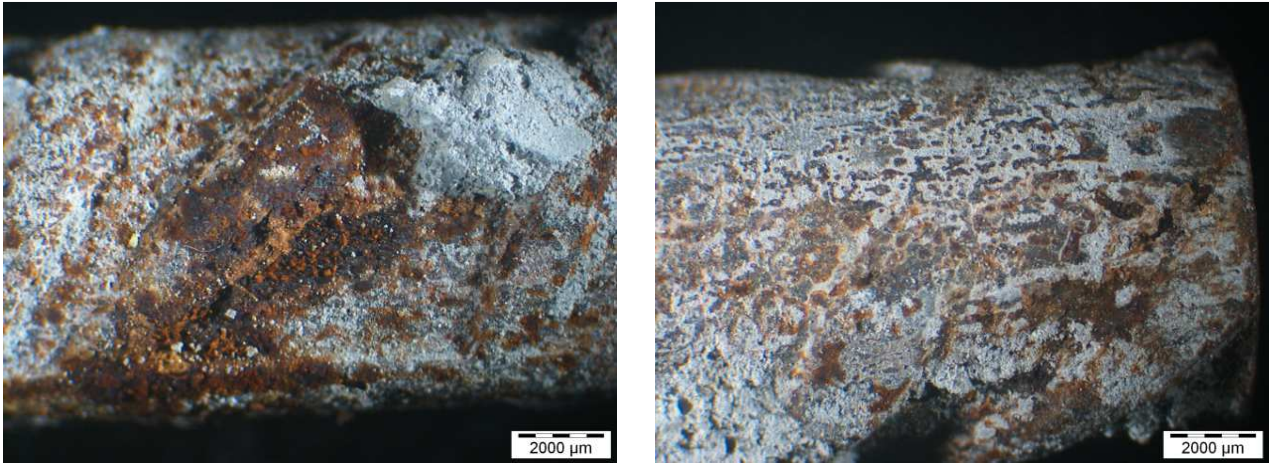
Figura 63 - Observação à lupa do provete 2.1 da amassadura 2.



Figura 64 - Observação à lupa do provete 2.6 da amassadura 2.



Figura 65 - Observação à lupa do provete 3.8 da amassadura 3.



**Figura 66** - Observação à lupa do provete 3.11 da amassadura 3.

Salienta-se o facto das armaduras apresentarem, além da corrosão observada das picadas, uma corrosão generalizada o que se deve à pré-corrosão efectuada antes da ocorrência da monitorização dos potenciais de corrosão de modo a simular as condições reais em que se encontrariam no ambiente.

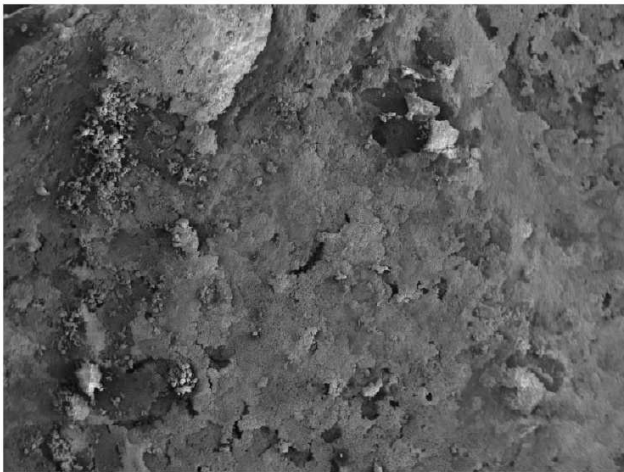
De acordo com as figura 63 e 64, verifica-se que a amassadura 2 apresenta os produtos de corrosão muito mais localizados que as restantes amassaduras.

As figuras da 59 à 62 confirmam as fotografias presentes nas figuras da 56 à 58. O aspecto da corrosão nas amassaduras, principalmente na 1, mas também na 3, é de manchas, mais generalizada, ou seja, no primeiro caso a corrosão foi detectada bastante tarde. A corrosão por picadas típica da presença de cloretos, como foi referido, pode-se tornar generalizada com a continuação da exposição aos iões cloreto.

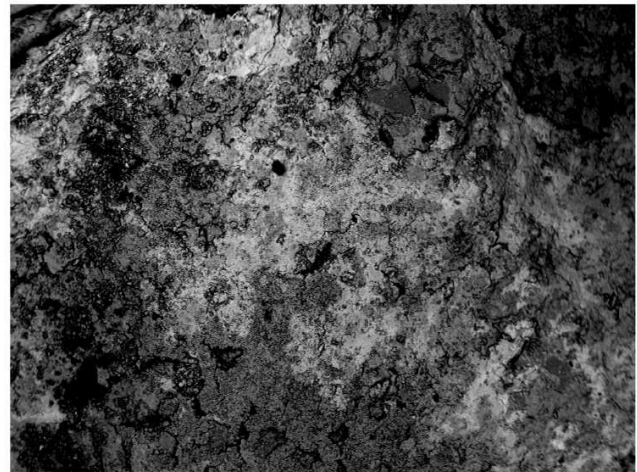
#### **4.5.2 – Observação dos provetes no MEV-EDS**

Como atrás mencionado, foram realizadas algumas observações a nível micro de amostras de betão adjacentes à armadura do lado da superfície de corte ao microscópio electrónico de varrimento que se apresentam em seguida das figuras 67 até à 72.

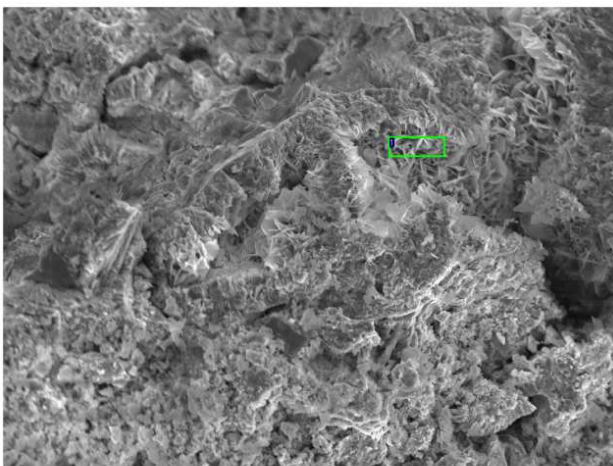
Foram observados 2 provetes de cada amassadura para se confirmar a existência de iões cloreto nos produtos de corrosão das armaduras.



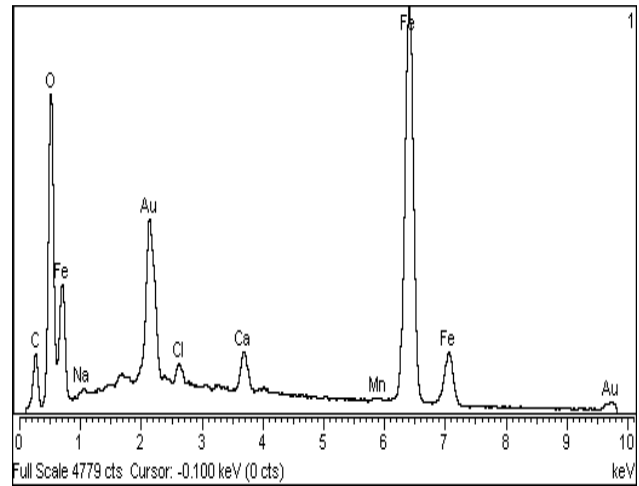
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER

