

# DETERIORAÇÃO DE BETÃO

Trabalho baseado nos seguintes trabalhos:

Tese de mestrado por Eng<sup>o</sup> Civil Chris Danckaerts – (1983-1984)

Título original: ‘**Korrosie van beton**’

Tese de mestrado por Eng<sup>o</sup> Civil – Arquitecto Erik Ulrix (1985 – 1986)

Título original: ‘**Aantasting van Natuursteen**’

Tese de mestrado por Eng<sup>a</sup> Civil – Arquitecta Saskia Broeckx – (1991)

Título original: ‘**Aantasting van Beton in Marien Milieu**’

Tese de mestrado por Eng<sup>o</sup> Civil – Frederic Bertrem – (1992 – 1993)

Título original: ‘**Aantasting van Beton in Marien Milieu**’

Promotor: Prof. Dr. Eng<sup>o</sup>-Civil D. Van Gemert

KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN

*Universidade Católica de Lovaina*

Faculteit Toegepaste Wetenschappen

*Faculdade de Ciências Aplicadas*

DEPARTEMENT BOUWKUNDE

*Departamento de Construção Civil*

## **Tradução do flamengo, interpretação, compilação e actualização por:**

Eng<sup>o</sup>-Arq<sup>o</sup> Erik Ulrix

Rua Gil Vicente nr 4 Arcena 2615-223 Alverca

tel: + 351 219 578 888

fax: + 351 219 578 890

e-mail: [erik.ulrix@biu.pt](mailto:erik.ulrix@biu.pt)

[www.biu.pt](http://www.biu.pt)

# CONTÉÚDO

## PREFACE

## INTRODUÇÃO GERAL

## CAPÍTULO I: DETERIORAÇÃO DO BETÃO

### I.1. Introdução

### I.2. Deterioração por ácidos

#### I.2.1. Introdução

#### I.2.2. Mecanismo da reacção

#### I.2.3. Factores de influência

#### I.2.4. Características dos vários ácidos

##### I.2.4.1. Ácidos inorgânicos

- a. ácido clorídrico (HCl)
- b. ácido carbónico (CO<sub>2</sub> dissolvido em H<sub>2</sub>O)
- c. ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- d. ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)
- e. sulfide de hidrogénio
- f. ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)
- g. ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

##### I.2.4.2. Ácidos orgânicos

- a. ácidos orgânicos (humus)
- b. ácido acético (vinagre)
- c. ácido de lactico
- d. ácido oxálico
- e. ácido vínico

#### I.2.5. Corrosão por ácido carbónico

##### I.2.5.1. Descrição do problema

##### I.2.5.2. Factores de influência

- a. dureza da água
- b. presença de outros sais
- c. pH da água

#### I.2.6. Protecção contra a deterioração por ácidos

## I.3. Deterioração do betão por acção dos sulfatos

### I.3.1. Introdução

### I.3.2. Aparência de sulfatos

### I.3.3. Mecanismo da deterioração por sulfatos

#### I.3.3.1. Formação de matérias expansivas

- a. formação de gesso
- b. formação de etringite
- c. formação de taumasite

#### I.3.3.2. Teorias de expansão

### I.3.4. Factores de influência

#### I.3.4.1. O tipo de cimento

- a. cimento Portland
- b. cimento de alto forno
- c. cimento sobre-sulfatado
- d. cimento pozolánico
- e. cimento de aluminoso

#### I.3.4.2. Permeabilidade do betão

#### I.3.4.3. Resumo da qualidade do betão

#### I.3.4.4. Natureza dos sulfatos presentes

- a. em geral
- b. deterioração por uma solução  $\text{CaSO}_4$
- c. deterioração por uma solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- d. deterioração por uma solução  $\text{MgSO}_4$
- e. ensaios comparativos

#### I.3.4.5. Presença de outros iões em solução, aplicação: agressividade de água do mar

#### I.3.4.6. Influência da temperatura

### I.3.5. Ensaaios

## I.4. Deterioração por sais inorgânicos e orgânicos

### I.4.1. Sais inorgânicos

#### I.4.1.1. Introdução

#### I.4.1.2. Aniões

- a. sulfatos
- b. cloretos
- c. nitratos
- d. carbonatos
- e. fosfatos
- f. silicatos
- g. fluoretos

#### I.4.1.3. Catiões

- a. Magnésio
- b. Amónia

### I.4.2. Sais orgânicos

## I.5. Reacção alcali-inertes

### I.5.1. Introdução

### I.5.2. Mecanismo da reacção

#### I.5.2.1. Princípio e padrão dos danos

#### I.5.2.2. Teorias sobre o mecanismo da reacção

- a. teoria da absorção
- b. teoria da pressão osmótica

### I.5.3. Factores de influência

#### I.5.3.1. em geral

#### I.5.3.2. teor em alcalis do cimento

#### I.5.3.3. o tipo do cimento

#### I.5.3.4. o tipo de inertes

#### I.5.3.5. a humidade

#### I.5.3.6. temperaturas mais elevadas

### I.5.4. Ensaio em relação à reactividade dos alcalis

#### I.5.4.1. Ensaio para a determinação da reactividade potencial dos inertes

#### I.5.4.2. Ensaio para a reactividade potencial das combinações cimento-inertes

### I.5.5. Reacção alcali-carbonatos

### I.5.6. Evitar ou limitar a reacção alcali-inertes

## I.6. Deterioração por água macia

### I.6.1. Introdução

### I.6.2. Dureza da água

### I.6.3. O efeito erosivo da água macia

### I.6.4. Factores de influência

#### I.6.4.1. Dureza da água

#### I.6.4.2. Água corrente ou água estagnada

#### I.6.4.3. tipo de cimento

#### I.6.4.4. densidade do betão

### I.6.5. Protecção contra a erosão

## I.7. Ensaios de deterioração acelerada em laboratório

### I.7.1. Âmbito do ensaio

### I.7.2. Descrição do ensaio - execução do ensaio

#### I.7.2.1. Fabrício dos provetes

#### I.7.2.2. Soluções adoptadas

#### I.7.2.3. Esquema do ensaio

#### I.7.2.4. Observações e medições

### I.7.3. Interpretação dos resultados

#### I.7.3.1. Observação geral

#### I.7.3.2. Pesagens

- a. influência do tipo de solução
- b. influência da concentração da solução
- c. influência da superfície imersa
- d. influência do factor água/cimento
- e. influência do tipo de cimento

### I.7.4. Conclusões

# CAPÍTULO II: CORROSÃO DAS ARMADURAS

## II.1. Introdução

## II.2. Carbonatação

### II.2.1. O processo de carbonatação

#### II.2.1.1. O mecanismo da reacção

#### II.2.1.2. Influência da carbonatação no pH do betão

#### II.2.1.3. Indicação da carbonatação

### II.2.2. A velocidade da carbonatação

#### II.2.2.1. em geral

#### II.2.2.2. Fórmulas

#### II.2.2.3. Interpretação das fórmulas

### II.2.3. Factores que influenciam o processo de carbonatação

#### II.2.3.1. A permeabilidade do betão

a. a razão água/cimento

b. o teor de humidade do betão

c. o tipo de cimento

d. outros factores

#### II.2.3.2. A temperatura

#### II.2.3.3. A pressão parcial de CO<sub>2</sub>

### II.2.4. Dados experimentais da literatura

#### II.2.4.1. Deduções teóricas

#### II.2.4.2. Dados reais de carbonatação

#### II.2.4.3. Conclusão

### II.2.5. Consequências da carbonatação do betão

## II.3. Corrosão das armaduras

### II.3.1. Protecção do aço pelo betão

#### II.3.1.1. Recobrimento do betão

- a. espessura
- b. permeabilidade
- c. presença de fissuras

#### II.3.1.2. Passivação do aço

#### II.3.1.3. Resistência eléctrica

### II.3.2. Perda de protecção do aço

#### II.3.2.1. Carbonatação

#### II.3.2.2. Cloretos

#### II.3.2.3. Influência de fissuras

### II.3.3. Condições para corrosão de armaduras

#### II.3.3.1. Perda do ambiente alcalino e/ou presença de cloretos

#### II.3.3.2. Presença de humidade

#### II.3.3.3. Afluência de oxigénio

#### II.3.3.4. Presença de diferenças potenciais electro-químicas

### II.3.4. Reacções de corrosão

#### II.3.4.1. Diferenças potenciais

#### II.3.4.2. O processo electro-químico

#### II.3.4.3. Danos provenientes da corrosão

### II.3.5. Corrosão sob tensão e fragilização do aço devido ao hidrogénio

#### II.3.5.1. Mecanismos

- a. corrosão sob tensão
- b. fragilização do aço por hidrogénio
- c. perigo

#### II.3.5.2. Condições

#### II.3.5.3. Observação

### II.3.6. Estudo da corrosão das armaduras

#### II.3.6.1. Ensaio acelerados de corrosão

#### II.3.6.2. Potenciais semi-célula do aço no betão

### II.3.7. Protecção contra a corrosão das armaduras

II.3.7.1. Grau de corrosão permitido

II.3.7.2. Recobrimento do betão

II.3.7.3. Aplicação dum revestimento na superfície do betão

II.3.7.4. Aplicação de revestimentos na superfície do aço

II.3.7.5. Protecção catódica

### II.3.8. Referências

## II.4. Influência de cloretos na corrosão das armaduras

II.4.1. Introdução

II.4.2. Origem dos cloretos

II.4.3. Cloreto livre e cloreto 'ligado'?

II.4.4. Mecanismo de corrosão

II.4.4.1. Difusão

II.4.4.2. Condições para corrosão por cloretos

II.4.4.3. Corrosão por cloretos

II.4.5. Teor em cloretos

II.4.6. Medidas de protecção

## CAPÍTULO III: DANOS POR GELO E SAIS DE DEGELO

Não traduzido por enquanto.

Os danos provenientes do gelo não são muito frequentes em Portugal, mas oportunamente será traduzido pelo interesse do conhecimento dos mecanismos de deterioração, similares aos fenómenos de elevada presença de sais.



## CAPÍTULO IV: REPARAÇÃO

### IV.1. Introdução

### IV.2. Medidas possíveis

### IV.3. Materiais de reparação

IV.3.1. argamassas de reparação à base de cimento

IV.3.2. betão projectado

IV.3.3. argamassas à base de cimento-polímeros

IV.3.4. argamassas à base de resinas sintéticas

### IV.4. Algumas aplicações

IV.4.1. Reparação de corrosão de armaduras

IV.4.1.1. Carbonatação

IV.4.1.2. Cloretos

IV.4.2. Enchimento de fissuras

ANEXO: terminologia química de cimento

RESUMO/CONCLUSÃO

LISTA DE REFERÊNCIAS

## PREFÁCIO

No ciclo dos trabalhos que tenho vindo a escrever acerca de vários temas relacionados com o comportamento dos materiais correntes na construção e arte, este trabalho pretende ser um contributo para o entendimento do fenómeno da **DETERIORAÇÃO DO BETÃO**.

Sendo assim pode-se tornar um instrumento de trabalho para cada um que tem a ver com a CONSERVAÇÃO e RECUPERAÇÃO.

A tradução e actualização deste trabalho tem duas vertentes: em primeiro lugar pretende ser uma homenagem à filosofia do autor 'melhor conhecimento, melhores decisões', ao benefício de tudo e todos, mas sobretudo é um agradecimento pessoal ao grupo de trabalho do Prof. Dr. Engº Dionysus Van Gemert da Universidade Católica de Leuven e os inúmeros assistentes e estudantes de Mestrado e Doutoramento que ele tem vindo a formar e inspirar.

Engº Civil - Arqº Erik Ulrix

Alverca, MAIO 2002

em dedicação à minha colega e esposa Engª Denise Dacach Ulrix

*Agradecimentos especiais a todos os colegas que vão enviando observações e corecções a este trabalho e que têm permitido a actualizar e tornar mais útil o mesmo.*

## INTRODUÇÃO GERAL

### A importância do fenómeno 'Corrosão do betão'

Nos países industrializados o betão tornou-se o material de construção mais utilizado. Esta posição privilegiada provém das aplicações diversas que o betão conheceu nas últimas décadas. A razão para este desenvolvimento pode ser atribuído por uma combinação de vários factores:

- \* a matéria prima é praticamente presente em todo lado e em quantidades praticamente ilimitadas
- \* o fabrico do betão é simples
- \* o betão confere uma função estrutural em várias aplicações
- \* o betão tem uma grande durabilidade. Entendemos por durabilidade a sua aptidão para responder estruturalmente ás funções para o qual foi projectado durante um período de tempo estabelecido, sem necessitar grandes custos de manutenção ou reparação. A durabilidade é altamente determinada pela resistência contra influências agressivas do ambiente.

É sobretudo o aspecto da durabilidade que é posto em questão ultimamente. Antigamente considerava-se que o betão era isento de manutenção. Esta característica presumida contribuiu muitas vezes na escolha do betão como material de construção. Nos últimos anos no entanto verifica-se cada vez mais casos de deterioração do betão. Nos Países Baixos já foi introduzido o termo 'apodrecimento do betão'. Felizmente a maior parte das construções em betão não apresentam danos. Um betão de boa qualidade ainda pode ser considerado como isento de manutenção. Mesmo que a quantidade de betões danificados ainda é relativamente baixa em comparação com o volume de construções em betão, o fenómeno do betão deteriorado já se tornou um assunto suficientemente importante para estudar, porque as reparações são geralmente custosas.

A questão que se punha, é como explicar a frequência actual dos casos de deterioração. Três tipos de factores ocupam um papel nesta matéria: factores estatísticos, climatológicos e técnicos.

## 1. Factores estatísticos

O betão só é utilizado em grande escala a partir dos anos '50- '60. Esta evolução foi a consequência dum 'boom' de construção que se verificou naquela época (tabela 0.1. e 0.2) e resultado dum conhecimento técnico melhor do material betão.

ANO	TOTAL	Habitação	Indústria	Edifícios Especiais	Reparação	Edifícios Agrícolas
1953	1.492,4	797,2	265,8	269,8	91,8	67,8
1954	1.697,0	795,8	382,4	315,4	125,7	77,7
1955	1.966,9	1.011,6	493,5	269,5	104,5	87,8
1956	2.491,5	1.425,2	543,2	324,2	119,4	79,5
1957	2.481,0	1.464,7	499,5	332,0	114,5	70,3
1958	2.576,8	1.361,6	583,7	432,0	132,3	67,2
1959	2.751,4	1.468,3	575,3	467,4	147,7	92,7
1960	3.011,0	1.539,6	749,1	463,0	160,4	98,9
1961	3.444,4	1.879,0	773,2	512,0	159,3	120,9
1962	3.266,4	1.526,8	810,1	653,1	161,6	114,8
1963	3.901,4	1.830,5	1.029,7	674,4	211,0	155,8
1964	5.161,0	2.563,8	1.173,1	927,2	276,7	220,2
1965	5.806,0	3.199,9	1.221,4	864,7	297,7	222,3
1966	6.985,0	3.497,6	1.863,0	1.044,6	317,6	262,2

Tabela 0.1. Montante total das licenças de construção concedidas nos Países Baixos em milhões de florins (fonte: Bouwperspektief, Universitaire Pers Rotterdam, 1968)

Em Portugal alguma evolução neste sentido pode ser representado pelo consumo anual de cimento ao nível nacional:

ANO	VOLUME
1983	6.294
1984	5.491
1985	5.272
1986	5.408
1987	5.833
1988	6.428
1989	6.641
1990	7.124
1991	7.418
1992	7.583
1993	7.502
1994	7.558
1995	7.391

Tabela 0.2. Consumo de Cimento em Portugal (fonte: CIMPOR, 1996)

Uma vez que a deterioração do betão é resultado dum processo que geralmente decorre lentamente, é só agora que estamos a ser confrontados com danos nas construções daquela época.

Além disso verificamos que só nos últimos anos se procede a uma inspecção regular das construções em betão. Consequentemente todos os danos acumulados anteriormente só se apresentam agora. Não há razão para pânico: pode-se considerar que a frequência actual de casos de deterioração é muito elevada comparada com a frequência que se poderá esperar no futuro.

## 2. Factores climatológicos

Os últimos anos a poluição atmosférica e da água aumentou muito. Assim o valor pH da água pluvial baixou de 6 para aproximadamente 4.5. O nosso ambiente tornou-se significativamente mais ácido e por consequente, mais agressivo para o betão. Isto leva a um aumento dos problemas de durabilidade.

## 3. Factores tecnológicas

Alguns hábitos têm um efeito prejudicial na durabilidade do betão. Alguns destes hábitos eram, sobretudo no começo, por ignorância, mas outros actualmente por uma 'avareza' exagerada. Antigamente estes 'defeitos' eram frequentes e uma grande quantidade dos casos de deterioração são devidos a estes 'mau hábitos', como por exemplo:

- \* recobrimento insuficiente do betão
- \* razão água/cimento demasiadamente elevado
- \* compactação insuficiente do betão
- \* falta de cura posterior
- \* utilização de aceleradores com cloretos
- \* utilização exagerada de sais de degelo no inverno

Como já mencionado, a maior parte das construções em betão não sofrem de danos durante o seu tempo de utilização. Nas construções onde surgem danos quase sempre verificamos uma combinação de várias influências que reforçam a sua acção prejudicial, por exemplo: um betão poroso num ambiente altamente agressivo.

### Terminologia:

Nem todos os danos de betão são casos de corrosão. Segundo o CEB (ref. 4, p. 1/6) pode-se propor como definição possível da corrosão do betão: degradação e desintegração de estruturas de betão sob a influência de matérias agressivas.

Podemos distinguir 2 tipos de deterioração:

1. Deterioração do próprio betão: isto é normalmente um processo químico ou físico-químico. Os tipos de deterioração mais importantes desta categoria são tratados no capítulo I.
2. Deterioração das armaduras (corrosão das armaduras): isto é a consequência dum processo electro-químico e é tratado no capítulo II.

A deterioração por gelo e saís de degelo não pertence a nenhuma das 2 categorias, porque trata-se de danos provocados por processos físicos. No entanto tratamos de discutir esta deterioração também porque se apróxima mais da deterioração por substâncias nocivas (gelo e saís de degelo), do que dos danos causados por por exemplo solitação mecânica. Os danos por gelo e saís de degelo são tratados no capítulo III.

### Âmbito deste trabalho:

A intenção desta tese consiste num estudo da literatura referente aos aspectos diversos do fenómeno da deterioração do betão.

Os diversos capítulos seguem uma esquema similar:

- \* descrição dos mecanismos de deterioração
- \* investigação da influência de alguns factores
- \* estudo dos fenómenos de corrosão
- \* medidas de protecção

No último capítulo são estudadas as possibilidades de reparação de estruturas em betão.

A intenção deste trabalho não é tentar ser completo, mas deve ser considerada como uma introdução no problema da deterioração do betão para todos os interessados.

Este documento tem um carácter ‘interactivo’ – agradecemos a todos dar um ‘feedback’ em relação a este documento.

Além do estudo de literatura foi executada uma série de ensaios para verificar a influência dos diversos tipos de cimento na resistência do betão contra soluções agressivas. A intenção dos ensaios é verificar se é possível simular no laboratório os mecanismos de deterioração numa forma acelerada.

Os resultados da série de ensaios encontra-se no capítulo I, par. 7.

# CAPÍTULO I: A DETERIORAÇÃO DO BETÃO.

## I.1. Introdução

Devido à sua estrutura porosa o betão é muito sensível à deterioração por matérias agressivas. Praticamente todas as ligações químicas exercem um ou outro efeito nocivo sobre o betão.

Chamamos a durabilidade do betão a sua aptidão para resistir durante um certo tempo às influências nocivas.

O tipo de deterioração que se apresenta depende das ligações químicas presentes no betão e do tipo de agressão que este sofre. A velocidade de deterioração é determinada pela velocidade com a qual as substâncias agressivas conseguem penetrar no betão, ou em outras palavras depende das características físicas do betão (permeabilidade, porosidade).

O betão pode sofrer de deterioração de duas maneiras:

1. a presença de matérias reactivas no betão pode estar na base dum processo de deterioração dentro da massa do betão. O único exemplo de um mecanismo de reacção destes conhecido até hoje é a reacção alkali-inertes (I.5.).

2. O betão é normalmente atacado por fora (reacção em superfície). Substâncias agressivas podem penetrar no sistema poroso e causar uma deterioração física ou química. Em função do tipo do 'agressor' o betão pode sofrer dois tipos de deterioração:

a) pela reacção das substâncias agressivas com componentes do betão formam-se ligações solúveis que podem ser deslavadas = deterioração por erosão química.

Exemplos deste processo de deterioração encontramos na acção de ácidos (I.2.), sais (I.4.) e água 'macia' (I.6.).

b) formação de ligações expansivas pela reacção de iões penetrando o betão. Isto causa tensões no betão que resultam em formação de fissuras quando é ultrapassada a resistência à tracção.

A esta categoria pertence a deterioração por sulfatos (I.3.).

Neste capítulo são estudados os agressores principais do betão à base de elementos de literatura. Isto inclui:

- \* o mecanismo da deterioração
- \* aspecto visual dos danos
- \* a influência de alguns factores
- \* ensaios para verificar a agressividade
- \* a protecção contra a deterioração

Nós nos limitamos conscientemente neste estudo às substâncias que implicam num perigo real para a durabilidade do betão. Por exemplo não tratamos da deterioração por bases (alcalinos) porque a deterioração com as concentrações presentes na natureza é tão lenta, que não consiste um perigo para a construção no prazo de vida útil previsto para o betão.

## I.2. Deterioração por ácidos

### I.2.1. Introdução

Numa fase aquosa sempre uma parte das moléculas de água é dissociada em iões  $H^+$  e  $OH^-$  conforme a reacção:



O produto por multiplicação das concentrações dos dois iões é constante e igual a  $10^{-14}$  com temperaturas normais.

Em água neutra ambos os iões são presentes na mesma concentração ( $= 10^{-7}$ ). Por definição o pH desta água é 7.

$$pH = -\log_{10}H^+ = -\log 10^{-7} = 7$$

Na presença de ácidos, bases e sais em solução a concentração de  $H^+$  é alterada e por consequente o pH também.

No caso de ácidos há mais iões  $H^+$  em solução do que iões  $OH^-$ , no entanto o produto das duas concentrações mantem-se igual a  $10^{-14}$ . O pH da solução diminui na medida que a concentração do ácido aumenta.

O ion  $H^+$  é muito móvel. Quando surgir uma possibilidade para reagir, irá reagir. No caso específico onde a água ácida actua no betão, ocorre um intercâmbio de iões entre o ácido e os componentes do cimento. Dependente da solubilidade dos produtos formados o ácido pode ser não-nocivo até muito nocivo.

Estruturas de betão podem ser atacadas por águas ácidas do subsolo, seja por águas ácidas industriais.

Na maior parte das vezes o pH da água dos solos situa-se entre 4 e 11. Água com pH inferior a 6 ou superior a 9 é provavelmente poluída industrialmente.

A causa principal da acidez em águas naturais é a presença de  $CO_2$  dissolvido (dióxido de carbono) e ácidos orgânicos de humus.

Em paús e águas paradas a acidez é ainda reforçada pela presença de  $H_2SO_4$  e  $H_2SO_3$ .

O pH da água do solo é igualmente influenciado pela espessura da camada de humus superior, pela distância até à superfície e pela cota do nível freático, como ilustrado nas figuras seguintes:

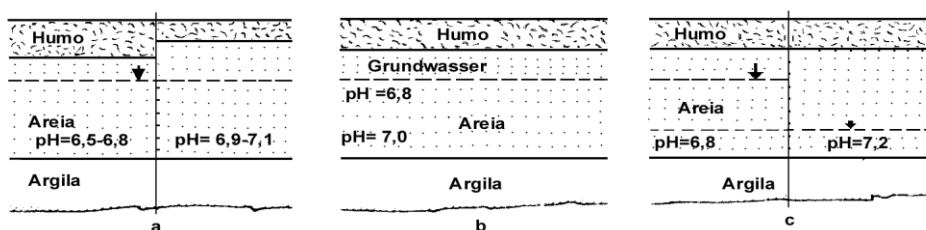


fig. 1a: quanto mais espessa a camada de humus, quanto mais baixo o pH da água do solo. A água percorrendo absorve mais iões ácidos.

fig. 1b: quanto maior a distância da superfície, mais alto o pH. A difusão de  $CO_2$  para baixo é menos pronunciada.

fig. 1c: quanto mais alto o nível freático, mais baixo o pH.

O pH da água do solo é igualmente dependente das estações. No inverno o pH é mais baixo, porque a água fria absorve mais  $CO_2$ .

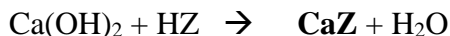


### I.2.2. Mecanismo de reacção

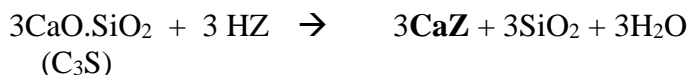
Os ácidos atacam gradualmente o betão a partir da superfície. O betão alcalino endurecido consiste basicamente em:

1. cal livre (Ca(OH)<sub>2</sub>)
2. sais da base forte Ca(OH)<sub>2</sub> e o ácido silícioso muito fraco SiO<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S)

1. O hidróxido de cálcio será facilmente neutralizado pela água ácida:



2. Os silicatos de cálcio podem igualmente ser dissolvidos por ácidos. Praticamente todos os ácidos são mais fortes que o ácido silícioso. Por consequência o ácido silícioso será expulso dos seus sais por estes ácidos:



### NOCIVIDADE:

A medida em que ácidos causam a deterioração do betão é determinada pela solubilidade dos sais formados (CaZ).

Quando os sais são facilmente solúveis em água, o betão é atacado de fora para dentro pelos ácidos. O ligante do betão é dissolvido e finalmente ocorre a deterioração total do betão.

As consequências visuais da corrosão por ácidos é:

- a rugosidade do betão
- o saltar de pequenos inertes
- os inertes ficam em superfície

### I.2.3. Factores de influência

A velocidade com a qual a corrosão por ácidos ocorre é determinada, entre outros por:

\* a concentração do ácido: um ácido forte irá deteriorar o betão mais depressa que um ácido fraco.

\* a natureza dos produtos de reacção formados: a natureza do sal formado depende do tipo de ácido agressor. Quanto mais facilmente os sais são solúveis em água, mais rápido o betão deteriorará. A nocividade de alguns ácidos comuns é tratada no Capít. I.2.4..

Em alguns casos os próprios produtos de reacção exercem uma influência nociva sobre o betão. Isto é por exemplo o caso do CaSO<sub>4</sub> (gesso) que é formado pela acção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no betão. O gesso é uma ligação expansiva e causa de danos em betão.

\* A razão A/C: esta influência é geralmente desprezável. Um betão denso (com A/C baixo) é praticamente deteriorado com a mesma velocidade que um betão permeável.

\* a velocidade com a qual o ácido consegue penetrar é determinada pela concentração da solução ácida e pela velocidade com a qual a solução chega ao betão.

\* temperatura: com temperaturas mais elevadas, a reacção ocorre mais depressa.

## I.2.4. Características de vários ácidos

Uma vez que a nocividade de um ácido é altamente dependente da natureza do sal formado, terá que estudar para cada ácido separadamente as consequências da sua actuação.

Uma descrição detalhada dos ácidos encontra-se nas referências (1), p. 325-349 e (2), p. 659-665.

Nós nos limitamos aqui a uma descrição breve das características principais dos ácidos mais comuns na prática.

### **I.2.4.1. Ácidos anorgânicos**

Existe uma regra geral:

quanto mais forte o ácido, ou quanto maior o grau de dissociação em fase aquosa, quanto mais corrosivo o ácido é para o betão.

#### **a. ácido clorídrico (HCl)**

##### Características:

- ácido forte
- na sua actuação sobre o betão é formado  $\text{CaCl}_2$ , um sal que é muito solúvel em água e por isso facilmente deslavado.

##### Nocividade:

- muito nocivo em todas as concentrações. Um betão normal é completamente destruído em poucas semanas por uma solução de 0.5%.

##### Precauções específicas:

- encontram-se na ref. 1, p. 329, onde é tratado em extenso a aplicação de revestimentos resistentes ao ácido.

#### **b. ácido carbónico ( $\text{CO}_2$ dissolvido em $\text{H}_2\text{O}$ )**

A corrosão por ácido carbónico tem algumas características específicas e por isso é tratado num capítulo separado (I.2.5.).

### c. ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

#### Características:

- ácido forte
- por reacção com Ca(OH)<sub>2</sub> forma-se sulfato de cálcio CaSO<sub>4</sub> (gesso).

#### Nocividade: tem um aspecto duplo:

- o gesso é pouco solúvel em água. Cristaliza e fecha os poros do betão. Dum certo modo o betão é protegido contra o ataque ácido.
- na continuação da actuação do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o betão irá deteriorar na mesma pelo facto do gesso absorver água, inchar (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e causar forças expansivas no betão. Surge uma acção combinada de corrosão ácida com corrosão de sulfatos.
- todos os tipos de betão são deteriorados por ácido sulfúrico, tanto por soluções com concentrações baixas ou elevadas. Medidas de protecção são indispensáveis.

#### Precauções específicas:

- revestimentos betuminosos resistem bem a soluções de ácido sulfúrico com concentrações baixas.
- argamassas à base de silicato de cálcio-potássio resistem a soluções de alta concentração
- algumas pedras naturais resistem bem ao ácido sulfúrico e podem ser utilizadas como protecção: ondesite, basalto e granito.

### d. ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)

#### Características:

- solução aquosa de SO<sub>2</sub>

#### Nocividade:

- tão nocivo como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> porque os sulfitos oxidam com ar para formar sulfatos.

### e. sulfito de hidrogénio (H<sub>2</sub>S)

#### Características:

- ácido fraco
- forma com Ca(OH)<sub>2</sub> sais solúveis (Ca(HS)<sub>2</sub>) que são facilmente deslavados

#### Nocividade:

- pelo facto do H<sub>2</sub>S ser um ácido fraco, a deterioração do betão decorre dum modo lento.
- por oxidação o H<sub>2</sub>S pode ser transformado em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o que provoca como já referido uma corrosão forte.

#### Precauções específicas:

- silicatização (ref. 1., p. 549)
- tratamento com gás de fluor
- na maior parte dos casos é suficiente a utilização de cimento de alto forno ou ferrocimento

#### f. **ácido nítrico** ( $\text{HNO}_3$ )

##### Características:

- ácido forte
- os nitratos formados, dos quais  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  são facilmente solúveis em água.

##### Nocividade:

- mesmo o  $\text{HNO}_3$  sendo mais fraco que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  os danos causados são maiores porque os sais formados são mais solúveis. Mesmo soluções muito diluídas causam danos grandes.

##### Precauções específicas:

- as medidas de protecção são as mesmas do caso do HCl.

#### g. **ácido fosfórico** ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

##### Características:

- ácido forte
- pela reacção com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formam-se fosfatos não solúveis.

##### Nocividade:

- os fosfatos formados fecham o sistema poroso contra uma penetração mais profunda do ácido. Por isso o ácido fosfórico é pouco nocivo para o betão.

### I.2.4.2. **Ácidos orgânicos**

#### a. **ácidos de humus**

##### Características:

- formam com cal, humatos de cálcio insolúveis

##### Nocividade:

- o sistema poroso do betão é fechado por uma deposição castanha o que protege o betão de uma deterioração avançada.
- em condições de água corrente a deposição pode ser deslavada e a deterioração poderá continuar.

#### b. **ácido acético** (vinagre) ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

##### Características:

- ácido orgânico forte
- pela reacção com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é formado o acetato de cálcio muito solúvel

##### Nocividade:

- pela solubilidade do acetato de cálcio mesmo as soluções de fraca concentração são nocivas.

##### Precauções específicas:

- tratamentos de superfície: pinturas anti-ácidos

c. **ácido láctico** ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ )

Características:

- formação de ligações solúveis

Nocividade:

- uma deterioração forte do betão pelo facto dos sais serem deslavados totalmente.
- elementos empíricos podem ser encontrados na referência 2, p. 661.

d. **ácido oxálico** ( $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ )

Características:

- ácido forte
- pela reacção com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  forma-se oxalato de cálcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ), uma ligação insolúvel que fecha os poros.

Nocividade:

- pela acção referida o betão torna-se mais denso e interrompe a corrosão do betão.
- em alguns casos o ácido oxálico é mesmo utilizado como tratamento de superfície para tornar o betão resistente aos ataques ácidos.

e. **ácido de vinho**

Características:

- ácido mediamente forte
- forma com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o tartrato de cálcio dificilmente solúvel

Nocividade:

- não é nocivo para o betão.

