DURABILIDADE DO CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO COM SÍLICA DE FE-SI OU SILÍCIO METÁLICO EM AMBIENTES MARINHOS

FERNANDA GIANNOTTI DA SILVA[1] e JEFFERSON B. L. LIBORIO[2]
[1]Mestranda em Ciência e Engenharia dos Materiais – USP, São Carlos, SP; fergiann@sc.usp.br
[2]Professor do Departamento de Engenharia de Estruturas EESC/USP, São Carlos, SP; Coordenador do Laboratório de Materiais Avançados à Base de Cimento; Doutor em Engenharia Civil, liborioj@sc.usp.br

RESUMO

Atualmente observa-se que grande parte das estruturas de concreto armado apresenta problemas relacionados à corrosão das armaduras. Devido aos elevados custos com manutenção e reparo dessas estruturas, há preocupação crescente com sua durabilidade. Assim, este trabalho estuda o efeito da sílica amorfa oriunda da fabricação de ligas Fe-Si ou silício metálico em concretos de alto desempenho com agregados de $D_{máx} \leq 9,5$ mm, visando a aumentar sua resistência à penetração dos íons cloretos. Nas análises aqui apresentadas, adotaram-se teores de 5% e 10% de sílica em substituição volumétrica ao cimento e foram analisadas as seguintes propriedades: resistência à compressão e à penetração de íons cloreto, frente de penetração de íons cloreto através do método colorimétrico e absorção de água por imersão. Verificou-se que a adição da sílica ativa nos concretos no teor de 10% com relação à massa de cimento apresentou excelentes resultados, aumentando a durabilidade desses concretos frente a ambientes que contenham essa agressividade.

PALAVRAS-CHAVE: Concreto de alto desempenho, sílica ativa, corrosão de armadura, íons cloretos e durabilidade.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Definição de concreto de alto desempenho (CAD)

Até bem pouco tempo atrás, a única propriedade empregada como parâmetro de controle da qualidade do concreto era a sua resistência mecânica. Porém, a necessidade de se construir estruturas resistentes a ambientes de elevada agressividade fez com que fossem desenvolvidos concretos com excelentes propriedades relacionadas a trabalhabilidade, resistência e, principalmente, durabilidade.

Essas evoluções obtidas nas características mecânicas dos concretos, juntamente com o desempenho no meio no qual estão inseridos, fizeram com que houvesse a diferenciação entre os termos concreto de alta resistência (CAR) e concreto de alto desempenho (CAD). Na década de 50 os concretos com resistência à compressão de 34 MPa foram considerados CAR. Uma década depois, o intervalo de resistência passou a ser de 41 MPa a 52 MPa. Recentemente, concretos com resistência à compressão de 125 MPa vêm sendo utilizados na construção de edifícios.

Liborio et al. (2003) acrescentam que não somente a resistência mecânica dos concretos aumentou, mas a quantidade e o tipo de material utilizado também sofreram alteração. Em 1960, com 350 kg de cimento/m^3 e relação a/c igual a 0,45, produziam-se concretos com resistência à compressão aos 28 dias de 30 MPa a 35 MPa. Para uma mesma resistência, nos concretos produzidos em 1985 utilizaram-se 250 kg de cimento/m^3 e relação a/c igual a 0,60, porém com propriedades diferentes.

Assim, além da baixa porosidade e permeabilidade apresentadas pelo CAD, Liborio (2002) complementa que é um material cientificamente produzido, que atende as expectativas do cliente, do ponto de vista estrutural, da estética, da durabilidade frente ao meio ambiente atual e futuro, para fins predeterminados. Deve ser econômico (custo/benefício) e propiciar vantagens frente a outras alternativas tecnológicas.

A viabilidade de produção do CAD foi facilitada primeiramente com o advento dos aditivos superplastificantes. A utilização de aditivos químicos possibilita a completa dispersão dos grãos de cimento, permitindo a obtenção de misturas mais trabalháveis com baixa relação água/cimento e, portanto, aumentos significativos na resistência e durabilidade.

Um segundo grupo de materiais empregado na produção do CAD é o das adições minerais: sílica ativa, sílica da casca de arroz, cinza volante, escória de alto-forno, cinza da casca de arroz, a metacaulinita e o pó de calcário. Essas adições têm uma área específica elevada e granulometria normalmente mais fina que o cimento que, por efeitos físicos e químicos, densificam a zona de transição, produzindo uma microestrutura mais densa e com menor índice de vazios.

1.2 – Sílica ativa (SA)

1.2.1 – Produção

A sílica ativa é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir de quartzo de levada pureza e carvão, em forno elétrico de eletrodos de arco submerso. Esse subproduto é um dióxido de sílica amorfa (SiO_2), a qual é gerada como um gás dentro dos fornos elétricos durante a redução do quartzo puro. O SiO que se desprende na forma de gás se oxida e condensa em um material composto de partículas esféricas extremamente pequenas, com aspecto vítreo e alta reatividade.

O processo de fabricação da sílica ativa é ilustrado na Figura 1. A temperatura de operação nos fornos elétricos a arco é da ordem de 1600°C a 2000°C.

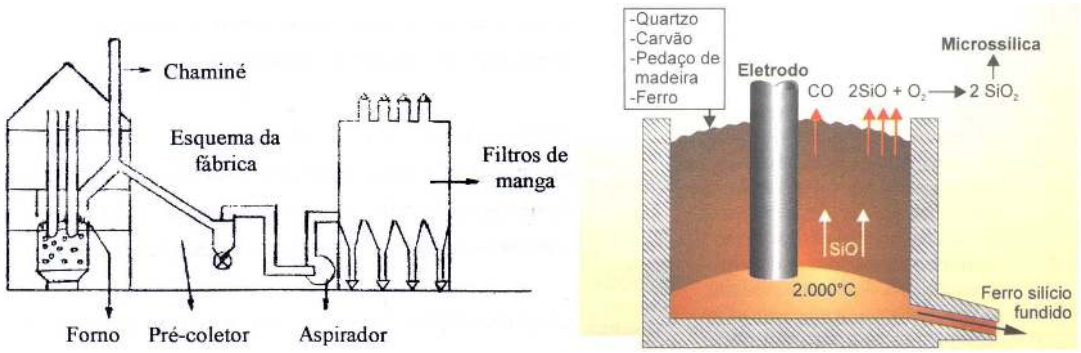


FIGURA 1 – Produção de silício metálico, resultando sílica ativa como resíduo industrial (Azevedo, 2001)

Os principais fatores da sílica ativa são granulometria, área específica e a pozolanicidade, função da sua característica amorfa. A sílica ativa deve ser amorfa (teor de SiO_2 maior que 85%) e possuir área específica extremamente alta.

A composição química da sílica varia em função do tipo de fábrica de produção – silício ou silício metálico, da origem do material (matéria-prima) e do método de operação da fabricação (processo de coleta do pó, meios de redução do minério, etc.).