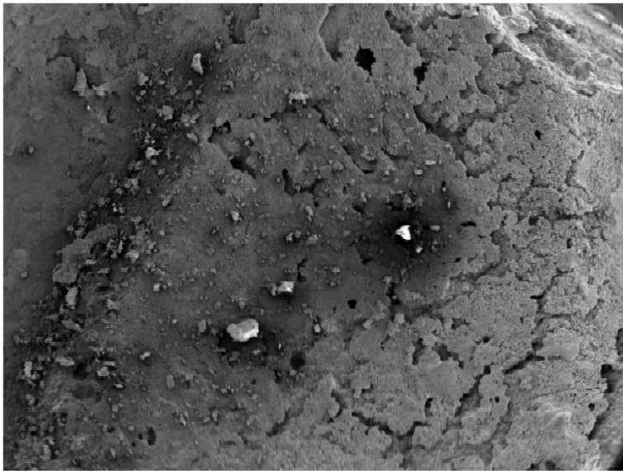


Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES

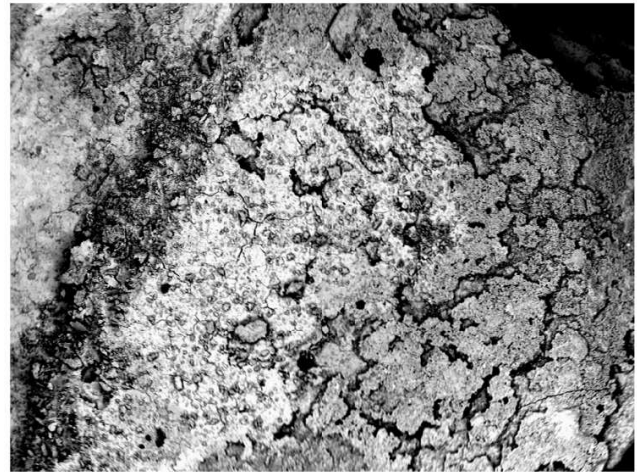


Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

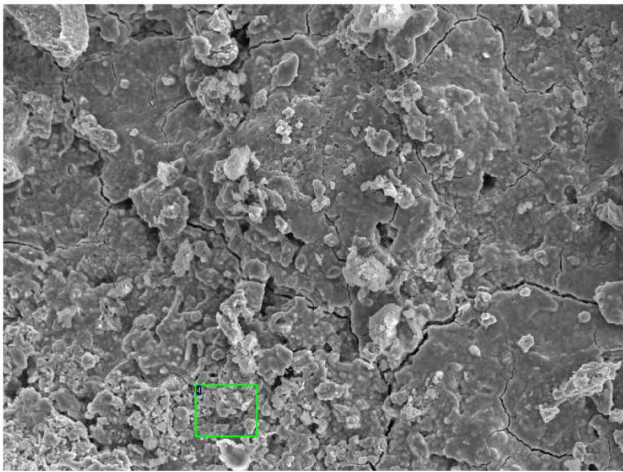
Figura 67 – Provet 1.1 – Amassadura 1



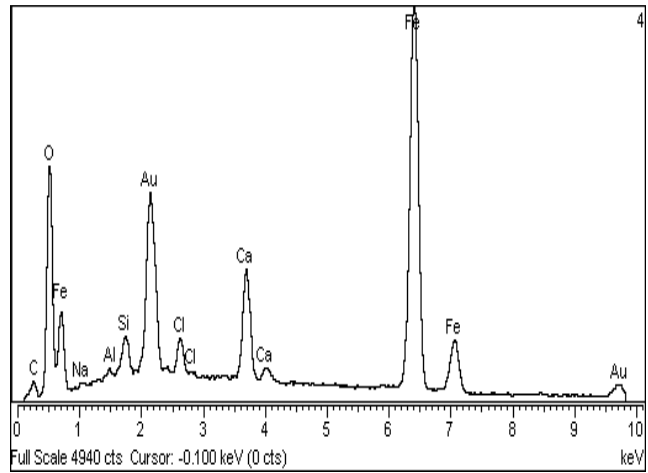
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER

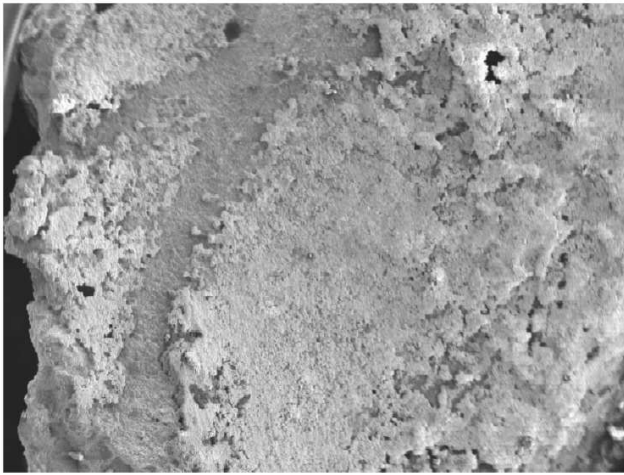


Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES

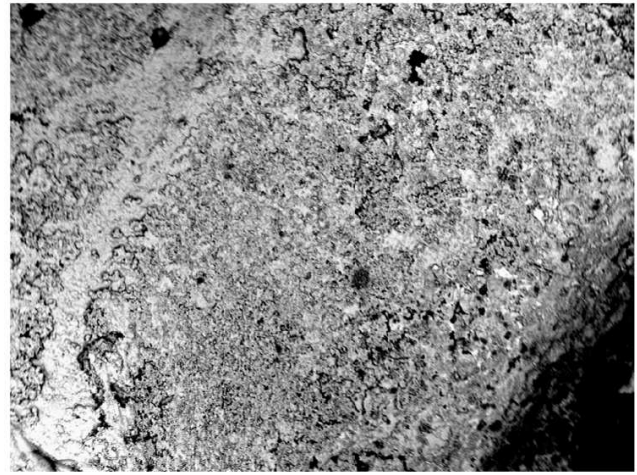


Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

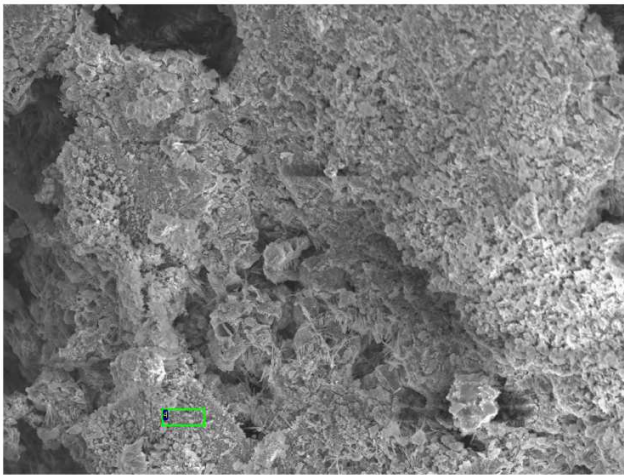
Figura 68 - Provete 1.3 – Amassadura 1



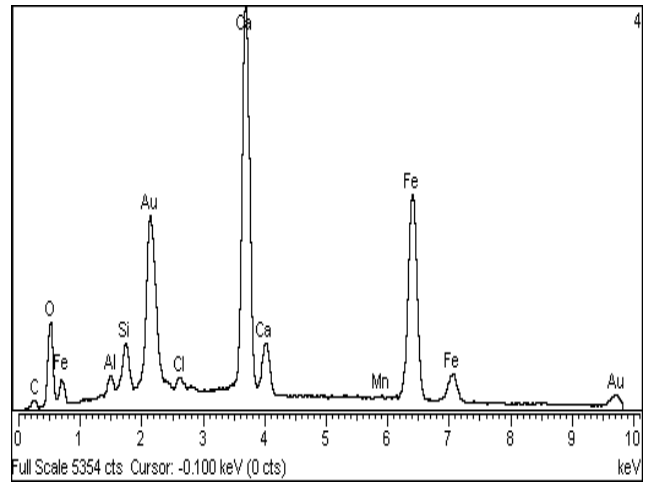
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER

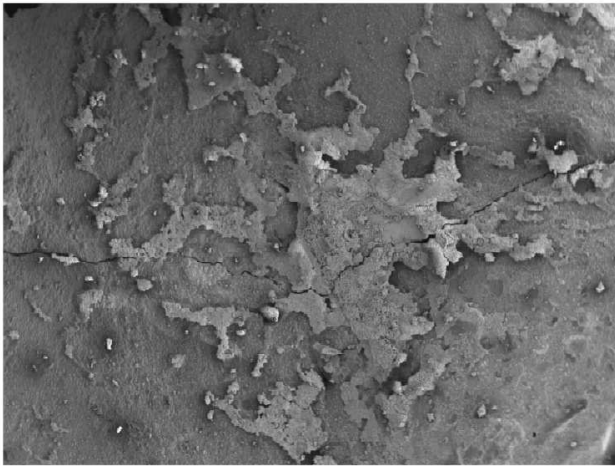


Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES

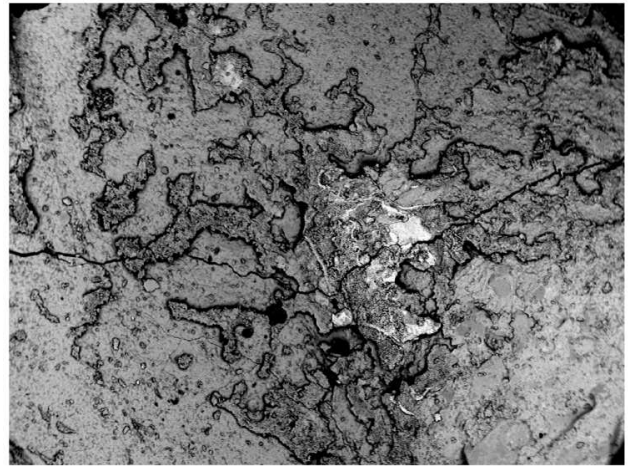


Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

Figura 69 - Provete 2.1 – Amassadura 2



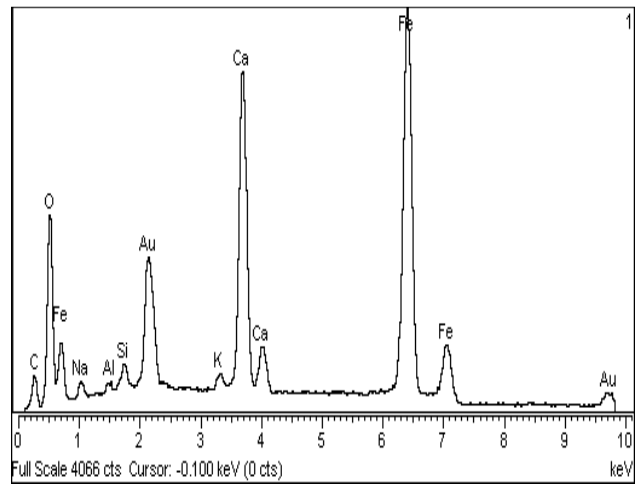
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER

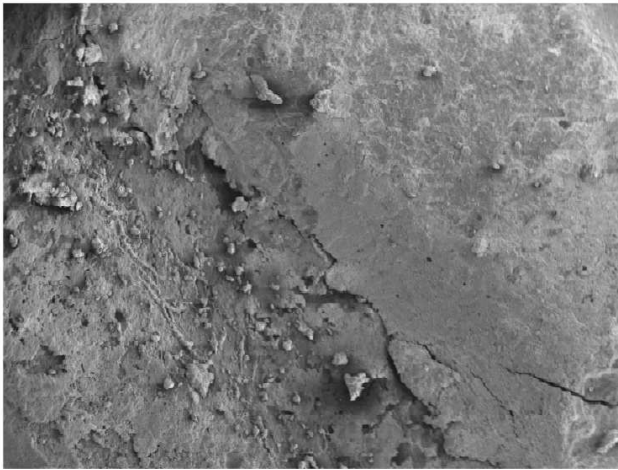


Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

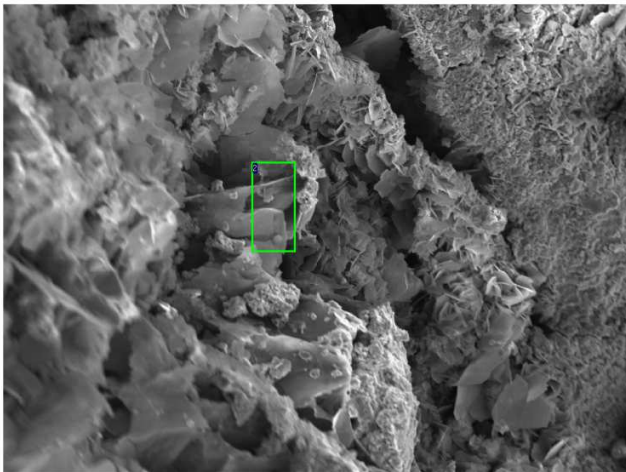
Figura 70 - Provet 2.6 – Amassadura 2



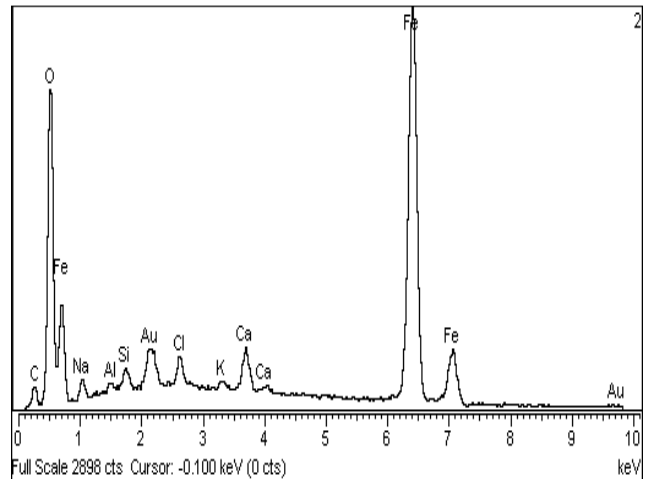
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER

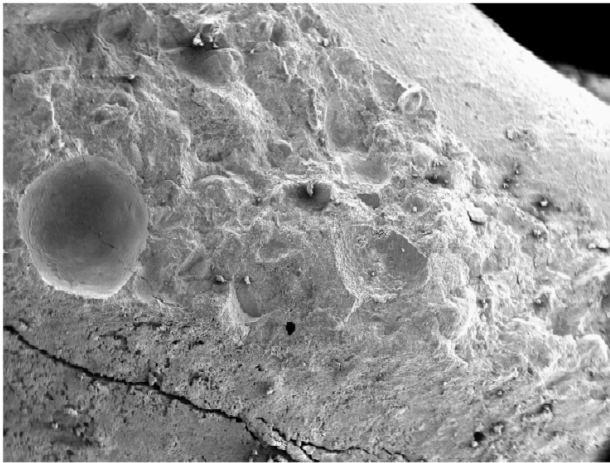


Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

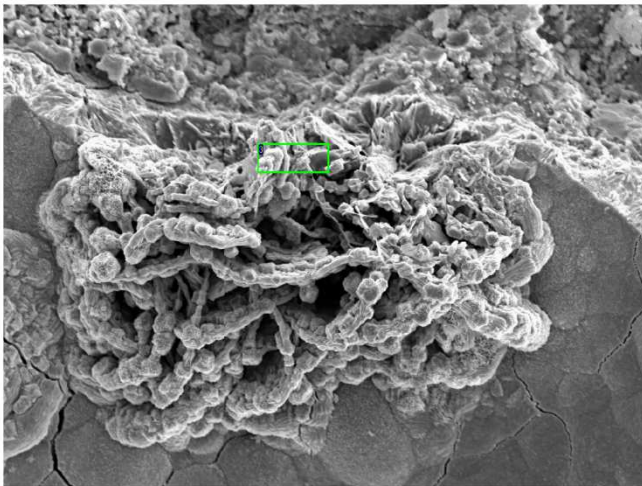
Figura 71 - Provede 3.8 – Amassadura 3



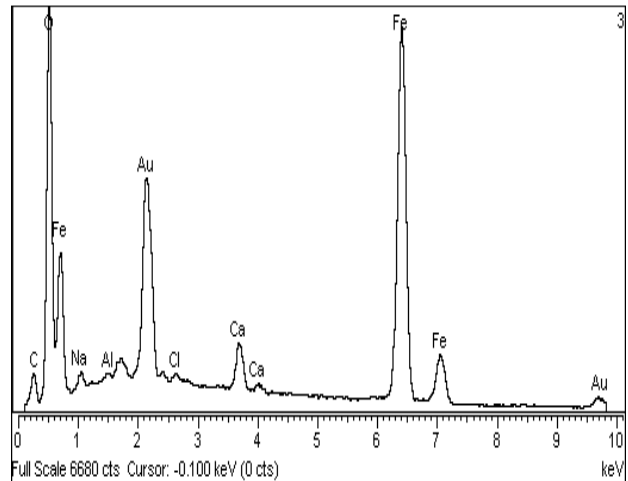
Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura obtida em modo ER



Micrografia da superfície betão adjacente à armadura em modo ES



Espectro de EDS correspondente à zona marcada na imagem do lado esquerdo

**Figura 72 - Provete 3.11 – Amassadura 3**

Todos os provetes apresentam uma imagem obtida da zona onde se encontram os produtos de corrosão com cloretos em modo de electrões secundários (ES) a uma escala elevada e uma imagem em modo de electrões retrodifundidos (ER) com a mesma escala, para ver a diferença entre os dois tipos.

É possível ver de uma forma aproximada a partir das imagens de ER os elementos existentes no local uma vez que as zonas claras indicam a presença de elementos com número atómico baixo (óxidos de ferro) e as zonas escuras correspondem a elementos com número atómico elevado (cálcio). Assim, através desta análise verifica-se a existência de produtos de corrosão e de pasta de cimento.

Como se pode visualizar, os produtos de corrosão apresentam um aspecto um pouco diferente da pasta de cimento, tratando-se de uma zona onde os óxidos têm uma forma amorfa, como se estivessem esmagados

(onde devido ao vácuo, estes secam e apresentam fracturas, como é o caso dos provetes 1.1 (figura 67) e 1.3 (figura 68)), ou podem apresentar uma forma cristalina, lamelar, juntamente com amorfa (proвете 3.8 na figura 71).

Após análise destas imagens, registou-se uma imagem mais pormenorizada, com elevada ampliação, em modo ES, dos produtos de corrosão no qual se indica a área onde foi realizada a microanálise de raios-x por dispersão de energia (EDS). O resultado desta microanálise é um espectro de EDS que revela os elementos presentes na área marcada.

Confirma-se a presença de produtos de corrosão quando o espectro apresenta picos de ferro e oxigénio, indicativos de óxidos de ferro, e verifica-se que o espectro representa a pasta de cimento quando o pico de cálcio é maior do que os anteriores (devido ao hidróxido de cálcio presente).

No provete 2.1 (figura 69), que é uma amostra irregular, no local da zona nervurada, observa-se que os iões cloretos não estão exactamente nos óxidos de ferro, mas mais perto da zona cimentícia, visto que o pico correspondente ao cálcio está mais elevado que o pico do ferro. Os óxidos de ferro estão muito misturados com a pasta de cimento. O mesmo se verificou no provete 1.3 (figura 68), mas não foi tão pronunciado.

Pode-se concluir, que excepto no provete 2.6 (figura 70), confirma-se a presença de cloretos nos produtos de corrosão da armadura.

No entanto, verifica-se que apesar de não se poder determinar quantitativamente a presença de cloretos no betão, verifica-se em quase todos os espectros obtidos, que o pico do cloro é muito pequeno, presumindo que a quantidade seja de facto muito baixa, comparativamente aos óxidos de ferro, os quais os picos são bastante grandes.

## 4.6 – Considerações finais

Analisando os perfis (figuras 44, 46 e 48) e os teores críticos de cloretos (figuras 50, 51 e 52) bem como as fotografias obtidas (figuras 56, 57 e 58) e os potenciais de corrosão do aço ao longo do tempo (figuras 40, 41 e 42), verifica-se que tanto para a amassadura 2 como a amassadura 3, no geral, os  $C_{crit}$  são relativos a picadas por cloretos. A corrosão já se encontra visível e não se encontra mais do que 1 zona corroída (figuras 57 e 58), assim, os teores críticos encontrados são considerados realistas.

Pelo contrário, na amassadura 1 obtiveram-se teores críticos entre 1.0% e 1.6%, onde pelas fotografias (figura 56) e os respectivos gráficos de potenciais de corrosão (figuras 40) verifica-se que há corrosão generalizada, várias zonas de corrosão, locais bastante corroídos e que a maioria dos locais de corrosão encontra-se na zona adjacente à zona submersa do betão. É provável que mesmo já existindo zonas corroídas (tendo atingido o teor crítico de cloretos), como existiam zonas que não foram detectadas e como há exposição contínua de cloretos, o teor vá sempre aumentando. Associando este facto à condição de que

a queda de potencial deveria ser de pelo menos 150 mV, queda esta que demorou muito a ser conseguida, este teor crítico de cloretos corresponde a uma perda de secção de armadura bastante superior à verificada nas amassaduras 2 e 3.

Comparando as amassaduras 1 e 2, aparentemente não existem diferenças significativas nas propriedades medidas, excepto a ligeira diferença de resistividades do betão. Esta diferença não explica, no entanto, o facto de o primeiro provete da amassadura 1 ter sido retirado da solução no 53º dia, enquanto que na amassadura 2 o primeiro provete demorou apenas 19 dias.