## I.2.5. Corrosão por ácido carbónico

### I.2.5.1. Descrição do problema

A deterioração mais frequente do betão é causada por água contendo ácido carbónico (fase aquosa do CO<sub>2</sub>). A água sempre contém uma certa quantidade de CO<sub>2</sub>. Só uma pequena parte, aproximadamente 1 %, é presente na água como H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O resto é dissolvido como gás CO<sub>2</sub>. O equilíbrio na reacção



está muito para a esquerda.

Na água de subsolo o ácido carbónico pode se apresentar de três formas: de forma ligada, de forma meia ligada ou como CO<sub>2</sub> livre dissolvido.

O CO<sub>2</sub> quimicamente ligado encontra-se principalmente ligado a iões de Ca e Mg sob a forma de carbonatos (calcite e calcário (CaCO<sub>3</sub>), dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)).

Pela reacção com CO<sub>2</sub> livre estes carbonatos são transformados em hidrocarbonatos solúveis (= forma meia ligada). Isto pode acontecer segundo a reacção seguinte:



Para manter os hidrocarbonatos em solução é preciso uma certa quantidade de CO<sub>2</sub> livre. Esta quantidade é chamada o 'ácido carbónico de equilíbrio'. O excesso de CO<sub>2</sub> livre é chamado o ácido carbónico 'agressivo' ou 'dissolvente do ligante'. É este CO<sub>2</sub> agressivo que determina o efeito nocivo das águas contendo CO<sub>2</sub>. Este CO<sub>2</sub> dissolve os componentes do betão Ca(OH)<sub>2</sub>, os hidratos de aluminato de cálcio e de silicato de cálcio, que posteriormente podem ser deslavados pela água.

Uma descrição mais pormenorizada da deterioração do betão por água contendo CO<sub>2</sub> encontra-se na ref. 1, p. 196-198, por I. Biczok.

### I.2.5.2. Factores de influência

#### a. A dureza da água

Os hidrocarbonatos conferem à água a chamada 'dureza de carbonatos', igualmente chamada dureza temporária, uma vez que pela fervura da água esta dureza desaparece.

Quanto mais alto o teor em hidrocarbonetos, quanto mais alto é a dureza de carbonatos de água. No caso de água com uma dureza de carbonatos elevada será necessário mais CO<sub>2</sub> para manter os hidrocarbonatos em suspensão, do que no caso de água macia.

Em outras palavras: para um teor determinado de CO<sub>2</sub> livre disponível, existirá menos CO<sub>2</sub> agressivo numa água mais dura.

Tillmans (ref. 3) dá em forma de tabela a quantidade de CO<sub>2</sub> de equilíbrio necessária em função da dureza de carbonatos da água.

Observação: 1 grau de dureza alemão = 1 parte de CaO em 100.000 partes em peso de água.

Dureza da água grau de dureza alemão	CO <sub>2</sub> de equilíbrio mg/l	Dureza da água grau de dureza alemão	CO <sub>2</sub> de equilíbrio mg/l
1,26	0,0	13,86	35,00
2,52	0,5	15,12	47,00
3,78	1,0	16,38	61,00
5,04	1,75	17,64	76,40
6,30	3,00	18,90	93,50
7,36	4,80	20,16	112,50
8,32	7,50	21,42	132,90
10,08	11,50	22,68	154,50
11,34	17,20	23,94	176,60
12,60	25,00	25,20	199,50

Tabela 1.1.

Se a água contem mais CO<sub>2</sub> livre que a quantidade de CO<sub>2</sub> de equilíbrio correspondente à dureza de carbonatos da água, a água será agressiva para o betão.

Se houver menos CO<sub>2</sub> livre na água do que a quantidade de CO<sub>2</sub> de equilíbrio, uma parte dos hidrocarbonatos irá depositar-se como carbonatos.

Pode-se deduzir da tabela porque água macia, mesmo com um teor muito baixo em CO<sub>2</sub> será agressivo para o betão.

b. presença de outros sais

Segundo Terzaghi (ref. 2, p. 340) a quantidade necessária para manter uma quantidade determinada de hidrocarbonetos em solução, aumenta com a presença de outros sais de Ca, como por exemplo gesso, enquanto que diminui quando há sais em solução de outras bases.

Esta observação é ilustrada na fig. 1.2.

- curva (1): água saturada com gesso

- curva (2): água que contém

- curva (3): água que não contém nenhum outro sal de Ca que o hidrocarbonato, mas na qual a quantidade de sal total, incluindo o hidrocarboneto, é de 800 mg/l.

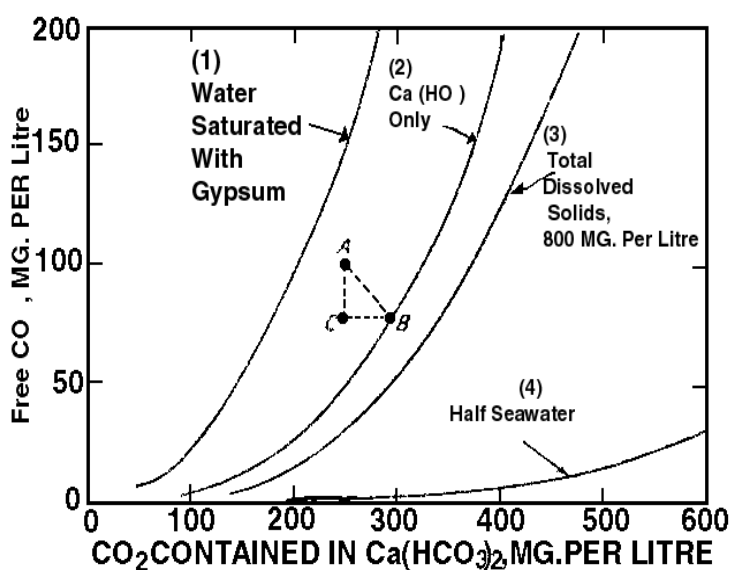


Fig. 1.2.

### c. pH da água

Águas com durezas diferentes e com quantidades diferentes de CO<sub>2</sub> podem ter o mesmo pH. A agressividade para o betão numa água não pode ser indicada apenas pela quantidade de CO<sub>2</sub> livre, mas deve-se indicar igualmente qual é o pH da água.

Segundo S. Papp (ref. 1, p. 196) o pH mínimo com qual ainda não ocorre ataque ao betão é de 7 no caso da dureza da água ser 20° d.H.

Cada água da qual o teor em CO<sub>2</sub> livre é de tal forma que o pH é inferior a 7, é agressiva para o betão.

### CONCLUSÃO:

água contendo CO<sub>2</sub> só será agressiva para o betão quando se cumpre simultaneamente as 2 condições:

1. há presença de CO<sub>2</sub> livre agressivo
2. o pH da água é inferior a 7

### I.2.6. Protecção contra a deterioração por ácidos

Biczok I. (ref. 1, p. 293-357) descreve no seu trabalho em extenso as normas e prescrições para a protecção do betão contra ácidos. Medidas de protecção específicas para os diferentes ácidos são igualmente indicadas e foram já mencionadas em I.2.4..

Nós nos limitamos aqui a apenas algumas observações:

- é fundamental assegurar um betão mais denso possível (razão água/cimento baixa)
- as armaduras devem ser protegidas suficientemente contra a acção ácida; o recobrimento deve ser no mínimo 50 mm.
- as juntas têm que ser bem fechadas
- no caso de água contendo CO<sub>2</sub> deve-se utilizar um cimento Portland com alto teor em CaO (assim o teor em CO<sub>2</sub> de equilíbrio será mais alto, e sobrarão menos CO<sub>2</sub> agressivo)
- eventualmente pode-se proceder à aplicação de tratamentos de superfície. Assim recomenda-se no caso de acção com CO<sub>2</sub> um tratamento de superfície com ácido de silicofluor (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) ou ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Desta maneira forma-se na superfície do betão uma deposição dificilmente solúvel de CaF<sub>2</sub> e gel de ácido silicioso, respectivamente oxalato de cálcio (ver I.2.4.2.d.).



## I.3. A Deterioração do betão por sulfatos

### I.3.1. Introdução

**Importância:** A deterioração por sulfatos representa a forma mais comum de deterioração dos materiais ligados à base de cimento. Além disso é igualmente a forma mais nociva de deterioração de betão.

Em todos os estudos de corrosão é dada muita atenção à corrosão por sulfatos, até o ponto que muitas vezes a deterioração química e a deterioração por sulfatos são utilizadas como sinónimas. A importância é ilustrada pelo facto que aproximadamente 75 % das publicações sobre corrosão química são dedicados a este assunto.

**Princípio:** Quando o betão entra em contacto com um ambiente contendo sulfatos, os iões de sulfatos penetram através da superfície do betão (difusão) e reagem com os componentes do betão endurecido. Sobretudo o ligante livre ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) são atacados pelos iões de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Os produtos de reacção formados (gesso, etringite) são ligações expansivas. Esta expansão causa da sua vez fissuração e em circunstâncias extremas (exposição forte e prolongada) o betão pode ser totalmente destruído (fig. 1.3.).



fig. 1.3.

A intensidade da deterioração por sulfatos depende de vários factores, entre outros:

- \* a quantidade e tipo de sulfatos
- \* o tipo de cimento
- \* a densidade do betão
- \* a presença de outros iões
- \* a temperatura

No texto seguinte tentaremos explicar o mecanismo da deterioração por sulfatos e a influência de alguns factores.

### I.3.2. Aparência de sulfatos

Na natureza estão presentes quantidades consideráveis de sulfatos no solo e na água dos solos. Os sulfatos mais frequentes são:

- CaSO<sub>4</sub> (gesso, selenite), em solução: CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O
- MgSO<sub>4</sub> (sal de Epsom), MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sal de Glauber) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O
- K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Iões de sulfatos podem igualmente estar presentes em águas industriais, por exemplo: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>.

Sobretudo (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são nocivos para o betão. Menos perigosos são K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, FeSO<sub>4</sub>, enquanto BaSO<sub>4</sub> e PbSO<sub>4</sub> não são nocivos para o betão porque são insolúveis.

Normalmente o teor em sulfatos é exprimido em gr SO<sub>3</sub>/litro de solução. O cálculo de transformação de teor em SO<sub>4</sub> para teor em SO<sub>3</sub> pode ser feito por multiplicação com o factor

$$\frac{\text{SO}_4}{\text{SO}_3} = \frac{96}{80} = 1.2$$

A formação de sulfatos na natureza e na indústria é descrito em extenso por I. Biczok (ref. 1, p. 212-220).

A classificação das águas do solo segundo a sua agressividade pode ser feita à base do teor em sulfatos (ver I.3.4.).

### I.3.3. Mecanismo da deterioração por sulfatos

#### **I.3.3.1. Formação de matérias expansivas**

##### **a. a formação de gesso**

Quando o betão é exposto a uma solução de sulfatos, os iões SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> reagem com o Ca(OH)<sub>2</sub> do betão endurecido.

No caso de uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por exemplo a reacção ocorre da forma seguinte:



Para os outros sulfatos uma reacção similar ocorre.

##### **b. a formação de etringite**

O gesso formado, ou eventualmente a solução original de gesso, irá em seguida atacar o aluminato de cálcio (C<sub>3</sub>A):



(ver igualmente as ref. 1, 4 e 5)

Soroka I. (ref. 6, p. 151) menciona uma reacção diferente:



O produto formado em ambas as reacções é o mesmo, o produto de partido é diferente. No entanto ambas as reacções são justificáveis.

No primeiro caso o C<sub>3</sub>A puro é considerado, enquanto Soroka parte de um produto de hidratação de C<sub>3</sub>A. O resultado em ambos os casos é o mesmo e o racócinio a seguir é idêntico.

O hidrato de tricálcio sulfoaluminato, igualmente chamado etringite, é muito expansivo devido à grande quantidade de água cristalina.

R.H. Bogue e W. Lerch (ref. 7) demonstraram que o aumento do volume em relação ao volume original pode ser de 227 %.

O etringite cristaliza sob a forma de cristais em forma de agulhas. Devido a esta expansão surge uma pressão alta no betão que faz fissurar o betão. A deterioração contínua por sulfatos leva à destruição do betão.

Como será ilustrado no capítulo I.3.3.2. ainda não existe uma concordância acerca do mecanismo preciso da expansão.

### c. formação de taumasite

Quando estão presentes no betão CaCO<sub>3</sub> e ácido silicioso (?) SiO<sub>2</sub>, o etringite pode ser transformado em taumasite, um sal que corresponde com etringite na classe de cristais. O CaCO<sub>3</sub> pode estar presente como inerte ou originar da carbonatação do betão (reacção de Ca(OH)<sub>2</sub> com CO<sub>2</sub> do ar). O SiO<sub>2</sub> normalmente faz parte dos inertes.

Na presença destas substâncias o etringite transforme-se em taumasite:



### I.3.3.2. Teorias de expansão

a) normalmente considera-se que a formação de etringite se faz topoquimicamente (ref. 2, 4, 5, 8, 9, 10).

Se a reacção ocorre em solução, os produtos da reacção conseguem espalhar facilmente no sistema poroso do betão. A precipitação e cristalização ocorrerão onde houver espaço e o aumento de volume da fase sólida neste caso não causa danos.

Uma vez que se constata de facto uma expansão real, a formação de etringite não ocorrerá em solução.

Chatterji S. e Jeffery J.W. (ref. 11) sugerem que a reacção procede na superfície do aluminato de cálcio, em outras palavras trataria-se de uma fase líquida-sólida, por isso chamada reacção topoquímica. Mais especificamente os autores mencionam que o monossulfato (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.CaSO<sub>4</sub>) é formado do produto de hidratação intermediário 4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.13H<sub>2</sub>O. Este monossulfato seria responsável para a expansão, porque a superfície localmente disponível na superfície não é suficiente para absorver a dilatação total.

Segundo F.M. Lea (ref. 2, p. 347) está no entanto provado que não é o hidrato intermediário  $13\text{H}_2\text{O}$ , mas sim o hidrato  $19\text{H}_2\text{O}$  que está presente no betão. Se o monossulfato for formado a partir deste hidrato, resulta pela tabela 1.2. (ref. 2, p. 348) que a transformação do hidrato no monossulfato seria acompanhada por uma diminuição em volume e por isso não seria capaz de causar expansão.

A formação topoquímica de etringite ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.31\text{H}_2\text{O}$ ) no entanto é acompanhada por uma expansão e poderá ser uma explicação para os fenômenos expansivos.

COMPONENTE	PESO MOLECULAR
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.1
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.34
$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$	172.2
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.19\text{H}_2\text{O}$	668
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$	378
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaSO}_4.31\text{H}_2\text{O}$	1237
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{CaSO}_4.12\text{H}_2\text{O}$	622

Tabela 1.2.

b) Thorvaldson T. (ref.12) diz que as alterações em volume (expansão) são produzidos por forças osmóticas.

A pressão osmótica é a pressão exercida pela moléculas de uma substância dissolvida, numa membrana semi-permeável, devido às diferenças de concentração da matéria dissolvida dos dois lados da membrana.

A formação de etringite não seria por isso a causa principal da expansão.

Um explicação para o fenómeno é dada por W.C. Hansen e encontra-se no trabalho de I. Soroka (ref. 6, p. 153).

c) P.K. Mehta (ref. 13) sugere que a expansão não seria causada pela formação de etringite novo, mas pela absorção de água e a expansão resultante do etringite já existente.

d) Como se pode verificar a expansão por sulfatos é um fenómeno complexo. Todos os mecanismos de expansão mencionados contêm provavelmente uma base de verdade. Por enquanto não existe nenhuma teoria aceite por unanimidade.

#### I.3.4. Factores de influência

O tipo e a intensidade da deterioração do betão por soluções de sulfatos são dependentes de vários parâmetros. Os factores de influência principais são descritos aqui:

- \* o tipo de cimento
- \* a permeabilidade do betão (teor em cimento, razão A/C)
- \* a quantidade e o tipo dos sulfatos presentes
- \* a presença de outros iões em solução
- \* a temperatura

### I.3.4.1. O tipo de cimento

#### a. cimento Portland

Como já mencionado no mecanismo da deterioração por sulfatos, a quantidade de aluminato de cálcio ( $C_3A$ ), presente no cimento, tem um papel importante. Ensaio de laboratório e elementos empíricos demonstraram que a resistência aos sulfatos de betão com cimento Portland aumenta com um teor em  $C_3A$  mais baixo do cimento (fig. 1.4., ref. 14).

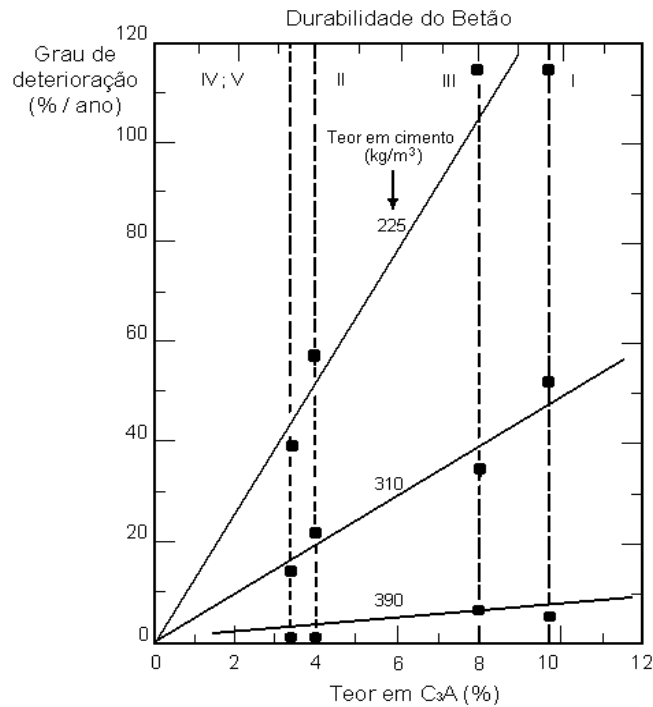


fig. 1.4.

Os resultados desta figura são provenientes de ensaios de exposição em provetes de betão, fabricados com diversos tipos de cimento Portland e diversos dosagens de cimento.

O números I a V indicam os diferentes tipos de cimento Portland segundo a norma americana ASTM C 150-74.

- I : cimento Portland normal;  $C_3A$  % máximo arbitrário
- II : cimento Portland médio; máx. 8 % de  $C_3A$
- III : cimento Portland de presa rápida; max. 15 %  $C_3A$
- IV : cimento Portland com calor de hidratação baixo; max. 7 %  $C_3A$
- V : cimento Portland resistente aos sulfatos; max. 5 %  $C_3A$

Segundo a norma americana obtém-se um cimento Portland resistente aos sulfatos pela limitação do teor em  $C_3A$  ao máximo de 5 %.

Na Grã-Bretanha (BS 4027) o teor em  $C_3A$  é limitado a 3.5 %. Outros países praticam outros valores.

## **b. cimento de alto forno**

Geralmente é reconhecido que o cimento de alto forno tem uma resistência aos sulfatos superior ao do cimento Portland; esta melhoria só fica mais pronunciada quando o teor em cinzas é superior a 65 %.

As razões pela repercussão positiva do cimento de cinza na resistência aos sulfatos são duas:

1. física: após um certo grau de hidratação a difusão de iões agressivos é muito mais lento do que no caso de cimento Portland.
2. química: o cimento de alto forno é mais pobre em cal do que o cimento Portland. Assim haverá uma formação inferior de  $\text{Ca(OH)}_2$  à medida que o teor em cinzas será maior. Assim a formação de gesso e etringite também será mais reduzida.

## **c. cimento sobre-sulfatado (BS 4248, NBN 132, DIN 4210)**

O cimento sobre-sulfatado é fabricado de uma mistura de cinzas de alto forno, anidridos ou gesso e cimento Portland.

O teor final em  $\text{SO}_3$  deve ser superior a 5 %.

Uma composição típica é por exemplo:

80 % cinzas

15 % anidrido ( $\text{CaSO}_4$ )

5 % cimento Portland

Este cimento oferece uma boa resistência às soluções de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , é ligeiramente atacado por uma solução de  $\text{MgSO}_4$  e é mais atacado por uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ref. 2, p. 481).

## **d. cimento pozzolánico**

A adição de puzzolanos aumenta a resistência do cimento portland contra a deterioração por sulfatos. A explicação para esta resistência mais elevada continua um ponto de discussão.

Lafuma H. (ref. 10, p. 441) explica:

- no betão com cimento portland existe uma solução de ligante saturada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Numa solução dessas a solubilidade dos aluminatos de cálcio hidratados, o componente que é atacado pelos sulfatos, é muito reduzida. A reacção com iões de  $\text{SO}_4^{2-}$  ocorre topoquimicamente (reacção entre matéria sólida e líquida) e o espaço localmente disponível é demasiadamente pequeno para receber dilatação total: haverá uma expansão.

- pela adição de puzzolanos o betão não é mais saturado com  $\text{Ca(OH)}_2$ . Assim a solubilidade dos aluminatos de cálcio hidratados aumenta e a reacção com os iões  $\text{SO}_4^{2-}$  já pode ocorrer parcialmente na fase aquosa, permitindo uma precipitação dos produtos reactivos expansivos na massa global do betão.

F.M. Lea (ref. 2, p. 442) dá uma outra explicação:

pelo facto dos puzzolanos conterem uma certa quantidade de sílica, a quantidade de gel hidratado de silicato de cálcio será maior no caso do cimento puzzolânico, do que com cimento portland normal. Este gel forma uma película protectora nos aluminatos de cálcio vulneráveis e assim a protecção no betão com cimento puzzolânico será melhor.

#### e. cimento de aluminato

A origem deste cimento se deve a duas investigações independentes (ref. 15). Spackman (USA) procurava um cimento de presa rápida; Bied (Fr.) procurava um cimento com uma boa resistência aos sulfatos. Os dois estudos levaram a um cimento que reúne estas duas características positivas: o cimento de aluminato.

O cimento de aluminato tem um alto teor em aluminatos (aprox. 40 %).

A razão para a elevada resistência aos sulfatos pode ser atribuída à ausência de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Só que isto não pode ser a única explicação, uma vez que o teor em aluminatos é tão elevado que a expansão não pode ficar ausente.

Uma explicação mais aceitável é a já citada teoria de Lafuma. A reacção entre os aluminatos de cálcio hidratados e os iões  $\text{SO}_4^{2-}$  se faz em solução e assim a dilatação é distribuída sobre o volume total do betão.

F.M. Lea (ref. 2, p. 524) acha que a explicação pode ser procurada igualmente na natureza dos aluminatos presentes no cimento de aluminato.

Os aluminatos formados na hidratação seriam imunos ao ataque dos sulfatos.

#### I.3.4.2. A permeabilidade do betão

A deterioração por sulfatos só pode iniciar após a difusão de iões  $\text{SO}_4^{2-}$  no betão. A permeabilidade do betão por isso ocupa um papel importante na resistência aos sulfatos dum betão. Betão com uma permeabilidade muito baixa é praticamente imune à deterioração por sulfatos.

Há dois parâmetros importantes que determinam a permeabilidade de um betão e que têm uma correlação: o teor em cimento e o factor A/C.

Teor em cimento: ensaios demonstraram (fig. I.4.) que a resistência aos sulfatos de um betão aumenta com o teor em cimento maior e isto independentemente do tipo de cimento.

Razão A/C: a influência do factor A/C na resistência aos sulfatos é ilustrada na fig. 1.5.

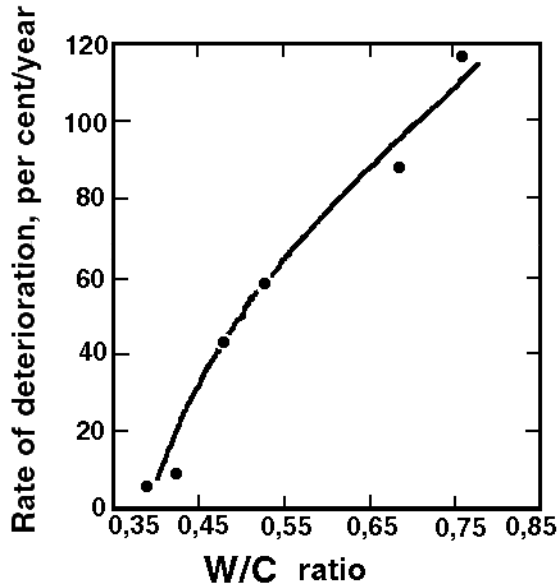


Fig. 1.5.

Os resultados são provenientes de ensaios de exposição em provetes fabricados com cimento Portland (ref. 14).

O CEB (ref. 4, p. 2-36) contém as directivas seguintes:

- A/C < 0.6: o betão não deteriora por uma solução ligeiramente agressiva (< 300 mg SO<sub>3</sub>/litro)
- A/C < 0.5: o betão não deteriora por uma solução mediamente agressiva (300 - 1000 mg SO<sub>3</sub>/litro)
- A/C < 0.4: o betão não deteriora por uma solução muito agressiva (> 1000 mg SO<sub>3</sub>/litro)

A comissão ACI 211 especifica uma razão A/C máxima de 0.4 a 0.45 para betão fabricado com cimento portland normal e de 0.45 a 0.5 para betão fabricado com cimento portland resistente aos sulfatos.

#### I.3.4.3. Resumo da qualidade do betão

Pela CP 110 (GB) foram fornecidas recomendações para a obtenção de um betão que fornece uma resistência suficiente em certas condições com sulfatos. Estas directivas são representadas na tabela 1.3.; contêm:

- \* que tipo de cimento deve ser utilizado
- \* razão máxima de A/C
- \* teor em cimento mínimo



Tabela 1.3.: Sulphates in soils and groundwaters - classification and recommendations

This table applies to concrete placed in near-neutral groundwaters of pH 6-9, containing naturally occurring sulphates but not contaminants such as ammonium salts. Concrete prepared from ordinary Portland cement would not be recommended in acidic conditions (pH < 6). Sulphate-resisting Portland cement is slightly more acid-resistant but no experience of large-scale use in these conditions is currently available. High alumina cement can be used down to pH 4 and supersulphated cement has given an acceptable life provided that the concrete is dense and prepared with a free water/cement ratio of 0.40 or less, in mineral acids down to pH 3-5.

Concentration of sulphates expressed as SO <sub>3</sub>				<b>Types of cement</b> and limiting mix proportions for dense, fully compacted concrete and special protective measures when necessary (see Note 2). The cement contents shown apply to 20 mm maximum size aggregate which should comply with BS882 or 1047
Class	In soil		In ground-water	
	Total SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> in 1 : 1 water extract (see text)		
1	less than 0.2 %		less than 30 parts/100 000	<b>Ordinary Portland cement</b> or <b>Portland blastfurnace cement</b> . For structural reinforced concrete work: minimum cement content 280 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.55 by weight. For plain concrete, these recommendations may be relaxed.
2	0.2 - 0.5 %		30 - 120 parts / 100 000	(a) <b>Ordinary Portland cement</b> or <b>Portland blastfurnace cement</b> . Minimum cement content 330 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.5 by weight (b) <b>Sulphate-resisting Portland cement</b> . Min. cement content 280 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.55 by weight (c) <b>Supersulphated cement</b> . Min. cement content 310 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.50 by weight (see Note 1)
3	0.5 - 1.0 %	2.5 - 5.0 g/litre	120 - 250 parts / 100 000	<b>Sulphate-resisting Portland cement, supersulphated cement</b> or <b>high alumina cement</b> . Min. cement content 330 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.50 by weight
4	1.0 - 2.0 %	5.0 - 10.0 g/litre	250 - 500 parts / 100 000	(a) <b>Sulphate-resisting Portland cement</b> or <b>supersulphated cement</b> . Min. cement content 370 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.45 by weight (b) <b>High alumina cement</b> . Min. cement content 340 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.45 by weight
5	over 2 %	over 10 g/litre	over 500 parts / 100 000	<b>Either</b> cements described in 4(a) <b>plus</b> adequate protective coatings of inert material such as asphalt or bituminous emulsions reinforced with fibreglass membranes or high alumina cement with a min. cement content of 370 kg/m <sup>3</sup> ; max. free W/C ratio 0.40 by weight.

Note 1: The cement contents given in Class 2 are the minima recommended by the manufacturers. For SO<sub>3</sub> contents near the upper limits of Class 2, cement contents above these minima are advised.

Note 2: For severe conditions, e.g. thin sections, sections under hydrostatic pressure on one side only and sections partly immersed, consideration should be given to a further reduction of W/C ratio and, if necessary, an increase in cement content to ensure the degree of workability need for full compaction and thus minimum permeability.

#### I.3.4.4. Tipo dos sulfatos presentes

##### a. em geral

Geralmente a agressividade de uma solução aumenta com uma concentração de sulfatos crescente. Mas a intensidade da deterioração é igualmente determinada pela natureza do catião. Assim torna-se difícil determinar uma separação distinta entre as soluções agressivas e não agressivas baseado apenas na concentração de sulfatos.

Nas normas alemãs (DIN 4030) encontram-se alguns valores orientativos:

- < 300 mg SO<sub>3</sub>/litro = ligeiramente agressivo
- entre 300 e 1000 mg SO<sub>3</sub>/litro = mediamente agressivo
- > 1000 mg SO<sub>3</sub>/litro = altamente agressivo

Nos diversos países encontram-se directivas acerca da agressividade da água de subsolo. Uma descrição extensiva encontra-se na ref. 1, p. 368-393 de I. Biczok.

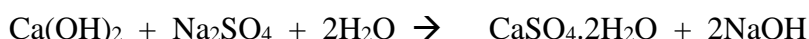
##### b. deterioração por uma solução de CaSO<sub>4</sub>

A água contendo gesso é muito agressiva para o betão. Mesmo o melhor betão com cimento portland é destruído completamente após algum tempo.

Inicialmente a penetração dos cristais de gesso nos poros causa uma obturação e maior densidade e por conseguinte um aumento da resistência do betão. No entanto quando os cristais começam a crescer o betão é destruído pelas pressões expansivas.

##### c. deterioração por uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reage com Ca(OH)<sub>2</sub> e forma gesso:

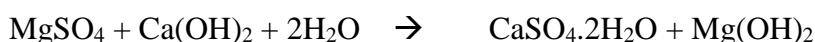


Assim o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> causa igualmente uma deterioração forte do betão. No entanto a deterioração por MgSO<sub>4</sub> é mais forte ainda porque, contrariamente ao Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, o MgSO<sub>4</sub> ataca os silicatos de cálcio do cimento endurecido.

##### d. deterioração por uma solução de MgSO<sub>4</sub>

Além de atacar o Ca(OH)<sub>2</sub> e o aluminato de cálcio, a solução de MgSO<sub>4</sub> ataca igualmente os silicatos de cálcio hidratados, conforme o mecanismo seguinte (ref. 2, p. 346):

MgSO<sub>4</sub> reage com Ca(OH)<sub>2</sub> para formar gesso:

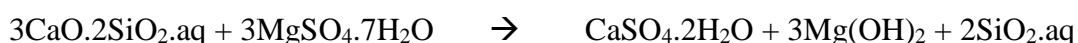


O  $Mg(OH)_2$  formado é apenas solúvel até 0.01 gr/litro e a sua solução saturada tem um pH de aproximadamente 10.5. Este valor do pH é mais baixo que o valor necessário para a estabilização dos silicatos de cálcio hidratados.

N.B.: no caso de NaOH e  $Ca(OH)_2$  o pH é respetivamente 14.0 e 12.4 e neste caso os silicatos de cálcio são estáveis.

Para obter seu pH de equilíbrio o silicato de cálcio dissolve uma quantidade de ligante ( $Ca(OH)_2$ ). Este  $Ca(OH)_2$  reage imediatamente com o  $MgSO_4$  presente, o que resulta numa nova formação de  $Mg(OH)_2$  e uma descida do pH até 10.5.

Enquanto houver  $MgSO_4$  presente em solução o silicato de cálcio ficará instável, uma vez que o pH será mantido em aprox. 10.5. Na presença de  $MgSO_4$  este processo pode causar a dissolução total dos silicatos de cálcio:



Ainda por cima o  $Mg(OH)_2$  reage lentamente com o gel de sílica, o que leva à formação de silicato de Mg ( $4MgO.SiO_2.8,5H_2O$ ).

Este silicato hidratado não parece ter nenhum poder de ligante, contariamente ao silicagel, e por isso a resistência do betão diminui gradualmente.