Segundo Aitcin (2000) quanto maior o teor de silício da liga, maior será o teor de SiO_2 da sílica ativa.

A sílica produzida durante a fabricação do silício metálico geralmente contém mais de 90% SiO_2, enquanto a sílica ativa produzida durante a fabricação de uma liga de Fe-Si tem um teor de SiO_2 que pode variar de 40% a 90% de silício ligado ao ferro. Isso resulta na necessidade de se checar a qualidade do material, frente às prescrições das NBR 13.956/97 e 13.957.

A sílica ativa deverá então possuir um alto teor de sílica amorfa em presença de pequenas quantidades de alumina, ferro, cálcio, álcalis, carbono, entre outros. Deverá atender os seguintes critérios normalizados, embora se possam testar outras sílicas, para outros fins, fora dessas especificações (Tabela 1):

TABELA 1 – Especificações da SA

Componente	Unidade	Limites
SiO_2	%	≥ 85,0
Umidade (não se aplica à SA na forma de lama)	%	≥ 3,0
Perda ao fogo	%	≤ 6,0
Equivalente alcalino = 0,658K_2O + Na_2O	%	≤ 1,5
Resíduo na peneira 45μm	%	≤ 10,0
Teor de sólidos em lama	%	± 2% do valor declarado pelo fabricante
B.E.T.	m^2/g	15 ≤ Área BET ≤ 30

A Figura 2 mostra uma imagem de um aglomerado de sílica ativa através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

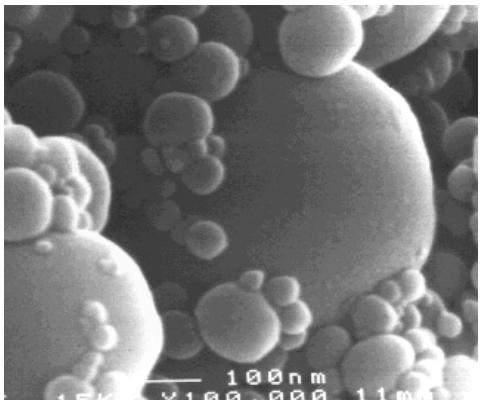


FIGURA 2 – Registro através do MEV de partículas de SA (Papworth, 1997)

A massa específica da sílica varia de 2,1 g/cm^3 a 2,65 g/cm^3, dependendo do processo de fabricação do material, e sua massa unitária assume valores entre 200 kg/m^3 e 700 kg/m^3.

A SA pode ser encontrada nos estados não-densificados, natural ou na forma de lama.

Quando o material é proveniente diretamente do filtro coletor, sua massa unitária, no estado solto, varia de 150kg/m^3 a 350kg/m^3, e quando densificada (quando é beneficiada por aglomeração), a massa unitária é > 350kg/m^3. Finalmente, na forma de lama (suspensão aquosa com teor de sólidos), deve apresentar um teor de 50%.

1.2.2 – Os efeitos da sílica ativa

Em compostos cimentícios, a sílica ativa atua de duas maneiras. A primeira que aqui se descreve é a reação química conhecida como reação pozolânica. A hidratação do cimento Portland produz muitos compostos, entre eles o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH).

O gel de C-S-H é bem conhecido como sendo a fonte de resistência no concreto. Quando a sílica ativa é adicionada no concreto fresco, ela reage quimicamente com o CH para produzir uma quantidade adicional de C-S-H, inclusive com características superiores, do ponto de vista de adesividade, àquele produzido pela simples hidratação do cimento Portland, aumentando a resistência à compressão e a resistência química. A zona de interface da pasta e do agregado é aumentada, resultando em altas resistências à compressão. Esse adicional

C-S-H produzido pela sílica diminui os vazios e transforma a fase CH, culminando num material muito resistente ao ataque de diversos agentes agressivos.

A segunda função da sílica ativa é o efeito fíler. Como a sílica ativa de Fe-Si é cerca de 100 a 150 vezes menor que uma partícula de cimento, ela poderá preencher vazios criados pela água livre na matriz. Essa função, chamada empacotamento, refina a microestrutura do concreto, criando uma estrutura porosa muito mais densa.

Por ser muito mais fina que o cimento, ela cria a necessidade de se adotar técnicas específicas em sua manipulação. Também, por ser uma partícula muito fina, requer aumento no consumo de água do concreto para manter uma trabalhabilidade que proporcione facilidade de preenchimento de moldes, principalmente para altos teores de substituição.

A descontinuidade dos poros capilares ocasionados pelos efeitos da sílica ativa foi tema de estudo para Bentz e Garbozci (1992), conforme mostra a Tabela 2. Foram consideradas várias condições de hidratação da pasta de C_3S com várias relações água/cimento, de 0,35 a 0,70, fazendo-se uma correlação entre a relação água/aglomerante, teores de sílica ativa de 0% a 30% e grau de hidratação para proporcionar a descontinuidade dos poros. Inicialmente constatou-se a desconexão total dos poros.

TABELA 2 – Grau de hidratação necessário para desconexão de poros, em função da relação a/c e teor de SA (Bentz e Garboczi, 1992)

Rel. a/c	**Quantidade de sílica ativa (%)**									
	0	**2,5**	**5**	**7,5**	**10**	**12,5**	**15**	**20**	**25**	**30**
0,225	0,31	0,27	0,23	0,22	0,22	0,22	0,21	0,20	0,20	0,19
0,250	0,36	0,32	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,23	0,23
0,275	0,41	0,37	0,32	0,30	0,29	0,29	0,29	0,28	0,27	0,26
0,300	0,46	0,42	0,37	0,33	0,33	0,32	0,32	0,32	0,31	0,30
0,325	0,51	0,47	0,42	0,37	0,37	0,36	0,36	0,35	0,35	0,34
0,350	0,56	0,52	0,47	0,42	0,41	0,40	0,40	0,39	0,38	0,38
0,375	0,61	0,57	0,52	0,47	044	0,44	0,44	0,43	0,42	0,41
0,400	0,66	0,62	0,57	0,52	0,48	0,47	0,47	0,47	0,46	0,45
0,425	0,71	0,67	0,62	0,57	0,53	0,51	0,51	0,50	0,50	0,49
0,450	0,76	0,72	0,67	0,62	0,58	0,55	0,55	0,54	0,53	0,53
0,475	0.81	0,77	0,72	0,67	0,63	0,59	0,59	0,58	0,57	0,56
0,500	0,86	0,82	0,77	0,72	0,68	0,63	0,62	0,62	0,61	0,60
0,525	0,91	0,87	0,82	0,77	0,73	0,68	0,66	0,65	0,65	0,64
0,550	0,96	0,92	0,87	0,82	0,78	0,73	0,70	0,69	0,68	0,68
0,600	---	---	0,97	0,92	0,88	0,83	0,78	0,76	0,76	0,75
0,650	---	---	---	---	0,98	0,93	0,88	0,84	0,83	0,82
0,700	---	---	---	---	---	---	0,98	0,91	0,91	0,90

Nos concretos que possuem relações água/cimento muito baixas, como por exemplo abaixo de 0,225, o grau de hidratação necessário para desconectar os poros é de 22% quando se utiliza adição de sílica ativa em torno de 10%, conforme a Tabela 2.