Como já referido, os varões da amassadura 1 não foram protegidos com cola epóxi logo de início. O mesmo aconteceu na amassadura 2, no entanto, a detecção da corrosão deu-se como previsto. A amassadura 1 só foi protegida com cola epóxi a partir do dia 88 após o início do ensaio e a amassadura 2 foi protegida com cola a partir do dia 19. Ainda assim, como a protecção da amassadura 2 foi realizada mais cedo, pensa-se que esta deverá ser a principal razão pela qual a variação de potencial de 150mV não se deu na amassadura 1.

Na amassadura 1 verifica-se que as primeiras quedas de potencial de corrosão detectadas que não foram nem tão pronunciadas nem apresentaram o tempo de estabilização previsto, situação observável nos gráficos de potencial de corrosão vs. tempo (figura 40), acontecem antes de fazerem cerca de 42 dias de imersão em solução de NaCl 3.3%, ou seja, tempos de exposição muito semelhantes aos da amassadura 2 (tempos de detecção da corrosão entre 19 e 75 dias).

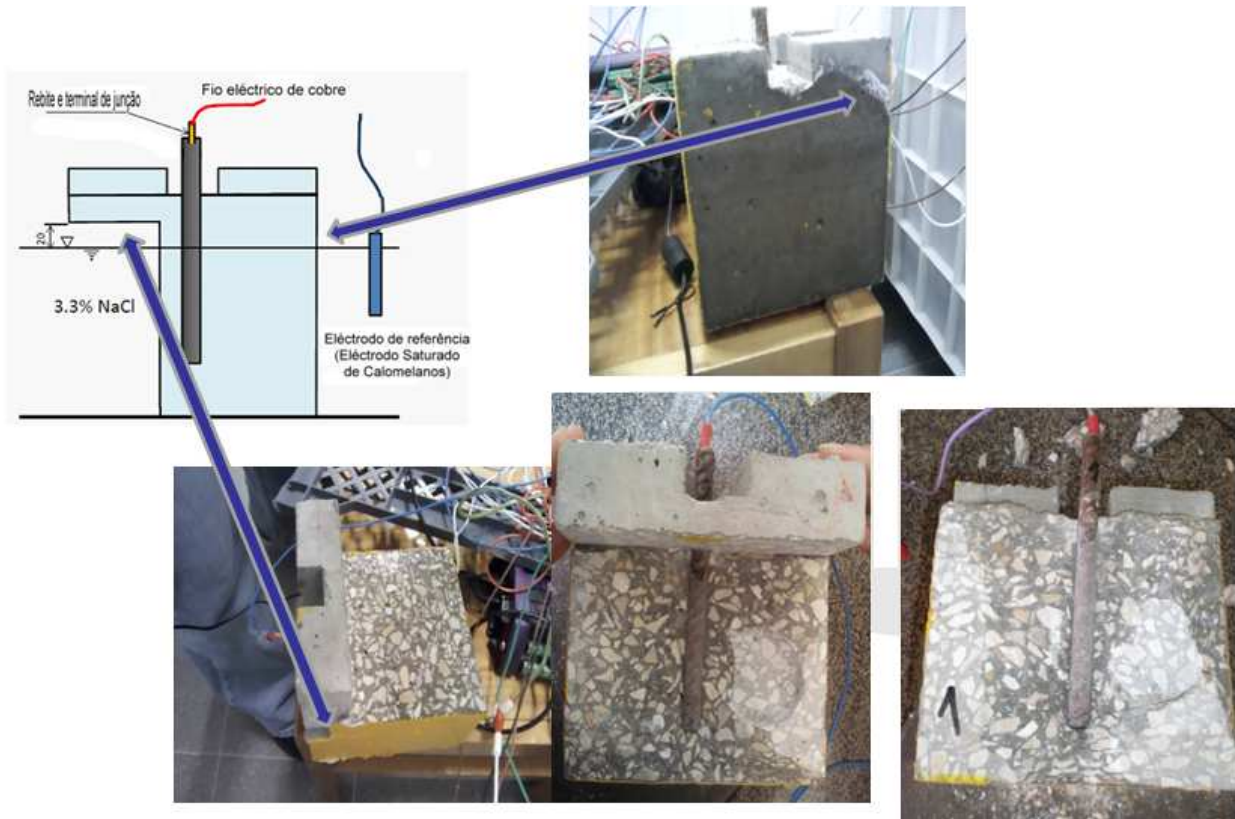
Assim, realizou-se uma análise pormenorizada às armaduras dos provetes de betão de cada amassadura. Observaram-se quatro locais possíveis de corrosão: a zona do varão exposta ao ar (zona não protegida com cola epóxi), zona de fronteira entre o aço exposto ao ar e o betão, a zona 2 (zona de “splash”) e zona 1 (zona submersa) (figura 73).

Na zona 1 (zona submersa) não existe grande acessibilidade de oxigénio, mesmo existindo um grande teor de cloretos, como o teor em oxigénio é baixo, é mais difícil ocorrer corrosão nesse local.

A zona 2 e acima desta zona até à fronteira aço/betão é uma zona de molhagem e secagem com grande arejamento superficial, com uma elevada acessibilidade de oxigénio e com melhores condições de arejamento. Logo, prevê-se, pelo comportamento da maioria dos varões de todas as amassaduras, que exista maior probabilidade da corrosão se dar preferencialmente nessa zona.

Na zona 2, pelo facto de ser um local onde existe secagem e condensação, a água ao evaporar-se, dá lugar à formação de uma camada de cristalização de cloreto de sódio à superfície (figura 73), o que provoca o aumento da concentração salina (figura 12), ocorrendo a corrosão intersticial ou “crevice”. Este tipo de corrosão ocorre pela existência de uma zona de fronteira entre a solução presente na zona 1 e a zona adjacente à zona 1 (zona 2).

Além disso, tratando-se a zona 2 de uma zona que se encontra mais seca que a zona 1, ocorre o fenómeno de sucção (figura 12) de iões cloreto para locais mais secos (semelhante ao pré-condicionamento realizado neste trabalho, isto é, quanto mais seco o provete, mais fácil é a absorção de iões cloreto).



**Figura 73** – Observação de precipitação de cloreto de sódio na zona 2 e comparação com o local da corrosão nos varões retirados dos provetes de betão.

Acima da zona 2, na fronteira aço/betão, surge também corrosão intersticial ou “crevice”. A precipitação de cloretos neste local contribui para a formação de uma solução estagnada entre si, desenvolvendo um processo de corrosão por arejamento superficial. No interior dos interstícios há menos acesso ao oxigénio que na superfície exposta, formando-se uma pilha de arejamento diferencial. O ambiente torna-se altamente corrosivo (Fontinha, 2002).

Este tipo de corrosão associada ao facto de não se ter protegido os provetes no início da experiência pode, assim, provocar o aspecto das curvas de potencial de corrosão ao longo do tempo da amassadura 1, onde ocorrem sucessivas despassivações e passivações do aço e quedas de potencial não tão abruptas.

Na zona dos varões exposta ao ar, pelo facto de não se ter protegido associado à contaminação de cloretos no ambiente, foi também um local onde ocorreu corrosão (figuras 56 e 57).

A questão reside, assim, na não protecção ou na protecção tardia da zona exposta do varão acima do topo do provete e na fronteira aço/betão. Como o método de detecção do potencial de corrosão não diferencia as diferentes zonas de corrosão nem os diferentes tipos de corrosão, o eléctrodo de referência também pode ter detectado estes locais de corrosão. Logo, existe a probabilidade de obter leituras de potencial de corrosão na zona 1, na zona 2 e em zonas onde os valores de potencial lido prejudicam a verdadeira leitura de potenciais de corrosão por picadas, ou seja, na fronteira aço/betão (corrosão intersticial) e no varão exposto (corrosão generalizada por contaminação por cloretos no ambiente).

A armadura da amassadura 1 esteve muito mais tempo sem ter sido protegida em relação à da amassadura 2, notando-se a corrosão bastante avançada nessa zona (figura 56). Este facto associado à distância do Eref, o Eref estar submerso e o varão estar exposto ao ar, podem ser também alguns dos factores que podem afectar as leituras de potencial.

Assim, o factor principal para ter ocorrido estes tipos de corrosão e as referidas diferenças de potencial deve-se à não protecção dos varões que levou a existisse uma maior acessibilidade de oxigénio. Caso a armadura estivesse protegida, mesmo existindo um elevado teor de oxigénio, tratava-se de uma barreira física ao oxigénio evitando este tipo de corrosão. Conclui-se que quanto maior for o teor de oxigénio e se a sua acessibilidade estiver facilitada, maior a probabilidade de se tratar de uma zona preferencial de corrosão.

Verificou-se que a corrosão na armadura 3 não é extensa devido à protecção ter ocorrido de início. No geral, o local de corrosão da amassadura 3 dá-se no topo da armadura. As armaduras 1 e 2 não tiveram protecção inicial, no entanto, enquanto na armadura 1, a corrosão se dá no topo, na armadura 2 a corrosão além de se dar no topo, dá-se preferencialmente no fundo.

Uma outra hipótese que poderá justificar o facto de na amassadura 2 a localização da corrosão estar, para além do topo, no fundo e junto ao nervurado, será então o tipo de aço e os respectivos óxidos formados na pré-corrosão dos varões (antes do pré-condicionamento e da monitorização dos potenciais de corrosão do aço). Na amassadura 1, utilizou-se um tipo de aço que tinha 10 mm de diâmetro, nervurado mais pequeno e mais fino e com áreas lisas maiores em comparação com o tipo de varão utilizado na amassadura 2 com um diâmetro de 12 mm. Este apresentava um nervurado maior, mais grosso e menor área lisa. O tratamento de pré-corrosão foi semelhante para as todas as amassaduras, os varões ficaram com uma camada de óxidos em que visualmente apresentavam um aspecto semelhante.