#### Conclusão:

As soluções de  $MgSO_4$  atacam o betão mais do que as outras soluções de sulfatos e por isso são muito nocivas para o betão.

#### e. ensaios comparativos

Ensaio comparativos entre as soluções descritas foram executados pelo U. Ludwig (ref. 16, p. 276). Prismas de argamassa fabricados com cimento de alto forno com 42 % de cinzas foram imersos em soluções com 0.15 M  $Na_2SO_4$ , 0.15 M  $MgSO_4$  e uma solução saturada de  $CaSO_4$ .

As expansões verificadas foram:

solução de sulfatos	Quantidade de anos	expansão em mm/m
$CaSO_4$ saturada	7	0.1 a 1.5
0.15 M $Na_2SO_4$	6 a 7	2 a 9
0.15 M $MgSO_4$	3	4 a 7

Assim podemos classificar por ordem crescente de agressividade as soluções  $CaSO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ .

#### I.3.4.5. **Presença de outros iões em solução**; aplicação: agressividade de água do mar

A presença de outros iões influencia a agressividade de uma solução de sulfatos.

I. Soroka (ref. 6, p. 153) menciona a redução da agressividade pela presença de NaOH. A quantidade formada de etringite mantém-se igual, mas a reacção ocorreria de novo em solução (teoria de Lafuma), o que permite a distribuição da dilatação no betão.

Segundo Biczok (ref. 1, p. 207) os cloretos diminuem a agressividade de soluções de sulfatos.

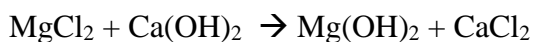
Uma aplicação importante é a agressividade de água do mar.

A água do mar contém 3.6 a 4 % de sais, dos quais 75 a 78 % de NaCl, 10 a 11 % de MgCl<sub>2</sub> e 10 a 11 % de sulfatos. Assim a concentração de sulfatos de água do mar é de aprox. 3.5 gr/l, o que corresponde com uma concentração de SO<sub>3</sub> superior a 2000 mg/l, parecendo assim uma água muito corrosiva. Contrariamente ao que se podia esperar pela concentração de SO<sub>3</sub>, os danos pela actuação de água do mar sobre o betão são menos importantes. A razão é a complexidade da deterioração em conjunto dos sais presentes.

Segundo Lea a redução da agressividade seria atribuída à maior solubilidade de gesso e etringite em água contendo cloretos, o que significa que as reacções expansivas ocorrem parcialmente em solução.

Locher atribui a expansão reduzida à presença de CO<sub>2</sub> (ref. 17).

A redução da agressividade não significa que a água do mar seria não nociva para o betão. Ela está na base de reacções com efeitos de deslavagem, que geralmente superam as reacções expansivas:



O CaCl<sub>2</sub> é facilmente solúvel e poderá ser deslavado.

#### I.3.4.6. **Influência da temperatura**

O efeito da temperatura forma um aspecto particular da velocidade de deterioração por uma solução de sulfatos. Contrariamente ao aumento usual da velocidade de reacções químicas com aumento da temperatura, a agressividade por sulfatos diminui com a temperatura crescente no domínio de 0 a 80 °C.

Provavelmente a razão se situa na alteração da solubilidade de etringite com a temperatura, mas não dispomos por enquanto de dados sobre isto.

Até há pouco tempo no Meio Oriente utilizava-se muito cimento portland resistente aos sulfatos. Conforme a observação citada pode se considerar isto como um engano (despendioso).

#### I.3.5. Ensaios

I. Biczok dá um resumo de ensaios que foram executados ao longo dos anos em relação à deterioração por sulfatos (ref. 1, p. 122- 169).

Existe um método de ensaio estandardizado ASTM:

Expansão potencial de argamassas com cimento portland expostas a sulfatos (ASTM C 452-75).

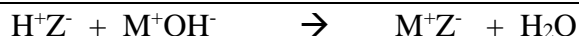
- este método só se aplica a cimento portland
- os prismas são fabricados de uma argamassa contendo uma mistura de cimento portland com gesso de forma que a argamassa tenha um teor em  $\text{SO}_3$  de 7 % em peso.
- pela comparação do comprimento de um prisma após 24 horas e após 14 dias pode-se formar uma ideia do grau de expansão da argamassa.

## I.4. Deterioração por sais anorgânicos e orgânicos

### I.4.1. Sais anorgânicos

#### I.4.1.1. Introdução

Um sal anorgânico é formado pela reacção de um ácido com uma base:



Quando a solução do sal entra em contacto com o ligante do betão, a parte básica (catião  $\text{M}^+$ ) pode reagir com os iões  $\text{OH}^-$  da pasta de cimento enquanto a parte ácida (anião  $\text{Z}^-$ ) pode reagir com os iões de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Ao depender das características dos produtos de reacção formados a solução de sal pode ser nociva ou não para o betão. Quando são formados produtos solúveis em água, estes podem ser deslavados pela água. Quando os produtos formados são expansivos, estes irão causar danos no betão. Em ambos os casos o betão é danificado.

Sempre deve-se lembrar que a agressividade de um sal deve ser considerada como a combinação de dois factores:

- a solubilidade do sal
- a actuação dos seus componentes

Assim um componente potencialmente corrosivo pode tornar se não nocivo quando é fixado num sal insolúvel.

Um exemplo típico é o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). Os iões  $\text{SO}_4^{2-}$  têm uma actuação corrosiva acentuada. O sulfato de bário no entanto é completamente insolúvel e assim não nocivo para o betão.

É praticamente impossível no âmbito desta publicação descrever todos os sais existentes na prática. Nós nos limitamos aqui à descrição da influência dos an- e catiões mais importantes. Em cada caso damos um exemplo.

#### I.4.1.2. Aniões

##### a. sulfatos

A maior parte dos sulfatos provocam uma forte deterioração do betão. A razão para isto é a formação de ligações expansivas pela acção da água sulfatada no cimento. Esta expansão provoca da sua vez fissuração e pode levar à destruição total do betão.

O mecanismo da deterioração já foi tratado em pormenor no capítulo I.3.

Exemplos:

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : facilmente solúvel, nocivo.

$\text{CaSO}_4$ : pouco solúvel, corrosivo na mesma.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ : facilmente solúvel, provoca uma forte deterioração.

$\text{BaSO}_4$ : insolúvel, não nocivo.

## **b. cloretos**

A acção específica dos cloretos no betão é tratada num capítulo separado (II. 4.).

A maior parte dos cloretos, com excepção do cloreto de chumbo, são facilmente solúveis em água. A corrosividade dos sais de cloretos é principalmente determinada pelo kation acompanhante. A deterioração do betão é lenta, pelo menos com concentrações baixas.

A presença de iões de cloretos tem um efeito altamente nocivo sobre a corrosão das armaduras (como é tratado no capítulo II.4).

### Exemplos:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ : causam uma deterioração lenta

$\text{BaCl}_2$ : pela reacção com o gesso do ligante de cimento é formado  $\text{BaSO}_4$ , um sal insolúvel, que até pode proteger o betão contra uma deterioração mais avançada.

## **c. nitratos**

Todos os nitratos são facilmente solúveis em água. Por reacções de intercâmbio com componentes do ligante de cimento podem-se formar substâncias facilmente deslaváveis. Por isso a maior parte dos nitratos pode ser considerado como mediamente corrosivo.

A excepção mais importante é o nitrato de amónio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). A acção combinada de iões de nitrato e de amónio fazem que este sal é extremamente corrosivo.

### Exemplos:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ : não nocivo

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ : deterioração lenta

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ : deterioração rápida: todos os tipos de betão são atacados, independentemente do tipo de cimento utilizado.

## **d. carbonatos**

Em reacção com o cimento os carbonatos formam geralmente sais insolúveis e por consequência não são nocivos para o betão.

## **e. fosfatos**

Pela reacção de intercâmbio com a cal do cimento forma-se o fosfato de cálcio insolúvel. Este fosfato forma uma camada de protecção para o betão.

## **f. silicatos**

O ion de silicato, proveniente de alkali-silicatos solúveis, forma com cal do cimento o silicato de cálcio insolúvel.

Isto explica porque às vezes as soluções de alkali-silicatos ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) são utilizadas como tratamento em superfície do betão. Após tratamento com estas soluções o betão resiste melhor à deterioração química.

### g. fluoretos

Pela reacção com o cal é formado um fluoreto de cálcio insolúvel. Assim fluoretos podem ser considerados com não nocivos para betão.

### I.4.1.3. Catiões

Geralmente o kation só tem importância na medida que determina a solubilidade do sal na água. Só alguns katiões são nocivos em si.

#### a. Magnésio

Biczok (ref. 1, p. 201-206) dá uma descrição extensa da acção corrosiva do ion  $Mg^{2+}$ . Embora aqui só se refiram os aspectos mais importantes.

O ion de magnésio pode reagir tanto com o  $Ca(OH)_2$  como com os outros sais de cálcio do cimento.

As equações de reacção são:

(como exemplo tomamos a deterioração por uma solução de sulfato de magnésio):



Desta forma aos poucos a quantidade total de Ca do cimento pode entrar em reacção o que significa a deterioração total do betão.

A concentração em iões de  $Mg^{2+}$  determina a nocividade da solução de sal de magnésio.

Numa concentração baixa em iões de  $Mg^{2+}$ , estes iões só irão atacar a superfície do betão. É formada uma pequena camada insolúvel de  $Mg(OH)_2$ , o que confere uma protecção do betão contra uma deterioração posterior.

Em concentrações mais elevadas os iões de  $Mg^{2+}$  poderão penetrar no betão e dar origem às reacções já referidas.

#### Exemplos:

$MgSO_4$ : extremamente nocivo para o betão; não só ocorre uma deterioração pelos iões de  $Mg^{2+}$ , mas igualmente no intercâmbio de iões, é formado gesso, uma ligação expansiva que é nociva para o betão.

$MgCl_2$ : a deterioração do betão ocorre mais lentamente do que no caso de  $MgSO_4$ . A reacção é:



O  $CaCl_2$  formado pode ser deslavado, mas a formação nociva de gesso fica para trás.

$MgCO_3$ : não causa deterioração do betão



## b. Amónia

Todos os sais de amónia são facilmente solúveis. Os sais de amónia reagem por intercâmbio de iões com as ligações de Ca do cimento, provocando libertação de gás amoníaco.

Quando são formados sais de Ca solúveis, os sais podem ser deslavados do betão e podemos considerar que o sal de amónio é agressivo.

### Exemplos:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  são nocivos; com Ca são formados sais solúveis.  
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  não são nocivos.

## I.4.2. Sais orgânicos

Uma descrição extensiva da actuação de sais orgânicos encontra-se na referência 1, p. 408-419. Nós limitamo-nos aqui a algumas observações gerais.

Sais orgânicos são formados pela reacção de esteres de glicerine com ácidos de gordura. São matérias mais ou menos viscosas de origem animal ou vegetal.

Todos estes sais podem reagir com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , formando sais de Ca.

Na prática a agressividade destas gorduras e óleos é principalmente determinada pela sua viscosidade, ou a sua velocidade com a qual podem penetrar no betão. É obvio que a temperatura tem um papel importante.

Geralmente é suficiente fabricar um betão denso para minimizar ou eliminar a deterioração. No caso de óleos mais agressivos (de côco, de baleia) será necessário um tratamento da superfície do betão a fim de fechar a porosidade (impregnação, revestimento).

## I.5. Reacção alkali-inertes

**OBSERVAÇÃO IMPORTANTE:** este capítulo tem que ser actualizado !

### I.5.1. Introdução

Em 1940 T.E. Stanton (ref. 18) registou uma grande quantidade de danos em betão na Califórnia que não podiam ser explicados com as teorias conhecidas até à altura. Stanton explicou-as como uma reacção entre os alkalis ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) liberados do cimento e uma forma reactiva de silica dos agregados.

Desde foram encontrados nos E.U.A. casos desta reacção em todos os tipos de estruturas expostas às intempérias: estradas, pontes, barragens e edifícios.

Na Australia, Nova-Zelândia, Dinamarca e Bélgica casos similares foram registados.

Na Alemanha pensou-se muito tempo que não havia risco com os materiais aí utilizados, até aperecer uma série de danos em pontes em Schleeswijk-Holstein (ref. 19).

O carácter local geográfico dos casos relatados indica que a causa principal do aparecimento da reacção alkali-inertes se encontra na utilização de inertes locais.

Descrições extensivas de casos específicos podem ser encontrados nas referências:

- U.S.A.: Hadley D.W. (1964): ref. 20  
Oleson C.C. (1963): ref. 21
- Dinamarca: Idorn G.M. (1961): ref. 22  
Forum C.S. (1965): ref. 23

### I.5.2. Mecanismo da reacção

#### **I.5.2.1. Princípio e padrão dos danos**

A reacção de alkalis e inertes reactivos, contrariamente às demais formas de ataque (ácidos, sulfatos,  $\text{CO}_2$ ...), não é uma reacção em superfície. O processo ocorre na massa do betão inteiro.

Em princípio a deterioração ocorre da forma seguinte: os alkalis reagem com os componentes reactivos dos inertes; o produto de reacção formado é um alkali-silicagel, que pela absorção de água incha e produz forças expansivas dentro do betão.

As características visuais exteriores que caracterizem esta reacção são fenómenos típicos de expansão (ref. 2, p. 569, ref. 1, p. 424).

- uma primeira indicação pode ser por exemplo o fechar das juntas de dilatação ou até desvio geométrico de elementos contínuos em betão como lencis de bordadura (Br.: meio-fil)
- a seguir surge uma rede irregular de pequenas fissuras na superfície do betão (fotos 1.6 e 1.7. não presentes).
- o alkali-silica gel pode aparecer na superfície do betão sob a forma de gotas vidradas (foto. 1.8 não presente).
- no caso de uma reacção contínua pode surgir finalmente a destruição total do betão (foto 1.9. não presente).

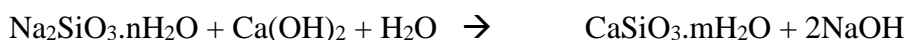
Os primeiros fenómenos exteriores já se podem manifestar depois alguns meses, às vezes só depois alguns anos.

### I.5.2.2. Teorias sobre o mecanismo da reacção

Por enquanto limitamo-nos à deterioração de inertes contendo silicatos (reacção alkali-silicato). A maior parte das reacções alkali-inertes pertence a esta categoria.

No capítulo I.5.5. encontra-se a descrição de um outro tipo de reacção: a reacção alkali-carbonatos.

Como já referido a reacção alkali-inertes é acompanhada por uma expansão. As reacções podem ser resumidas da forma seguinte:



Pela reacção pode-se ver que é formado um alkali-silicagel que contém uma certa quantidade de ligante (Ca). Análises demonstraram que a composição do produto de reacção pode variar de um cálcio-alkali-silicagel com alto teor em ligante (muito Ca) até um gel com um teor muito baixo em ligante. Além disso ficou provado que um gel com teor alto em ligante não tinha características expansivas enquanto o gel com teor baixo em ligante era pronunciadamente expansivo. A explicação para isto segue abaixo.

Pode-se concluir que o carácter expansivo do gel formado é altamente determinado pelas quantidades relativas do silício activo, ligante (Ca) e alkalis.

Para a explicação da expansão são avançadas duas teorias:

#### a. a teoria da absorção

Esta teoria foi elaborada por H.E. Vivian em 1950. F.M. Lea menciona esta teoria no seu trabalho (ref. 2, p. 571).

A pressão expansiva é atribuída à absorção de água do gel. A teoria concentra-se no comportamento do gel sólido. A composição do gel ligante-alkali-silica determina o grau de expansão. Quanto maior a proporção ligante-alkali, menor a expansão.

Esta teoria de Vivian não se encontra na maior parte de autores e por isso é difícil conferir o seu valor.

De qualquer maneira a teoria apresenta uma analogia forte com a aparentemente mais divulgada teoria da pressão osmótica.

#### b. teoria da pressão osmótica

Esta teoria foi desenvolvida por W.C. Hansen em 1944 (ref. 24). Ela é geralmente aceite como a explicação correcta para o decorrer da reacção alkali-inertes (ref. 2, 4).

Distingue-se as etapas seguintes da reacção:

1. em todos os tipos de cimento encontra-se uma certa quantidade de alkalis (sob a forma de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$ ). Durante a amassadura do betão a água de amassadura absorve alkalis.
2. durante o processo de hidratação é retirada uma boa parte da água livre (nos poros) o que provoca um aumento da concentração de alkalis na solução.

3. No caso de existir uma concentração suficientemente elevada a solução ataca os componentes reactivos dos inertes. No mesmo tempo as partículas reactivas são atacadas pelo ligante livre ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Isto resulta na formação de cálcio-alkali-silicagel na superfície das partículas atacadas. Este gel por sua natureza não é expansivo e a sua formação por conseguinte não é nocivo para o betão. O gel se porta como uma membrana semi-permeável, que mantém separada a solução agressiva das sílicas reactivas. Dum lado a membrana permite a difusão de alkalis e água para a partícula, do outro lado impede que os iões complexos de silicato, formados pela reacção alkali-inertes, saiam para fora. Desta forma é formada uma celula de pressão osmótica, onde pressões são estabelecidas.

4. Ao depender da composição da membrana de gel podem se apresentar duas situações:

a. quando o teor em alkali da membrana de gel é baixo, uma quantidade suficiente de ligante livre ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pode penetrar pela membrana para causar a formação de ligante-alkali-silicato gel com alto teor em ligante e por isso, como já referido, sem características expansivas (= reacção controlada pelo cal).

A reacção continua até todos os alkalis ou sílicas ficarem consumidos.

b. quando o teor em alkalis da membrana é alto, a difusão do ligante é reduzida em comparação com a dos alkalis. Na célula osmótica forma-se um alkali-silica-gel com um teor baixo de ligante. Este gel é expansivo e causa a deterioração do betão (reacção controlada pelos alkalis).

A reacção continua até o teor em alkali ficar tão baixo que o cal de novo superar ou até toda sílica se consumir.

5. A água pode difundir através da membrana do cimento para o agregado atacado. O gel absorve a água, incha e causa uma pressão no betão.

Na fase inicial surgirão fissuras locais à volta das partículas contaminadas. Por absorção posterior de água estas micro-fissuras proliferam até chegar à superfície do betão.

6. Na continuação da reacção, o gel será expulso pelas fissuras para fora, resultando em secreções.

### I.5.3. Factores de influência

#### **I.5.3.1. em geral**

A medida em que uma reacção alkali-inertes surge, é influenciada por alguns factores, dos quais os mais importantes são:

- o teor em alkalis do cimento
- o tipo da ligação de alkali no cimento
- o tipo de cimento
- a composição mineral, quantidade e dimensões dos inertes
- a humidade do betão
- a temperatura

Factores secundários são:

- o teor em alkalis da água de amassadura; normalmente é desprezado
- a humidade relativa do ambiente
- os aditivos

Normalmente a verificação da causa exacta dos danos é uma tarefa impossível. Muito dos factores irão interagir, o que significa que o valor limite ao qual corresponde uma expansão destructiva para um factor determinado não será constante. O valor limite varia com o valor dos outros factores.

Mesmo assim é relevante indicar aqui a influência dos factores principais no decorrer da reacção. Permite-nos tomar medidas preventivas para limitar a probabilidade de danos.

### **I.5.3.2. teor em alkalis do cimento**

Ensaaios experimentais indicaram que existe um valor limite para o teor em alkalis do cimento abaixo do qual não ocorre expansão. Abaixo deste valor limite prevalece a formação do gel rico em cal e não expansivo, acima dele do alkali-silicagel expansivo.

Segundo ensaaios americanos um betão fabricado com um cimento que contém menos do que 0.6 % de alkalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), não apresenta nenhum comportamento expansivo.

H. Kuhl adopta um valor limite de 0.5 % (ref. 25).

É de notar que o teor em alkalis de um cimento geralmente é representado pelo equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$ , referindo-se à percentagem de  $\text{Na}_2\text{O}$  mais 0.658 vezes a percentagem de  $\text{K}_2\text{O}$ .

Conforme esta definição F.M. Lea (ref. 2, p. 570) confirma que os cimentos com um equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 0.6 % geralmente não causa expansão.

Estes valores de limite conferem uma margem de segurança para todos os tipos de cimento. Em função do tipo de cimento estes valores podem ser aumentados (I.5.3.3.).

Nos países onde há riscos para uma reacção alkali-inertes, aconselha-se utilizar cimentos com um equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 0.6 %.

### **I.5.3.3. o tipo do cimento**

Em função do tipo de cimento a quantidade total de alkali se liberta durante a hidratação ou uma parte fica ligada numa forma complexa, indisponibilizando-a para a reacção.

No caso de cimento portland a quantidade total de alkalis fica disponível para a reacção.

Os tipos de cimento onde uma parte do cimento portland é substituída por cinzas parecem ter uma maior resistência contra a actuação nociva dos alkalis. Nestes cimentos um teor mais elevado de alkalis pode ser permitido.

Na Alemanha isto é especificado pela definição de chamados cimentos com baixo teor em alkali. Isto são cimentos que quando utilizados em combinação com inertes reactivos não causam nenhuma expansão significativa.

- a) cimento portland com menos do que 0.60 % em peso de equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- b) cimento de cinzas com mais do que 50 % em peso de cinzas de alto forno e menos do que 0.9 % em peso de equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- c) cimento de cinzas com mais do que 65 % em peso de cinzas e menos do que 2 % em peso de equivalente de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Segundo CEB (ref. 4, p. 2-41) o comportamento favorável do cimento com cinzas pode ser explicado assim: a medida em que a reacção ocorre não é só determinada pela concentração de alkalis e cálcio no líquido dos poros, mas também pela possibilidade de difusão dos katiões ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Após alguns dias de hidratação a velocidade de difusão dos iões no cimento portland já é várias vezes maior do que no cimento de alto forno. Esta diferença em velocidade de difusão aumenta ainda mais com a idade do betão.

Além disso a permeabilidade à água do cimento de alto forno é inferior ao do cimento portland.

A utilização de puzzolanos tem igualmente uma influência favorável na resistência do cimento à reacção alkali-inertes. U. Ludwig. (ref. 16, p. 278) demonstrou que a aplicação de 35 % de puzzolanos resulta numa redução de expansão de 50 %.

A forma como os puzzolanos reduzem precisamente a expansão do betão ainda não é bem conhecido. F.M. Lea (ref. 2, p. 575) acha que tem a ver com a capacidade dos puzzolanos de absorver iões de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  da solução. Assim a reacção não ficaria mais localizada à volta das partículas dos inertes, mas ficaria mais distribuído no betão.

#### I.5.3.4. o tipo de inertes

O carácter local da reacção alkali-inertes, como já referido na introdução, demonstra a importância da utilização dos inertes locais. Nomeadamente os inertes que contêm ácido silicioso amorfo ou micro- cristallino são potencialmente alkalireactivos.

F.E. Jones (ref. 26) descreve alguns minerais:

1. opalo: uma forma amorfa de  $\text{SiO}_2$  (geles, *kieselzuur*)
2. chalcedon: uma forma microcristalina de *KIEZELZUUR*
3. vidro vulcânico (obsidiano): um mineral amorfo de *KIEZELZUUR*
4. zeoliet: um mineral silicálico contendo água

Foi demonstrado que existe um teor determinado em material reactivo num inerte causando uma expansão maximal.

Um teor superior a este valor 'pessimum', reduz a expansão.

Segundo H. Kuhl (ref. 25) a explicação se situa no: um determinado teor em alkalis torna-se não nocivo, quando é distribuído sobre uma quantidade grande de material reactivo; onde existir menos material reactivo, surgirá uma concentração maior em produtos de reacção expansivos.

Conforme a natureza do mineral reactivo valores diferentes 'pessimum' são encontrados. Com opalo por exemplo a expansão maximal ocorre com um teor em opalo entre 2.5 e 5 % nos inertes. No caso de minerais menos activos este valor aumenta e no caso de minerais não reactivos mesmo 100 % não causa expansão.

A diferença entre formas de silica reactiva e não reactiva tem que ser encontrado na sua estrutura do cristal.

Em resumo as formas de silica reactiva têm uma superfície interior maior, o que as torna mais susceptíveis para a deterioração por alkalis. Uma descrição mais pormenorizada encontra-se na referência 2, p. 571.

No caso de materiais reactivos o grau de expansão do betão aumenta com a dimensão granulométrica das partículas reactivas. No caso de dimensões reduzidas a superfície específica do material reactivo aumenta. Assim os alkalis atuam numa superfície maior (concentração mais baixa) o que beneficia a formação do gel não expansivo.

### I.5.3.5. a humidade

Pela natureza da reacção própria, nomeadamente a formação do gel, é obvio que a presença de água é uma exigência absoluta para que a reacção se faça.

A humidade mínima necessária para que a reacção alkali-inertes possa ocorrer foi determinada por ensaios em amostras armazenadas em condições diferentes de humidade relativa. Os resultados destes ensaios são representados na figura 1.10 (ref. 16, p. 278).

Deste ensaios resulta que é necessário uma humidade relativa mínima entre 80 e 85 % para obter uma expansão significativa.

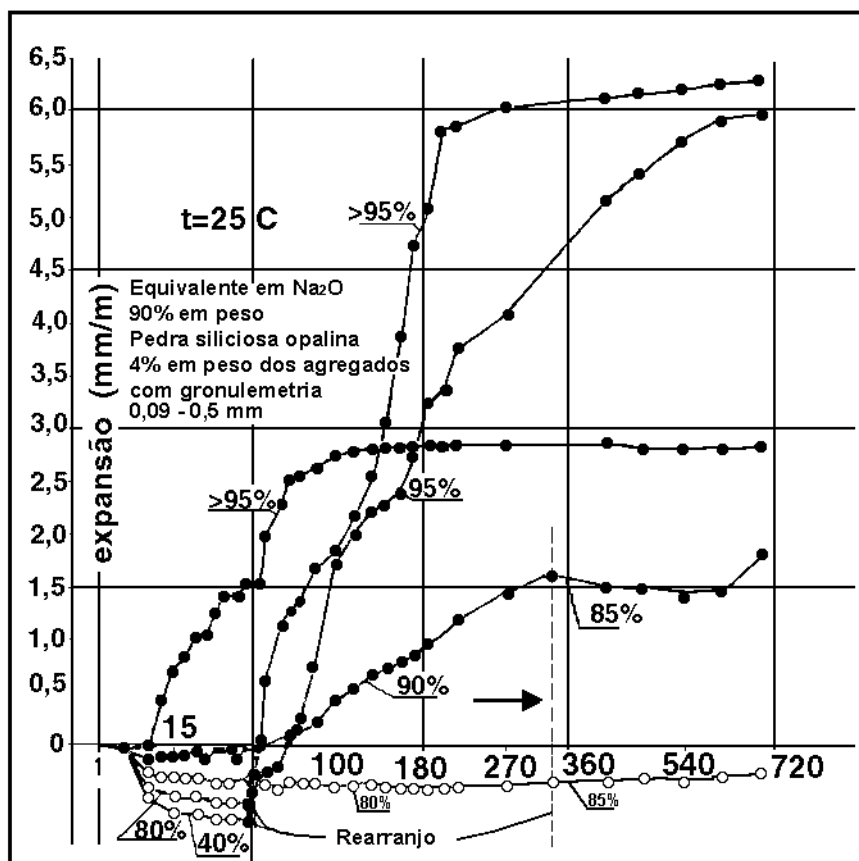


fig. 1.10.

É de notar que as amostras inicialmente armazenadas em condições de humidade relativa baixa apresentaram uma expansão de 3 a 6 mm/m quando transferidas para uma humidade relativa elevada.

### I.5.3.6. Temperaturas mais elevadas

Para a reacção alkali-inertes aplica-se igualmente a regra geral: a velocidade de reacção aumenta com a temperatura.

Mais especificamente verificou-se uma expansão máxima numa temperatura de 34 °C.

#### I.5.4. Ensaio em relação à reactividade alkali

##### I.5.4.1. Ensaio para a determinação da **reactividade potencial dos inertes** (ASTM C289-71(76))

Este ensaio compreende um estudo químico rápido da reactividade dos inertes. O ensaio é baseado na relação entre a quantidade de silicato dissolvido e a redução em alcalinidade.

25 gr de inertes pulverizados são submersos em 25 ml 1M NaOH durante 24 horas.

A solução é filtrada e analisada por silicas dissolvidos. Depois é determinada a redução da alcalinidade por titragem com HCl.

O princípio do ensaio basea-se no facto que os minerais reactivos dissolvem relativamente mais silica para uma determinada redução de alcalinidade do que os minerais não reactivos.

Ao estabelecer o gráfico com a redução em alcalinidade (em m mol/liter) em função da quantidade de silica dissolvido (em m mol/liter) obtem-se a classificação dos inertes da fig. 1.11.

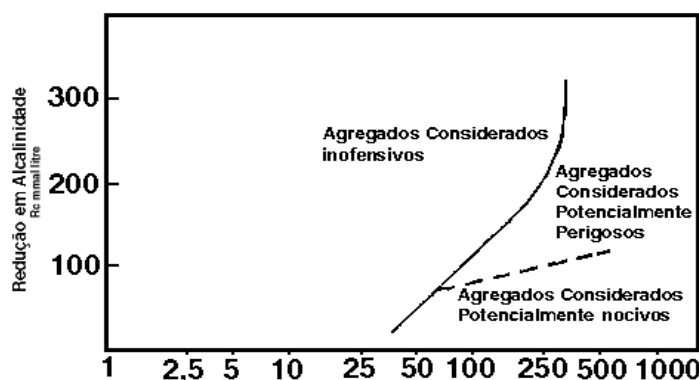


fig. 1.11.

Este ensaio não é muito confiável. Alguns inertes que segundo este ensaio pareciam não nocivos, provaram posteriormente causar fenômenos de expansão no betão.

Para um melhor segurança é necessário executar o ensaio a seguir no capítulo I.5.4.2..

Os inertes pertencentes à categoria potencialmente perigosa devem ser examinados de qualquer forma antes da eventual utilização na fabricação do betão.

##### I.5.4.2. Ensaio para a **reactividade potencial das combinações cimento-inertes** (ASTM C227-71(76))

A sensibilidade de uma argamassa, composta pela combinação a estudar cimento-inertes, é determinada pela medição do aumento (ou diminuição) do comprimento de amostras prismáticas (25 mm x 25 mm x 285 mm).

Quando a expansão ultrapassar 0.05 % após 3 meses ou 0.1 % após 6 meses, a combinação cimento-inertes é considerada nociva.

P.K. Mehta (ref. 27, p. 342) descreve mais algumas modificações deste ensaio, onde utiliza um mineral standardizado (borossilicato ou silica opalina) para comparar a reactividade de um determinado mineral em relação à reactividade dos inertes standardizados.



### I.5.5. Reacção alkali-carbonatos

Não só as formas de sílica reactivas num inerte podem ser atacadas por alkalis. Também a reacção entre alkalis e certos carbonatos em rochas causa expansão.

O primeiro exemplo de uma reacção deste género foi sinalado em Kingston (Ontario) em 1955. Desde foram registados mais casos nos E.U.A..

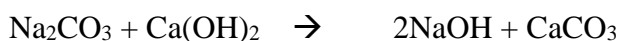
Na Europa até hoje não foram registados casos, enquanto é possível que não foram detectados. Devido à raridade da reacção fica aqui apenas registado um resumo:

A reacção ocorre entre os inertes de dolomites e alkalis.

Pela actuação dos alkalis ocorre uma dedolomitização conforme a reacção seguinte:



O carbonato reage com o ligante livre do cimento e forma-se de novo alkalis, o que permite a continuação da reacção.



F.M. Lea (ref. 2, p. 578) dá a explicação seguinte para a expansão:

- os cristais de dolomite contêm inclusões de argila que não estão ainda completamente hidratados. Pela dedolomitização o argile consegue absorver humidade e completar a sua hidratação. Esta hidratação estaria na origem de forças expansivas no betão.
- a expansão do inerte que contém dolomites deste tipo aumenta com o aumento do teor em alkalis; para limitar a expansão é aconselhável limitar o teor em alkalis do cimento a 0.4 %.

A substituição parcial do cimento por puzzolanos parece ter pouco efeito na expansão final.

### I.5.6. Evitar ou limitar a reacção alkali-inertes

Nos países onde existir uma grande probabilidade da ocorrência da reacção alkali-inertes, são dadas recomendações para limitar quanto possível a reacção ou as consequências.

A maior parte destas recomendações resultam logicamente do efeito dos factores de influência, como já referidos no capítulo I.5.3.