Melo (2000), em seus estudos sobre a influência da cura no desenvolvimento da microestrutura dos concretos, verificou que já no primeiro dia de cura normal o grau de hidratação chega a 38%, para concretos com agregado graúdo com $D_{máx} \leq 9,5$mm, traço 1:1,75:1,75, cimento CP V ARI PLUS, 1% de SP, 10% de SA em adição e relação a/agl de 0,45. Com base nisso, têm-se realizado concretos atuais com relação a/c próxima de 0,19 e que atingem resistência de 120 MPa, sem necessidade de cura, de acordo com Liborio (2002).

Ainda assim, Aïtcin (2000) destaca que a cura é necessária para hidratar tanto quanto possível o cimento e para minimizar a retração.

A hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica e o concreto desenvolve calor durante a pega e o endurecimento.

Nos primeiros três dias, a fase alita é a responsável pelo ganho de resistência, logo se um determinado cimento contiver grande quantidade dessa fase (além de outras) maior ser á calor de hidratação nos primeiros dias.

Embora a SA comece a reagir ainda no primeiro dia (ainda que em pequenas quantidades e, dependendo de suas características) tem sua participação na resistência, em idade um pouco mais avançada.

A utilização da sílica ativa permite inclusive se projetar concretos com menor calor de hidratação, comparativamente àquele com igual quantidade volumétrica de cimento Portland, porém constituído apenas com cimento Portland.

Estudos desenvolvidos por Rao (1998) também se basearam na influência da adição de sílica ativa na proporção de 0 a 30% em substituição ao cimento. Concluiu que o efeito da sílica ativa na retração por secagem é importante nas primeiras idades. Quanto maior a quantidade de sílica adicionada, maior a retração por secagem devido ao aumento da quantidade de silicato de cálcio hidratado, o qual é o fator importante na retração por secagem. Verificou também que o efeito da reação pozolânica em idades avançadas é insignificante, uma vez que essas reações são completadas em pequenas idades e que a adição de sílica ativa reduz a expansão.

1.3 – Corrosão de armaduras pela ação de íons cloreto

Nos estudos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto armado, verifica-se que a corrosão das armaduras provocada pela ação dos íons cloreto é um dos problemas mais sérios que pode ocorrer em uma estrutura.

Os cloretos são elementos abundantes na natureza e podem estar junto aos agregados extraídos de regiões outrora marítimas; podem estar presentes junto à água, aditivos aceleradores de pega que contêm $CaCl_2$ e adições utilizadas na fabricação dos concretos, ou mesmo advir de atmosferas marinhas, água do mar ou regiões contaminadas por poluentes industriais. São encontrados quimicamente combinados na forma de sal de Friedel – cloroaluminatos, fisicamente adsorvidos na superfície dos poros, quimicamente adsorvidos ao C-S-H e livres na solução contida nos poros do concreto, sendo estes últimos os íons que poderão despassivar e atingir a armadura.

Apesar de serem os cloretos livres solúveis em água os únicos que poderão provocar a corrosão, é conveniente determinar o teor de cloretos totais, uma vez que parte dos cloretos combinados pode ficar disponível devido a carbonatação ou elevação da temperatura.

Os íons cloreto atacam de forma pontual, ocasionando uma corrosão localizada, ou por pites, como mostra a Figura 3.

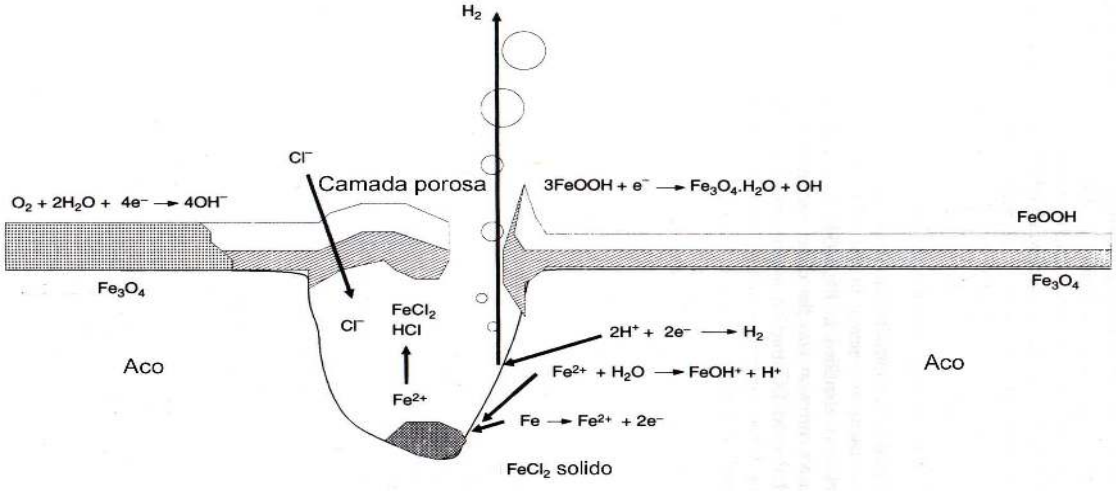


FIGURA 3 – Representação esquemática da corrosão na presença de cloretos (Broomfield, 1997)

Dependendo da concentração dos íons cloreto e das características dos elementos de concreto como porosidade e permeabilidade, sua ação poderá ser nefasta sobre a armadura de reforço do concreto.

A ação de cloretos sobre a armadura de aço pode se dar através da seguinte reação:

HIDRÓLISE

$$Fe^{+++} + 3Cl^{-} \Longrightarrow FeCl_3 \Longrightarrow FeCl_3 + 3OH^{-} \Longrightarrow 3Cl^{-} + Fe(OH)_3$$

Pela equação pode-se notar que o íon cloro livre não é fixado, ficando disponível para continuidade da reação.

1.3.1 – Penetração de cloretos

A penetração dos cloretos se dá na forma dissolvida em água, uma vez que os cristais sólidos não penetram no concreto, por apresentarem dimensões maiores que os poros da sua estrutura. Por isso os mecanismos de penetração de cloreto têm que estar associados aos mecanismos de penetração da água e transporte de íons (Helene, 1993), sendo os principais (Figura 4): absorção ou sucção capilar, migração de íons, difusão de íons e permeabilidade.