No entanto, pode verificar-se (figura 56) que a camada de óxidos da amassadura 1 parece estar mais uniforme (devido ao tipo de nervurado mais uniforme). Enquanto na amassadura 2 (figura 57) devido ao nervurado, a camada de óxidos pode resultar não tão uniforme, mais concentrada nas áreas mais expostas e existindo uma camada mais fina ou mais imperfeita na zona de fronteira do nervurado (explicando a corrosão por picadas nesses locais).

Assim, a camada de óxidos mais uniforme ou mais descontínua, mais fina ou menos fina, pode afectar em termos de queda óhmica (distância entre  $E_{ref}$  e  $E_{trab}$ ), afectando os potenciais de corrosão registados. A amassadura 1 ao ter uma camada de óxidos maior e mais uniforme, pode ter aumentado os potenciais lidos, aumentado a resistência das leituras de potencial, a barreira é maior, maior será a queda óhmica, maior os potenciais de junção (mobilidade iónica), os potenciais são mais positivos, e a queda de potencial será mais lenta e mais baixa, como constatado pelos gráficos dos potenciais de corrosão lido aos longo do tempo (figura 40).

Isto para além de que uma boa camada óxidos dificulta a penetração de cloretos, sendo necessário uma maior concentração de cloretos capaz de quebrar a camada de passivação levando à corrosão por penetração de cloretos.

Por outro lado, nesta análise também se pode incluir as condições definidas no procedimento que se considera a estabilização da corrosão quando o potencial de corrosão em relação ao nível passivo inicial baixasse pelo menos 150 mV em 24 horas e o potencial permanecesse neste nível durante um período de 7 dias.

Como se pôde verificar pelos gráficos de potencial de corrosão do aço em função do tempo (figura 41 e 42), de um modo geral para as amassadura 2 e 3, estas condições foram conseguidas. No entanto, pelas razões já expostas, foi bastante difícil conseguir que o potencial baixasse 150 mV e permanecesse estável ou abaixo durante 7 dias para a amassadura 1.

Posteriormente, realizou-se a observação de alguns dos provetes ao MEV. Verificou-se que a corrosão detectada está associada à deterioração visível da armadura, onde se observa que existe claramente corrosão instalada e não reversível. Pelas micrografias em MEV e microanálises por dispersão de Raios-X efectuadas no betão adjacente à armadura, pôde-se verificar a existência de produtos de corrosão na armadura os quais continham iões cloreto.

Para além do registo fotográfico, realizaram-se observações da armadura à lupa. Pelo que se pôde verificar, não se observaram picadas. Pelo contrário, transformou-se em corrosão do tipo generalizada, principalmente no topo do varão, sendo o mais próximo do fenómeno da picada a amassadura 2, em que se observou que a corrosão se dava preferencialmente na zona nervurada.

## Capítulo 5.

### Conclusões

O objectivo primordial deste trabalho consistia na determinação do teor crítico de cloretos de três amassaduras, ou seja, a concentração a partir da qual a presença de iões cloreto no betão despassiva as armaduras e, por conseguinte, dá início à corrosão destas. Experimentalmente a detecção da corrosão no aço seria realizado através de medidas de potencial, ou seja, por um método electroquímico. Pretendia-se também avaliar se a metodologia empregue permitia atingir o enunciado objectivo de uma forma rigorosa e simples.

Verificou-se que o método é reprodutível dado que a reprodutibilidade dos valores dos teores críticos de cloretos dos provetes de cada amassadura é elevada. No entanto, verifica-se que os tempos de detecção da corrosão variam bastante dentro de cada amassadura e existe uma elevada variação de potenciais de saída das amassaduras. Estatisticamente as amassaduras não são comparáveis entre si e, por isso, são dependentes do tipo de cimento utilizado.

Os valores de teor crítico de cloretos obtidos podem ainda ser sujeitos a alguma discussão, visto o doseamento dos iões cloreto ter sido realizado numa zona onde a corrosão não se iniciou, ou seja, dosearam-se cloretos na zona 1, onde também se encontrava o Eref, no entanto, veio-se a verificar que a corrosão por picadas dá-se com maior probabilidade na zona 2. Ainda assim, visto que a distância é muito pequena a diferença de valores é mínima.

Confirmou-se que a presença e acessibilidade do oxigénio são muito importantes para que a corrosão das armaduras no betão se possa dar. Em zonas saturadas, como a zona 1, mesmo que exista um elevado teor de cloretos, se o oxigénio não estiver presente, não irá ocorrer corrosão nas armaduras nesse local. Pelo contrário, tratando-se a zona 2 uma zona com elevada acessibilidade de oxigénio, é um local da armadura onde existe uma maior probabilidade da corrosão se dar nessa zona (pelo o que se observa pela maioria das fotografias dos aços). A zona 2 contém teores de humidade elevada mas sem saturação de poros, o oxigénio chega livremente à armadura e a resistividade é baixa, logo, a velocidade de corrosão é elevada.

O teor crítico de cloretos foi determinado em relação à massa de cimento, sendo que para a amassadura 1 se obteve um intervalo entre 1.0% e 1.6%, para a amassadura 2 o teor está compreendido entre 0.5% e 0.9% e para a amassadura 3 obtiveram-se teores críticos entre 0.6% e 1.0%, valores que são um pouco superiores ao teor máximo de cloretos definido pela norma NP EN 206-1 (0.4%).

Comparando com o quadro 5, excepto para um dos estudos (de Hansson e Sorensen de 1990) que refere um teor crítico mínimo de 0.2% em relação ao cimento, verifica-se que os valores obtidos neste trabalho estão dentro do intervalo de valores registados nesse mesmo quadro (0.2-3.08% em relação à massa de cimento). Ou seja, para métodos diferentes ou pouco semelhantes, condições de trabalho, e o tipo de preparação da armadura, os valores obtidos estão dentro do expectável.

Juntando a estes dados, o teor máximo de cloretos definido pela norma NP EN 206-1 de 0.4% em relação à massa de cimento que é permitido no betão e utilizado no cálculo do tempo de vida útil (garantindo a não corrosão das armaduras por penetração de cloretos), verifica-se que para estes tipos de cimento, para diferentes tipos de armaduras e para estas condições, os teores críticos obtidos (os teores aos quais já existe a corrosão efectiva da armadura), estão ligeiramente acima. Assim, este valor máximo de 0.4% revela-se não conservador e será um valor que de facto garante que a corrosão por cloretos não se dê, demonstrando que a durabilidade das estruturas calculada por modelos é a real, conseguindo-se prever o tempo para reparações e manutenções sem causar danos.

No entanto, a amassadura 1 obteve um  $C_{crit}$  superior às restantes, mas uma vez que não se protegeu a armadura logo no início, e isso pode ter influenciado a detecção do início da corrosão, não se pode concluir que o betão utilizado na amassadura 1 tenha um teor crítico de cloretos superior às restantes amassaduras.

Verificou-se que a amassadura 1 teve um comportamento diferente das restantes amassaduras, nomeadamente em termos de variação dos potenciais de corrosão do aço ao longo do tempo, da localização da corrosão, dos perfis e teores críticos de cloretos. Para se tentar justificar este facto realizaram-se alguns ensaios para verificar se o tipo de betão poderia afectar a forma de penetração dos cloretos e a detecção da corrosão. Isto porque se constatou que o método do potencial de corrosão do aço observado e registado pode não ser o mais correcto devido a diversos factores que se interpõem entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo de trabalho (varão de aço).

Apesar de as diferenças de coeficientes de difusão entre as três amassaduras não serem significativas, presume-se que a amassadura 2 tenha um comportamento diferente da amassadura 1 devido a ligeiras diferenças de resistividades do betão, logo a diferenças no tipo de betão, o que leva a estar diferentemente contaminado com cloretos. Pode ser também devido a diferenças do diâmetro e tipo da armadura. As condições em que se encontra a superfície do aço poderão ter um efeito significativo no teor crítico de cloretos. Existe uma maior susceptibilidade para a corrosão em aços com um tipo de nervurado maior e mais grosso comparativamente a aços com nervurado não tão proeminente.

No entanto, julga-se que a principal razão pela qual a corrosão ter sido detectada mais tardiamente na amassadura 1, levando a teores críticos de cloretos mais elevados se deve principalmente ao facto de não se ter protegido o topo do varão no início dos ensaios.

Em síntese, verifica-se que o método utilizado, devido a todas estas variáveis, mais do que permitir determinar o teor crítico de cloretos, permitirá comparar misturas, comparar tipos de betão para aquando da realização de um projecto, da determinação da durabilidade e, por consequência, do tempo de vida útil, de uma estrutura de betão seja o mais realista possível. O teor crítico de cloretos é determinado apenas para determinadas condições e, neste trabalho, verificou-se que apenas se pode falar em teor de cloretos em termos médios. Não se trata, assim, do cálculo de um teor crítico de cloretos mas da determinação de um teor de cloretos para este tipo de betão e com estas condições específicas, verificando-se que não é inferior ao teor máximo de cloretos permitidos no betão de acordo com a norma NP EN 206-1.

## Capítulo 6.

### Perspectivas Futuras

Sugere-se realizar um estudo sobre a optimização da pré-corrosão do aço, de modo a ser mais representativo das condições reais das estruturas de betão, ao estudar para diferentes tipos de aços com diferentes nervurados para um mesmo tipo de betão.

Relativamente ao método utilizado no pré-condicionamento, verificou-se a sua eficiência pois acelera o processo mas revelou que serão necessários cuidados adicionais e talvez mudar as condições de temperatura e humidade, para além de analisar mais frequentemente os provetes para que não ocorra o mesmo que aconteceu na amassadura 2, ou seja, após o período de secagem, a absorção de cloretos deu-se muito rapidamente, fazendo com que se tivesse de reverter o processo. Será necessário estudar o processo de absorção dos cloretos caso a caso, mediante o tipo de betão.