1. escolha do tipo de inertes: evitar quanto possível a utilização de materiais que ultrapassam um certo teor em minerais activos.
2. escolha do tipo de cimento: quando mesmo assim são utilizados inertes com componentes reactivos, é recomendado utilizar cimento com um teor em alkalis inferior a 0.6 %. De facto a reacção só poderá ocorrer quando as duas condições, inertes reactivos e teor em alkalis elevado, estarão presentes simultaneamente.
3. água de amassadura: até aqui não consideramos o teor em alkalis da água de amassadura. Os tipos de água com um teor elevado em alkalis, como por exemplo água do mar, não podem ser utilizados para a fabricação de betão.

4. a utilização de tipos de quartzo moídos como inertes é permitido, mesmo quando se trata de uma forma de quartzo reactiva. A fineza do material influencia, como já referido, de forma positiva o comportamento expansivo do betão.

5. para a protecção de estruturas que foram feitas sem levar em conta as recomendações é aconselhado a execução de um revestimento impermeável. Assim fica impedido a absorção do gel de silicato e não pode ocorrer expansão.

De qualquer maneira tem que se optar sempre pela execução de um betão mais denso possível.

## I.6. Deterioração por água macia

### I.6.1. Introdução

Água macia é água com um teor baixo em sais dissolvidos de cálcio e magnésio. O betão em contacto com água macia não será atacado quimicamente, mas a água macia pode danificar o betão pela dissolução do ligante.

A água macia pode aparecer em várias condições:

- água macia natural em lugares onde a presença de minerais calcários é baixa
- a água de rio tem uma dureza que varia com as estações
- a água de chuva, de neve e de gelo (glaciar) são exemplos de água macia
- água industrial macia surge entre outras perto de instalações de desalinização

### I.6.2. Dureza da água

A dureza da água é determinada pelo seu teor em sais dissolvidos de cálcio e magnésio. No entanto deve-se distinguir a dureza temporária ou passageira e a dureza permanente. Ambas juntas representam a dureza total da água.

A **dureza temporária** é a parte da dureza total causada pelos hidrocarbonatos  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Para manter estas ligações em solução é necessário uma certa quantidade de  $\text{CO}_2$  dissolvido (ver I.2.5.). É também neste aspecto que reside a maneira de fazer desaparecer a dureza temporária da água. Pela fervura da água a solubilidade do  $\text{CO}_2$  diminui e os hidrocarbonatos são precipitados como carbonatos.

A **dureza permanente** é causada pela presença de outros sais de cálcio e de magnésio (sulfatos, cloratos).

O grau de dureza é determinado de forma diferente conforme os países:

- Alemanha: 1° d.H. = a dureza causada por 1 parte de CaO em 100.000 partes de água
- Grã-Bretanha: 1° e.H. = a dureza causada por 1 parte de  $\text{CaCO}_3$  em 80.000 partes de água
- França: 1° f.H. = dureza causada por 1 parte de  $\text{CaCO}_3$  em 100.000 partes de água

Para determinar a dureza total de uma água o teor em sal é transformado por cálculo para o teor equivalente de CaO ou de  $\text{CaCO}_3$ .

Biczok I. (ref. 1, p. 178) classifica as águas segundo a sua dureza total (em °d.H.) como seguinte:

muito macia	0 - 4° d.H.
macia	4 - 8
meio dura	8 - 12
bastante dura	12 - 18
dura	18 - 25
muito dura	25 - 50
muitíssimo dura	> 50

### I.6.3. O efeito erosivo da água macia (lixiviação):

A água macia ataca o betão a partir da superfície. Numa primeira fase o ligante livre  $\text{Ca(OH)}_2$  é dissolvido e em seguida eliminado (deslavado, lixiviado). A solubilidade de  $\text{Ca(OH)}_2$  em água é influenciada pela presença de sais dissolvidos, em outras palavras pela dureza da água (ver I.6.4.1.).

A água no entanto consegue igualmente dissolver os hidratos de silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e ferritos de cálcio. Estes hidratos são apenas estáveis numa solução aquosa com uma determinada concentração mínima de ligante ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). Por lixiviação do  $\text{Ca(OH)}_2$  a concentração do ligante irá diminuir consecutivamente, razão pela qual os hidratos mencionados não ficarão estáveis. Os hidratos irão hidrolisar, o que necessita mais ligante em solução para manter o equilíbrio.

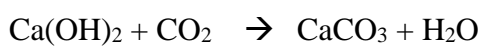
A lixiviação de  $\text{Ca(OH)}_2$  leva assim à decomposição dos outros componentes de betão: os hidrosilicatos ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ), hidroaluminatos ( $\text{C}_3\text{A}$ ) e hidroferritos ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). Desta forma o betão perde a sua resistência e deteriora.

Em teoria este processo continuará, com um fluxo contínuo de água, até a erosão de todo o ligante e até a decomposição de todos os produtos de hidratação.

Na prática esta erosão é muito lenta e a deterioração total do betão será bastante excepcional.

#### Aspecto dos danos:

O  $\text{Ca(OH)}_2$ , contido na água, carbonata ao ar pela acção do dióxido de carbono:



O carbonato de cálcio deposita-se na superfície do betão e forma eflorescências brancas e deposições de cal (fig. 1.12. – figura não presente).

Estas eflorescências na realidade não são nocivas para o betão, mas têm um aspecto esteticamente desagradável. São difíceis de remover.

NOTA: infelizmente a sua remoção requer meios mecânicos (lixar, jacto abrasivo, etc.)

NOTA 2: de facto este fenómeno contribui de forma benéfica ao fechamento de micro-fissuras eventuais no betão (por isso convém deixar estabilizar durante umas semanas os reservatórios acabados de serem enchidos com água).

### I.6.4. Factores de influência

#### **I.6.4.1. Dureza da água**

Em geral a agressividade da água diminui com aumento da sua dureza. A razão principal é a diminuição significativa da solubilidade dos sais calcários em água dura, isto é com elevado teor em cal. Em água com uma dureza total superior a 24 °d.H. a erosão do betão praticamente não se efectua mais (ref. 1, p. 180).

#### **I.6.4.2. Água corrente ou água estagnada**

A velocidade com a qual a água, à volta do betão, é substituída é um aspecto muito importante. Quando a água escorre lentamente, a difusão do ligante será lenta. Em água estagnada a erosão irá parar com o tempo, uma vez que a água ficará saturada com cal.

### I.6.4.3. tipo de cimento

Os tipos de cimento que levam à uma formação de grandes quantidades de  $\text{Ca(OH)}_2$ , após endurecimento, estão na origem de uma maior erosão que os cimentos pobres em  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Sobretudo os cimentos com um teor em  $\text{C}_3\text{S}$  elevado, produzem muito  $\text{Ca(OH)}_2$  durante a hidratação. Por isso é aconselhável, em condições de água macia, utilizar cimento portland pobre em  $\text{C}_3\text{S}$ , cimento de 'tras?'(cinzas?) ou cimento de alto forno (ref. 1, p. 290).

Paschke K. (ref. 28) no entanto refere que cimento não pode ser pobre demais em cal para, após a erosão parcial, haver suficientemente de  $\text{Ca(OH)}_2$  para evitar a decomposição dos outros componentes do ligante.

### I.6.4.4. densidade do betão

O betão tem que ser tornado o mais denso possível (razão A/C baixa, boa compactação). Pela dissolução e erosão os poros aumentam em quantidade e diâmetro, o que aumenta a velocidade da deterioração. Um betão denso irá, principalmente no início, atrasar a erosão. Ainda por cima neste caso pode acontecer que as ligações dissolvidas por hidrólise irão fechar o sistema poroso, impedindo assim a continuação da erosão.

## I.6.5. Protecção contra a lixiviação

Na ref. 1, p. 286 - 293 encontram-se normas e especificações para limitar a acção erosiva da água.

Algumas medidas de protecção podem ser deduzidas dos factores aqui discutidos:

- utilização de um tipo de cimento apropriado
- execução de betão denso, compacto
- execução de um tratamento de superfície (impregnação, pinturas especiais (epoxi) etc... )

NOTA: - introdução de fibras de PP a fim de diminuir de forma muito significativa a dimensão e quantidade das microfissuras e contribuir para uma melhor distribuição dos poros (conferido por porosimetria). Comprovadamente a adição de fibras de PP contribui para uma diminuição em aprox. 50 % da permeabilidade do betão, devido à interrupção sistemática de capilares e microfissuras.

Existem igualmente cada vez mais exemplos da correcta utilização de fibras de aço (eventualmente galvanizadas) em obras onde os agentes corrosivos são claramente superiores ao normal (ver documento sobre durabilidade de betões com fibras: BRITE-EURAM III, ref. 94)

## I.7. Ensaio de deterioração acelerada no laboratório

### I.7.1. Âmbito do ensaio

A intenção do ensaio é recolher, em pouco tempo, dados referente à influência de alguns factores na durabilidade do betão. O ensaio consiste na imersão de provetes de betão em soluções agressivas e na evolução dos danos.

A influência dos factores seguintes é examinada:

- \* a natureza da solução agressiva
- \* a concentração da solução
- \* a dimensão da superfície de imersão
- \* a razão A/C
- \* o tipo de cimento

O processo de deterioração é acelerado pela concentração elevada das soluções.

A evolução dos danos é feita de duas formas:

1. visual
2. determinação da alteração em peso

### I.7.2. Descrição do ensaio - execução do ensaio

#### **I.7.2.1. Fabrico dos provetes**

São fabricados 8 diferentes tipos de betão. De cada tipo de betão são fabricados 4 cubos de 20 x 20 x 20 cm. Estes 8 tipos de betão são obtidos partindo de 4 tipos de cimento e dois factores de A/C ( $4 \times 2 = 8$ ).

Os tipos de cimento utilizados são:

- cimento de alto forno (**HK**)
- cimento portland puzzolánico (**PPz**)
- cimento portland (**P40**)
- cimento branco (**Br**)

A composição para a fabricação dos cubos é:

- |               |                       |
|---------------|-----------------------|
| - brita 4/16: | 40 kg                 |
| - areia 0/5:  | 24 kg                 |
| - cimento:    | 12 kg                 |
| - água:       | 6 litros (A/C = 0.45) |
|               | 7 litros (A/C = 0.60) |

Após uma cura de 14 dias na câmara húmida são cortados para cada tipo de betão 6 cubos de 6 x 6 x 6 cm e 6 cubos de 8 x 8 x 8 cm.

Antes de introduzir estes cubos na solução agressiva, são armazenados numa estufa a 105 °C durante 24 horas.

### I.7.2.2. Soluções adoptadas

As soluções utilizadas para examinar a influência do betão, são as seguintes:

- 20 ml de HCl em 1000 ml de água = 2 % HCl em solução
- 50 ml de HCl em 1000 ml de água = 5 % HCl em solução
- 100 g de NaOH em 1000 ml de água = 10 % NaOH em solução
- 400 g de NaOH em 1000 ml de água = 40 % NaOH em solução
- 10 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 1000 ml de água = 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução
- 50 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 1000 ml de água = 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em solução

Em comparação com as concentrações presentes em condições reais, estas concentrações são muito elevadas. Desta forma ocorre um processo de deterioração acelerado provocando danos significantes num curto prazo de tempo. Uma eventual extrapolação dos resultados obtidos para situações reais no entanto tem que ser feito com muito cuidado. Uma extrapolação quantitativo por enquanto é impossível. Qualitativamente pode-se tirar conclusões que podem ser consideradas representativas para o comportamento de betão em soluções de baixa concentração.

### I.7.2.3. Esquema do ensaio (fotos 1 e 2)

De cada solução 16 recipientes são preenchidos até a metade. De cada tipo de betão 2 cubos, um de 6 x 6 x 6 cm e um de 8 x 8 x 8 cm, são posicionados na solução, de forma que os provetes ficam imersos aproximadamente até a metade.

Desta forma no total 96 provetes são colocados em solução.  
(8 tipos de betão x 2 geometrias x 6 soluções = 96)

### I.7.2.4. Observações e medições

1. visual: A alteração do aspecto dos provetes em função do tempo é observada.
2. pesagens: A primeira pesagem é efectuada após 24 horas de secagem na estufa (105 °C), antes dos provetes serem colocados nas soluções. Esta pesagem representa o peso original dos provetes.

As pesagens seguintes decorrem da forma seguinte:

- \* os provetes são retirados da solução e molhados abundantemente; as partículas soltas são removidas com uma trincha;
- \* os provetes são colocados na estufa durante 24 horas
- \* em seguida são pesados e colocados de novo na solução

Os resultados das diferentes pesagens são representados na tabela 1 das pesagens. A primeira pesagem foi feita 15 dias após o fabrico dos cubos.

As pesagens consecutivas foram feitas nas idades seguintes:

- \* a 3 semanas
- \* 1 mês
- \* 6 semanas

Os provetes nas soluções de sulfatos são ainda pesados com 8 semanas de idade. Para os restantes provetes nas outras soluções esta pesagem suplementar não é considerada necessária: os provetes nas soluções ácidas não apresentavam nenhuma diferença significativa com as pesagens a 6 semanas, enquanto os provetes nas soluções de NaOH ainda não apresentavam nenhuma deterioração.

## **OBSERVAÇÃO:**

Na tabela 1 (pág. 61) verificamos um aumento de peso de quase todos os provetes em relação ao peso original após 1 semana de imersão. Atribuímos isto a um provável tempo de secagem superior na primeira pesagem (\*). Para a evolução dos resultados as pesagens a 3 semanas serão consideradas como valores de referência. A evolução dos pesos é representada na Tabela 2.

(\*): **NOTA:** esta explicação é dada no texto original desta tese. No entanto acho que uma ligeiro aumento do peso na fase inicial da deterioração pode ser parcialmente atribuída a uma ocupação dos poros com os produtos das reacções.

### I.7.3. Interpretação dos resultados

#### **I.7.3.1. Observação visual**

As fotos 3 até 10 dão uma imagem do aspecto dos provetes após 14 dias nas soluções. Podem-se tirar as conclusões seguintes:

**1.** todos os tipos de cimento são atacados fortemente pela soluções ácidas (**HCl**); sobretudo os provetes na solução de 5 % HCl apresentam uma deterioração acentuada (ver igualmente as fotos 11 e 12).

A deterioração se apresenta de uma forma bem visível. O ligante cimentoso desapareceu totalmente. Os inertes estão à vista e não foram atacados.

Todos os tipos de cimento apresentam um aspecto similar dos danos.

#### Observação:

A cor de oxidação nos provetes é proveniente do suporte de ferro oxidado na estufa.

**2.** nas soluções de **NaOH** nenhum tipo de cimento foi atacado, independentemente da concentração da solução.

**3.** os provetes nas soluções de **sulfatos** primeiramente não apresentavam fenômenos exteriores de deterioração (fotos 3 a 10). Só as eflorescências típicas indicam uma certa reacção entre o cimento e a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (foto 13).

Após 18 dias, no entanto, verificaram-se micro-fissuras e exfoliações nas superfícies dos provetes fabricados com cimento branco. Isto indica claramente a existência de forças expansivas no betão. A explicação para a existência destas forças foi dada no parágrafo I.3.3.2..

Fenômenos similares de expansão surgiram nos provetes fabricados com cimento portland, cimento puzzolânico e cimento de alto forno, respectivamente após 20, 20 e 23 dias de imersão nas soluções.

Após 28 dias de imersão, na solução de 5 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , os provetes apresentaram os danos representados nas fotos 14 a 17. Sobretudo o cimento branco sofreu muito sob a influência dos sulfatos. Resulta em fissuração, exfoliações e desagregação dos inertes. Os outros tipos de cimento só apresentaram um mesmo grau de deterioração após uma semana suplementar de imersão.



### I.7.3.2. Pesagens

Para a avaliação da influência dos diferentes factores na durabilidade do betão é considerada a alteração de peso dos provetes.

Na tabela 2 é representado um resumo das alterações dos pesos dos diferentes provetes.

#### a. influência do tipo de solução

Constatamos uma perda de peso nos provetes imersos nas soluções de HCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e um aumento de peso nas soluções de NaOH.

A perda de peso sob influência de **HCl** é devido ao efeito erosivo do ácido (ver I.2.4.1.). Pela reacção com os componentes calcários é formado CaCl<sub>2</sub>, um sal solúvel que é eliminado pela água.

A acção dos iões de **sulfatos** causa danos no betão pela introdução de forças expansivas que fazem aumentar o betão (ver I.3.).

O aumento de peso dos provetes armazenados na **solução básica**, indica uma reacção entre o cimento e a solução, que não será tratada aqui. Consideramos que o betão não é deteriorado por uma solução de NaOH.

#### b. influência da concentração da solução

##### HCl

Existe uma relação clara entre o grau de deterioração e a concentração da solução. Quanto mais elevada a concentração, mais forte a deterioração. Esta regra é válida para todos os provetes (ver tabela 2).

##### NaOH

Neste caso existe igualmente uma relação entre a intensidade da reacção e a concentração da solução. O aumento do peso é mais alto com concentrações de NaOH mais elevadas.

##### Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Os resultados da tabela 2 não indicam imediatamente uma relação entre o grau de deterioração e a concentração da solução.

Alguns provetes apresentem uma maior perda de peso na solução de 5 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que na solução de 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

por ex.:	HK, A/C = 0.45, 6 x 6 x 6,	5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : - 2.4 g
		1 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : - 2.2 g
	PPz, A/C = 0.45, 8 x 8 x 8,	5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : - 8.2 g
		1 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : - 6.3 g

Outros provetes apresentam uma maior perda de peso na concentração mais baixa:

por ex.: P40, A/C = 0.60, 8 x 8 x 8, 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: - 5.0 g  
 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: - 9.0 g  
 C branco, A/C=0.45, 8x8x8, 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: - 3.9 g  
 1 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: - 6.5 g

Estes resultados aparentemente contraditórios podem ser explicados com a teoria de I.3.4.4., onde verificamos que uma solução com mais do que 1000 mg de SO<sub>3</sub>/litro (= 1.2 x 1000 mg SO<sub>4</sub>/litro = 1.2 g de SO<sub>4</sub>/litro = 0.12 %) deve ser considerada muito agressiva. Assim tanto a solução a 1 % como a 5 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são soluções muito agressivas. Em função das condições locais uma solução de 1 % pode ser mais agressiva do que a solução de 5 %.

### c. influência da superfície imersa

Consideramos que durante o processo de deterioração os provetes ficam imersos pela metade da altura. Verificamos nas fotos que a parte inferior dos provetes (na foto é a parte superior) praticamente não foi atacada.

Por isso consideramos como superfície atacada apenas os laterais dos cubos imersos, nomeadamente:

- para os cubos 6x6x6 cm: 4 x (6 x 3) = 72 cm<sup>2</sup>
- para os cubos 8x8x8 cm: 4 x (8 x 4) = 128 cm<sup>2</sup>

A proporção destas superfícies é:

$$\frac{72}{128} = 0.5625$$

Para os diferentes tipos de cimento calculamos a proporção seguinte:

$$\frac{\text{perda (aumento) de peso do cubo 6x6x6 cm}}{\text{perda (aumento) de peso do cubo 8x8x8 cm}}$$

Os resultados deste cálculo são representados na tabela seguinte:

Tipo de cimento	2 % HCl	5 % HCl	10 % NaOH	40 % NaOH	1 % MgSO <sub>4</sub>	5 % MgSO <sub>4</sub>
<b>HK</b> W/C=0.45	0.614	0.801	0.342	0.549	0.415	0.490
<b>HK</b> W/C=0.60	0.759	0.795	0.561	0.291	0.493	0.217
<b>PPz</b> W/C=0.45	1.250	0.989	0.571	0.547	0.317	0.195
<b>PPz</b> W/C=0.60	0.464	0.928	0.614	0.418	0.459	0.380
<b>P40</b> W/C=0.45	0.575	0.925	0.625	0.538	0.440	0.483
<b>P40</b> W/C=0.60	0.376	0.812	0.512	0.482	0.522	0.840
<b>Bran</b> W/C=0.45	0.448	1.037	0.489	0.600	0.646	1.000
<b>Bran</b> W/C=0.60	0.568	1.006	0.635	0.496	0.352	1.910

Fazendo abstração do facto que se trata de provetes fabricados com diferentes tipos de cimento e condicionados em soluções diferentes, e que assim estes resultados são praticamente independentes, podemos considerar que as proporções se situam à volta do valor de 0.5625. Deixando fora o último valor (1.910), que deve ser atribuído a uma irregularidade, chegamos ao valor médio de:

$$m = \frac{27.866}{47} = 0.593$$

Este valor se aproxima bem do valor teórico de 0.5625.

### **Conclusão:**

Podemos concluir que existe uma relação entre a dimensão da superfície de imersão e o grau de deterioração. Devido à evaporação da solução o nível não é constante, mesmo que regularmente as soluções eram completadas (\*).

(\*): NOTA: além desta observação referente à instabilidade do nível da solução, acho que a variação nos valores se deve principalmente ao fenómeno da absorção capilar. Este fenómeno fica evidenciado por ex. na fotos nº 11 e 12. O facto dos provetes serem posicionados na solução até a metade da sua altura geométrica, não significa que apenas a metade do provete esteja em contacto com a solução. Existe uma ascensão capilar que será em função da compacidade, porosidade dos provetes. Este fenómeno podia ter sido facilmente verificado por pesagens intermédias dos provetes imediatamente após a retirada das soluções. Com certeza poderá-se encontrar uma correlação interessante, que podia contribuir na explicação das tendências aqui estudadas.

### **d. influência do factor água/cimento**

Uma razão A/C elevada resulta num betão poroso, onde as soluções agressivas podem penetrar facilmente. Consequentemente o grau de deterioração teoricamente devia ser maior nos provetes com uma razão A/C = 0.60 do que com A/C = 0.45.

Para a maior parte dos provetes esta regra se confirme (ver tabela 2).

por ex.	HK,	A/C = 0.45, 6 x 6 x 6, 2 % HCl:	- 3.5 gr
		A/C = 0.60 :	- 4.1 gr
	PPz,	A/C = 0.45, 6 x 6 x 6, 2 % HCl:	- 3.5 gr
		A/C = 0.60 :	- 5.8 gr

Há excepções:

por ex.	P40,	A/C = 0.45, 6 x 6 x 6, 2 % HCl:	- 5.0 gr
		A/C = 0.60 :	- 3.5 gr

A quantidade de excepções no entanto é pequena comparado com a quantidade de resultados a seguir a regra.

Seria preciso muito mais resultados de ensaios em provetes com as mesmas características para, estatisticamente, confirmar esta regra geral.

### e. influência do tipo de cimento

No que se refere a deterioração por ácidos e bases podemos afirmar que todos os tipos de cimento são fortemente atacados por soluções ácidas, enquanto não sofrem praticamente nenhuma deterioração por soluções básicas (pelo menos no que se refere às concentrações utilizadas nestes ensaios).

Na prática é sobretudo a resistência do betão aos sulfatos que tem a maior importância.

Na literatura encontramos elementos sobre a resistência relativa aos sulfatos dos diferentes tipos de cimento:

\* o cimento de alto forno tem uma resistência mais elevada aos sulfatos do que cimento portland normal

\* o cimento puzzolânico tem uma maior resistência do que o cimento portland normal

\* o cimento branco distingue-se do cimento portland normal pelo seu teor em óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Este teor fica nomeadamente sempre abaixo de 0.8 %. A resistência aos sulfatos do cimento branco é inferior à do cimento portland normal.

Será que estas afirmações podem ser confirmadas pelos ensaios?

Devido à pequena quantidade de provetes limitamo-nos a uma demonstração simplificada.

Os resultados da Tabela 2 são repetidos aqui para os cubos 6 x 6 x 6 cm nas soluções de sulfatos:

tipo de cimento	2 % $\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 % $\text{Na}_2\text{SO}_4$
HK 0.45	- 2.2	- 2.4
HK 0.60	- 3.7	- 3.6
PPz 0.45	- 2.0	- 1.6
PPz 0.60	- 6.1	- 6.2
P40 0.45	- 3.7	- 4.2
P40 0.60	- 4.7	- 4.2
Br. 0.45	- 4.2	- 3.9
Br. 0.60	- 4.5	-48.9

Para os cubos 8 x 8 x 8:

tipo de cimento	2 % $\text{Na}_2\text{SO}_4$	5 % $\text{Na}_2\text{SO}_4$
HK 0.45	- 5.3	- 4.9
HK 0.60	- 7.5	-16.6
PPz 0.45	- 6.3	- 8.2
PPz 0.60	-13.3	-16.3
P40 0.45	- 8.4	- 8.7
P40 0.60	- 9.0	- 5.0
Br. 0.45	- 6.5	- 3.9
Br. 0.60	-12.8	-25.6

Classificado segundo a diminuição de resistência aos sulfatos:

A/C = 0.45, 6x6x6, 2 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	PPz	HK	P40	Br
A/C = 0.60 :	HK	P40	Br	PPz
A/C = 0.45 6x6x6, 5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Pz	HK	Br	P40
A/C = 0.60 :	P40	PPz	HK	Br
A/C = 0.45, 8x8x8, 2 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	HK	PPz	Br	P40
A/C = 0.60 :	HK	P40	Br	PPz
A/C = 0.45, 8x8x8, 5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Br	HK	PPz	P40
A/C = 0.60 :	P40	PPz	HK	Br
Evaluação:	4	3	2	1

Ao dar pontos de 4 a 1 pela resistência do cimento aos sulfatos, chegamos, para os diferentes tipos de cimento, aos totais seguintes:

HK	: 27
PPz	: 20
P40	: 18
Br	: 15

Esta classificação corresponde aos dados disponíveis na literatura.

#### I.7.4. Conclusões

No fim destes ensaios podemos chegar às conclusões seguintes:

- a observação visual é interessante para a compreensão do mecanismo de deterioração das seguintes soluções:

- \* solução ácida: uma reacção erosiva (deslixiviação)
- \* solução básica: nenhuma deterioração
- \* solução de sulfatos: reacção expansiva

- para a obtenção de resultados quantitativos mais representativos esta série de ensaios foi muito reduzida.

Uma nova série de ensaios de deterioração poderá considerar a utilização de concentrações mais baixas durante um período de observações mais prolongado.

- a quantidade resumida de provetes igualmente não permite uma análise suficientemente significativa dos resultados.

- no entanto estes resultados obtidos correspondem razoavelmente bem com os dados encontrados na literatura. Esta série de ensaios deve ser visto como uma confirmação destes elementos disponíveis.

Conclusões, baseadas apenas nesta série de ensaios, seriam impossíveis pelas limitações já referidas.

TABELA 1 das pesagens: (gramas)

Cimento	Data	2 % HCl	5 % HCl	10 % NaOH	40 % NaOH	1 % MgSO <sub>4</sub>	5 % MgSO <sub>4</sub>
<b>HK</b> W/C=0.45 6x6x6	840302	493.5	490.8	499.0	483.9	490.6	497.4
	840309	494.5	488.4	511.2	488.8	496.5	506.1
	840321	491.0	472.5	512.8	501.0	494.8	504.5
	840404	491.0	472.3	516.3	506.6	494.6	504.1
	840419	-	-	-	-	494.3	503.7
<b>HK</b> W/C=0.45 8x8x8	840302	1209.6	1236.5	1230.4	1215.9	1195.5	1198.7
	840309	1223.2	1245.2	1259.2	1226.0	1217.3	1231.6
	840321	1217.8	1226.6	1268.3	1250.7	1213.3	1227.3
	840404	1217.5	1225.1	1274.1	1258.4	1212.7	1226.8
	840419	-	-	-	-	1212.0	1226.7
<b>HK</b> W/C=0.60 6x6x6	840302	462.4	478.1	476.9	483.7	476.9	491.4
	840309	462.7	475.0	489.5	492.1	481.5	498.7
	840321	458.7	459.5	492.4	505.7	480.8	497.1
	840404	458.6	459.1	495.0	505.9	479.4	496.3
	840419	-	-	-	-	477.8	495.1
<b>HK</b> W/C=0.60 8x8x8	840302	1181.1	1176.0	1152.0	1179.5	1194.9	1173.6
	840309	1195.8	1185.8	1189.1	1191.1	1221.8	1210.5
	840321	1191.0	1167.2	1200.2	1219.1	1215.4	1199.8
	840404	1190.4	1165.8	1198.9	1238.6	1214.9	1197.5
	840419	-	-	-	-	1214.3	1193.9
<b>PPz</b> W/C=0.45 6x6x6	840302	496.8	484.2	481.4	484.6	495.2	481.1
	840309	498.0	481.3	494.1	491.1	500.7	489.7
	840321	494.6	464.7	495.5	502.1	499.5	488.4
	840404	494.5	463.6	497.7	509.2	499.4	488.0
	840419	-	-	-	-	498.7	488.1
<b>PPz</b> W/C=0.45 8x8x8	840302	1204.1	1242.0	1184.1	1223.5	1175.1	1210.8
	840309	1217.6	1252.2	1216.3	1235.5	1201.3	1245.1
	840321	1212.9	1238.0	1222.2	1263.8	1196.4	1237.5
	840404	1214.8	1234.3	1222.6	1268.6	1195.2	1236.8
	840419	-	-	-	-	1195.0	1236.9
<b>PPz</b> W/C=0.60 6x6x6	840305	528.7	525.4	522.7	521.6	501.5	500.7
	840312	528.9	524.1	538.2	534.7	510.9	513.4
	840323	524.6	509.3	542.3	546.9	510.2	513.0
	840404	523.1	504.6	542.5	549.7	505.1	507.7
	840419	-	-	-	-	504.8	507.2
<b>PPz</b> W/C=0.60 8x8x8	840305	1180.5	1182.3	1173.0	1172.5	1159.2	1183.0
	840312	1196.9	1191.9	1215.0	1199.6	1184.3	1220.9
	840323	1195.8	1177.3	1221.8	1225.0	1185.1	1217.5
	840404	1184.4	1170.9	1222.0	1235.5	1171.3	1205.0
	840419	-	-	-	-	1171.0	1204.6

continua:

Cimento	Data	2 % HCl	5 % HCl	10 % NaOH	40 % NaOH	1 % MgSO <sub>4</sub>	5 % MgSO <sub>4</sub>
<b>P40</b> W/C=0.45 6x6x6	840305	534.4	537.8	541.5	537.5	537.0	537.8
	840312	535.9	536.5	554.1	543.6	544.0	548.2
	840323	532.8	523.8	557.1	558.4	543.4	547.7
	840404	530.9	521.7	561.1	562.8	541.4	544.7
	840419	-	-	-	-	540.3	544.0
<b>P40</b> W/C=0.45 8x8x8	840305	1249.1	1229.1	1178.2	1228.2	1180.7	1219.9
	840312	1261.7	1235.6	1210.4	1238.7	1200.9	1247.1
	840323	1259.6	1224.4	1216.2	1266.5	1199.9	1245.9
	840404	1253.0	1219.6	1221.6	1274.4	1194.3	1243.2
	840419	-	-	-	-	1192.5	1238.4
<b>P40</b> W/C=0.60 6x6x6	840305	483.9	479.0	487.4	486.1	481.6	492.6
	840312	484.4	476.8	499.1	493.9	487.4	502.1
	840323	482.0	463.3	503.1	510.2	486.9	500.2
	840404	480.9	461.3	507.6	513.1	484.8	498.3
	840419	-	-	-	-	482.7	497.9
<b>P40</b> W/C=0.60 8x8x8	840305	1198.9	1180.0	1240.8	1212.2	1229.3	1184.4
	840312	1212.4	1188.0	1276.8	1223.7	1250.4	1210.5
	840323	1210.3	1177.2	1286.2	1252.2	1248.0	1209.8
	840404	1203.1	1168.9	1293.4	1263.5	1242.9	1206.2
	840419	-	-	-	-	1241.4	1205.5
<b>Branco</b> W/C=0.45 6x6x6	840305	477.7	501.3	484.4	479.4	477.5	497.7
	840312	477.6	500.2	495.7	487.4	482.5	506.1
	840323	475.4	484.4	498.5	501.9	482.0	506.0
	840404	474.6	483.5	502.4	503.3	479.5	502.6
	840419	-	-	-	-	478.3	502.2
<b>Branco</b> W/C=0.45 8x8x8	840305	1236.5	1229.5	1213.8	1187.6	1198.8	1232.7
	840312	1249.3	1234.7	1249.4	1200.1	1213.9	1263.6
	840323	1247.8	1223.5	1258.1	1224.7	1213.1	1261.7
	840404	1242.6	1218.6	1263.1	1226.6	1207.8	1260.5
	840419	-	-	-	-	1207.4	1259.7
<b>Branco</b> W/C=0.60 6x6x6	840305	499.3	494.4	474.2	481.9	493.9	494.6
	840312	498.5	491.5	484.2	492.1	498.2	504.2
	840323	496.9	474.9	488.8	506.6	496.4	501.7
	840404	496.0	474.4	494.3	508.7	494.5	481.7
	840419	-	-	-	-	493.7	455.3
<b>Branco</b> W/C=0.60 8x8x8	840305	1180.8	1208.3	1202.4	1226.1	1205.1	1178.9
	840312	1189.3	1211.7	1241.6	1241.3	1224.0	1210.3
	840323	1187.8	1199.9	1249.0	1270.2	1219.8	1210.0
	840404	1184.9	1194.7	1257.5	1274.8	1213.0	1188.4
	840419	-	-	-	-	1211.2	1184.7