- absorção ou sucção capilar: a água que contém os íons cloreto penetra através dos poros do concreto devido à tensão superficial, principalmente em ciclos de umedecimento e secagem;
- migração de íons: ocorre quando há a presença de um campo elétrico, que pode ser gerado, por exemplo, pela corrente elétrica do processo eletroquímico ou pela técnica de proteção catódica;
- difusão de íons: o líquido ou gás penetra devido à ação de um gradiente de concentração entre o elemento que difunde e o meio difusor;
- permeabilidade: movimento de um fluido submetido à ação de um gradiente de pressão.

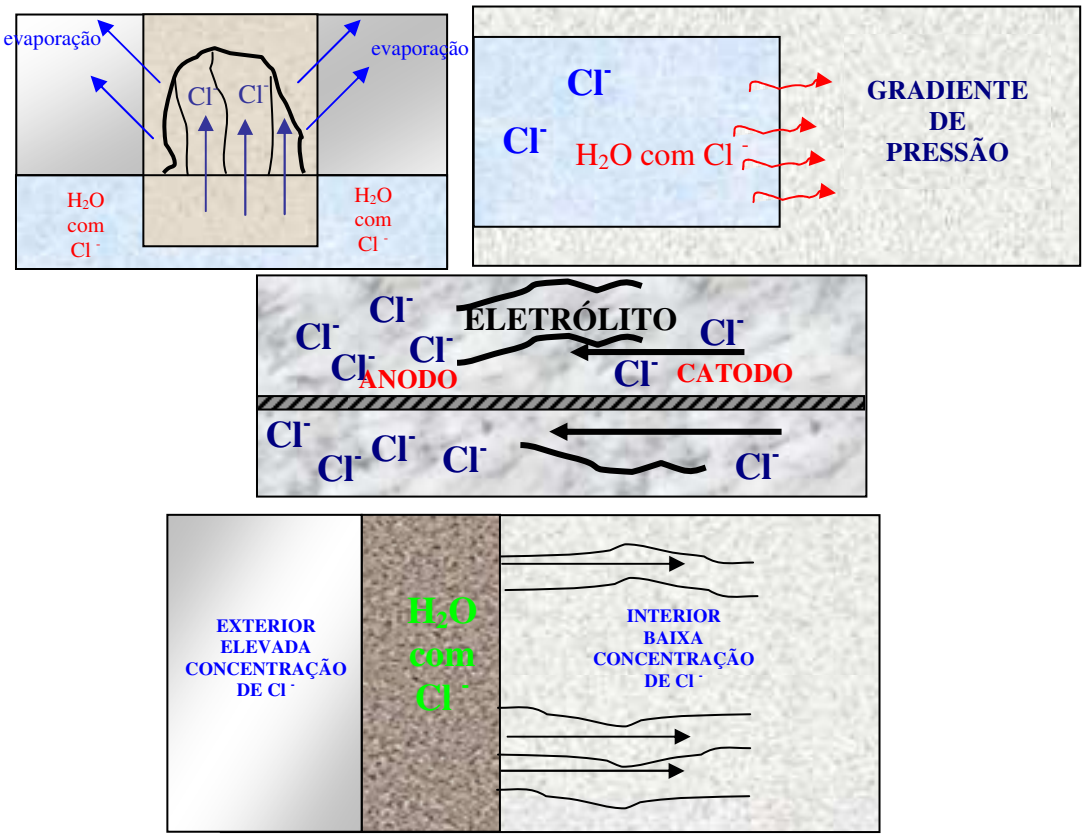


FIGURA 4 – Principais mecanismos de transporte (Helene, 1993)

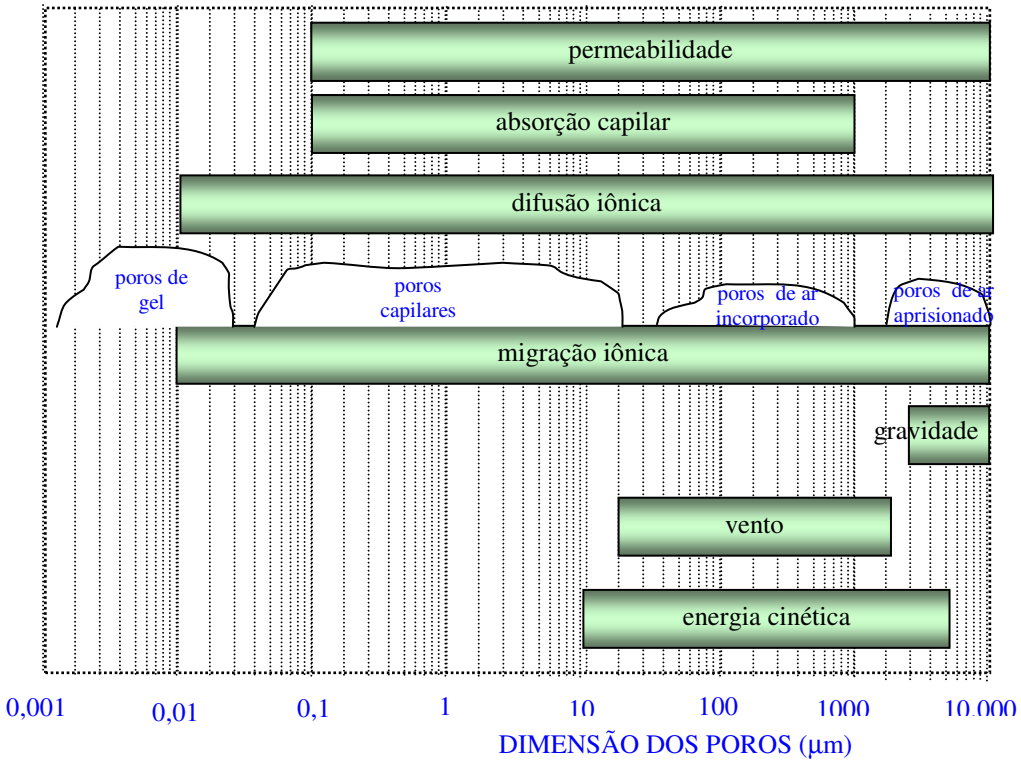


FIGURA 5 – Dimensão dos poros relacionados com os principais mecanismos de transporte (Helene, 1993)

Todos os mecanismos acima citados, juntamente com outras ações, como a gravidade, vento e energia cinética, são afetados pela dimensão dos poros. Na Figura 5 é apresentada a importância da dimensão de cada poro nos respectivos fenômenos.

Assim, dependendo da dimensão dos poros e da conexão entre eles, há maior ou menor influência da questão da permeabilidade e, principalmente, na questão da durabilidade, uma vez que concretos com alta compacidade proporcionam uma barreira física à entrada de agentes agressivos – como os íons cloretos – impedindo que estes atinjam a armadura e provoquem a sua corrosão.