Relativamente ao método de detecção do potencial de corrosão do aço em circuito aberto, pensa-se que se deveria colocar a hipótese de ter o eléctrodo de referência embebido no provete de betão minimizando os potenciais de junção e quedas óhmicas que podem afectar os potenciais lidos.

Este protocolo pressupõe que a detecção da corrosão do aço e a respectiva determinação do teor crítico de cloretos é independente da localização da corrosão ao longo do varão. No entanto, veio-se a verificar que a corrosão dá-se em diferentes locais o que pode ser um dos factores que leva a teores de cloretos diferentes (o outro facto é o equipamento utilizado para amostragem dos provetes). Tratando-se de uma questão que apenas se sabe após se retirar o varão, sugere-se que se realize um estudo sobre amostragens em vários locais do provete ao longo do varão de modo a se relacionar com a localização da corrosão e se conseguir determinar com uma maior precisão o teor crítico de cloretos.

Verificou-se que a não protecção ou a protecção deficiente dos varões nas amassaduras, principalmente na amassadura 1, provocam corrosão da armadura exposta ao ar e “crevice” levando a resultados erróneos de teores críticos de cloretos, verificando-se nos gráficos de potencial em função do tempo passivações e despassivações do aço. Sugere-se assim, como forma de evitar estes dois tipos de corrosão a aplicação de produtos selantes. Numa próxima repetição de amassadura dever-se-á proteger o varão com cola epóxi até chegar à zona submersa do betão, evitando que mesmo que os iões cloreto atinjam essa zona, não ocorra este tipo de corrosão (tratando-se o objectivo do trabalho a observação de corrosão por picadas e não por outros), o que pode levar a resultados erróneos.

Finalmente, uma vez que por restrições de tempo não foi possível repetir a amassadura 1, sugere-se a sua repetição, mas com protecção epóxi realizada desde início, de modo a se poder comparar e verificar as diferenças.

Assim, resumindo os possíveis futuros estudos e uma vez que se verificou que o oxigénio é muito importante, sugerem-se os seguintes estudos entre, por exemplo, duas amassaduras:

- Condições e métodos de trabalho iguais excepto o tipo de varão.
- Condições e métodos de trabalho iguais excepto na protecção do varão, ou seja, numa amassadura os varões estão protegidos de início, mas apenas na zona exposta ao ar; e noutra amassadura onde os varões estão protegidos de início, mas até quase à zona 1.
- Estudar provetes totalmente submersos.

Caso, por exemplo, esta repetição tivesse o mesmo comportamento que teve a amassadura realizada neste trabalho, uma das hipóteses sugeridas seria a realização de um estudo sobre as condições de monitorização, nomeadamente a queda de potencial de 150 mV num período de 7 dias, uma vez que diferentes tipos de betão e diferentes tipos de aço podem condicionar estes parâmetros levando a uma detecção incorrecta da corrosão.

Um estudo mais completo e aprofundado sobre as diferenças entre a potenciometria directa e a titulação potenciométrica seria uma ideia promissora uma vez que tratando-se da titulação potenciométrica um método moroso e dispendioso, a potenciometria directa poderia ser uma alternativa a este método.

## Capítulo 7.

### Referências Bibliográficas

- Alonso, C., Andrade,C.,Castellote,M., Castro,P. 2000.** Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cem. Concr. Res.* 30, 2000, pp. 1047-1055.
- Alonso, C., Castellote,M., Andrade,C. 2002.** Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. *Electrochimica Acta.* 47, 2002, pp. 3469-81.
- Andrade, C. 2002.** *Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras.* 1ªEdição. São Paulo, Brasil : Pini Editora, 2002.
- Andrade, J.J.O., Molin,D.C.C. 2003.** Considerações quanto aos modelos empregados para a previsão da vida útil das estruturas de concreto armado: despassivação por íons cloreto. *Brasil.* 18, 2003.
- André, J. s.d..** *Certificação do controlo da produção das centrais de betão.* s.l. : APEB, s.d.
- Angst, U., Elsener,B., Larsen,C.K., Vennesland,O. 2009.** Critical chloride content in reinforced concrete - A review. *Cem. Concr. Res.* 39, 2009, pp. 1122-1138.
- Ann, K.Y., Song,H.-W. 2007.** Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Concrete Science.* 49, 2007, pp. 4113-33.
- Araujo, Rodrigues & Freitas. s.d..** *Materiais de construção, capítulo 5 - concreto de cimento portland.* s.d.
- Baroghel-Bouny, V., Belin,P., Maultzsch,M., Henry,D. 2007.** AgNO<sub>3</sub> spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions. *Materials and Structures.* 40, 2007, pp. 759-781.
- Boddy, A., Bentz,E., Thomas,M.D.A., Hooton,R.D. 1999.** An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model. *Cem. Concr. Res.* 29, 1999, pp. 827-37.
- Byfors, K. 1990.** *Chloride-initiated reinforcement corrosion - Chloride binding.* Stockholm, Sweden : Rapport Report, 1990. CBI-1:90.
- Castellote, M., Alonso,C., Andrade,C., Chadbourn,G.A., Page,C.L. 2001a.** Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests. *Cem.Concr.Res.* 31, 2001a, pp. 621-5.
- Castellote, M., Andrade,C., Alonso,C. 2001.** Measurement of the steady and non-steady state chloride diffusion coefficients in a migration test by means of monitoring the conductivity in the anolyte chamber. Comparison with natural diffusion tests. *Cem. Concr. Res.* 31, 2001, pp. 1411-20.

- Castro, P., De Rincon,O.T., Pazini, E.J. 2001.** Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments. *Cem. Concr. Res.* 31, 2001, pp. 529-37.
- Coito, M.P.S. 2008.** *Avaliação probabilística da vida útil de estruturas de betão sob a acção da carbonatação e dos cloretos.* IST : Dissertação para a obtenção do grau de mestre em engenharia civil,, 2008.
- Costa, A, Appleton, J. 2002.** *Estruturas de Betão I - Parte II - Materiais* . Lisboa : Departamanto de Engenharia Civil, Grupo de Estruturas de Betão armado e pré-esforçado, IST, 2002.
- Costa, A., Appleton,J. s.d..** Análise da penetração de cloretos em estruturas de betão armado expostas ao ambiente marítimo. *Revista Portuguesa de Engenharia de Estruturas.* s.d., Vol. 46.
- Coutinho, A.S. 1988a.** *Fabrico e propriedades do betão.* Lisboa : LNEC, 1988a. Vol. I e II.
- Coutinho, J. S. 2006b.** *Materiais de construção 2 - 1ª parte - ligantes e caldas 2002.* Porto : Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Civil, 2006b.
- Coutinho, J. S. 1998d.** *Excertos de "Melhoria da durabilidade do betão por tratamento de cofragem".* Porto : FEUP, 1998d.
- Coutinho, Joana Sousa. 2004c.** *Materiais de construção 1 - 1ª parte, capítulo 2 - O aço para betão armado, documento provisório.* 2004c.
- Crauss, C. 2010.** *Penetração de cloretos em concretos com diferentes tipos de cimento submetidos a tratamento superficial.* Universidade Federal de Santa Maria-Brasil : Dissertação de mestrado, 2010.
- Dhir, R.K., Jones,M.R. 1999.** Development of chloride-resisting concrete using fly ash. *Fuel.* 78, 1999, pp. 137-142.
- Diaz, B., Freire,L., Novoa,X.R., Puga,B., Vivier,V. 2010.** Resistivity of cementitious materials measured in diaphragm migration cells: the effect of the experimental set-up. *Cm. Concr. Res.* 40, 2010, pp. 1465-70.
- E-450, Especificação LNEC. 2010.** Varões de aço A500NR para armaduras de betão armado - características, ensaios e marcação. 2010.
- Elsener, B., Andrade,C., Gulikers,J., Polder,R., Raupach,M. 2003.** Hall-cell potential measurements - Potential mapping on reinforced concrete structures. Recommendations RILEM TC 154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion". 2003, Vol. 36, pp. 461-471.
- Engelund, S., Sorensen,J.D. 1998.** A probabilistic model for chloride-ingress and initiation of corrosion in reinforced concrete structures. *Struct. Saf.* 20, 1998, pp. 69-89.
- Erdogdu, S., Kondratova, I.L., Bremner,T.W. 2004.** Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements. *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, pp. 603-9.

- Feldman, R., Prudencio,L.R., Chan,G. 1999.** Rapid chloride permeability test on blend cement and other concretes: correlations between charge, initial current and conductivity. *Constr. Build. Mater.* 13, 1999, pp. 149-54.
- Fontinha, R. 2002.** *Compatibilidade de materiais metálicos com o meio de exposição.* Lisboa : LNEC, 2002.
- Fontinha, R. 2004.** *Componentes metálicos na construção - comportamento à corrosão e sua prevenção.* Lisboa : LNEC, 2004.
- Glass, G K , Buenfeld,N.R. 1997a.** The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science.* 39, 1997a, pp. 1001-13.
- Glass, G.K, Reddy,B., Buenfeld,N.R. 2000b.** Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity. *Corrosion Science.* 42, 2000b, pp. 1587-1598.
- Glass, G.K., Buenfeld,N.R. 2000e.** The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete. *Corrosion Science.* 42, 2000e, pp. 329-44.
- Glass, G.K., Reddy,B., Buenfeld,N.R. 2000d.** The participation of bound chlorides in passive film breakdown on steel in concrete. *Corrosion Science.* 42, 2000d, pp. 2013-21.
- Glass, G.K., Yang,R., Dickhaus,T., Buenfeld,N.R. 2001c.** Backscattered electron imaging of the steel-concrete interface. *Corrosion Science.* 43, 2001c, pp. 605-610.
- Godinho, M.I.C.C. 2004.** *Análise Instrumental II-Parte teórica.* Lisboa : Departamento de engenharia química, secção de controlo analítico,ISEL, 2004.
- Gonçalves, M.L.S.S. 2001.** *Métodos instrumentais para análise de soluções - Análise quantitativa.* 4ª edição. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 2001.
- González, J.A., Ramirez,E., Bautista,A., Feliu,S. 1996.** The behaviour of pre-rusted steel in concrete. *Cem. Concr. Res.* 26, 1996, pp. 501-511.
- Hobbs, D.W. 1999.** Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete. *Cem. Concr. Res.* 29, 1999, pp. 1995-8.
- Hong, K., Hooton,R.D. 1999.** Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. *Cem. Concr. Res.* 29, 1999, pp. 1379-86.
- Horne, A.T., Richardson,I.G., Brydson,R.M.D. 2007.** Quantitative analysis of the microstructure of interfaces in steel reinforced concrete. *Cem. Concr. Res.* 37, 2007, pp. 1613-23.
- Husain, A., Al-Bahar,S., Salam, S.A., Al-Shamali,O. 2004.** Accelerated AC impedance testing for prequalification of marine construction materials. *Desalination.* 165, 2004, pp. 377-84.