**TABELA 2:** diferenças em peso: (gramas)

+ = aumento de peso

- = perda de peso

Tipo de cimento	2 % HCl	5 % HCl	10 % NaOH	40 % NaOH	1 % MgSO <sub>4</sub>	5 % MgSO <sub>4</sub>
<b>HK</b> W/C=0.45 6x6x6	- 3.5	- 16.1	+ 5.1	+ 17.8	- 2.2	- 2.4
<b>HK</b> W/C=0.45 8x8x8	- 5.7	- 20.1	+ 14.9	+ 32.4	- 5.3	- 4.9
<b>HK</b> W/C=0.60 6x6x6	- 4.1	- 15.9	+ 5.5	+ 13.8	- 3.7	- 3.6
<b>HK</b> W/C=0.60 8x8x8	- 5.4	- 20.0	+ 9.8	+ 47.5	- 7.5	- 16.6
<b>PPz</b> W/C=0.45 6x6x6	- 3.5	- 17.7	+ 3.6	+ 18.1	- 2.0	- 1.6
<b>PPz</b> W/C=0.45 8x8x8	- 2.8	- 17.9	+ 6.3	+ 33.1	- 6.3	- 8.2
<b>PPz</b> W/C=0.60 6x6x6	- 5.8	- 19.5	+ 4.3	+ 15.0	- 6.1	- 6.2
<b>PPz</b> W/C=0.60 8x8x8	- 12.5	- 21.0	+ 7.0	+ 35.9	- 13.3	- 16.3
<b>P40</b> W/C=0.45 6x6x6	- 5.0	- 14.8	+ 7.0	+ 19.2	- 3.7	- 4.2
<b>P40</b> W/C=0.45 8x8x8	- 8.7	- 16.0	+ 11.2	+ 35.7	- 8.4	- 8.7
<b>P40</b> W/C=0.60 6x6x6	- 3.5	- 15.5	+ 8.5	+ 19.2	- 4.7	- 4.2
<b>P40</b> W/C=0.60 8x8x8	- 9.3	- 19.1	+ 16.6	+ 39.8	- 9.0	- 5.0
<b>Bran</b> W/C=0.45 6x6x6	- 3.0	- 16.7	+ 6.7	+ 15.9	- 4.2	- 3.9
<b>Bran</b> W/C=0.45 8x8x8	- 6.7	- 16.1	+ 13.7	+ 26.5	- 6.5	- 3.9
<b>Bran</b> W/C=0.60 6x6x6	- 2.5	- 17.1	+ 10.1	+ 16.6	- 4.5	- 48.9
<b>Bran</b> W/C=0.60 8x8x8	- 4.4	- 17.0	+ 15.9	+ 33.5	- 12.8	- 25.6





Foto 1



Foto 2



Foto 3



Foto 4



Foto 5

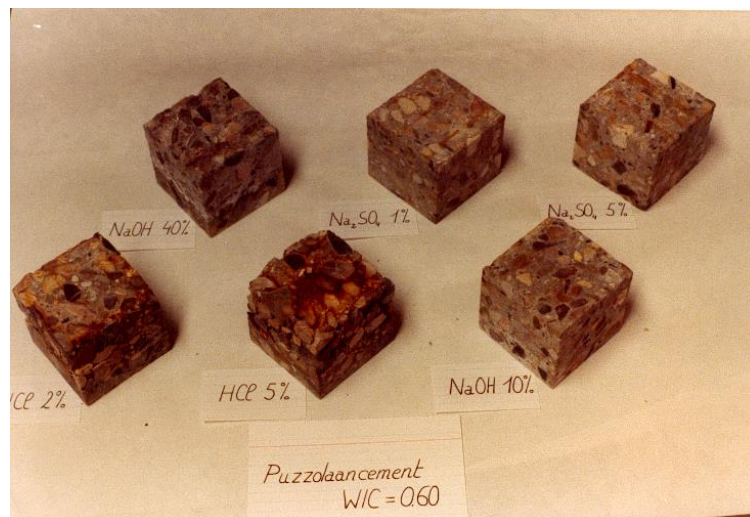


Foto 6



Foto 7

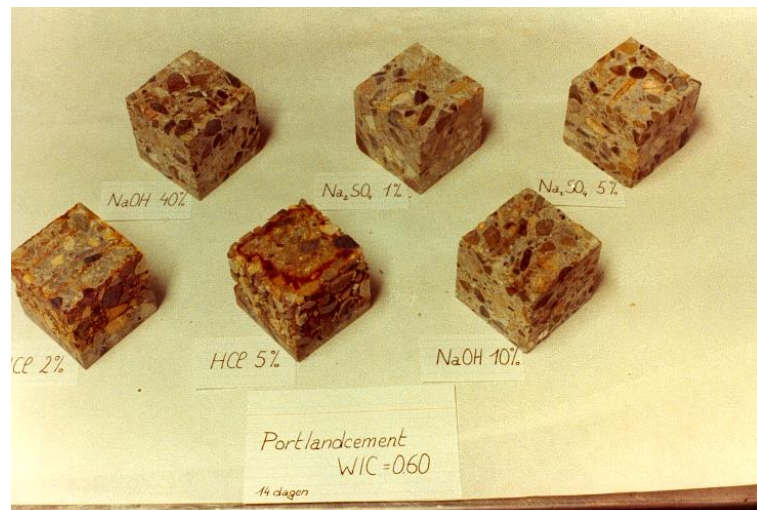


Foto 8

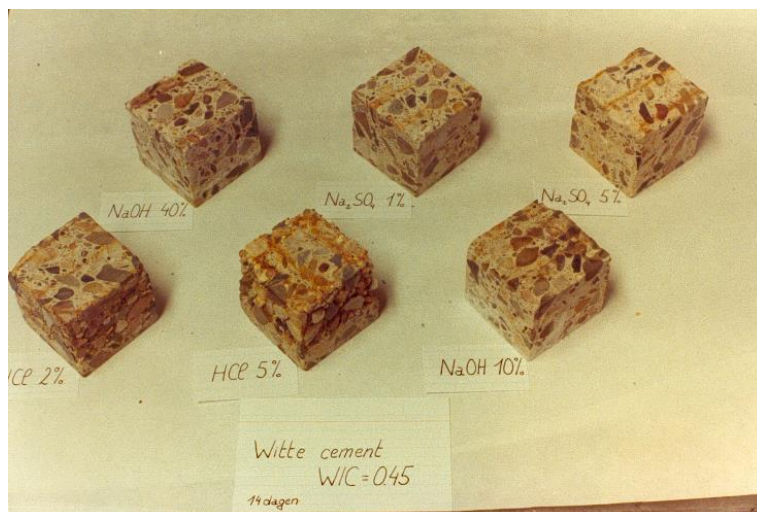


Foto 9

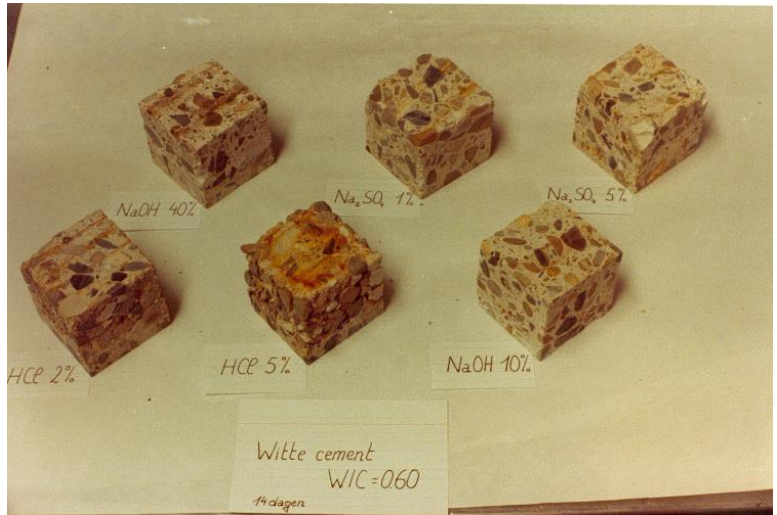


Foto 10



Foto 11



Foto 13



Foto 14



Foto 15



Foto 16



Foto 17

## CAPÍTULO II: CORROSÃO DAS ARMADURAS

### II.1. Introdução

O betão armado foi aplicado pela primeira vez na segunda metade do século 19. Monier, um jardineiro, fabricava em 1847 floreiras em betão por incorporação de arame de ferro. A sua intenção era por combinação melhorar ambos os materiais, ferro e betão. Graças às armaduras o betão podia ser solicitado à tracção e o ferro ficou protegido contra a corrosão.

Os dois aspectos de betão armado são claramente ilustrados neste exemplo:

1. aspecto estrutural: resistência suficiente, deformação limitada.
2. durabilidade: a estrutura em betão armado é projectada para um tempo de vida determinado que pode ser de vários dezenas de anos.

Na maior parte das circunstâncias o betão armado irá cumprir estas duas funções. No entanto a corrosão das armaduras continua a ser a causa principal das falhas do betão.

Quando ocorre corrosão de armaduras isto deve-se na maior parte das vezes à uma construção errada ou a um ambiente fortemente agressivo.

Mais especificamente a corrosão das armaduras ocorrerá em dois casos:

1. pela acção de CO<sub>2</sub> do ar o betão irá carbonatar. Quando a frente de carbonatação chega às armaduras, o efeito protector do betão é suspenso e o ferro pode oxidar. O processo de carbonatação é determinado principalmente por algumas características físicas: recobrimento das armaduras, densidade do betão, temperatura.
2. iões de cloreto podem destruir localmente a protecção e causar uma corrosão pontual perigosa.

A reparação do betão em geral é cara e por isso a corrosão das armaduras tem que ser evitada no máximo. Por isso é muito importante conhecer profundamente os diversos aspectos do mecanismo de corrosão. Desta maneira podemos beneficiar os factores que influenciam o comportamento da corrosão do ferro numa forma favorável.

Em seguida são tratados neste capítulo:

- a carbonatação do betão (II.2)
- a corrosão das armaduras (II.3)
- a influência dos cloretos (II.4)

## II.2. Carbonatação

### II.2.1. O processo de carbonatação

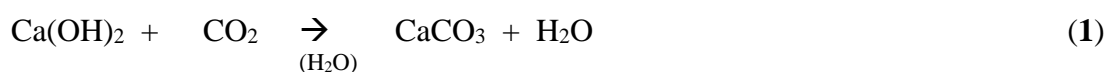
#### II.2.1.1. O mecanismo da reacção

- Uma possível definição para a carbonatação podia ser:  
a reacção de ligantes calcários do betão endurecido com CO<sub>2</sub> do ar.

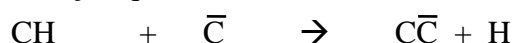
- Quais são as ligações no cimento hidratado que entram na carbonatação?

Segundo Dr. J. Bijen (ref. 5, p. 5-6) as reacções seguintes de carbonatação podem ocorrer:

#### 1. carbonatação de hidróxido de cálcio:

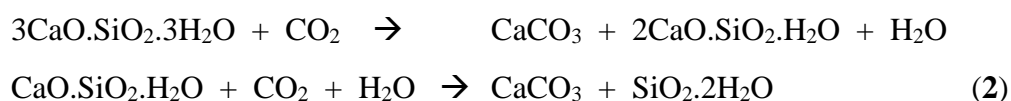


ou em anotação química do cimento:

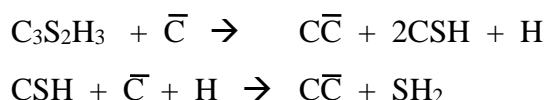


2. também o gel de hidratos de silicato de cálcio (CSH gel), a ligação mais importante no cimento, pode carbonatar.

A reacção ocorre em 2 fases:



ou:



3. finalmente as ligações de hidratos de aluminato de cálcio podem carbonatar, por exemplo pela equação de reacção seguinte:



ou:



Estas reacções de carbonatação já foram mencionadas anteriormente por F.M. Lea (ref. 2, p. 546)

Lea argumenta a existência destas reacções com observações.

A reacção inicial de carbonatação no betão é representada aqui pela reacção (1). A carbonatação do hidróxido de cálcio liberta 1 mol de H<sub>2</sub>O por mol de CO<sub>2</sub> consumido. Esta proporção é encontrada efectivamente na fase inicial da carbonatação. À medida que o processo de carbonatação avance, a quantidade de H<sub>2</sub>O, libertada por mol de CO<sub>2</sub> consumido, diminui e desce bem abaixo da unidade. Isto, segundo Lea, só pode ser explicado aceitando que também os silicatos e aluminatos carbonatam.



### II.2.1.2. Influência da carbonatação no pH do betão

A carbonatação em si é sem perigo para o betão, no entanto as suas consequências aumentam a probabilidade de corrosão das armaduras.

Um betão não carbonatado tem, graças à presença dos produtos de hidratação do cimento, um pH entre 12.5 e 13.5 (sobretudo os iões  $\text{OH}^-$ , provenientes do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  contribuem para esta alcalinidade elevada).

Pela acção do  $\text{CO}_2$  do ar, as ligações hidratadas do cimento carbonatam. Quando o cimento endurecido é completamente carbonatado, o pH do betão terá descido para aproximadamente 8.3.

Como iremos ver no parágrafo II.2.5., a perda do ambiente altamente alcalino significa um aumento da probabilidade da corrosão das armaduras no betão armado.

### II.2.1.3. Indicação da carbonatação

Na maior parte das vezes encontramos na literatura apenas 1 método para a verificação da profundidade da frente de carbonatação no betão. Este método é muito simples para executar e consiste na diferença em pH entre o betão não carbonatado e carbonatado.

Numa face de ruptura fresca aplica-se uma solução de fenoftaleine. Onde o betão é altamente alcalino, ou não carbonatado, a superfície ficará cor de rosa até púrpuro.

Onde o betão é carbonatado a superfície fica cinzenta.

Isto deve-se ao facto que a indicação de cor do indicador fenoftaleine se faz acerca do pH 8.3 a 12.

A fig. 2.1.(*não presente ainda*) indica a frente de carbonatação num cubo após tratamento da superfície com fenoftaleine.

A razão porque a amostra tem que ser partida (fracturada) e não serrada é que quando serrar corre-se o risco que pó alcalino se deposita na parte do betão carbonatado o que diminuirá a nitidez da fronteira entre betão carbonatado e não carbonatado.

F.M. Lea indica, além do fenoftaleine, um outro indicador de cor que pode ser utilizado na detecção da carbonatação. Trata-se de NAFTOL verde B, que permanece incolor no caso da carbonatação e torna verde no caso de betão não carbonatado (ref. 2, p. 543).

No relatório "State of the Art" da Comissão 12-CRC (ref. 29, p. 191) refere-se à análise com microscópio como método de detecção. O betão original apresenta uma cor escura. A refração dupla do  $\text{CaCO}_3$  pelo contrário, provoca uma cor clara.

## II.2.2. A velocidade da carbonatação

### II.2.2.1. em geral

A carbonatação é um processo de difusão, nomeadamente a difusão de gás  $\text{CO}_2$  num betão permeável.

Esquemáticamente podemos representar a situação dum betão que esteve exposto durante um certo tempo à difusão de  $\text{CO}_2$  como seguinte (figuras do CEB Nr. 148, ref. 4, p. 2 - 50).

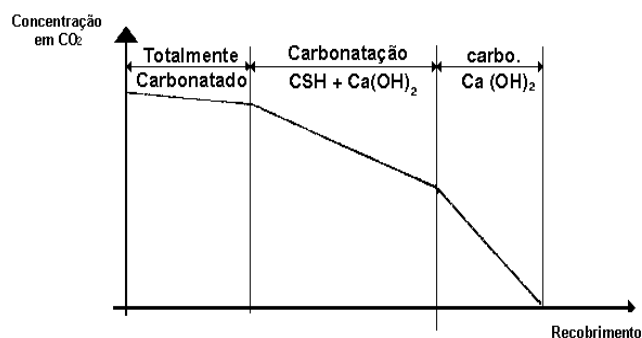


Fig. 2.2.

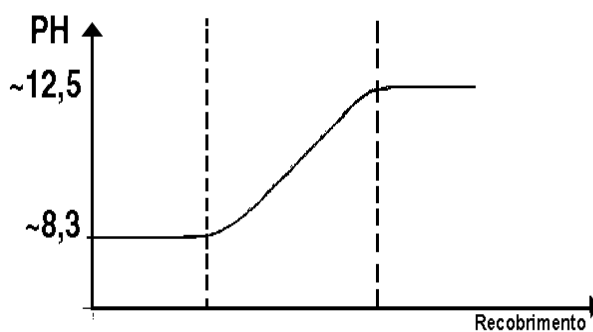


Fig.2.3.

Destas figuras fica claro o carácter de difusão do processo de carbonatação, um processo que se inicia na superfície do betão e à medida que o tempo avança, penetra mais no betão. Com já referido trata-se aqui duma apresentação muito simplificada. Na realidade as fronteiras entre as diferentes zonas não ficarão exactamente paralelas à superfície do betão. Descontinuidades no betão podem provocar diferentes picos de carbonatação, por exemplo no lugar de fissuras a penetração do  $\text{CO}_2$  ocorre de forma obviamente mais acelerada.

Diferentes investigadores tentaram estabelecer uma fórmula que representa a evolução da profundidade de carbonatação em função do tempo. Na base dos cálculos está a primeira lei de difusão de Fick.

Esta lei diz:

a massa ( $m$ ) que difunde por um superfície ( $A$ ) por unidade de tempo, é proporcional com o gradiente de concentração ( $\partial C / \partial x$ ) perpendicular à superfície.

$$m = - D * A * \frac{\delta C(x)}{\delta x}$$

D representa o coeficiente de difusão. Neste caso de carbonatação D representa o coeficiente de difusão do betão para CO<sub>2</sub>.

### II.2.2.2. Fórmulas

Em todas as referências consultadas, a descrição do processo de carbonatação estabelece uma ligação entre a profundidade de carbonatação e o tempo.

Partindo da lei de difusão chega-se a uma proporcionalidade entre a profundidade de carbonatação e a raiz do tempo.

1. A maior parte dos autores limitam-se à fórmula:  
(ref. 33, p. 20; ref. 4, p. 2/51; ref. 5, p. 6; ref. 30, p. 15; ref. 34, p. 189)

$$x = A * \sqrt{t}$$

com: x = profundidade de carbonatação (mm)  
t = tempo (anos)

A = coeficiente, dependente de vários factores (a permeabilidade do betão, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera (a influência destes factores é tratada em extenso no paragr. II.2.3.)

2. No relatório "State of the Art" da Comissão 12-CRC encontramos a fórmula seguinte (ref. 29):

$$x = A * \sqrt{t} + B$$

com: x, t, A = com mesmo significado que a fórmula anterior  
B = factor de correcção, que geralmente é pequeno.

Segundo Ludwig U. (ref. 16, p. 272) o factor B diminuiria com o aumento do teor em cinzas e poderá eventualmente tornar-se negativo.

O factor A contrariamente aumenta com um teor em cinzas mais elevado.

3. Kreijger P.C. (ref. 34, p. 189) elaborou uma fórmula para o coeficiente A, baseado em ensaios japoneses e alemães:

$$A = \frac{(46W - 17.6)}{2.7} * R * K \quad (1)$$

Nesta fórmula leva-se em conta explicitamente os factores seguintes:

\* a razão A/C W, onde se refere que a fórmula só é válida até um factor A/C = 0.6

\* o tipo de cimento, caracterizado pelo valor R:

R = 1.0 para cimento portland classe A

R = 0.6 para cimento portland classe B

R = 1.4 para cimento de alto forno com teor em cinzas de 30 a 40%

R = 2.2 para cimento de alto forno com teor em cinzas de 60 %

\* a influência do clima:

K = 0 para betão em baixo da água

K = 0.3 para betão exposto a chuva forte

K = 0.7 para betão protegido da chuva no ambiente exterior

K = 0.5 para betão exposto normalmente no exterior

K = 1.0 para betão no interior

Estes valores K são válidos para um clima moderado (como a Bélgica). Em países quentes as reacções ocorrem mais depressa e os valores K serão mais elevados.

4. Kreijger estabeleceu igualmente uma fórmula para a determinação do tempo de iniciação da corrosão das armaduras. Isto é o tempo que a frente de carbonatação necessita para chegar às armaduras. Nesta altura a corrosão das armaduras pode começar (daí o nome tempo de iniciação).

A fórmula é:

$$t_1 = \frac{(C - 5 \text{ a } 10)^2}{A^2} \quad (2)$$

com:  $t_1$  = tempo de iniciação (anos)

A = coeficiente, encontrado com a primeira fórmula de Kreijger (1)

C = cobrimento do betão (mm); o factor de 5 a 10 mm foi introduzido para levar em conta que a profundidade máxima de carbonatação geralmente é de 5 a 10 mm maior do que a média.

5. Klopfer (ref. 35, p. 57) estabeleceu igualmente uma fórmula do tipo  $x = A * \sqrt{t}$ . O coeficiente A contém alguns factores específicos de influência, nomeadamente o coeficiente de difusão e a pressão parcial de CO<sub>2</sub>.

$$x = \sqrt{2 D * \frac{C_1}{C_2} * t}$$

com: x, t = igual aos significados anteriores

D = coeficiente de difusão de betão para CO<sub>2</sub> (mm<sup>2</sup>/s)

C<sub>1</sub> = concentração do CO<sub>2</sub> na atmosfera na superfície do betão (gr/m<sup>3</sup>)

C<sub>2</sub> = a quantidade de CO<sub>2</sub> necessária para a carbonatação de 1 m<sup>3</sup> de betão (gr/m<sup>3</sup>).

Esta quantidade é determinada pelo teor em cal livre no betão, por consequente pelo tipo de cimento.

### II.2.2.3. Discussão das fórmulas

Todas as fórmulas de II.2.2.2. indicam um aumento ilimitado da profundidade de carbonatação em função do tempo. A experiência indicou que existe efectivamente um valor limite para a profundidade de carbonatação num determinado betão.

À medida que o tempo avança, a evolução real da profundidade de carbonatação se distancia cada vez mais da profundidade teórica.

A causa desta diferença entre teoria e prática deve-se ao valor do coeficiente A.

A é uma constante segundo as fórmulas. Na realidade A diminuirá durante o processo de carbonatação.

O factor A é nomeadamente determinado pelo coeficiente de difusão do betão para CO<sub>2</sub> (D).

O coeficiente de difusão no entanto é função do tempo e lugar.

De facto:

\* não se pode dizer que a hidratação do cimento esteja concluída numa certa altura. A hidratação é um processo contínuo, o betão torna-se mais denso com os anos.

Assim o coeficiente D diminui com tempo. (Além disso o betão torna-se mais denso pela carbonatação).

\* do outro lado D é função da distância até a superfície do betão. A partir da superfície do betão para dentro o grau de humidade no betão aumenta e uma vez que a difusão de CO<sub>2</sub> é muito mais lenta em água do que no ar, D diminui em função da distância à superfície do betão.

Uma vez que D não terá um valor constante, o mesmo será válido para A (D diminui com tempo, assim igualmente A).

Ainda por cima o coeficiente A não contém suficientemente parâmetros para descrever completamente o processo de carbonatação.

Como será discutido no parágrafo II.2.3., existem ainda vários factores de influência que ainda não foram levados em conta até aqui.

Neste momento ainda não existe nenhuma fórmula prática para a descrição real da carbonatação em função do tempo.

Podemos questionar até que ponto as fórmulas referidas tenham alguma utilidade prática.

Achamos que as fórmulas têm como valor principal a determinação de um valor máximo para a profundidade de carbonatação num certo momento da vida do betão.

Em função deste valor máximo podem ser tomadas medidas para impedir que a frente de carbonatação atinge as armaduras durante a vida útil estabelecida para a estrutura (cobrimento do betão, revestimento do betão etc...).

A profundidade real de carbonatação será inferior o que nos confere uma margem de segurança.

### II.2.3. Factores que influenciam o processo de carbonatação

Como já mencionado, o coeficiente A é função de alguns factores. Kreijger levou em conta, na fórmula dele, o factor razão A/C, o tipo de cimento e a influência do clima. Apesar estas especificações a fórmula de Kreijger ainda não contém parâmetros suficientes.

Neste capítulo resumimos os factores de influência e a forma em que influenciam o processo de carbonatação.

#### II.2.3.1. A permeabilidade do betão

A permeabilidade de um betão é influenciada por alguns parâmetros:

##### a. a razão Água/Cimento

Quanto mais baixa a razão A/C, mais compacto o betão, e mais baixo a difusão de CO<sub>2</sub> no betão (ver fig. 2.4.).

Experiências demonstraram que é possível na prática fabricar betões praticamente não 'carbonatáveis', em utilizar uma razão A/C muito baixa.

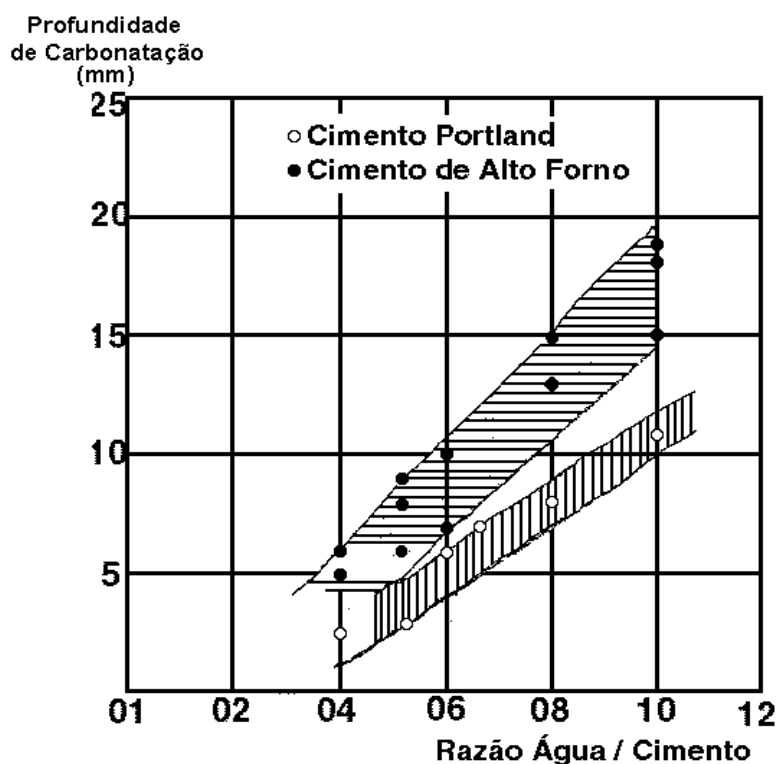


Fig. 2.4.

Mais informação acerca de ensaios encontra-se no parágrafo II.2.4..

### b. o teor em humidade do betão

Uma vez que a reacção de carbonatação só se fará na presença de um electrolite, neste caso água, um betão completamente seco não irá carbonatar.

Do outro lado humidades elevadas provocam obturação dos poros com água, dificultando a difusão de CO<sub>2</sub> no betão, uma vez que o CO<sub>2</sub> terá que dissolver na água.

A difusão de CO<sub>2</sub> em água ocorre muitas vezes mais devagar que no ar (10<sup>4</sup> vezes mais devagar). Assim podemos considerar que um betão com grau de saturação elevado praticamente não irá carbonatar.

Vários autores indicam uma velocidade máxima de carbonatação com uma humidade relativa entre 50 e 70 %.

### c. o tipo de cimento

Pelos ensaios (ver par. II.2.4.) consta que betão fabricado com cimento de alto forno ou puzzolânico irá carbonatar mais depressa do que betão fabricado com cimento portland.

A influência do tipo de cimento já foi introduzida quantitativamente na fórmula por Kreijger (coeficiente R).

Na ref. 16, p. 271 ensaios acerca desta influência são descritos.

Segundo estes resultados a carbonatação mais rápida dos cimentos com um teor crescente de escórias se deve à diminuição das quantidades de cal potencialmente disponível para a carbonatação.

A fig. 2.5. indica os resultados dos ensaios com diferentes tipos de cimento em função de um teor crescente em escórias.

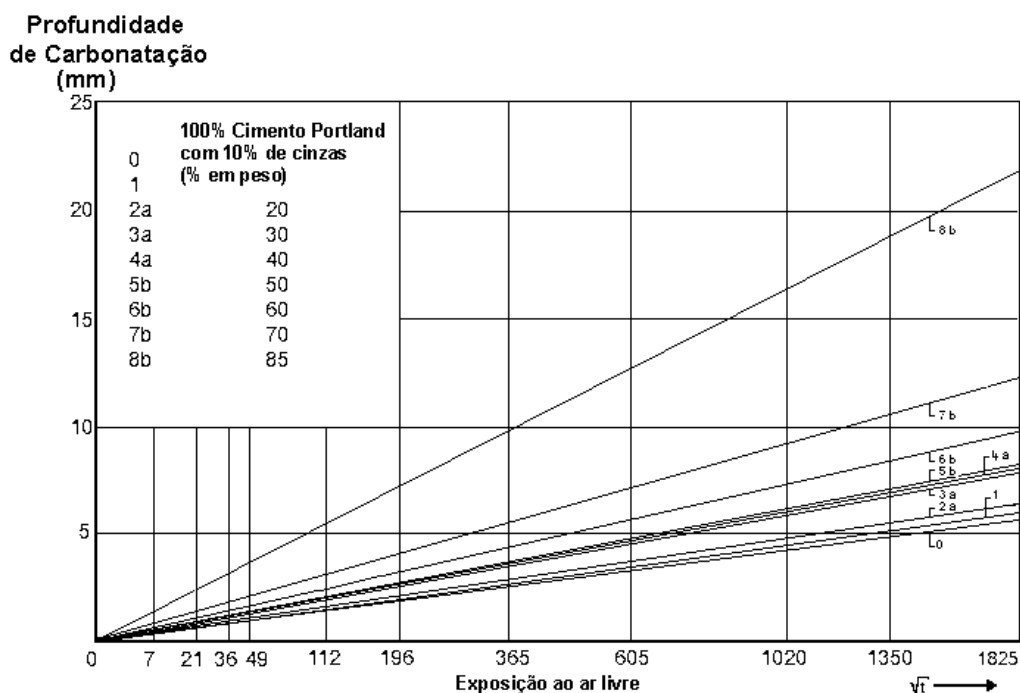


Fig. 2.5. (ref. 16, p. 273)

#### **d. outros factores**

\* no caso de existir cavidades e fissuras a penetração de CO<sub>2</sub> pode-se efectuar mais rapidamente. Estes chamados picos de carbonatação são muito perigosos porque atingem mais rapidamente as armaduras.

\* segundo o relatório "State of the Art" (ref. 29) plastificantes e retardadores de presa melhoram a resistência do betão à carbonatação.

#### **II.2.3.2. A temperatura**

Uma vez que a carbonatação é um processo de difusão, este é obviamente influenciado pela temperatura (relação Arrhenius).

Assim foi demonstrado que um aumento da temperatura de 20 para 35 °C causará um aumento do coeficiente de difusão com um factor de 3 a 5.

Por consequência o betão em países quentes carbonata muito mais depressa do que nos países com clima moderado.

#### **II.2.3.3. A pressão parcial de CO<sub>2</sub>**

Quanto maior a pressão parcial, em outras palavras quanto mais elevada a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, quanto mais depressa o betão irá carbonatar.

Esta influência foi explicitamente incluída na fórmula de Klopfer (ver paragr. II.2.2.2.).

O teor normal em CO<sub>2</sub> do ar é de 0.03 %. No caso de emissões de CO<sub>2</sub> esta concentração pode subir consideravelmente.