2 – ESTUDOS REALIZADOS

Para avaliar a capacidade de proteção do concreto frente à corrosão da armadura sob ataque de íons cloreto em estruturas de concreto armado, foram realizados ensaios relacionados à durabilidade: absorção de água por imersão, resistência à penetração de cloretos, além da análise prévia da propriedade mecânica do concreto: resistência à compressão.

Realizou-se também a determinação da frente de penetração dos íons cloreto, após ciclos de secagem e molhagem dos corpos-de-prova de concreto em solução de 3,5% de NaCl, simulando-se uma atmosfera marinha.

2.1 – Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- **Cimentos:** CP V ARI PLUS e CP V ARI RS, fabricados pela Holcim, cujas exigências físicas e químicas obrigatórias e facultativas atendem à especificação NBR 5733/91 e NBR 7215/96.
- **Agregado miúdo:** areia de cava (areia Itaporanga), encontrada na região de São Carlos, de dimensão máxima igual a 2,4 mm e módulo de finura de 2,03.
- **Agregado graúdo:** pedrisco de basalto britado, também encontrado na região de São Carlos, de dimensão máxima do pedrisco igual a 9,5 mm e módulo de finura de 4,87.

Aditivo superplastificante: Glenium 51 – Degusa/MBT.

Sílica ativa: oriunda da fabricação de ligas de ferro-silício ou silício metálico (SFS), fornecida pela distribuidora Elken – Microsílica Tecnologia Ind. e Com. Ltda.

2.2 – Metodologia

O traço de estudo dos concretos (agregados com $D_{máx}$ < 9,5mm) que será aqui apresentado foi de 1:m=3,5 (sendo m a quantidade total de agregados) e relação água/aglomerante igual a 0,35. De acordo com Helene e Terzian (1992), realizou-se a composição granulométrica dos agregados, obtendo-se menor índice de vazios para a composição de 55% de areia e 45% de pedrisco.

Outros estudos, num futuro próximo serão apresentados, com o valor de m variando de 2 a 3,5.

Dois teores de sílica ativa foram utilizados, em substituição volumétrica, visando a obter-se o teor ótimo de sílica a ser empregado no concreto: 5% e 10%, comparados aos concretos sem adição de sílica e a consistência dos concretos fixada em 230 ± 10mm.

A Tabela 3 mostra as composições dos traços de concretos, bem como o consumo estimado de cimento para cada traço correspondente.

TABELA 3 – Composição dos traços de concreto

Sílica ativa (%)	Traço	a/agl	SP (%)	Cimento (kg/m^3)
0	1:1,925:1,575	0,35	0,5	512,5
5	1:1,925:1,575	0,35	0,55	491,5
10	1:1,925:1,575	0,35	0,6	469,7

Para o ensaio de resistência à compressão, absorção de água por imersão e determinação da frente de penetração de íons cloreto, foram moldados corpos-de-prova (CP) de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. No ensaio de resistência à penetração de íons cloreto, CP de 100 mm de diâmetro por 200 mm de altura.

Depois de 24 horas, os CP foram desmoldados e colocados em câmara úmida, à umidade relativa de 95%±2% e temperatura de 23^{o}C, permanecendo até o início dos ensaios.

2.2.1 – Resistência à compressão axial simples

Os ensaios de resistência à compressão simples foram realizados segundo a NBR 5739/80 e nas idades de 1, 3, 7, 28, 63 e 91 dias.

Antes da realização do ensaio, os corpos-de-prova foram capeados com enxofre para obter uma distribuição uniforme da carga. Observou-se que já nas primeiras idades os corpos-de-prova apresentaram problemas de ruptura. Primeiro o corpo-de-prova descascava, havia a concentração de tensão e depois a ruptura. A partir do fato constatado, os corpos-de-prova passaram a ser retificados. A forma de ruptura é mostrada na Figura 6.



FIGURA 6 – Forma de ruptura de corpos-de-prova preparados por capeamento com enxofre e de topos retificados

2.2.2 – Penetração de cloretos

O ensaio para a determinação da resistência à penetração de cloretos foi realizado conforme a recomendação da ASTM C1202 – 91/AASTHO T277-83, nas idades de 7 e 28 dias.

Este ensaio baseia-se no princípio eletroquímico onde a amostra de concreto é colocada entre duas células eletroquímicas e uma diferença de potencial de 60 V é aplicada no período de seis horas. Nesse tempo são registradas as intensidades de corrente que se desenvolvem através da amostra e, conseqüentemente, a carga passante, indicando o risco de penetração dos íons cloreto.

A preparação da amostra consiste no corte do corpo-de-prova cilíndrico de 10 cm de diâmetro por 20 cm de altura em duas fatias de concreto de 5 cm de altura cada, as quais são seladas lateralmente, impermeabilizando-as. Após o tempo de cura do selante, as amostras são levadas ao dessecador e é aplicado vácuo por três horas, como mostra a Figura 7.



FIGURA 7 – Selagem de amostras lateralmente para ensaio de resistência à penetração de cloretos e acondicionamento de amostras em dessecador a vácuo para ensaio de resistência à penetração de cloretos.

Logo após, coloca-se água desaerada no dessecador, sem que haja contato com o ar, e novamente a bomba de vácuo é ligada, permanecendo por mais uma hora. Finalmente a bomba de vácuo é desligada, permitindo a entrada do ar, e as amostras permanecem saturadas por mais 18±2 horas.

Depois de preparadas, as amostras são colocadas entre duas células de acrílico, uma contendo solução de 3,0% de NaCl (pólo negativo da fonte de alimentação) e outra contendo uma solução de 0,3 N de NaOH (pólo positivo). Aplica-se uma diferença de potencial de 60 V, sendo a corrente monitorada a cada 30 minutos num período de seis horas. Determina-se a carga passante pelos valores de corrente obtidos e conseqüentemente o risco de risco de penetração dos íons cloreto.

TABELA 4 – Análise do risco de penetração dos íons cloreto

Carga passante (C)	Risco de penetração dos íons cloreto
> 4000	Alto
2000 a 4000	Moderado
1000 a 2000	Baixo
100 a 1000	Muito baixo
< 100	Desprezível

2.2.3 – Determinação da frente de penetração de cloretos

O objetivo deste ensaio foi verificar a profundidade de penetração dos íons cloreto no concreto após ciclos de secagem e molhagem em solução padrão de 3,5% NaCl nas idades de 35, 63 e 147 dias. É um método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata recomendado pela UNI 7928:1978 (Otsuki, 1992), similar ao método de aspersão de fenolftaleína na determinação da frente de carbonatação do concreto.

O procedimento de realização dos ciclos está indicado na Figura 8.

Após 4, 8 e 20 ciclos as amostras foram rompidas à tração por compressão diametral e procedeu-se à aspersão de uma solução de nitrato de prata com concentração de 0,1M na superfície exposta. Em seguida os corpos-de-prova foram levados a ambiente iluminado para que a solução pudesse reagir com os cloretos e somente depois de 10 minutos foram feitas as leituras.