- Khatri, R.P., Sirivivatnanon,V. 2004.** Characteristic service life for concrete exposed to marine environments. *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, pp. 745-52.
- Kirkpatrick, T.J., Weyers,R.E., Anderson-Cook,C.M., Sprinkel M.M. 2002.** Probabilistic model for the chloride-induced corrosion service life of bridge decks. *Cem. Concr. Res.* 32, 2002, pp. 1943-60.
- Lin, G., Liu,Y., Xiang,Z. 2010.** Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments. *Cem. Concr. Compos.* 32, 2010, pp. 571-9.
- Mahallati, E., Saremi,M. 2006.** An assessment on the mill scale effects on the electrochemical characteristics of steel bars in concrete under DC-polarization. *Cem. Concr. Res.* 36, 2006, pp. 1324-29.
- Mammoliti, L.T., Brown,L.C., Hanson,C.M., Hope,B.B. 1996.** The influence of surface finish of reinforcing steel and pH of the test solution on the chloride threshold concentration for corrosion initiation in synthetic pore solutions. *Cem. Concr. Res.* 26, 1996, pp. 545-550.
- Manera, M., Vennesland,O., Bertolini,L. 2008.** Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume. *Corrosion Science.* 50, 2008, pp. 554-560.
- Marchand, J., Samson,E. 2009.** Predicting the service-life of concrete structures - limitations of simplified models. *Cem. Concr. Compos.* 31, 2009, pp. 515-21.
- Markeset, G. 2009.** Critical chloride content and its influence on service life predicitions. *Materials and corrosion.* 60, 2009, pp. 593-596.
- Martins, N.M. s.d..** *A microscopia eletrônica de varrimento na caracterização de materiais - cap.3-Fundamentos teóricos.* s.d.
- Missau, F. 2004.** *Penetração de cloretos de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz.* Universidade Federal de Santa Maria - Centro de Tecnologia - Programa de pós-graduação em engenharia civil : Dissertação de mestrado, 2004.
- Mohammed, T.U., Hamada,H. 2001.** A discussion of the paper "Chloride threshold values to despassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar" by C.Alonso, C.Andrade, M. Castellote and P. Castro. *Cem. Concr. Res.* 31, 2001, pp. 835-838.
- Morris, W., Vico,A., Vásquez,M. 2004.** Chloride induced corrosion of reinforced steel evaluation by concrete resistivity measurements. *Electrochimica Acta.* 49, 2004, pp. 4447-53.
- Morris, W., Vico,A., Vásquez,M., Sanchez,S.R. 2002.** Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science.* 44, 2002, pp. 81-99.
- Neville, A.M. 1995.** *Properties of concrete.* 4ª. England : Longman, 1995.
- Neville, A.M., Brooks, J.J. 1987.** *Concrete Technology.* England : Longman, 1987.

- Nygaard, P.V. 2003.** *Effect of steel-concrete interface defects on the chloride threshold for reinforcement corrosion.* Master thesis : Technical University of Denmark, 2003.
- Pereira, H.S., Martins, J.G. 2011.** *Materiais de Construção I - Execução de estruturas de betão.* 2ª Edição. s.l. : Universidade Fernando Pessoa, 2011.
- Polder, R.B. 2009.** critical chloride content for reinforced concrete and its relationship to concrete resistivity. *Materials and corrosion.* 60, 2009, pp. 623-630.
- Polder, R.W., Seitz,E. 2003.** *EUR 20599-Cost Action 521-Corrosion of steel in reinforced concrete structures-Final report.* Luxemburg : Edited for the Manegement Committee, European commission, Directorate-general for Research, 2003.
- Poupard, O., Ait-Mokhtar,A., Dumargue,P. 2004.** Corrosion by chlorides in reinforced concrete: determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy. *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, pp. 991-1000.
- prEN14629:2006.** Products and systems for the protection and repair of concrete strutures-Test methods- Determination of chloride content in hardened concrete.
- Reddy, B., Glass.G.K., Lim,P.J., Buenfeld,N.R. 2002.** On the corrosion risk presented by chloride bound in concrete. *Cem. Concr. Compos.* 24, 2002, pp. 1-5.
- Salta, M.M. et al. 1994.** *Curso de técnicas de caracterização química e físico-química de materiais.* Lisboa : LNEC, 1994.
- Salta, M.M. 1999.** *Prevenção da corrosão no betão armado.* Lisboa : LNEC, 1999.
- Sandberg, P. 1995.** *Critical evaluation of factores affecting chloride initiated reinforcement corrosion in concrete.* Sweden : University of Lund - Lund Institute of Technology - Division of Building Materials, 1995. Report TVBM-3068.
- Sergi, G., Glass,G.K. 2000.** A method of ranking the aggressive nature of chloride contaminated concrete. *Corrosion Science.* 42, 2000, pp. 2043-2049.
- Shi, X., Xie,N., Fortune,K., Gong,J. 2012.** Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: an overview. *Const. Build. Mater.* 30, 2012, pp. 125-138.
- Silva, F.G., Liborio,J.B.L. s.d..** Durabilidade do concreto de alto desempenho com sílica de Fe-Si ou silício metálico em ambientes marinhos. s.d.
- Silva, T.P.V.N. 2007.** Análise técnico-económica de alguns tipos de reparação de estruturas de betão armado expostos a um ambiente marítimo. *Dissertação para obtenção de grau de mestre em Engenharia Civil.* Lisboa : IST, 2007.

- Spragg, R.P., Castro,J., Li,W., Pour-Ghaz,M., Huang,P-T., Weiss, J. 2011.** Wetting and drying of concrete using aqueous solutions containing deicing salts. *Cem. Concr. Compos.* 33, 2011, pp. 535-42.
- Stanish, K., Hooton,R.D., Thomas,M.D.A. 2004.** A novel method for describing chloride ion transport due to an electrical gradient in concrete: Part 1. Theoretical description. *Cem. Concr. Res.* 34, 2004, pp. 43-9.
- Svegl, F., Strupi,J.S., Svegl,I.G. 2006.** Proficiency testing of chloride content in different types of Portland cement. *Accred Qual Assur.* 11, 2006, pp. 414-421.
- TC-154-EMC. 2004.** Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. Recommendations RILEM TC 154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion". *Materials and Structures.* 2004, Vol. 37, pp. 623-543.
- TC-235-CTC. 2012a.** Corrosion initiating chloride threshold concentrations in concrete. 2012a.
- TC235CTC. 2011c.** *Directions for conducting the testing for the RRT,2011-2012.* 2011c.
- TC-235CTC. 2011b.** *To be used as the reference test method for the RILEM TC 235 CTC RRT 2011-2012 for determination of the in-lab chloride threshold concentration in concrete.* s.l. : RILEM, 2011b.
- TC-CTC. 2011.** *State-of-the-art report proposal on test methods for determination of the in-lab chloride threshold concentration in concrete.* 2011.
- Thomas, M. 1996.** Chloride threshold in marine concrete. *Cem. Concr. Res.* 26, 1996, pp. 513-19.
- Yang, Z., Shi,X., Creighton, A.T., Preston,M.M. 2009.** Effect of styrene-butadiene rubber latex on the chloride permeability and microstructure of portland cement mortars. *Constr. Build. Mater.* 23, 2009, pp. 2283-90.
- Yu, H., Chiang,K-T.K., Yang,L. 2012.** Threshold chloride level and characteristics of reinforcement corrosion initiation in simulated concrete pore solutions. *Constr. Build. Mater.* 26, 2012, pp. 723-9.
- Yu, H., Shi,X., Hartt,W.H., Lu,B. 2010.** Laboratory investigation of reinforcement corrosion initiation and chloride threshold concentration for self-compacting concrete. *Cem. Concr. Res.* 40, 2010, pp. 1507-16.
- Yue, L., Shuguang,H. 2001.** The microstructure of the interfacial transition zone between steel and cement paste. *Cem. Concr. Res.* 31, 2001, pp. 385-388.
- Zhang, J., Mcloughlin,I., Buenfied,N. 1998.** Modelling of chloride diffusion into surface-treated concrete. *Cem. Concr. Compos.* 20, 1998, pp. 253-61.

# ANEXOS



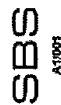
Celsa Armeringsstål AS  
Postboks 500  
NO-8601 Mo i Rana

Materialintyg EN 10204 - 3.1

For Celsa Armeringsstål AS

Det bekräftas att materialet är producerat och provat med tillfredsställande resultat i överensstämmelse med de angivna specifikationer.