### **II.2.4. Dados experimentais da literatura**

#### **II.2.4.1. Deduções teóricas**

Steijaert P.D. resumiu, baseado na fórmula de Kreijger, a profundidade de carbonatação em função do tempo de exposição, com o parâmetro da razão A/C (fig. 2.6.).

Os resultados referem-se a um betão fabricado com cimento portland da classe A, exposto num clima interior, protegido da chuva (ref. 36, p. 25).



Factores de correcção			
Clima	K	Tipo de Cimento	
Interior	1	Portland A	1,0
Exterior Coberto	0,7	Portland B	0,6
Exterior	0,5	Alto Forno	2,2
Betão húmido	0,3		

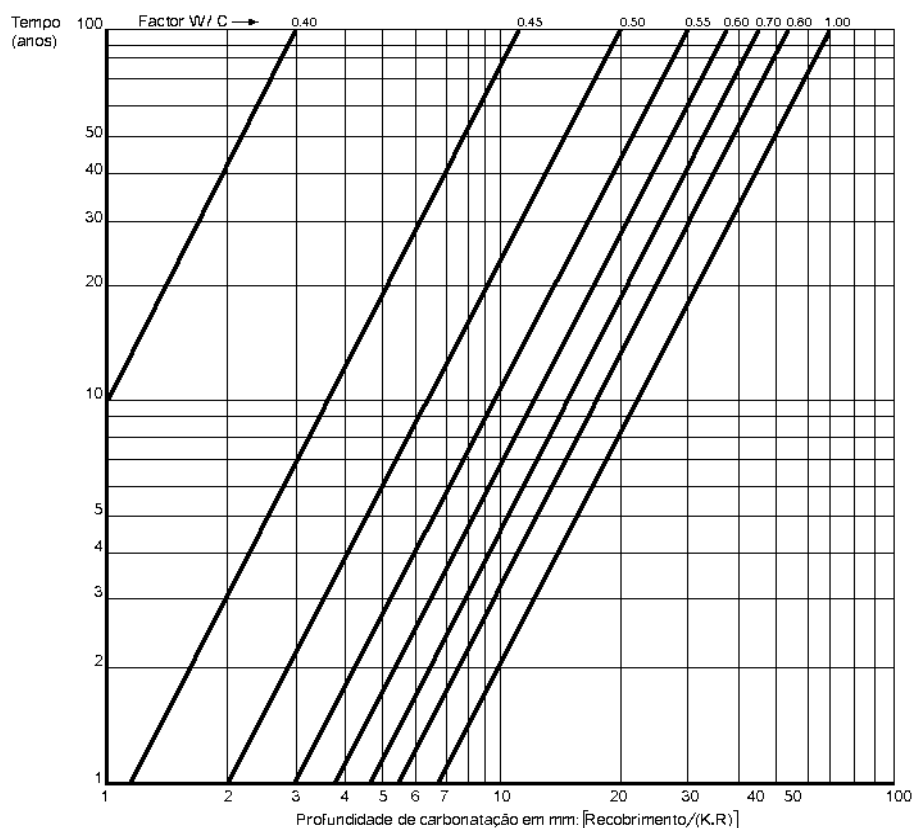


Fig. 2.6.

Verifica-se um conjunto de linhas rectas para as diferentes razões A/C. O princípio geral evidencia-se: quanto maior a razão A/C, mais depressa o processo de carbonatação se faz. Refere-se ainda na figura aos factores de corecção já tratados anteriormente.

Tuutti obteve resultados similares (ref. 37).

Estabeleceu 2 conjuntos de linhas rectas, uma referente a um betão protegido, outra referente a um betão não protegido (fig. 2.7.).

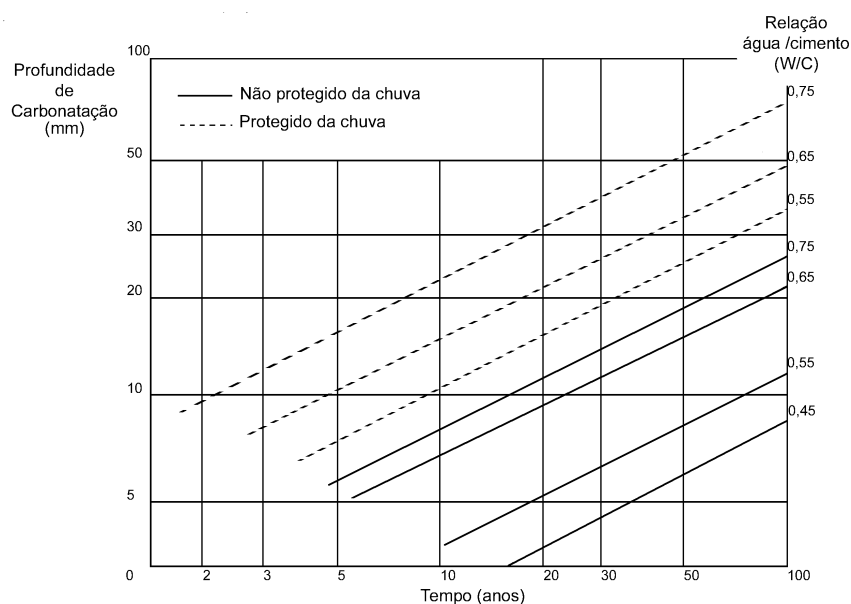


Fig. 2.7.

O conjunto de rectas referente ao betão protegido corresponde rigorosamente com as de Kreijger. No caso de um betão não protegido (grau de saturação dos poros mais elevado) a carbonatação se efectua mais devagar, conforme verificado na figura.

#### II.2.4.2. Dados reais de carbonatação

Biczok I. (ref. 1, p. 251) faz referência aos ensaios de T. Soda e K. Yamasaki (1958), que verificaram a influência da razão A/C na carbonatação do betão, no caso de 3 tipos de cimento (figura 2.8.).

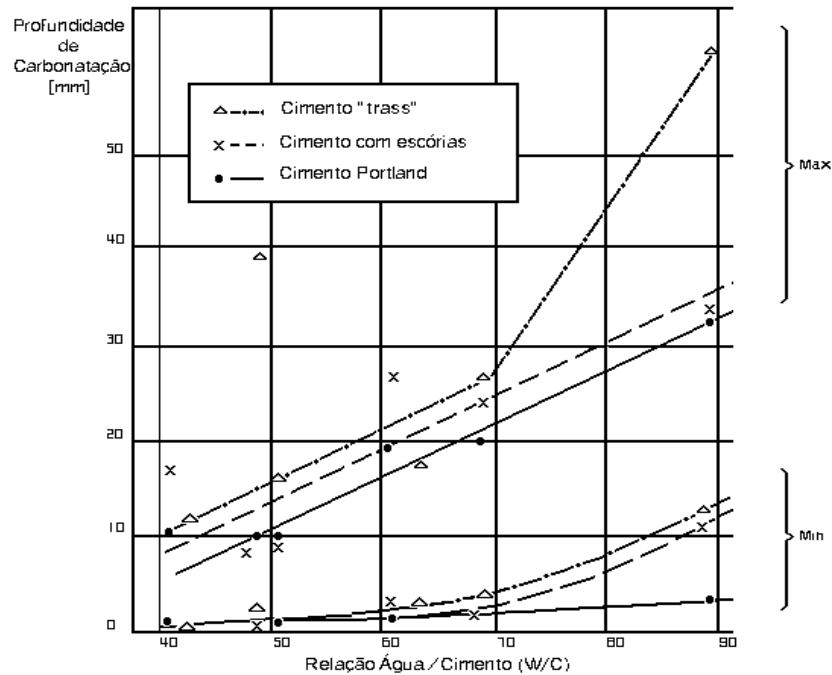


Fig. 2.8.

Os resultados podem ser resumidos da forma seguinte:

- no caso de um betão fabricado com uma razão de A/C inferior a 0.7 e muito bem compactado (vibrado), a frente de carbonatação só entre alguns mm no betão (valores mínimos).
- no caso de um betão menos bem executado a profundidade de carbonatação irá aumentar (valores máximos).
- uma razão A/C mais elevada aumenta igualmente a profundidade de carbonatação
- no caso de cimentos compostos a carbonatação vai igualmente mais profunda do que no caso de cimento Portland puro.

Os ensaios efectuados por Ludwig U. e os seus colaboradores (ref. 16, p. 271-273) já foram mencionados acima (II.2.3.1. a, figura 2.5.). A influência do tipo de cimento é claro.

Beckett D. (ref. 38, p. 16) descreve numa tabela (tabela 2.1.) o tempo necessário para a frente de carbonatação chegar ao aço, em função do valor da razão A/C e do recobrimento.

Uma comparação destes valores com os valores teóricos da figura 2.6., segundo Kreijger, demonstra uma boa correspondência.

Table 2: Carbonation time (years) for various depths of cover and W/C ratios

(a) Ordinary portland cement (no additives), aggregate type, sand and gravel							(b) Rapid hardening portland cement (no additives), aggregate type, sand and gravel						
W/C	Cover mm						W/C	Cover mm					
	5	10	15	20	25	30		5	10	15	20	25	30
0.45	19	75	100+	100+	100+	100+	0.45	52	100+	100+	100+	100+	100+
0.50	6	25	56	99	100+	100+	0.50	17	69	100+	100+	100+	100+
0.55	3	12	27	49	76	100+	0.55	8	34	76	100+	100+	100+
0.60	1.8	7	16	29	45	65	0.60	5	20	45	80	100+	100+
0.65	1.5	6	13	23	36	52	0.65	4	16	36	65	100+	100+
0.70	1.2	5	11	19	30	43	0.70	3	13	30	53	84	100+

Tabela 2.1.

Schliessl P. (ref. 39), figura 2.9., apresenta uma boa comparação entre os valores calculados pela função  $\sqrt{t}$  e os valores medidos na realidade.

Daí resulta claramente que a profundidade de carbonatação na realidade não aumenta ilimitadamente, mas atinge um valor limite ( $x_{\infty}$ ).

Este valor máximo diminui com:

\* uma razão A/C menor

\* um teor em cinzas menor (a figura foi estabelecida para um betão com cimento Portland normal).

#### II.2.4.3. Conclusão

Os vários ensaios e observações demonstram que o processo de carbonatação é muito lento.

Quando o betão é bem executado, com uma razão A/C baixa, pode-se limitar a penetração da frente de carbonatação a valores inferiores a 1 mm por ano.

**NOTA:** Em Portugal ‘fala-se’ muito de carbonatação, mas raramente está na origem dos problemas de deterioração de betão, nitidamente os cloretos e o fácil acesso dos demais agentes corrosivos estão na origem da maioria dos problemas.

Valores médios de carbonatação em zonas exteriores cobertas - efectuado em München e Rheinheusen

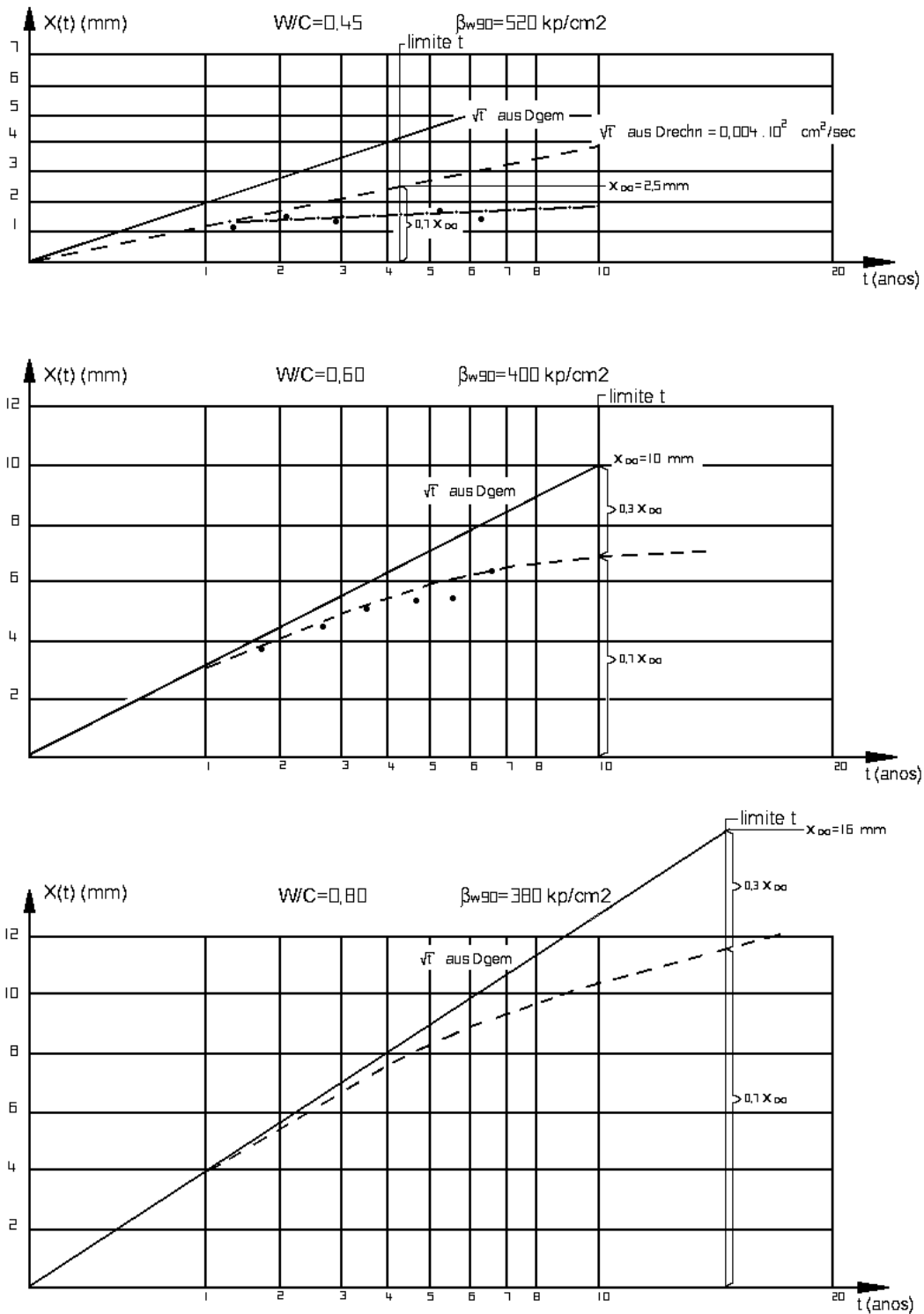


Fig. 2.9.

## II.2.5. Consequências da carbonatação do betão

### **a. As consequências principais são:**

1. a resistência de um betão com cimento portland aumenta, enquanto do betão com cimento de alto forno se mantém praticamente igual.

Isto deve-se ao facto que a carbonatação provoca uma maior densidade do betão. No caso de cimento de alto forno, que contém menos cal livre, este efeito é menos pronunciado.

2. a resistência do betão aos sulfatos aumenta porque o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é transformado no  $\text{CaCO}_3$  que é dificilmente solúvel.

3. o perigo para a corrosão das armaduras aumenta.

Sobretudo este aspecto é de maior importância.

O fenómeno da corrosão das armaduras é discutido em extenso no capítulo II.3. Aqui nós nos limitamos a um breve resumo do mecanismo.

### **b. A corrosão das armaduras.**

O betão não carbonatado tem um pH de aproximadamente 12.5. Enquanto que a armadura se encontra num ambiente tão alcalino, existe uma camada fina de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na superfície das armaduras, proveniente de uma reacção entre os iões  $\text{OH}^-$  (provenientes do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e os iões de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Esta camada, chamada passivante, forma uma barreira entre as armaduras e o oxigénio penetrado por difusão, impedindo assim a corrosão do ferro.

Devido à carbonatação o pH do betão diminui e a camada passivante torna-se instável.

Quando o cobrimento do betão não é suficiente, a frente de carbonatação poderá chegar às armaduras após algum tempo.

A acção protectora desaparece e o aço irá oxidar sob efeito do oxigénio e da humidade existente (= ferrugem). A formação de ferrugem é acompanhada por um aumento de volume, que provocam tensões no betão, resultando em fissuras e deterioração (desagregação) do betão.

As consequências deste processo podem ser vistos nas fotografias seguintes (*não presentes ainda*).

## II.3. Corrosão das armaduras

### II.3.1. Protecção do aço pelo betão

As armaduras são protegidas pelo betão contra a corrosão de 3 maneiras:

1. o recobrimento do betão forma uma barreira física para a difusão de água, oxigénio e agentes corrosivos.

2. pela presença de um ambiente alcalino existe a camada passivante (protecção química).

3. o betão tem uma resistência eléctrica bastante elevada.

### II.3.1.1. Recobrimento do betão

A eficácia do recobrimento relativamente à corrosão é determinada por alguns factores, que podem ser reunidos sob a denominação 'qualidade do recobrimento'. As exigências, postas ao recobrimento, devem ser de tal forma, que o mesmo deve conferir uma protecção das armaduras, durante o tempo útil da construção, da corrosão e garantir a boa ligação entre aço e betão.

#### a. espessura

A espessura do recobrimento deve ser de tal forma que a frente de carbonatação não pode atingir as armaduras dentro do tempo útil da construção. Esta exigência é difícil de cumprir uma vez que é difícil determinar com precisão a velocidade e profundidade de carbonatação.

No caso de ambientes muito agressivos, deve-se optar por um recobrimento sempre superior ao mínimo estabelecido.

No caso de grandes diâmetros dos varões, o recobrimento tem que ser suficientemente elevado para impedir tensões residuais elevadas na periferia das armaduras.

#### b. permeabilidade

O betão é um material poroso. No betão endurecido estão presentes várias dimensões de poros, que estão em parte interligados. As moléculas de água, oxigénio e cloro são menores aos poros do betão e por consequente podem difundir facilmente dentro do betão. Mesmo um betão com razão A/C baixa não oferece uma protecção contra a penetração destas substâncias.

Por isso a acção protectora do betão não reside no primeiro lugar na densidade do betão.

#### c. presença de fissuras

As fissuras no betão surgem basicamente em sequência de solicitações externas, tensões térmicas e tensões provenientes da secagem (retracção).

A presença de fissuras pode comprometer seriamente a protecção das armaduras. A frente de carbonatação penetra rapidamente até as armaduras, resultando na perda local do ambiente alcalino (figura 2.10.).

NOTA: por isso igualmente hoje em dia a utilização de fibras (sintéticas, minerais, metálicas etc..) no betão está a conhecer uma lógica divulgação ampla, uma vez que contribui de forma muito significativa à diminuição e controlo de fissuras (= primeiros pontos críticos) (ref. 93).

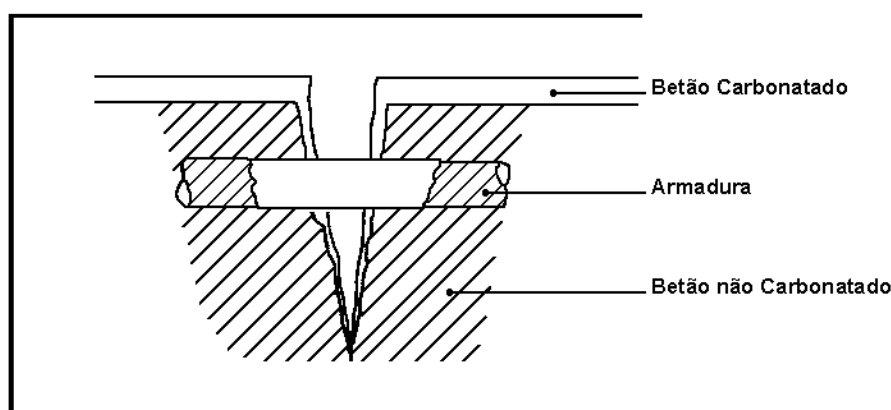


Fig. 2.10.

Um parâmetro importante é a largura da fissura, como será ainda explicado em seguida. A distribuição e a dimensão das fissuras pode ser controlada por medidas construtivas (juntas) ou por um aumento nas armaduras.

### II.3.1.2. Passivação do aço

O betão confere um ambiente alcalino à volta das armaduras. Pela reacção de iões de  $\text{OH}^-$  do betão com iões de  $\text{Fe}^{2+}$  do ferro, forma-se na superfície do ferro um filme de óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fino e aderente, protegendo completamente o ferro.

Esta camada 'passivante' forma uma barreira entre os iões de ferro e o oxigénio, impedindo assim o processo de corrosão. O ferro é 'passivado'.

### II.3.1.3. Resistência eléctrica

O betão com uma permeabilidade baixa tem uma resistência eléctrica elevada (menos teor em água); conseqüentemente os fluxos eléctricos serão baixos. Como a oxidação dos ferros é um processo electroquímico, o processo será travado.

### II.3.2. Perda da protecção do aço

É sobretudo a camada passivante que fornece a protecção ao aço. Mesmo num betão muito denso os agentes corrosivos irão atingir as armaduras após o tempo suficiente.

Em princípio existem duas causas que podem provocar a ruptura ou destruição da camada passiva:

1. a descida da alcalinidade perto das armaduras, causada na prática pela carbonatação do betão
2. a presença de cloretos no betão

Fazemos aqui uma breve descrição de ambas as situações:



### II.3.2.1. Carbonatação

Os diferentes aspectos do fenómeno da carbonatação já foram descritos em extenso no capítulo II.2.

Pela difusão do CO<sub>2</sub> da atmosfera no betão, o betão irá carbonatar. O resultado principal da carbonatação é a descida do pH do betão abaixo de aprox. 8.3.

A carbonatação é um processo relativamente lento e na prática a profundidade de carbonatação máxima é limitada (II.2.2.3.).

Este valor máximo é sobretudo determinado pela densidade do betão.

Quando o recobrimento e/ou densidade do betão são insuficientes, a frente de carbonatação irá atingir as armaduras após um determinado tempo. Naquele momento o ambiente alcalino à volta do ferro desaparece. A camada passivante, que só mantém estabilidade até um pH de 9, irá desaparecer e as armaduras não estão mais protegidas contra os agentes corrosivos.

Isto não significa necessariamente que a corrosão irá ocorrer. O ferro irá apenas oxidar na presença suficiente de humidade e oxigénio adjacentes perto das armaduras (ver condições para corrosão, II.3.3.).

É óbvio que a qualidade do recobrimento do betão será um dado fundamental.

### II.3.2.2. Cloretos

Devido à sua dimensão reduzida e à sua mobilidade os iões de cloretos são capazes de quebrar localmente a camada passivante.

Verbeck G. (ref. 40) se refere aos iões como os ‘destruidores específicos e únicos’. Contrariamente à corrosão causada por carbonatação, onde a corrosão é mais superficial, abrangendo áreas vastas do ferro, a corrosão causada por cloretos se manifesta de forma mais local. Neste caso refere-se à corrosão pontual. (?? putkorrosie ??)

Esta forma de corrosão é muito mais perigosa, porque existe uma produção reduzida de resíduos oxidados, não provocando nenhum efeito visual exterior espectacular.

O parâmetro mais importante no caso de corrosão por presença de cloretos é a concentração em cloretos. Quanto mais elevada a concentração, mais depressa os iões dos cloretos irão difundir para dentro do betão.

Os aspectos mais importantes da corrosão por cloretos é tratado num parágrafo separado (II.4.).

### II.3.2.3. Influência de fissuras

De modo geral as fissuras são muito prejudiciais em relação à corrosão. Num betão denso a carbonatação evolui de muito lenta e a frente de carbonatação poderá (ou não) atingir as armaduras após muito tempo. No lugar das fissuras a frente de carbonatação pode atingir em pouco tempo as armaduras. Surge um ‘peak’ de carbonatação que fará perder localmente o ambiente alcalina à volta da armadura.

Na ausência de iões de  $\text{Cl}^-$  a corrosão não se manifestará de forma significativa. Surge uma camada fina de produtos porosos de oxidação (= ferrugem) no ferro. Na presença de humidade suficiente a difusão de iões  $\text{OH}^-$  através desta camada fina porosa, dará origem a uma nova camada passivante de óxido.

Na presença de iões de  $\text{Cl}^-$  esta passivação não ocorre, conferindo ao betão fissurado uma grande sensibilidade à corrosão por cloretos.

Observamos que as fissuras paralelas às armaduras provocam maiores danos por corrosão, uma vez que os produtos corrosivos têm um acesso mais alargado.

### II.3.3. Condições para corrosão de armaduras

Para que haja corrosão de armaduras devem estar preenchidas as quatro condições seguintes:

1. a perda do ambiente alcalino e/ou a presença de cloretos
2. a presença de humidade
3. uma fonte suficiente de oxigénio
4. a presença de diferenças electro-potenciais ao longo da superfície das armaduras.

Segundo o CEB (ref. 4, p.2-57) a corrosão poderia se manifestar mesmo sem diferenças electro-potenciais. Como na realidade existem sempre diferenças potenciais, esta afirmação é difícil de controlar.

De qualquer forma os primeiros 3 factores são elementares para a corrosão. Na ausência de um deles não haverá corrosão.

#### **II.3.3.1. Perda do ambiente alcalino e/ou presença de cloretos**

Conforme já decrito em II.3.2. a carbonatação e a penetração irão sempre causar a destruição da camada passivante. A corrosão só pode ocorrer no caso do desaparecimento do efeito protector da camada passivante.

#### **II.3.3.2. Presença de humidade**

Mesmo que o processo de corrosão não consome água, conforme iremos verificar na discussão das reacções de corrosão, a água tem um papel importante nas fases intermediárias do processo de corrosão. Tem que existir um meio conductor eléctrico para permitir a ocorrência das reacções de corrosão.

A conductividade deste electrolito e por conseguinte a velocidade de corrosão dependem do teor em humidade do betão.

Segundo CEB (ref. 4, p. 2-56) o teor em humidade de um betão exposto ao ar, mesmo protegido da chuva directa, seria suficiente para permitir a ocorrência das reacções de corrosão.

No caso de estruturas interiores o teor em humidade não é suficiente para permitir corrosão.

### II.3.3.3. Afluência de oxigénio

Um processo de corrosão consome sempre oxigénio. Para tal tem que existir um fluxo de oxigénio através do recobrimento em betão. A quantidade de O<sub>2</sub> necessário para provocar a corrosão é relativamente baixa. Por isso apenas um betão completamente impermeável em todas as circunstâncias poderá conferir alguma protecção contra a corrosão.

NOTA: este conceito está profundamente errado no caso de não respeitar a regra mais básica de permeabilidade ao vapor de água ( $\mu < 4$  m) conforme já estipulado nos manuais do Arquitecto romano Vitruvius há 2000 anos.

Em alguns casos de betão permeável nem por isso a corrosão se manifesta. A velocidade de penetração dos gases no betão depende altamente do estado em que o betão se encontra. De facto o grau de saturação do betão tem um papel importante.

A difusão dos gases ocorre de forma mais rápida no ar do que em água (a difusão de O<sub>2</sub> no ar se faz aproximadamente 10<sup>5</sup> vezes mais depressa no ar do que na água). Assim quanto mais elevado o teor em humidade do betão, mais elevado a resistência ao transporte de oxigénio.

Assim encontramos duas exigências contraditórias para o teor em humidade necessário para a ocorrência de corrosão: dum lado o teor tem que ser suficientemente elevado a fim de garantir a conductividade eléctrica necessária, do outro lado o teor não pode ser demasiado elevado dificultando o transporte de oxigénio.

K. Tuutti (ref. 37) demonstrou que uma humidade relativa de aprox. 85 a 90 % permite uma corrosão máxima.

O betão completamente imerso praticamente não sofre de corrosão das armaduras porque a penetração de oxigénio até as armaduras é insuficiente.

### II.3.3.4. Presença de diferenças potenciais electro-químicas

Diferenças potenciais electro-químicas podem surgir na superfície do aço por várias circunstâncias. Tanto diferenças no próprio sistema aço-betão, como diferenças nas condições exteriores podem dar origem ao surgimento destas diferenças potenciais.

Como diferenças no sistema próprio aço-betão podemos mencionar:

- \* diferenças no aço: por exemplo a composição química
- \* diferenças na alcalinidade do betão: por exemplo a lixiviação desigual do ligante do cimento, distribuição desequilibrada dos alkalis, grau não uniforme de carbonatação ...

(NOTA: acrescentamos aqui a importância dos sistemas de reparação de betão não contribuírem para esta desigualdade na alcalinidade, estando muitas vezes na origem de processos de corrosão mais acentuada nas zonas adjacentes da reparação, diferencial electro-químico)

- \* diferenças locais na permeabilidade do betão
- \* diferenças na temperatura
- \* diferenças no recobrimento do betão

Como diferenças nas condições exteriores podemos mencionar o caso de uma estrutura que esteja parcialmente imersa na água e parcialmente exposta à acção de O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

A existência destas diferenças potenciais causa a formação de pontos anódicos (positivos) e catódicos (negativos) na superfície das armaduras. Estes ánodos e cátodos estão ligados por um electrolito (água nos poros) formando assim uma chamada célula de corrosão. A corrosão irá se manifestar nos pontos anódicos.

## II.3.4. Reacções de corrosão

### II.3.4.1. Diferenças potenciais

Pelas heterogeneidades no sistema aço-betão surgem diferenças potenciais na superfície do aço. Desta forma são formados na superfície do aço lugares anódicos (positivo) e catódicos (negativos). Os ánodos e cátodos estão ligados electricamente e electroquimicamente. A armadura é o condutor eléctrico e a água funciona como electrolito. O conjunto forma um elemento de corrosão electro-químico.

### II.3.4.2. O processo electro-químico

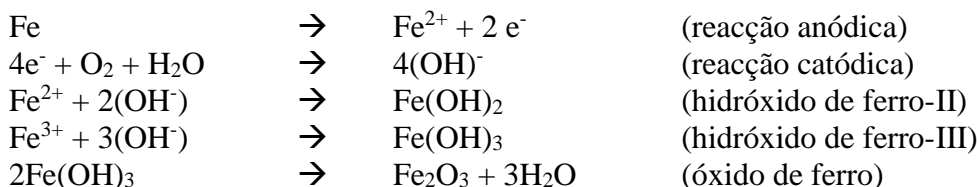
Devido à diferença no potencial electro-químico, entre ánodo e cátodo, iões de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) positivos irão entrar em solução do lado do ánodo. Isto provoca um desequilíbrio nas cargas no lado do ánodo. Para reestabelecer o equilíbrio dois electrões irão transitar pela armadura (= condutor eléctrico) por cada ion de  $\text{Fe}^{2+}$  libertado.

Ao chegar ao ánodo os electrões são absorvidos pelos componentes do electrolito; com água e oxigénio combinam para formar iões de  $\text{OH}^-$ .

Tanto os iões de  $\text{Fe}^{2+}$  como os iões de  $\text{OH}^-$  são solúveis e difundem através da solução até se encontrarem e formar hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Em função da presença de humidade e oxigénio os hidróxidos de ferro são convertidos em vários produtos de oxidação (óxidos de ferro).

De forma simplificada as seguintes reacções podem ser representadas da forma seguinte:



A evolução destas reacções é visualizada na figura 2.11. Chamamos bem atenção ao facto que as fórmulas aqui apresentadas apenas representam uma descrição esquemática do processo de corrosão. Esta apresentação simplificada é suficiente para compreender o processo de corrosão.

Na realidade as reacções são muito mais complicadas. Uma descrição completa se baseia na teoria dos equilíbrios electro-químicos. Para tal referimos aqui o trabalho de Pourbaix (ref. 41).

A evolução das reacções descritas é determinada pela condutividade do electrolito e pela diferença potencial entre ánodo e cátodo.

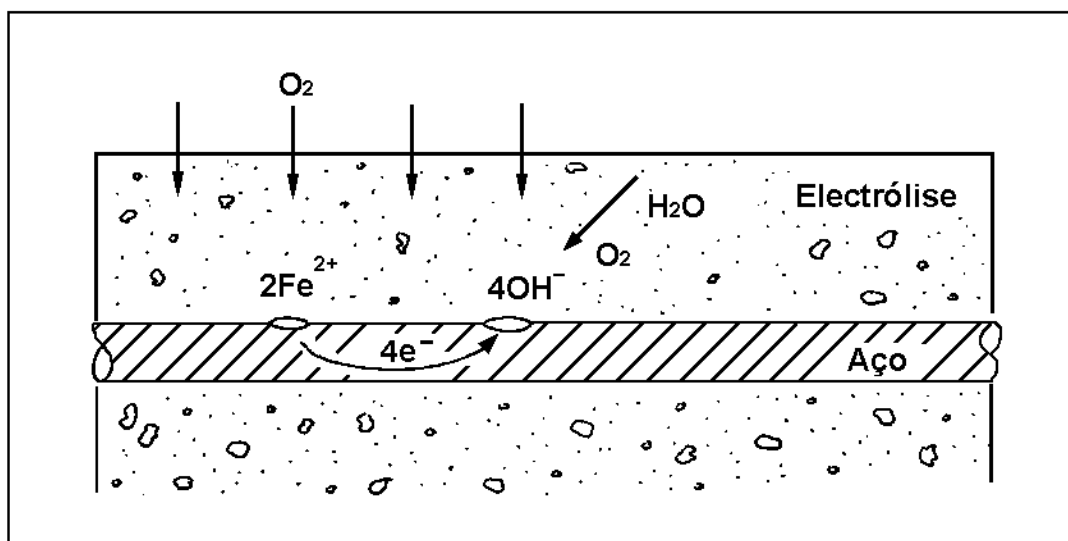


Fig. 2.11.