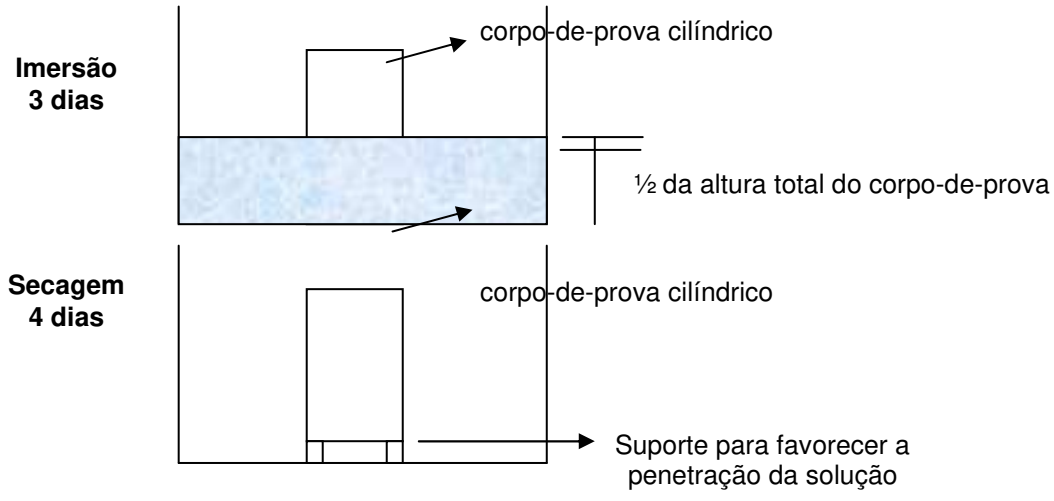


FIGURA 8 – Ilustração do processo para acelerar a corrosão nos corpos-de-prova em ciclos molhagem-secagem

A região com cloretos torna-se clara e o restante do corpo-de-prova (sem íons cloreto) fica escuro (Figura 9).



FIGURA 9 – Corpo-de-prova fraturado após quatro dias da aspersão da solução de nitrato de prata

A aspersão da solução de nitrato de prata gera um precipitado branco, o cloreto de prata, em presença de cloretos livres e o óxido de prata, um precipitado marrom, na ausência de cloretos. É uma reação fotoquímica e, portanto, só ocorre em presença de luz. Destaca-se que é facilmente solúvel em água.

A reação entre os íons cloreto do concreto e a solução de nitrato de prata é descrita como:

$$AgNO_3 + Cl^- \Longrightarrow AgCl + NO_3$$

O método colorimétrico é influenciado pela carbonatação, pois há formação de um precipitado branco de carbonato de prata, porém esse composto é solúvel em ácido nítrico e amônia.

3 – ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1 – Resistência à compressão

Os resultados médios de resistência à compressão axial simples de cada composição das dosagens de concreto estudadas estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 – Resistência à compressão dos concretos estudados

Traço 1:m	Idade (dias)	Concretos com CP V ARI PLUS			Concretos com CP V ARI RS		
		Sem sílica	SFS		Sem sílica	SFS	
			5 (%)	10 (%)		5 (%)	10 (%)
1:3,5	1	42,3	45,7	45,4	28,7	27,2	28
	3	65,2	68	68,7	53,9	54	53,5
	7	78,5	80,1	83,3	65,9	66	65,8
	28	86	95,2	103,2	80,8	82,4	83,2
	63	90,9	98,9	107,7	88,3	92,7	94,4
	91	93,1	102	110,4	93,1	99,5	97,5

Analisando a Tabela 5, observa-se que os fatores como relação a/agl, idade e teor de sílica ativa utilizada em substituição ao cimento têm grande influência na resistência à compressão. Com a diminuição da relação a/agl, aumento da idade dos concretos e aumento também no teor de sílica ativa, todos os traços de concreto apresentaram significativos incrementos de resistência.

Esse aumento de resistência está associado à maior eficiência da sílica ativa e à utilização de maior quantidade de aditivo na sua composição. A ação da sílica ativa, pelo efeito fíler e pela reação pozolânica, e a ação do aditivo, pela defloculação do cimento e melhor hidratação (Silva, 2002).

Os resultados médios de resistência para dosagens com CP V AR RS foram ligeiramente menores que as dosagens feitas com CP V ARI PLUS, devido à presença de escória e à granulometria do cimento (mais grossa), para as mesmas idades. Deve ser ressaltado, conforme análises da Tabela 5, que o ganho de resistência, entre as idades de 63 a 91 dias, no caso do CP V ARI RS, foi muito maior nesse último caso, evidenciando cinéticas químicas diferentes.

Sarkar et al. (1990, apud Dafico, 2001) analisaram microestruturas de pastas por microscópio eletrônico de varredura e verificaram a existência de um efeito em sinergia quando a sílica ativa e a escória foram adicionadas em conjunto. Verificaram que o processo de dissolução da sílica ativa aparece muito cedo, com apenas um dia, e que é seguido pela formação de um gel rico a sete dias de idade, o qual se transforma em um denso gel de C-H-S em 28 dias. Já a hidratação da escória segue a uma taxa ainda muito mais lenta, uma vez que o CH necessário à sua reação é usado pela sílica ativa nas idades menores.

Em todos os traços estudados, nota-se o efeito da sílica ativa na resistência inicial somente a partir da idade de três dias. Na maioria dos casos (principalmente em concretos com CP V ARI RS), as resistências de concretos com sílica ativa na idade de um dia foram menores que as dos concretos de referência (sem sílica).

A substituição volumétrica da sílica pelo cimento nos teores propostos ocasionou um incremento máximo de resistência em torno de 18% para concretos com cimento CP V ARI PLUS, enquanto o incremento maior para concretos com cimento CP V ARI RS foi de 7%, ambos na idade de 91 dias.

Assim, se considerado apenas o cimento Portland como único aglomerante, em todos os casos, o incremento obtido é muito maior. Isso é importante, mormente se for considerada a energia despendida para gerar o clínquer necessário para a hidratação na obtenção de mesmo nível de resistência.