*Uspal*



Order (s):

Armeringsstål i ring i kvalitet B 500 BTR + A 500 HW enligt SSEN10080+NAD(S)/SFS 1215

Rilem Committee

Charge	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni	Al	Cu	Mo	Nb	V	Ti	Co	B	As	Sn	Ca	Zn	Pb	C <sub>E</sub>	
CN089904	100	100	100	1000	1000	1000	100	100	1000	100	100	1000	1000	1000	1000	100000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	358
	17	17	76	15	36	9	13	14	0	31	4	3	2	1				19		7	2		

Charge	Dim. (mm)	Tvärsnittsarea (mm <sup>2</sup> )			R <sub>0H</sub> (N/mm <sup>2</sup> )			R <sub>m</sub> (N/mm <sup>2</sup> )			R <sub>m</sub> / R <sub>0H</sub>			A <sub>gt</sub> %			A <sub>10%</sub>			f <sub>R</sub>	Z (%)	Aterbockning	Test Date	
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3					
CN089904	12	113	113	113	537	553	544	666	658	671	1,24	1,19	1,23	9,3	8,3	7,9	18,3	16,6	15,4	0,090				16.10.2011

Jan: 9/11

## ANEXO II - Composição do cimento CEM I – LNEC

---

---

### Ensaio químicos

---

Perda ao fogo	2,24%
Resíduo insolúvel	0,63%
SO <sub>3</sub>	2,88%
Cal livre	1,52%
Cloretos	0,07%
Cr(VI) solúvel	1,4 ppm

---

---

### Análise por fluorescência de raio-x

---

SiO <sub>2</sub>	20,04%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,69%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,49%
CaO	62,98%
MgO	1,06%
K <sub>2</sub> O	0,54%
Na <sub>2</sub> O	0,10%
TiO <sub>2</sub>	0,27%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05%
SrO	0,03%

---

---

**Nota:** Dados fornecidos pelo DM/NB.

# ANEXO III - Composição do cimento CEM I - RILEM



## LAVALKALI SULFATBESTANDIG cement (LSC)

Gray Portland Cement CEM I 42,5 N - EC certificate 1035-CPD 700541

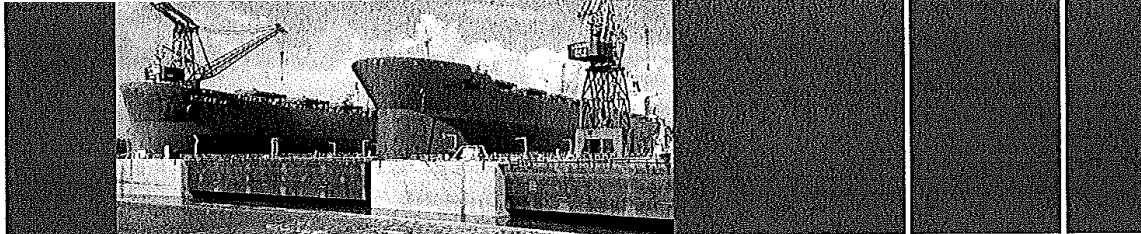
Physical and Chemical properties based on weekly spot samples from dispatch silos

Week nr.	Compr. Strength				Abs. density kg/m <sup>3</sup>	Initial setting time	Expansion mm	Loss on ignition %	Ins. residue %	SO <sub>3</sub> %	Chloride %	Heat of hydration Q kJ/kg	C3A %	Na <sub>2</sub> O equiv. %	Water soluble Chromium mg/kg
	1 day MPa	2 day MPa	7 day MPa	28 day MPa											
42	13	20	32	52	3140-3240	80-150	≤2	≤3	≤0,5	2,0-2,8	≤0,02	290-340	≤5	≤0,4	≤2
42		16													
41															
40	11	17	28		3210									0,4	<2
39	11	16	28						0,1					0,4	<2
38	9	15	27	59										0,4	<2
37	9	14	27											0,4	<2
36	9	15	27	59	3210				0,2					0,4	<2
35	9	16	28	62										0,4	<2
34	8	14	26	60								325		0,4	<2
33	8	13	26	58										0,4	<2
32	8	13	23	60	3190				0,0					0,4	<2
31	10	16	30	60											<2
30	10	16	30	61					0,7					0,4	
29	9	16	29	60											
28	9	16	30	61	3210				0,1					0,4	
27	10	17	30	61											
26	9	15	32	59								321		0,4	
25	9	15	29	61											
24	8	15	28	59	3210				0,1					0,4	
23		16	30	61											
22		16	29	60					1,0					0,4	
21		16	32	61											
20	10	17	31	59	3210				0,6	0,1				0,4	
19	8	16	30	60											
18	10	17	30	60										0,4	
17															
16															
15															
14															
13															
12															
11															
10															
9															
8															
7															
6															
5															
4															
3															
2															
1															

## ANEXO IV - Cimento CEM IV – LNEC

# CEM IV/A (V) 32,5R

Cimento Pozolânico



**Locais de Produção**  
Fábrica Secil-Outão

**Embalagem**  
Granel

### Certificação

Cimento certificado segundo a NP EN 197-1.  
Certificados de Conformidade 0856-CPD-0116 e 0856-CPD-0122.

### Composição do Produto (Núcleo Cimento)

65% a 89% Clínquer Portland  
11% a 35% Cinzas Volantes  
0% a 5% Outros Constituintes

### Principais Aplicações

O Cimento Pozolânico CEM IV/A (V) 32,5R é um cimento de alta resistência química utilizado no fabrico de betões e argamassas sujeitos a ambientes agressivos e em todas as obras com exigências específicas de durabilidade. É também o cimento mais adequado para a realização de estruturas e peças de betão em grande massa. É especialmente indicado e utilizado em:

- fundações directas e indirectas, túneis, depósitos e outros elementos em ambiente agressivo (águas ricas em sais prejudiciais);
- obras em ambientes marítimos;
- pavimentos industriais e superfícies sujeitas a ataques químicos (óleos, águas ácidas);
- betões para pavimentos rodoviários;
- obras de betão em grande massa (barragens, encontros, etc.).

### Principais Características

Cimento de cor cinzenta, com baixo calor de hidratação e de muito elevada resistência a ataques químicos.  
Desenvolvimento de resistências mais rápido que um cimento do mesmo tipo e da classe 32,5N.  
Resistências finais dentro dos valores da classe indicada (resistências aos 28 dias).

### Advertências Específicas

O correcto desenvolvimento de resistências é sensível ao processo de cura, exigindo que a mesma seja mais prolongada.

- Exige um maior período de escoramento das cofragens, quando usado em estruturas;

Não é aconselhada a utilização deste cimento em tempo muito frio, sem que sejam tomadas medidas adequadas.

Este produto incorpora adições pozolânicas pelo que se desaconselha a adição de cinzas volantes (ou outras adições pozolânicas). A utilização de adjuvantes químicos é compatível com a utilização deste cimento.

### Informação de Segurança

O manuseamento do cimento em pó pode causar irritação dos olhos e vias respiratórias. Quando misturado com água pode ainda causar sensibilização da pele. Aconselha-se o uso de máscara anti-poeiras para protecção respiratória, luvas de protecção das mãos, óculos de protecção dos olhos e fato de trabalho para protecção da pele.

Para informação detalhada consulte a Ficha de Dados de Segurança deste produto.

**Última actualização**

Setembro 2004 - Versão 3

pag. 1 | 2

### Características Químicas

Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado (1)
Pozolanicidade	NP EN 196-5	Satisfaz o ensaio
Teor de Sulfatos (em SO <sub>3</sub> )	NP EN 196-2	≤ 3,5%
Teor de Cloretos	NP EN 196-21	≤ 0,10%

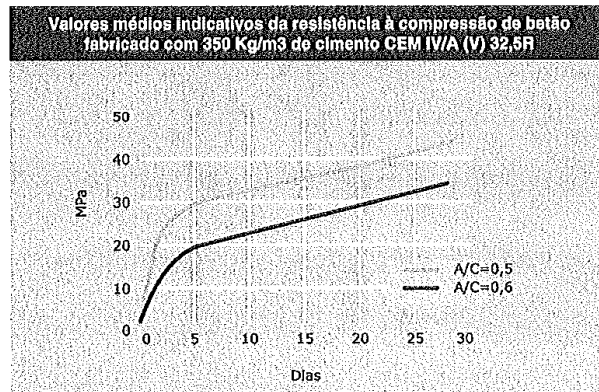
(1) As percentagens são referidas à massa de cimento.

### Características Mecânicas

Resistência à Compressão (MPa)			
Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência	
2 dias	7 dias	28 dias	NP EN 196-1
≥ 10	-	≥ 32,5 e ≤ 52,5	

### Características Físicas

Propriedades	Método de Ensaio	Valor Especificado
Princípio de Presa	NP EN 196-3	≥ 75 min.
Expansibilidade	NP EN 196-3	≤ 10 mm



Hydrolift da Mitrena,  
Setúbal.



Companhia Geral de Cal e Cimento, S.A.

Direcção Comercial  
Av. das Forças Armadas, 125 6º  
1600-079 LISBOA  
Tel. 217 927 100 . Fax. 217 936 200

Vendas Norte  
Tel. 226 078 410 . Fax. 226 078 411

Vendas Centro  
Tel. 244 779 500 . Fax. 244 777 455

Vendas Sul  
Tel. 212 198 280 . Fax. 212 198 229

Cimento Branco  
Tel. 244 587 700 . Fax. 244 589 652

Departamento Técnico-Comercial  
Tel. 212 198 280 . Fax. 212 198 229

E-mail - [comercio1@secil.pt](mailto:comercio1@secil.pt)  
Site - [www.secil.pt](http://www.secil.pt)

## ANEXO V - Curva de calibração

2

27-Fev-12  
em Cl<sup>-</sup>  
Zona de alto teor

Concentração de Cl <sup>-</sup> (ppm)	E (mV)			Média
	1	2	3	
8	254,5	254,9	253,9	254,4
10	250,1	249,4	248,7	249,4
20	232,6	232,4	231,6	232,2
50	209,7	209,4	208,7	209,3
100	192,0	191,6	191,1	191,6
200	174,9	174,2	173,6	174,2

24,5