Quanto maior a condutividade do electrolito, ou em outras palavras quanto mais húmido o betão, mais depressão irão ocorrer as reacções de corrosão.

Igualmente uma maior diferença potencial irá provocar uma corrosão acelerada.

As equações das reacções demonstram que afinal apenas é consumido oxigénio durante o processo de corrosão; a presença da água é apenas necessária a fim de possibilitar os fenómenos electrolíticos.

#### II.3.4.3. Danos provenientes da corrosão

Os produtos formados pela corrosão (ferrugem) ocupam um volume superior ao aço original, provocando assim tensões dentro do betão.

Numa primeira fase estas tensões provocam fissuras longitudinais na superfície do betão conforme a orientação das armaduras.

Manchas de ferrugem podem surgir na superfície do betão, indicando corrosão local. No entanto na maior parte das vezes este tipo de corrosão local não pode ser detectado pelo exterior.

Numa fase posterior o recobrimento do betão será repellido pelas forças expansivas.

Devido à corrosão a secção das armaduras diminui gradualmente. Isto provoca maiores tensões na secção residual do aço, provocando maiores deformações.

Finalmente a estrutura irá colidir.

Normalmente não se deixa chegar a este ponto uma vez que o aspecto alarmante da repelência do recobrimento inspira iniciativas de reparação.

### II.3.5. Corrosão sob tensão e corrosão por fragilização do aço por hidrogénio

Estas duas formas de corrosão electro-química só ocorrem no caso de aço de pré-esforço. O aço de pré-esforço é aço que ganhou umas características especiais através de alguns tratamentos. Na prática a elevada resistência à tracção é importante. Como será demonstrado a seguir a aumento das características mecânicas do aço torna o mesmo mais sensível à corrosão.

#### II.3.5.1. Mecanismos

Muitas vezes a fragilização devido ao hidrogénio é considerada como uma forma de corrosão sob tensão, enquanto a causa é totalmente diferente.

A corrosão sob tensão ocorre resultante de reacções anódicas enquanto que a fragilização do aço por hidrogénio é causada por reacções catódicas.

##### a. corrosão sob tensão

Uma apresentação esquemática deste fenómeno é representada na fig. 2.12.

Pela presença de substâncias agressivas na superfície do aço a camada passivante será destruída em alguns pontos. Surgem pequenas superfícies anódicas deterioradas pelo processo de corrosão. Isto provoca fissuras pequenas que se desenvolvem ao longo ou através dos cristais metálicos (corrosão intercristalina, respectivamente transcristalina).

Pela presença de tensões à tracção elevadas no aço ocorre uma propagação acelerada da fissuração, permitindo às vezes a sua ruptura já algumas horas após o pré-esforço (ref. 4, p. 2/74; ref. 29, p. 195; ref. 43, p. 25).

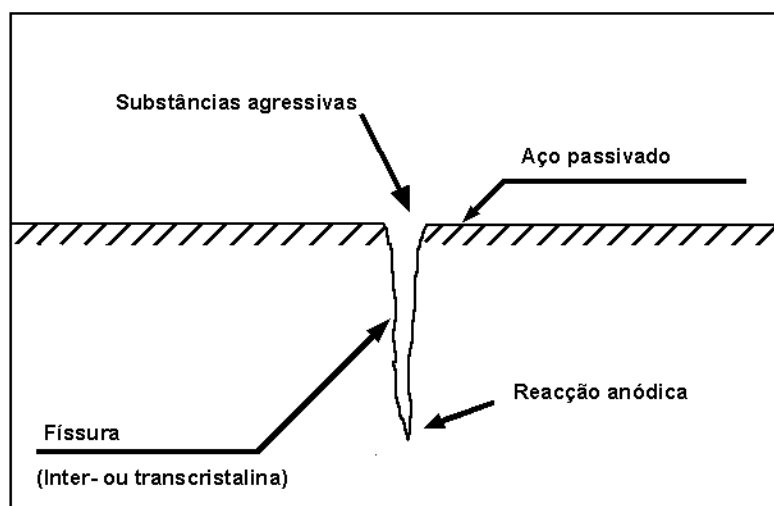


Fig. 2.12.

## b. fragilização do aço por hidrogénio

Durante as reacções de corrosão electro-químicas (ver II.3.4.2.) electrões são libertados. Os electrões libertados têm que ser eliminados duma forma ou outra.

A única reacção que se apresenta para tal é:



Assim a deterioração do aço é acompanhada por uma produção de hidrogénio (ref. 42, p. 17).

Na realidade a reacção ocorre em 2 etapas:

um primeiro passo rápido:



e um segundo passo muito mais lento:



Os iões de  $\text{H}^+$  encontram-se nos lugares catódicos na superfície do aço. Após o primeiro passo da reacção (1) o hidrogénio atómico formado consegue, graças à sua dimensão, penetrar na matriz do metal. Nas zonas com defeitos na matriz o hidrogénio atómico vai se acumular. É neste mesmo local que se faz a combinação do hidrogénio atómico para formar o gás de hidrogénio ( $\text{H}_2$ ). Devido à difusão contínua dos átomos de H cada vez mais gás irá acumular dentro do aço. São provocadas pressões elevadíssimas provocando, não obstante a elevada resistência à tracção do aço, fissuração e eventual ruptura do aço.

A figura 2.13. representa esquematicamente o fenómeno da fragilização do aço por hidrogénio.

Este fenómeno não ocorre em ferro normal uma vez que este deforma mais facilmente, não permitindo uma formação de pressões elevadas de  $\text{H}_2$ .

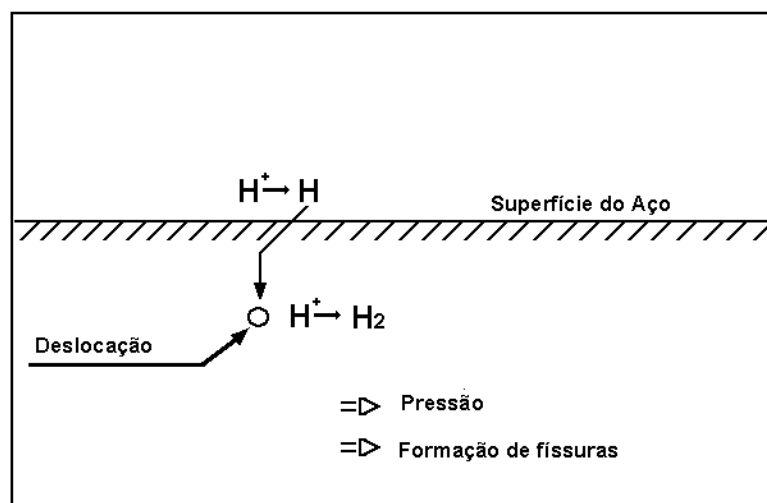


Fig. 2.13.

### c. perigo

As duas formas de corrosão descritas não causam praticamente nenhum produto de corrosão (ferrugem). Por isso é muito difícil detectar este tipo de corrosão exteriormente. A ruptura da estrutura pode se dar de repente.

#### II.3.5.2. Condições (ref. 4, p. 2-77; ref. 43, p. 32-39)

As circunstâncias que contribuem para a corrosão sob tensão são:

**1. ausência de uma camada passivante ou destruição local da mesma camada:**

no caso de recobrimento suficiente e/ou protecção das armaduras não haverá um risco de corrosão (sob tensão), na condição de não haver igualmente um excesso de substâncias nocivas no próprio betão.

**2. presença de O<sub>2</sub>, humidade e uma certa quantidade de substâncias corrosivas:**

especialmente cloretos, sulfitos e tiocianatos (Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, CNS<sup>-</sup>) aumentam a probabilidade de formação de fissuras. São chamados os ‘venenos catalíticos’.

Eles diminuem a velocidade da reacção  $2H \rightarrow H_2$  consideravelmente, aumentando o risco de fragilização do aço por hidrogénio.

Muitos casos destes são registados na Alemanha com o uso de cimento de aluminato com um teor em enxofre elevado (ref. 29).

**3. tensões à tracção elevadas:**

tensões elevadas irão acelerar a propagação da fissuração

**4. influência do tipo de aço de pré-esforço:**

\* os resultados de vários ensaios podem ser encontrados no relatório CUR 49 (ref. 43, p. 34-37)

\* defeitos na superfície do aço provenientes de danos durante a produção ou manipulação aumentam consideravelmente as probabilidades de iniciação de fissuração.

#### II.3.5.3. Observação

Uma análise de alguns casos de deterioração por corrosão do aço pré-esforçado foi efectuada pela comissão CUR B4. Os resultados deste estudo são resumidos no relatório CUR 49 (ref. 43).



## II.3.6. Estudo da corrosão das armaduras

### **II.3.6.1. Ensaio acelerado de corrosão**

Os ensaios para estudar a corrosão na prática são quase sempre ensaios acelerados. A corrosão, felizmente, costuma ser um processo lento não permitindo ensaios em condições reais por motivos evidentes.

Por isso a concepção de ensaios de corrosão se torna um assunto delicado e de difícil interpretação e/ou extrapolação. Ainda mais porque a corrosão de armaduras é um processo que se manifesta dentro do betão; os sinais de corrosão exteriores (ferrugem, fissuração, repelência de recobrimento etc...) apenas surgem quando o processo da corrosão já sofreu um avanço significativo.

A única forma para juntas elementos eficientes sobre a evolução do processo de corrosão é de submeter uma grande quantidade de amostras aos processos de deterioração e analisar por meios destructivos o estado e progresso da corrosão em tempos definidos.

Os ensaios de corrosão acelerados são executados pela exposição dos provetes em condições extremas (betão de má qualidade com recobrimento reduzido das armaduras, carbonatação acelerado pelo aumento da concentração de CO<sub>2</sub>).

A extrapolação de resultados de ensaios laboratoriais acelerados para construções reais tem que ser feita cuidadosamente.

A comissão RILEM 12 CRC (ref. 44) recomenda o seguinte:

1. para a interpretação dos resultados tem que se basear nas teorias electro-químicas, levando em conta as circunstâncias especiais válidas para armaduras dentro do betão
2. ensaios de exposição no exterior têm que ser projectados e executados de forma a permitir a obtenção de resultados suficientes para um tratamento estatístico e por conseguinte conclusivo
3. ensaios (acelerados) em laboratório são fundamentais, mas a interpretação dos resultados tem que ser feita com a maior precaução

No relatório 'State of the Art' da comissão 12 CRC (ref. 29, p. 203-205) alguns ensaios acelerados são discutidos:

#### **1. a corrosão por deterioração artificial:**

- \* betão poroso
- \* recobrimento reduzido
- \* ambiente extremamente corrosivo (água com teor em sal elevado)
- \* o grau de corrosão é determinado pelo peso dos ferros antes e depois da corrosão
- \* uma variante deste ensaio consiste na colocação de fios de aço pré-esforçados num ambiente corrosivo e verificar o tempo necessário até ruptura

Este ensaio permite classificar os diferentes tipos de aço conforme a sua sensibilidade à corrosão. Quantitativamente este ensaio não representa grande coisa uma vez que o meio utilizado é muito diferente do betão alcalino.

## 2. métodos baseados na electro-química:

- a. medição dos potenciais
- b. medição de curvas potenciais-corrente
- c. ensaios acelerados pela electrolise induzida

Referimos aqui estes ensaios apenas a fim de ser completo. Uma descrição detalhada pode ser encontrada no trabalho de M. Pourbaix (ref. 41).

No âmbito deste livro uma dissertação teórica sobre estes ensaios seria desapropriada, para não dizer irritante.

### II.3.6.2. Potenciais semi-célula do aço no betão (ASTM C 876-77)

Âmbito: determinar a actividade corrosiva da armadura, tanto em condições laboratoriais como em construções existentes.

Configuração: ver figura 2.14.

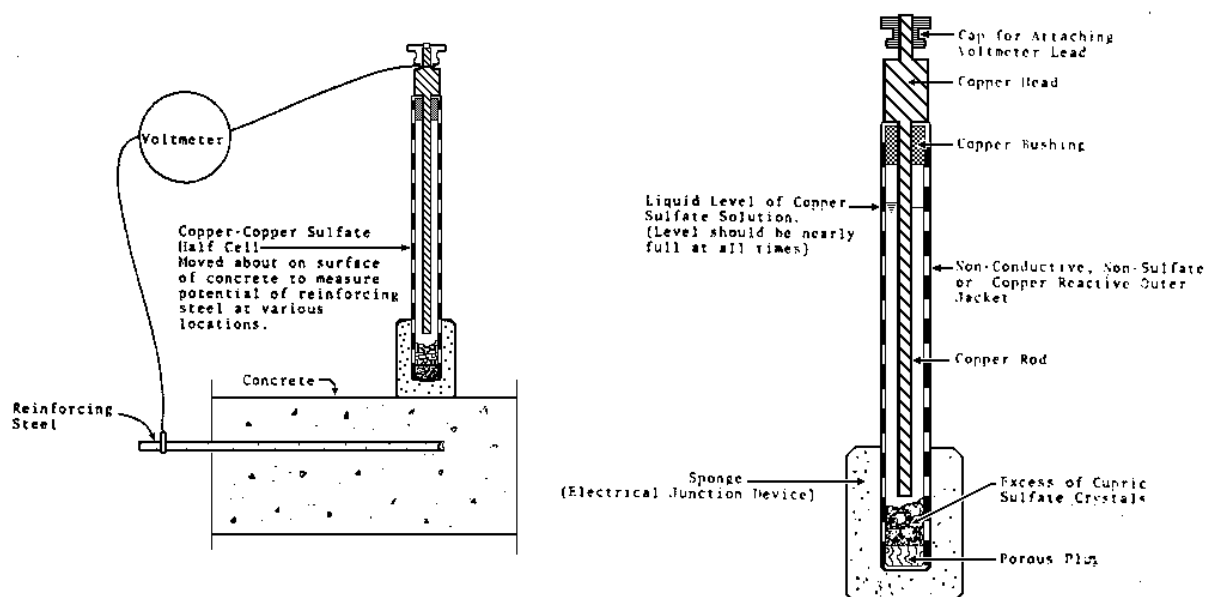


Fig. 2.14.

### Medições:

- \* a distância entre dois pontos de medição é escolhida em função da dimensão da construção (por exemplo num tabuleiro de uma ponte será aprox. 1 m)
- \* os valores dos potenciais da semi-célula são registados até 0.01 V
- \* a apresentação dos resultados pode ser feita de duas formas:

1. linhas equi-potenciais (fig. 2.15.)
2. diagrama cumulativo de frequências

### Interpretação dos resultados:

1. áreas com potenciais superiores a  $-0.2$  V: existe mais do que 90 % de probabilidade que não haja corrosão das armaduras nesta zona
2. áreas com potenciais entre  $-0.2$  V e  $-0.35$  V: incerteza sobre o processo de corrosão
3. áreas com potenciais inferiores a  $-0.35$  V: existe mais do que 90 % de probabilidade que haja corrosão nesta zona

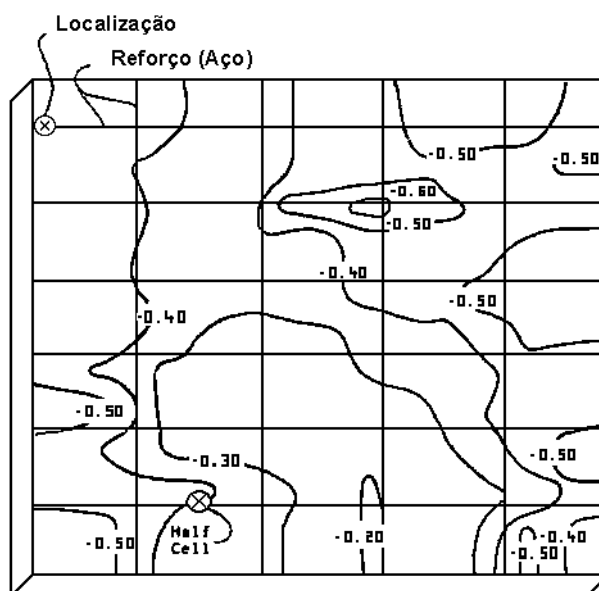


Fig. 2.15.

### II.3.7. Protecção contra a corrosão das armaduras

Primeiro temos que definir o grau de corrosão permitido.

A seguir mencionamos algumas medidas a tomar para proteger as armaduras contra a corrosão. Não pretendemos ser completos, uma vez que existem uma grande variedade de produtos e sistemas para a protecção contra a corrosão.

Os métodos aqui referidos pretendem apenas dar uma ideia geral do problema.

#### **II.3.7.1. Grau de corrosão permitido**

A fim de decidir uma protecção dum construção temos que avaliar:

- \* a percentagem dos danos
- \* a segurança da construção: corrosão de armaduras principais
- \* a segurança dos utentes: por exemplo pedaços de betão a descascar ...
- \* aspectos estéticos: manchas de ferrugem, volumetrias incompletas, aparecimento de armaduras
- \* repercussões económicas

Sobretudo os aspectos de segurança são importantes na avaliação do critério de danos. Os outros factores irão ter o seu papel conforme as circunstâncias na decisão para a protecção.

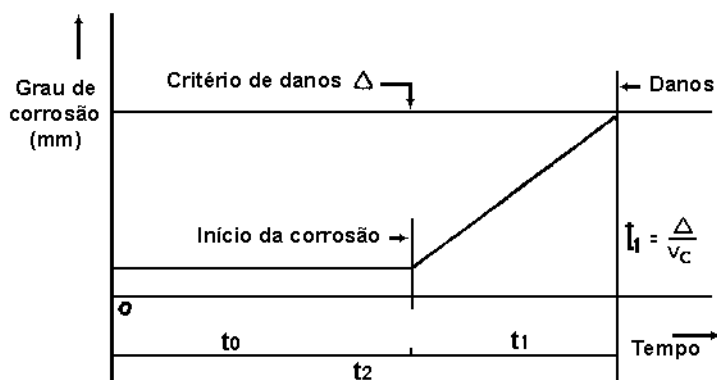


Fig. 2.16.

O processo de corrosão é representado esquematicamente na fig. 2.16.

As seguintes noções são consideradas (ref. 34, p. 189):

$t_0$  = tempo de iniciação  
 = tempo entre a construção e o início da corrosão  
 por exemplo: \* tempo para a frente de carbonatação atingir as armaduras  
 \* tempo para os cloretos chegarem às armaduras

$V_c$  = velocidade de corrosão  
 = perda de matéria (ferrugem não aderente) em mm/ano (de um lado)  
 por exemplo: \* uma barra redonda o diâmetro diminui  $2V_c$  mm/ano

$t_1$  = tempo do progresso da corrosão  
 = tempo desde o início da corrosão até atingir o critério dos danos (críticos)

$\Delta$  = critério de danos (críticos)  
 = mm de perda de armadura considerado crítico ou inaceitável pelo projectista

K. Tuutti (ref. 37) indica os valores orientativos seguintes para a velocidade de corrosão:

$V_c = 0.1$  mm/ano para o betão exposto exteriormente

$V_c = 0.075$  m/ano para um betão com um revestimento de boa qualidade

$V_c = 0.001$  a  $0.005$  mm/ano para um betão imerso

A redução relativa do diâmetro de uma armadura a corroer, exprimido em % / ano, é de:

$$dA = \frac{4V_c}{D} * 100 \quad (D = \text{diâmetro do varão})$$

Em termos construtivos uma redução até 20 % do diâmetro do ferro ainda poderá ser aceitável; a estrutura continua suficientemente rígida e resistente (a verificar caso a caso, eventualmente refazer o cálculo estrutural).

Consideramos por exemplo com valor máximo aceitável 10 % de redução do diâmetro; assim deduzimos o tempo do progresso da corrosão (até atingir um nível considerado preocupante)  $t_1$ :

$$t_1 = \frac{10 D}{400 V_c} = \frac{D}{40 V_c}$$

Para  $V_c = 0.1$  mm/ano e  $D = 12$  mm,  $t_1 = 3$  anos

Pelos vistos o tempo do progresso da corrosão em condições exteriores é relativamente curto. É fundamental prever uma protecção suplementar antes do início da corrosão.

Através de uma protecção adequada o tempo  $t_0$  pode ser prolongado de tal forma, que a durabilidade da construção seja prolongado em 25 ou 50 anos ( $t_2 = t_0 + t_1$ ).

### II.3.7.2. Recobrimento do betão

As recomendações para um recobrimento de qualidade do betão são geralmente conhecidos: bastante cimento, pouca água, boa compactação, suficientemente espesso, boa cura etc....

Em contraste com a complexidade do processo de corrosão estas regras simples são demais esquecidas ou negligenciadas.

A maior parte dos países indicam por normas os valores mínimos para o recobrimento do betão (tabela 2.2.):

País	Norma	Recobrimento mínimo (mm)	
		betão leve	betão normal
Bélgica	NBN B15-104, 1979	25 – 45	20 - 40
CEB	Model Code 1978	25	15 - 40
Dinamarca	DS 411, 1976	-	10 - 40
França	B.A.E.L. 80, 1980	-	10 - 40
Grã-Bretanha	CP 110, 1972	25 – 70	15 - 60
Países Baixos	VB 1974	15 – 55	10 - 50
Austria	B 4200, 1979	20 – 25	15 - 20
Rússia	1968	15 - 30	10 - 30
E.U.A.	ACI 318 - 77	10 – 50	10 - 50
Alemanha	DIN 1045, 1978	20 - 40	15 - 35
Suécia	BBK 79	-	15 - 45
	<b>Valor médio:</b>	20 - 45	15 - 40

Tabela 2.2. Valores mínimos para o recobrimento do betão.

Ao respeitar estes valores mínimos de recobrimento a frente de carbonatação não atinge as armaduras (o valor limite da profundidade de carbonatação é inferior ao recobrimento mínimo).

Estes valores no entanto são dependentes das condições do ambiente. O processo de corrosão é influenciado por mais factores e por isso estes valores devem ser adaptados a cada caso específico. Por exemplo todas as normas referem a proporcionalidade entre o recobrimento e o diâmetro das armaduras.

No caso de constatar, em estruturas existentes, que o recobrimento é insuficiente para garantir um prazo de vida útil desejado, pode-se recorrer a um recobrimento suplementar (betão projectado ou argamassas apropriadas). A carbonatação do betão existente irá apenas voltar a progredir após a completa carbonatação da camada suplementar.

### II.3.7.3. Aplicação dum revestimento na superfície do betão

A aplicação dum revestimento não é tão eficiente como a adição de uma camada de (micro)betão. Um revestimento não impede a penetração do CO<sub>2</sub> no betão, apenas diminui a sua difusão.

Da experiência em relação à eficiência de revestimentos podemos deduzir:

- \* um revestimento muito denso atrasa consideravelmente a carbonatação
- \* a influência favorável é muito maior quanto mais cedo é aplicado
- \* uma vez que a corrosão inciou ( $> t_0$ ) o revestimento apenas tem uma pequena influência na velocidade de corrosão

As exigências principais para o bom funcionamento de um revestimento são:

- \* resistência química contra as substâncias agressivas do qual o betão tem que ser protegido
- \* boa impermeabilização e resistência mecânica, conseguido com espessuras  $> 200$  microns
- \* aderência durável ao betão
- \* permeabilidade baixa

#### Exemplos:

- \* revestimentos à base de resina epoxy
- \* revestimentos à base de silicatos
- \* tintas de borracha clorada

Uma das desvantagens dos revestimentos sintéticos é a sua influência drástica na gerência das humidades dentro do betão e a sua interacção com o ambiente. No verão pode levar a pressões de vapor elevadíssimas atrás do revestimento, e durante o inverno pode levar à completa saturação local (condensação, apodrecimento, gelo, expansão, salitres etc...).

Por isso recomenda-se o uso de revestimentos que ‘respiram’ (com uma baixa resistência à difusão de vapor de água), o que contraria a intenção de diminuir a carbonatação.

O compromisso ideal estaria no uso de revestimentos à base de silicatos. Este revestimento tem um sistema capilar. Com uma humidade relativa de 70 % a resistência à difusão de vapor de água é baixa devido à condensação nos canais capilares. Pela presença desta água de condensação a resistência à difusão do O<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> é elevada.

#### NOTA:

Estes últimos parágrafos sobre revestimentos estão desactualizados e basicamente pouco correctos. Hoje está mais do que provado que o betão necessita em primeiro lugar uma boa hidrofugação à base de siloxanos. Esta impregnação em si aumenta o tempo  $t_0$  com aprox. 25 a 30 anos (dados disponíveis hoje) uma vez que não permite condições de humidade favoráveis à corrosão das armaduras.

Esta impregnação pode ser utilizada igualmente como primário para outros sistemas de tintas e revestimentos, uma vez que o siloxano é organofílico (confere pontes de O, favorável à aderência de resinas ...). Graças à impermeabilização pela primeira impregnação é possível recorrer a revestimentos menos ‘sofisticados’, menos densos, com menos carácter de membrana, mais permeáveis respeitando melhor um dos princípios mais elementares para a correcta interacção das humidades com o material e o ambiente (coeficiente de permeabilidade ao vapor de água  $\mu < 4m$ ).

Afinal a permeabilidade ao vapor de água é mais importante do que o ‘impedimento’ da difusão do  $CO_2$  uma vez que o recobrimento tem que ser suficiente para a frente de carbonatação não chegar às armaduras em tempo útil.

#### **I.3.7.4. Aplicação de revestimentos na superfície do aço**

A aplicação de revestimentos impermeáveis e insolúveis na superfície do aço normalmente confere resultados muito satisfatórios. São utilizadas tintas à base de alcatrão etc...

Uma solução apropriada consiste na anodização (revestimento anódico). A zincagem de aço (galvanização) é um exemplo.

Pela presença de iões de  $Zn^{2+}$  uma camada passivante de ZnO é formada na superfície. Esta camada forma um revestimento inerte na superfície do aço. O aço em si continua a oxidar (mesmo lentamente), por isso este tratamento tem que ser classificado como ‘revestimento’.

#### NOTA:

é necessário mais uma vez chamar atenção que os cuidados elementares já referidos acima (cimento suficiente, baixa razão água/cimento, boa compactação, recobrimento suficiente, boa cura, eventual utilização de fibras sintéticas ou metálicas a fim de eliminar fissuração etc...) são muito mais importantes do que qualquer medida (despendiosa !) de tratamento do aço.

Apenas excepcionalmente se justifica uma protecção (cara) preventiva do aço: obras marítimas, condições agressivas do ambiente, contaminação de inertes, penetração de cloretos etc...

#### **II.3.7.5. Protecção catódica**

Este método de protecção electro-químico tem como finalidade compensar (baixar) o potencial eléctrico do aço.

A protecção consiste na aplicação de uma corrente eléctrica entre as armaduras (funcionando como cátodo) e uma quantidade de ‘ánodos auxiliares’ colocados estrategicamente (a estudar caso a caso). Assim o potencial do aço é diminuído de tal forma que o aço não oxidado mantém um nível estável (não corroe mais). No processo normal de oxidação é exactamente a camada a oxidar que procura um equilíbrio largando (ou ‘consumindo’) para tal os electrões e, por conseguinte, provocando a perda de matéria.

#### NOTA:

Mesmo conhecendo já uma divulgação ampla, ainda não é propriamente um método aplicado em grande escala. Uma das razões obviamente é o custo relativamente elevado tanto ao nível do investimento como na sua manutenção. Grosso modo o sistema requer (conforme geometrias etc...) entre 50 e 150 Watts/m<sup>2</sup> de protecção catódica (o que pode representar uma conta elevada apenas em electricidade).

Em Portugal considero que esta técnica tem que ser desenvolvida uma vez que deve ser viável alimentar o sistema com energia solar.

Sobretudo em situações onde a água (do subsolo por exemplo, ou na proximidade do mar) é agressiva ou onde é difícil garantir uma boa qualidade de betão, a protecção catódica pode ser uma solução.

#### II.3.8. Referências

segue um resumo de referências utilizados neste capítulo II.3. sobre corrosão de armaduras:

- \* ref. 1, p. 248 - 256 e p. 437 - 451
- \* ref. 2, p. 553 - 556
- \* ref. 4, p. 2/48 - 2/81
- \* ref. 29, 30
- \* ref. 34
- \* ref. 36
- \* ref. 38
- \* ref. 41, 42
- \* ref. 45 a 64



## II.4. Influência de cloretos na corrosão de armaduras

### II.4.1. Introdução

Mesmo que os íões de cloretos não atacam directamente a armadura, eles representam uma ameaça importante para o betão armado. Os cloretos conseguem, após difusão até as armaduras, destruir a camada passivante na superfície do aço, o que provoca uma corrosão pontual perigosa.

Os íões de cloretos funcionam como catalizador. Quanto mais elevada a concentração em cloretos, quanto maior a velocidade de corrosão.

A corrosão das armaduras na presença de cloretos é um processo electro-químico complicado. No âmbito deste trabalho uma descrição detalhada levaria longe demais. Nos nos limitamos à descrição dos aspectos relevantes para a compreensão do mecanismo da corrosão.

Mais informação pode ser encontrada nas referências listadas no cap. II.3.8.

### II.4.2. Origem dos cloretos

Os cloretos podem entrar no betão por várias maneiras:

**1. os componentes do betão** podem estar contaminados:

\* água de amassadura: por exemplo no caso de utilização de água do mar para a amassadura, significa uma adição de 1 a 2 % de cloretos em relação ao peso do cimento.

\* agregados: por ex. agregados provenientes de solos com origem marítima podem conter uma certa quantidade de cloretos (sobretudo NaCl). Cinzas de alto forno não contêm cloretos.

**2. aditivos** para regular o tempo de presa e endurecimento:

É utilizado sobretudo CaCl<sub>2</sub>. Além da aceleração significativa da presa, verifica-se igualmente um aumento da resistência à compressão. É fornecido em forma de ‘casquinhas’ de CaCl<sub>2</sub> que são dissolvidos previamente ou na água de amassadura durante a mistura (aprox. até 2% do peso do cimento).

**3. penetração de cloretos do exterior:**

\* pela água:

- construções em ambiente marítimo são susceptíveis à corrosão, devido ao alto teor em cloretos da água (freática).

- os cloretos podem penetrar no betão na utilização de sais de degelo (NaCl). Neste caso é melhor optar por cimento Portland, uma vez que cimento de alto forno é muito mais sensível a danos por gelo e sais de degelo.

\* pelo ar:

- moléculas de cloretos suspensas na projecção de água (vento, neblina etc..)

- ar contaminado por indústrias

- produtos residuais de combustão de PVC (no caso de incêndio por ex.). Com altas temperaturas o PVC dissocia, libertando gás de HCl. Este HCl reage com os componentes de cal do betão formando CaCl<sub>2</sub> ( $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este CaCl<sub>2</sub> é solúvel em água permitindo a dissolução de íões de Cl<sup>-</sup>.

O teor em cloretos no betão determina o grau em que o aço é atacado. Por isso é necessário impôr limites na quantidade de cloretos admissível (ver II.4.5.).

### II.4.3. Cloreto livre e cloreto ligado

A quantidade total de cloretos na solução dos poros não está presente só como iões  $\text{Cl}^-$ . Uma parte dos iões  $\text{Cl}^-$  que penetram por difusão, reage com os componentes hidratados do cimento e é fixada assim.

O produto principal de hidratação que pode reagir com os cloretos é o aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ). Pela reacção com os cloretos forma-se cloroaluminato de cálcio ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (ref. 48, p. 15). Esta ligação é igualmente chamada o sal de Friedell.