3.2 – Resistência à penetração de cloretos

As cargas passantes nos concretos com CP V ARI PLUS e CP V ARI RS são apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

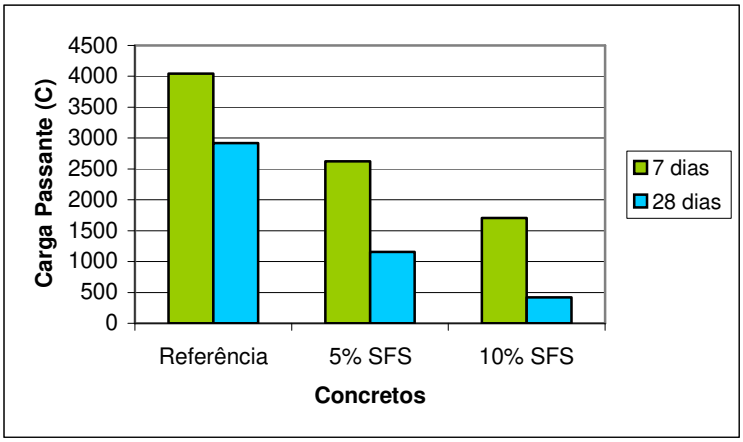


FIGURA 9 – Carga passante dos concretos com CP V ARI PLUS

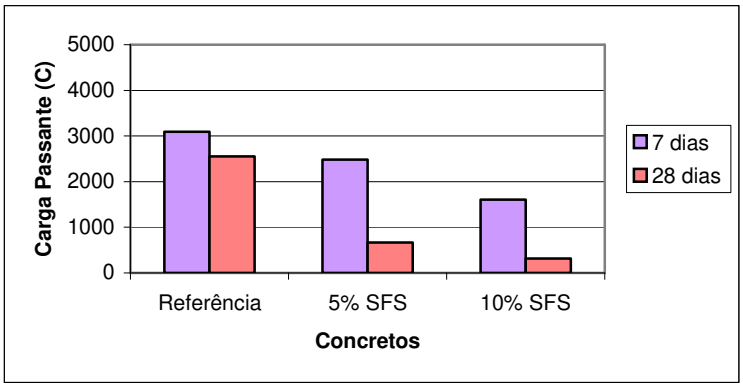


FIGURA 10 – Carga passante dos concretos com CP V ARI RS

A Tabela 6 apresenta os riscos de penetração dos íons cloreto dos concretos de acordo com a carga passante obtida (Figuras 9 e 10).

TABELA 6 – Risco de penetração dos íons cloreto dos concretos analisados

Concretos	Risco de penetração dos íons cloreto			
	CP V ARI PLUS		CP V ARI RS	
	7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
Referência	Alto	Moderado	Moderado	Moderado
5% SFS	Moderado	Baixo	Moderado	Muito baixo
10% SFS	Baixo	Muito baixo	Baixo	Muito baixo

Analisando as Figuras 9 e 10 juntamente com a Tabela 6, verifica-se que os riscos de penetração dos íons cloreto em concretos confeccionados com CP V ARI RS são menores. Sabe-se que os aluminatos combinam-se com os cloretos livres, prolongando o avanço da frente de penetração dos íons cloreto.

Quanto à influência da sílica, nota-se seu efeito já nos sete dias de idade, porém é mais perceptível e significativo aos 28 dias. Aos sete dias já se observa variação de alta para baixa permeabilidade do concreto referência para o concreto com 10% de SFS, e aos 28 dias verifica-se permeabilidade muito baixa.

3.3 – Determinação da profundidade de penetração de íons cloreto

A Tabela 7 apresenta a profundidade de penetração de íons cloreto após aspersão da solução de nitrato de prata com concentração de 0,1 M em amostras de concreto fraturadas.

TABELA 7 – Frente de penetração dos íons cloreto dos concretos analisados

Cimentos	Concretos	Frente de penetração (mm)	
		4 ciclos	8 ciclos
CP V ARI PLUS	Referência	3,6	4,3
	5% SFS	2,7	3,0
	10% SFS	2,1	2,2
CP V ARI RS	Referência	3,1	4,4
	5% SFS	2,5	3,1
	10% SFS	2,0	2,8

Verifica-se que a profundidade de penetração dos íons cloretos após quatro e oito ciclos foi muito pequena, atingindo a máxima de 4,4 mm para o concreto de referência com CP V ARI RS. Assim, observa-se que os íons cloretos não atingiram a armadura em nenhum dos concretos analisados, não apresentando nenhum risco para o início da corrosão.

Concretos de melhor qualidade, como indicado pela baixa carga passante (Figura 10), apresentaram menor profundidade de penetração de íons cloretos após diferentes períodos de imersão parcial, e a profundidade de penetração aumenta com o aumento do tempo de exposição na solução de NaCl, como era esperado.

Como nas outras propriedades analisadas, a sílica proporcionou efeito benéfico na resistência à penetração de íons cloretos em comparação com os concretos sem sílica. Quanto ao tipo de cimento utilizado, a diferença foi muito pequena, obtendo-se menores valores de frente de penetração de íons cloreto em concretos com CP V ARI PLUS.

3.4 – Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica

As Tabelas 8 e 9 mostram os valores de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica obtidos para concretos com CP V ARI PLUS e com CP V ARI RS, respectivamente.

TABELA 8 – Absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica de concretos com CP V ARI PLUS

Idade	Concretos	Absorção (%)	I.V. (%)	Massa específica (g/cm^3)			
				Seca	Após saturação	Após saturação e fervura	Real
7 dias	Referência	4,7	11,02	2,37	2,47	2,48	2,66
	5% SFS	4,4	10,44	2,37	2,47	2,48	2,65
	10% SFS	3,2	7,77	2,39	2,47	2,47	2,60
28 dias	Referência	3,4	8,06	2,36	2,44	2,44	2,57
	5% SFS	3,3	7,71	2,36	2,43	2,43	2,55
	10% SFS	2,3	5,33	2,36	2,42	2,42	2,50

TABELA 9 – Absorção de água por imersão, índice de vazios (I.V.) e massa específica de concretos com CP V ARI RS

Idade	Concretos	Absorção (%)	I.V. (%)	Massa específica (g/cm^3)			
				Seca	Após saturação	Após saturação e fervura	Real
7 dias	Referência	5,0	11,67	2,35	2,48	2,47	2,66
	5% SFS	3,9	9,14	2,35	2,46	2,45	2,59
	10% SFS	3,0	7,02	2,36	2,44	2,43	2,54
28 dias	Referência	4,2	9,73	2,34	2,43	2,43	2,59
	5% SFS	3,4	7,86	2,35	2,42	2,42	2,55
	10% SFS	2,3	5,47	2,36	2,41	2,41	2,49

Para melhor visualização, construíram-se os gráficos de absorção de água por imersão e índice de vazios de cada concreto, representados nas Figuras 11 e 12.

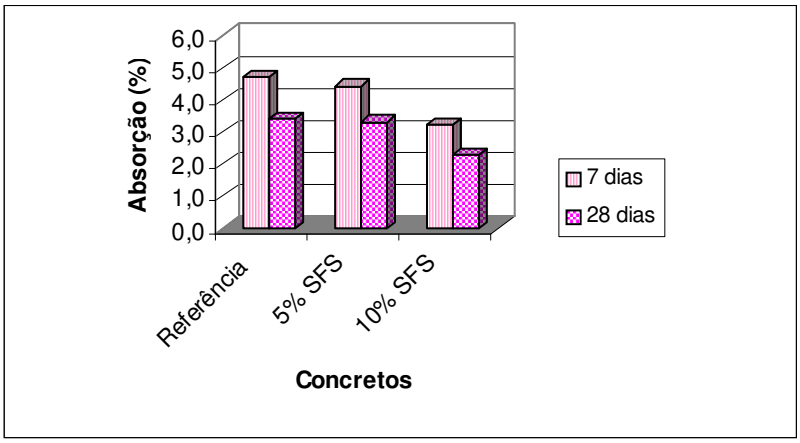


FIGURA 11 – Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI PLUS

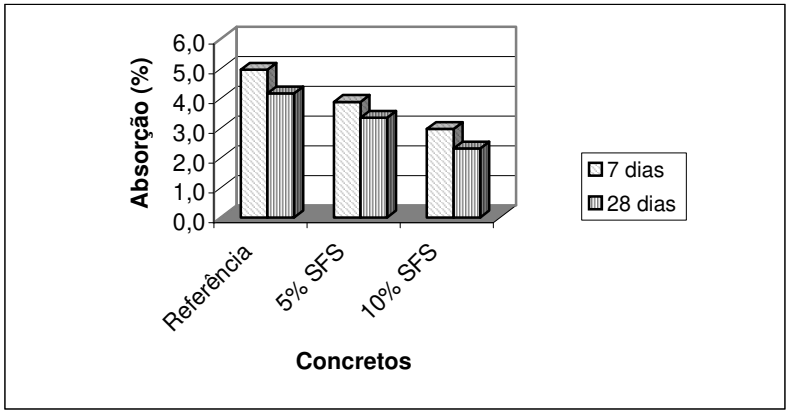


FIGURA 12 – Absorção de água por imersão de concretos com CP V ARI RS

Observa-se que a absorção de água nos concretos com CP V ARI RS foi maior que com CP V ARI PLUS nas primeiras idades, porém tende a igualar aos 28 dias, devido à lenta reação da escória no CP V ARI RS.

O desempenho dos concretos com adição de SFS nas propriedades de absorção de água por imersão e índice de vazios foi excelente. Observou-se uma redução em torno de 30% na absorção, e conseqüentemente no índice de vazios, em concretos com CP V ARI PLUS, e em torno de 45% em concretos com CP V ARI RS, aos 28 dias.

O CEB – 192 relaciona a absorção de água do concreto com a sua qualidade: menor que 3,0%, baixa absorção e boa qualidade; de 3,0% a 5,0%, absorção e qualidade média, e maior que 5%, alta absorção e qualidade pobre. Somente os concretos com sílica de Fe-Si ou silício metálico apresentaram baixa absorção de água. O restante dos concretos pesquisados apresentou absorção média.

4 – CONCLUSÕES

Conclui-se que a adição da sílica ativa em concretos proporciona maior capacidade de proteção à penetração de íons cloreto e, conseqüentemente, maior durabilidade às estruturas de concreto armado.

Na análise experimental da resistência à penetração de íons cloreto dos concretos, verificou-se que os concretos com SFS apresentaram maior proteção das armaduras frente à ação de cloretos, enquanto o concreto sem sílica apresentou risco moderado de penetração de íons cloreto; com adição de SFS, o risco de penetração foi muito baixo. É de se esperar um retardamento da instalação do processo corrosivo quando é utilizado o concreto armado, com sílica ativa.

Esses resultados foram confirmados com o método colorimétrico utilizado. Após oito ciclos de imersão parcial e emersão em solução de 3,5% de NaCl, o método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata em superfícies fraturadas de concreto registrou um avanço máximo de íons cloreto de 4,4 mm de espessura. Com adição de sílica ativa, essa frente reduziu-se pela metade. Esses valores são muito pequenos em comparação com o cobrimento mínimo da armadura exigido por norma. Para estruturas de concreto armado expostas a ambientes marinhos ou industriais (classe de agressividade forte) a NBR 6118/03 determina cobrimento mínimo de 35 mm, embora não considere a adição de sílica ativa.

Destaca-se que o tipo de cimento deve ser levado em consideração, pois a composição química do cimento tem grande influência em relação à fixação de cloretos, uma vez que os compostos C_3A e C_4AF combinam-se com íons cloreto para formar os cloroaluminatos, diminuindo o seu fluxo de penetração. Os concretos com CP V ARI RS apresentaram menor carga passante e, portanto, menor risco de corrosão que os concretos confeccionados com CP V ARI PLUS.

O teor recomendado a ser adicionado em substituição volumétrica ao cimento Portland é de 10%, o qual apresentou, na maioria das dosagens estudadas, melhor eficiência.

BIBLIOGRAFIA

AÏTCIN, P. C. *Concreto de alto desempenho*. Tradução de Geraldo Serra. São Paulo: Pini, 2000.

AZEVEDO, C. S. *Contribuição das adições minerais para a resistência à corrosão da armadura do concreto*. Goiânia, 2001. Dissertação [Mestrado] – Universidade Federal de Goiás.

BENTZ, D. P.; GARBOCZI, E. J. Percolation of phases in a three-dimension cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, v. 21, p. 325-344, 1991.

BROOMFIELD, J. P. *Corrosion of steel in concrete*. St. Edmundbury Press, 1997.

COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON. *Diagnosis and assessment of concrete structures*: state of the art report. Bulletin d' Information n. 192, jan. 1998.

DAFICO, D. A. *Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz*. Florianópolis, 2001. 191 p. Tese [Doutorado] – Universidade Federal de Santa Catarina.

HELENE, P. R. L. *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. São Paulo, 1993. Tese [Livre-Docência] – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

HELENE, P. R. L.; TERZIAN, P. *Manual de dosagem*. São Paulo: Pini, 1992.

LIBORIO, J. B. L. Avanços tecnológicos dos concretos estruturais nos últimos 30 anos. In: IBRACON 30 ANOS. São Paulo, 2002. 1 CD-ROM.

LIBORIO, J. B. L. et al. Desenvolvimento tecnológico dos concretos nos últimos 50 anos. In: CONCRETO COLLOQUIA 2003. São Carlos, 2003. 1 CD-ROM.

MELO, A. B. Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland. São Carlos, 2000. Tese [Doutorado] – Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais IFSC – IQSC – EESC, USP.

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

OTSUKI, N.; NAGATAKI, S.; NAKASHITA, K. *ACI Materials Journal*, p. 587-592, 1992. Technical paper.

PAPWORTH. F. *Production of silica fume*. 1997.

RAO, G. A. Influence of silica fume replacement of cement on expansion and drying shrinkage. *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 10, p. 1505-1509, 1998.

SILVA, V. M. Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas executados com e sem adição de sílica ativa. São Carlos, 2002. Dissertação [Mestrado] – Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais IFSC – IQSC – EESC, USP.