O ferrito de cálcio pode igualmente reagir com os cloretos o que leva à formação de cloroferrito de cálcio ( $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Estes cloretos quimicamente ligados não são nocivos no que se refere à corrosão das armaduras. No entanto existe sempre uma quantidade de iões de cloretos livres (dissolvidos na água dos poros), mesmo no caso que os valores da concentração total de cloretos no betão sejam muito baixos. Estes iões de cloreto atacam as armaduras. Estabelesce-se um equilíbrio entre o cloreto livre e ligado. Assim existe sempre uma quantidade nociva de iões de  $\text{Cl}^-$  no betão.

As quantidades relativas de cloreto livre e ligado são basicamente determinadas por dois factores:

#### a. o tipo de cimento:

Os tipos de cimento com teor baixo em  $\text{C}_3\text{A}$  (por exemplo o cimento portland resistente aos sulfatos) não têm capacidade para fixar cloretos. Por conseguinte a proporção cloretos livres/ligados é elevada. Um betão fabricado com este tipo de cimento irá sofrer mais rapidamente de corrosão das armaduras do que um betão feito com um cimento com alto teor em  $\text{C}_3\text{A}$ .

W. Lukas (ref. 51) estudou a ligação de cloretos em betões fabricados com diferentes tipos de cimento. Os resultados destas investigações laboratoriais são representados na fig. 2.17.

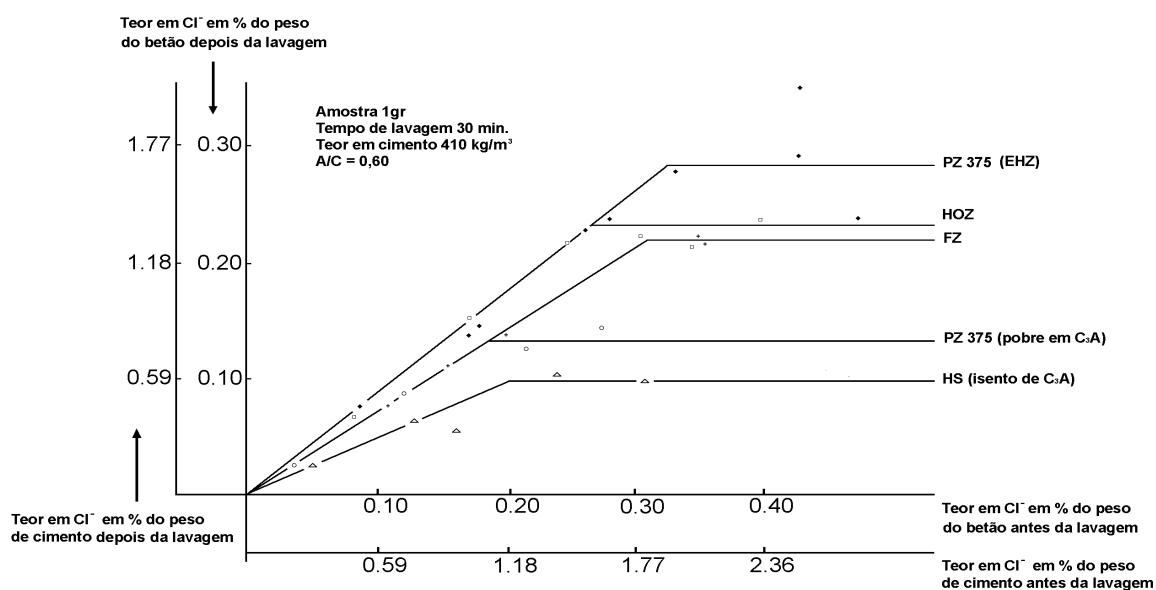


Fig. 2.17.

Dos ensaios resultou que o teor em cloretos quimicamente ligados aumenta linearmente com a quantidade total de cloretos adicionados, até atingir um certo valor limite, após do qual o teor em cloretos ligados se mantém constante. A partir deste valor não há mais reacção entre os cloretos e os componentes do cimento. As curvas dos diferentes tipos de cimento indicam claramente a importância do teor em  $C_3A$ . Quanto mais alto este teor, mais alta a proporção de cloretos ligados/livres.

Observação:

Os tipos de cimento utilizados são (ordenados por ordem decrescente de teor em  $C_3A$ ):

- \* cimento portland (PZ 375)
- \* cimento de alto forno (HOZ)
- \* cimento de cinzas (FZ) com 40 % de cinzas
- \* cimento portland com baixo teor em  $C_3A$
- \* cimento sem  $C_3A$

No caso do betão encontrar-se em situações com altas concentrações em cloretos (por exemplo obras marítimas) deve-se escolher de preferência um cimento com alto teor em  $C_3A$ . Desta forma limita-se o teor em iões de  $Cl^-$  nocivos.

**b. carbonatação:**

Devido à carbonatação o cimento hidratado perde a capacidade para ligar cloretos. Após a carbonatação do betão os cloretos ligados voltam para a solução como cloretos livres. Isto implica num aumento do teor em cloretos na frente de carbonatação: fig. 2.18.. A concentração original em cloretos era de 1 a 1.5 % em  $CaCl_2$  (ref. 37).

Sob a influência desta diferença em concentração os cloretos difundem da zona carbonatada para a zona ainda não carbonatada. Por isso a carbonatação tem um influência prejudicial no efeito já nocivo dos cloretos.

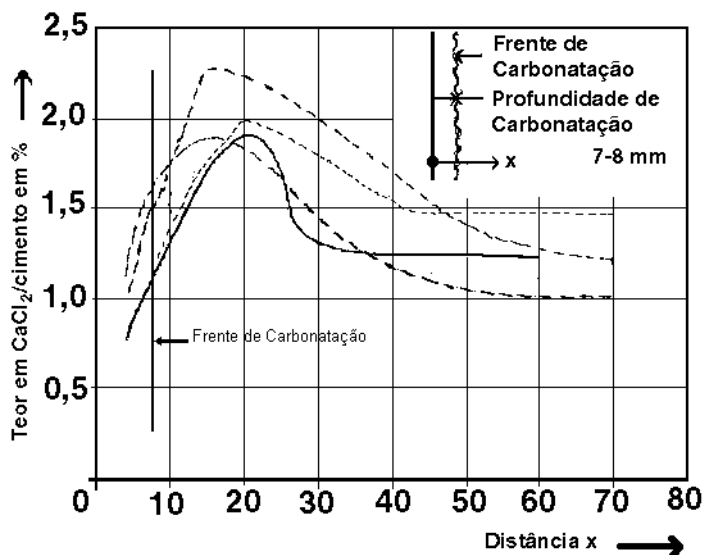


Fig. 2.18.

## II.4.4. Mecanismo de corrosão

### II.4.4.1. Difusão

A penetração de cloretos é um processo por difusão e por conseguinte pode ser descrito, de forma similar à carbonatação, pelas leis de difusão de Fick.

Neste caso sobretudo a segunda lei de difusão é importante:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

com:  $D_c$  = coeficiente de difusão do betão para  $Cl^-$   
 $C(x,t)$  = a concentração em iões de  $Cl^-$  no tempo  $t$  na posição  $x$   
(a superfície do betão:  $x = 0$ )

No TNO (Instituut voor Bouwmaterialen en Bouwkonstrukties - Países Baixos) foi estabelecido um modelo de difusão para a penetração de cloretos em betão armado (ref. 65). Neste modelo a equação diferencial (1) é resolvida para o caso onde uma quantidade constante de cloreto ( $C_s$ ) esteja presente na superfície do betão.

A solução pode ser escrita da forma seguinte:

$$C(x,t) = C_s \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \right) \quad (2)$$

com:  $\operatorname{erf}(z)$  = 'error function' (disponível em tabelas)

No caso de existir uma concentração inicial de cloretos ( $C_0$ ) a solução é:

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \quad (3)$$

A mesma expressão é válida utilizando como parâmetro o teor em cloretos ( $G$ ) em vez da concentração em cloretos ( $C$ ):

$$G(x,t) = G_s - (G_s - G_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_c t}} \quad (4)$$

#### Observação:

Na elaboração destas expressões foram feitas as seguintes suposições:

- \* como já referido entende-se que a quantidade disponível de cloretos ( $C_s$ ) se mantém constante no tempo
- \* a influência da carbonatação não é levada em conta
- \* não é feita uma distinção entre cloretos livres e ligados

Assim podemos afirmar que as fórmulas (3) e (4) representam processos de difusão ideais.

Com as fórmulas (3) e (4) podemos determinar a distribuição de cloretos em função do tempo e da distância à superfície do betão, uma vez conhecidos  $C_s$  ( $G_s$ ),  $C_0$  ( $G_0$ ) e o valor do coeficiente de difusão.

$C_s$  e  $C_0$  podem ser determinados pela análise de provetes (carotagem). O valor  $D$  pode ser determinado por medições de difusão.

Na ref. 33, p. 18 os resultados de medições de difusão são representados para betão com cimento portland e cimento de alto forno, com razões de A/C diferentes e idades diferentes: tabela 2.3.

As fórmulas (3) e (4) foram utilizadas pelo R.D. Browne (ref. 66, 9. 113-125) para a construção de um chamado nomograma (fig. 2.19).

Com a ajuda deste nomograma é possível identificar duas tendências:

a previsão do tempo útil de uma estrutura existente e o recobrimento necessário para garantir um tempo útil determinado:

Tempo de endurecimento (dias)	razão A/C	D em $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s		Teor em cinzas
		PC	HOC	
28	0.55	3.57	0.12	60
28	0.60	6.21	0.23	60
28	0.65	8.53	0.41	60
5	0.50	5.08	0.42	75
103	0.50	2.96	0.04	75
60	0.50	4.47	0.41	65

Tabela 2.3.

**1. a previsão do tempo útil de uma estrutura existente com os seguintes parâmetros:**

- \* o recobrimento do betão
- \* a concentração de cloretos na superfície  $C_c$
- \* o coeficiente de difusão  $D_c$

exemplo:

com um recobrimento = 50 mm,  $C_c = 5.5$ ,  $D_c = 1.0 * 10^{-8}$

\* traçar uma linha recta vertical (A) a partir de  $C_c = 5.5$  até a linha do teor em cloretos crítico (= teor a partir do qual irá ocorrer corrosão; Browne estipula que isto seja a partir de 0.4 % de Cl<sup>-</sup>)

\* traçar a partir deste ponto de intersecção uma linha horizontal (B) até a linha onde o recobrimento do betão é de 50 mm

\* traçar uma linha paralela à curva mais perto da distribuição de cloretos (C) até intersectar com a linha  $D_c = 1.0$  do coeficiente de difusão para indicar a vida útil em anos

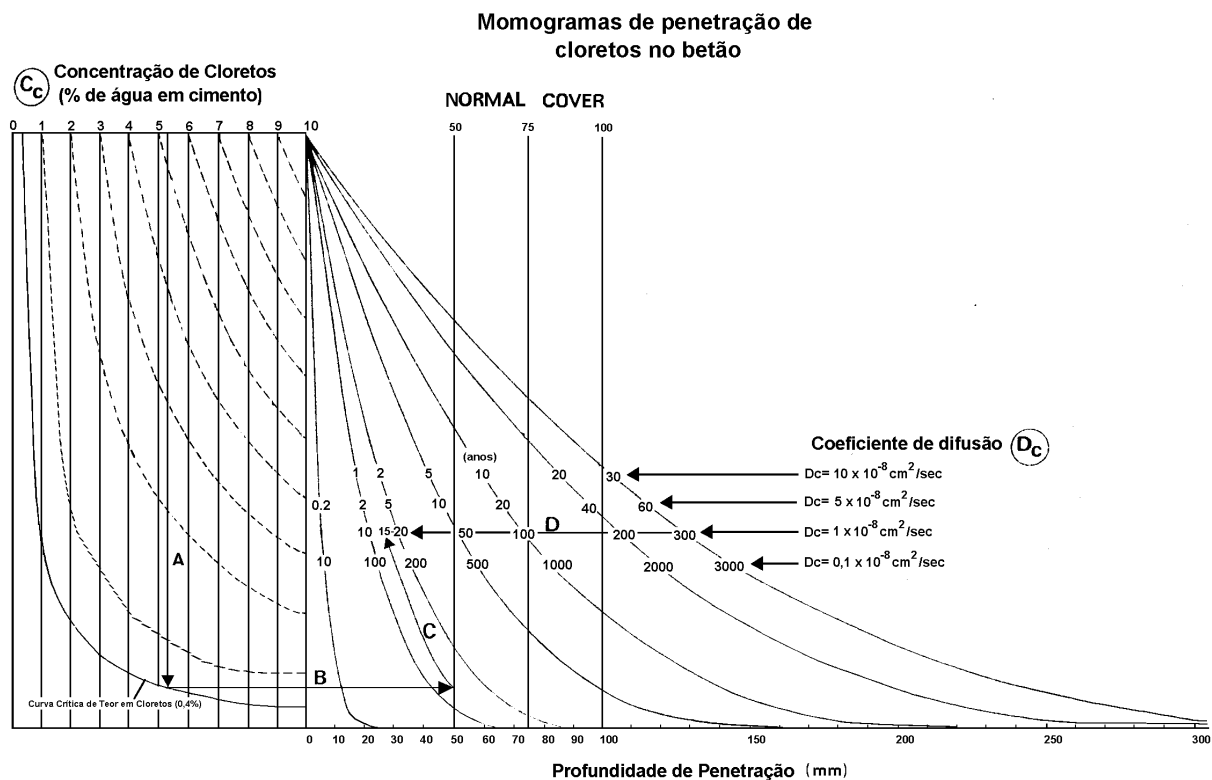


Fig. 2. 19. Nomograma

2. o recobrimento necessário para garantir um tempo útil determinado com os seguintes parâmetros:

- \* período pretendido da vida útil
- \* concentração de cloretos na superfície  $C_c$
- \* coeficiente de difusão  $D_c$

exemplo:

com um período pretendido = 10 anos,  $C_c = 4$ ,  $D_c = 10 \cdot 10^{-8}$

o procedimento é análogo como no exemplo anterior, apenas tem que se traçar primeiro a linha D para determinar qual é a linha da distribuição de cloretos (C) que temos que seguir. Neste caso chegamos a um recobrimento de 135 mm, devido ao coeficiente de difusão  $D_c$  elevado.

Na realidade o processo de difusão se desenvolve de forma muito mais irregular. Este modelo apenas nós ajuda a compreender melhor o mecanismo da penetração de cloretos.

#### II.4.4.2. Condições para corrosão por cloretos

1. Uma vez que se trata de novo de um processo electro-químico é necessário a presença suficiente de humidade e oxigénio. Tal como no processo de corrosão das armaduras (ver II.3.4.2.) apenas  $O_2$  é consumido; a humidade serve apenas para viabilizar o processo electro-químico.

Isto explica porque a deterioração por cloretos fica acentuada nas zonas de transição ou de ‘salpico’ em construções marítimas por exemplo. Estas zonas são a transição entre duas zonas onde a corrosão é inferior: a parte submersa não deteriora tão rapidamente devido à dificuldade de acesso do oxigénio necessário, o betão exposto ao ar normalmente contem em médio muito menos humidade.

2. O teor em cloretos tem que ultrapassar um certo valor crítico. Acerca do valor exacto deste teor ainda não existe consenso. No parágrafo II.4.5. iremos aprofundar esta questão.

#### II.4.4.3. Corrosão por cloretos

Em betão não carbonatado existe, devido à elevada alcalinidade, à volta das armaduras uma camada fina de óxido de ferro na superfície do aço com efeito passivante. Esta camada protege o aço de influências agressivas.

Devido a imperfeições locais na superfície do aço ou heterogenidade do betão, existem pontos fracos (ou defeitos) nesta camada protectora. Estes pontos são os lugares preferenciais para um ataque por cloretos. Os iões de cloretos podem localmente destruir a camada passivante, provocando um elemento (célula) de corrosão electro-químico com um ânodo muito pequena (local da penetração) e um cátodo muito grande (o resto do aço passivado).

A situação é representada na fig. 2.20 (ref. 4, p. 2-66).

O processo de corrosão decorre da forma seguinte:

do lado anódico iões de  $Fe^{2+}$  entram em solução



Pela reacção com  $H_2O$  surge  $Fe(OH)_2$ :

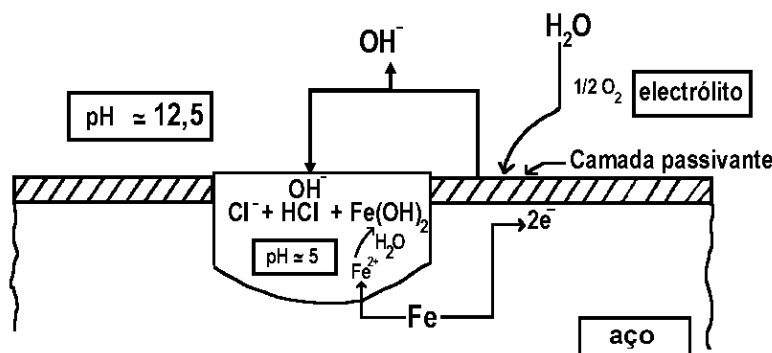
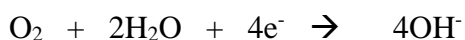


Fig. 2.20.

Pelo lado do cátodo iões de OH<sup>-</sup> são formados:



Em reacção com H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> o Fe(OH)<sub>2</sub> é transformado em produtos de ferrugem. Estes produtos formam uma camada porosa que protege o ânodo. O iões de Cl<sup>-</sup> presentes no ânodo vão combinar com os iões H<sup>+</sup> para formar HCl. Pela protecção da ferrugem o pH pode localmente descer até aprox. 5. Este ambiente ácido vai contribuir para o processo de corrosão neste núcleo. Desta forma uma armadura pode ser profundamente atacada em pouco tempo. Trata-se da chamada corrosão pontual.

O perigo desta corrosão é que são formados relativamente poucos produtos de oxidação, dificultando consideravelmente a sua detecção exterior. Quando os danos se tornam visíveis exteriormente (como se pode verificar na foto 2.21 – *não presente ainda*) já é tarde para pensar em medidas de protecção para impedir a corrosão. Neste caso da foto 2.21 foram removidas as partes soltas do betão e verificou-se uma diminuição local da secção das armaduras até a metade da secção.

foto 2.21.

Observação:

na figura 2.22. (*não presente ainda*) é ilustrado claramente a diferença entre corrosão em superfície (como no caso de carbonatação) e corrosão pontual (actuação de cloretos).

foto 2.22.

#### II.4.5. Teor em cloretos

Ainda não existe consenso acerca do teor em cloretos permitido em betão a fim de não ocorrer corrosão das armaduras.

Podemos citar duas razões por esta situação:

1. incerteza acerca da qualidade do betão
2. incerteza acerca do teor em cloretos livres

Antes de mais podemos afirmar que (obviamente) o teor total em cloretos tem que ser o mais baixo possível.

Existem vários laboratórios que investigam amplamente a corrosão de armaduras na presença de cloretos (ref. 67, 68). Ao longo dos anos os conhecimentos acerca desta matéria têm aumentado muito.

Referimos aqui alguns valores encontrados na literatura:

\* ref. 69, ref. 70, p. 79:

- betão armado: 0.4 % de Cl<sup>-</sup> em relação ao cimento
- betão pré-esforçado: 0.2 % de Cl<sup>-</sup> em relação ao cimento



\* Gouda, ref. 71:

0.6 % Cl<sup>-</sup>

\* Richartz, ref. 72:

0.4 % Cl<sup>-</sup>

Outros países indicam limitações em relação ao teor em cloretos dos componentes do betão:

\* Países Baixos: NEN 3542

- betão armado:        areia: 0.1 % Cl<sup>-</sup>  
                              inertes: 0.05 % Cl<sup>-</sup>
- betão pré-esforçado: areia: 0.01 % Cl<sup>-</sup>  
                              inertes: 0.005 % Cl<sup>-</sup>

\* Grã-Bretanha: Greater London council

- areia: 0.1 % Cl<sup>-</sup>
- inertes: 0.03 % Cl<sup>-</sup>

Num projecto para a alteração das Prescrições para Betão VB 1974 (Países Baixos) é proposta a limitação da quantidade de cloretos até 0.3 % em relação ao peso do cimento.

Na norma BS 0000, The Structural Use of Concrete (ref. 73) recomenda-se nunca utilizar CaCl<sub>2</sub> ou aditivos baseados em cloretos em betões pré-esforçados.

Na realidade é difícil garantir todas estas recomendações e por isso difícil prever a ausência da corrosão. De modo geral podemos considerar que no caso de concentrações inferiores a 0.4 % a probabilidade de corrosão já se torna menos provável.

#### II.4.6. Medidas de protecção

As medidas gerais já referidas no cap. II.3 para proteger o betão podem ser igualmente aplicadas no caso da protecção contra os cloretos. Estas medidas diminuem a velocidade de corrosão e assim a probabilidade que a corrosão se manifesta durante a vida útil da estrutura:

- execução de um recobrimento suficientemente espesso e denso
- eventual aplicação de uma camada suplementar de betão (projectado) ou argamassa própria
- aplicação de um revestimento denso (estanque)

No caso de uma corrosão já bastante avançada das armaduras, será necessário uma reparação mais profunda e durável. O betão contendo o excesso de cloretos terá que ser removido, as armaduras tratadas, eventualmente substituídas ou reforçadas e envolvidas com um novo betão (ou argamassa) isento de cloretos.

No capítulo IV sobre Reparação este tema é mais desenvolvido.

## CAPÍTULO III: DANOS POR GELO E SAIS DE DEGELO

### NOTA:

Esta parte do trabalho original ainda não é traduzida por enquanto devido ao seu interesse reduzido directo para Portugal ou Brasil (ou outros países PALOP).

No entanto algumas conclusões podem ser tiradas:

- \* é fundamental manter a água fora do betão (por exemplo hidrofugação com siloxanos) a fim de evitar o teor em humidade crítico
- \* a fim de aumentar a resistência ao gelo é interessante adicionar um introdutor de ar ao betão
- \* betões com razão A/C mais baixos, uma boa compactação e boa cura, têm uma mais elevado resistência ao gelo

É de notar no entanto que os mecanismos de deterioração relacionados ao elevado teor em sais se aproximem dos fenómenos verificados pelo gelo. Apenas a escala é diferente: o gelo provoca principalmente ‘macro’-danos, os sais actuam a uma escala mais reduzida (o ligante, a matriz).

## CAPÍTULO IV: REPARAÇÃO

### IV.1. Introdução

A quantidade crescente de casos de deterioração de betão levou nos últimos anos a um desenvolvimento rápido do mercado de reparação de betão. Empresas especializadas oferecem uma gama vasta de produtos o que não facilita a escolha o empreiteiro ou cliente. Reparar é uma coisa, reparar bem é outra coisa.

#### Danos e causa:

Quando se verifica danos a uma estrutura, não se pode proceder assim de um momento para outro à reparação. A constatação da causa dos danos forma sem dúvida a base para uma reparação sã. A reparação não pode ser pensada separadamente da causa. Se não se eliminou a causa, a reparação faz pouco sentido. A constatação da causa geralmente não é fácil. Um padrão de danos pode ter várias causas. No relatório CUR-VB 90 (ref. 30, p. 25) encontra-se um inventário de alguns casos de deterioração referente ao efeito dela: tabela 4.1.

A necessidade de intervenção imediata de reparação diminui da categoria 1 até 5.

#### Investigação:

Um estudo profundo da causa correcta de deterioração contém basicamente:

- inspecção visual do padrão dos danos: coloramento, fissuras, recobrimentos de betão insuficientes, armaduras à vista ....
- determinação de alguns valores característicos: recobrimento do betão, profundidade de carbonatação, largura e profundidade de fissuras, .....
- estudos em laboratório: determinação da porosidade do betão, absorção capilar de água, teor em cloretos, razão A/C, .....
- informações úteis obtidas perto do arquitecto, projectista, fornecedor de betão e empreiteiro.

Um resumo completo dos dados a recolher e maneira de as obter encontra-se no relatório CUR-VB 90 (ref. 30, p. 31-38).

#### Escolha do método de reparação:

Baseado no estudo pode-se seleccionar alguns métodos possíveis de reparação. A seguir deve-se estudar qual será a influência da reparação no comportamento futuro da estrutura. No final poderá se dar o conselho sobre o método de reparação a aplicar.

Este método de trabalho é válido na sua generalidade para reparação de betão deteriorado, e assim igualmente válido no caso particular de reparação de danos por corrosão das armaduras.

Neste capítulo são tratados alguns aspectos da reparação devido à corrosão de armaduras. Mais informação pode ser encontrada na literatura (sobretudo nos relatórios CUR 90, 91, e 110) e em especificações técnicas de empresas de reparação.

## IV.2. Medidas possíveis

Após o estudo, onde recolheu a causa e a dimensão dos danos, deve-se determinar quais são as medidas que devem ser tomadas para evitar mais danos ou para reparar a construção. As diferentes possibilidades são:

### 1. tratamentos em superfície:

limpar, impregnar, pintar, revestir.

Alguns destes tratamentos podem ser descritos como medidas preventivas (protecção do betão contra influências agressivas).

## IV.3. Materiais de reparação

### IV.3.1. argamassas de reparação à base de cimento

Recomenda-se a passivação das armaduras com sistemas cimentícios poliméricos (PCC = teor em polímeros < 5 %).

Não recomendamos sistemas à base de resinas epoxídicas uma vez que não se verificam mais eficazes do que os poliméricos

Os sistemas epoxídicos são mais caros e pouco práticos porque apresentam um ‘pot-life’ reduzido e obrigam a um elevado rigor (tempo muito curto) entre aplicação e recepção das argamassas de reparação seguintes.

Existem os sistemas epoxídicos cimentícios para ultrapassar este problema do intervalo curto: o cimento complementa a intenção de ponte de aderência química e física entre os materiais de reparação. No entanto continua-se a não recomendar os sistemas ricos em resina uma vez que podem estar na origem de uma célula electro-voltáica com riscos de corrosão acentuada na transição entre zonas tratadas e não tratadas.

### IV.3.2. betão projectado

apresenta várias vantagens – principalmente na baixa razão A/C e a compactação elevada por impacto

### IV.3.3. argamassas à base de cimento-polímeros (< 5 % de fracção polimérica)

apresentam a maior versatilidade e o melhor binómio técnico-económico

### IV.3.4. argamassas à base de resinas sintéticas

só se destacam pela sua absoluta ausência de retração e elevadíssima durabilidade – desde não expostos directamente ao UV

## IV.4. Algumas aplicações

### IV.4.1. Reparação de corrosão de armaduras

#### IV.4.1.1. Carbonatação

#### IV.4.1.2. Cloretos

### IV.4.2. Enchimento de fissuras

## ANEXO: terminologia química de cimento

As reacções que envolvem componentes do cimento muitas vezes são escritas em anotações abreviadas, chamada a terminologia química do cimento.

As seguintes abreviações costumam ser utilizadas:

A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$

C =  $\text{CaO}$

C =  $\text{CO}_2$

F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

H =  $\text{H}_2\text{O}$

K =  $\text{K}_2\text{O}$

M =  $\text{MgO}$

N =  $\text{Na}_2\text{O}$

S =  $\text{SiO}_2$

S =  $\text{SO}_3$

T =  $\text{TiO}_2$

### Exemplos:

$\text{C}_3\text{S} = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

$\text{C}_2\text{S} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

$\text{C}_3\text{A} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{C}_4\text{AF} = 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Estas 4 ligações formam os componentes mais importantes do cimento Portland.

## RESUMO/CONCLUSÃO: A deterioração do betão

Este trabalho é o resultado de um estudo de literatura acerca dos diversos aspectos do fenómeno ‘deterioração do betão’. As diferentes formas de ataque ao betão são discutidas em capítulos distintos, sendo no entanto o fenómeno quase sempre o resultado da interacção complexa de várias influências corrosivas. Apenas um conhecimento mais profundo dos mecanismos individuais permite a compreensão do problema na sua totalidade.

Os capítulos I, II e III (deterioração do betão, corrosão das armaduras, danos por gelo e degelo) foram construídos de forma similar. São discutidos os mecanismos da deterioração, os factores de influência e as medidas de protecção.

O capítulo IV resume algumas técnicas de reparação do betão.

Este trabalho poderá servir como base para o estudo mais profundo de uma ou mais formas de corrosão aqui discutidas.

## LISTA DE REFERÊNCIAS

1. **BIZCOK I.**, Betonkorrosion - Betonschutz, 6. Ausgabe, Bauverlag, Wiesbaden - Berlin (1968).
2. **LEA F.M.**, The chemistry of cement and concrete, Third edition, Edward Arnold Publishers Ltd, London (1970).
3. **TILLMANS**, Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser, Knapp-Verlag, Halle (1932).
4. **CEB**, Bulletin d'Information N° 148, February 1982.
5. **BIJEN J.**, Chemische aantasting van steenachtige bouwmaterialen, Symposium Delft: Aantasting en duurzaamheid van steenachtige bouwmaterialen, 23-25 november 1982.
6. **SOROKA I.**, Portland Cement paste and concrete, The Macmillan Press Ltd, London (1979).
7. **BOGUE R.H.**, **LERCH W.**, Hydration of Portland cement compounds, Industrial and engineering chemistry, Band 26 (1934), p. 837-842.
8. **CALLEJAM J.**, Durability, Proceedings 7th International Congress on the Chemistry of Cements, Paris (1980), Vol. 1, VII-2/1 tot VII-2/48.
9. **MATHER B.**, Discussion of the paper "Mechanism of expansion associated with ettringite formation", Cement and concrete research, N° 3 (1973), p. 651-652.
10. **LAFUMA H.**, Revue des matériaux de construction, N° 243 (1929), p. 441.
11. **CHATTERJI S.**, **JEEFERY J.W.**, A new hypothesis of sulphate expansion, Magazine of concrete research, N° 44 (1963), p. 83-86.
12. **THORVALDSON T.**, Symposium on the Chemistry of Cements, London 1952, published by the Cement and Concrete Association, p. 436- 466.
13. **MEHTA P.K.**, Mechanisms of expansion associated with ettringite formation, Cement and concrete research, N° 3 (1973), p. 1- 6.
14. **VERBECK G.J.**, Field and laboratory studies of the sulphate resistance of concrete, Swenson E.G. (Technical edition), Performance of concrete, University of Toronto Press (1968), p. 113.
15. **VAN HAUTE A.**, Kursustekst: Materialenkennis: Niet-metallieke materialen, Deel II: Bouwstoffen, verven, bitumineuze stoffen.
16. **LUDWIG U.**, Durability of cement mortars and concretes, Durability of building materials and components, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds.,
17. **LOCHER F.W.**, Influence of chloride and hydrocarbonate on sulphate attack, Proceedings Symposium on the Chemistry of Cements, Tokyo 1968, N° 3, p. 328-335.
18. **STANTON T.E.**, Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate, Proceedings American Society of Civil Engineers, 107 Paper, N° 2129 (1940), p. 53-126.
19. **LENZNER D.**, Untersuchungen zur Alkali-Zuschlag Reaktion mit Opalsandstein aus Schleswig-Holstein, Dissertation Aachen, Berlin (1981).
20. **HADLEY D.W.**, Alkali reactivity of dolomitic carbonate rocks, Portland Cement Association Research Department, Bulletin 176, Chicago (1964).
21. **OLESON C.C.**, Abnormal cracking in highway structures in Georgia and Alabama, Journal of the American Concrete Institute, Proceedings, Vol. 60, 1963, reprinted as Portland Cement Association Research Department Bulletin N° 161.
22. **IDORN G.M.**, Studies of desintegrated concrete, I. and II. Teil. Progress report N° 2,

The Danish National Institute of Building Research and the Academy of Technical Sciences. Committee on alkali reactions in concrete, Copenhagen (1961).

23. **FORUM C.S.**, Alkali-Reaktion der Zuschlagstoffe im Beton, Beton- und Stahlbetonbau, H.7, 1965.
24. **HANSEN W.C.**, Proceedings American Concrete Institute, Vol. 40 (1944), p. 213.
25. **KUHL H.**, Der Baustoff Zement, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin (1963).
26. **JONES F.E.**, Alkali-aggregate reaction; National Building Studies Research Papers, London (1952).
27. **MEHTA P.K.**, Performance tests for sulfate resistance and alkali-silica reactivity of hydraulic cements, Durability of building materials and components, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing and Materials, 1980, p.336-345.
28. **PASCHKE K., LIESCHE H.**, Beton in aggressiven Wassern, Verlag für Bauwesen, Berlin (1967).
29. **12-CRC COMMITTEE**, Corrosion of reinforcement and prestressing tendons, A "state of the art" report, Materials and Structures, May/June 1976, N° 51, p.187-206.
30. Reparaties van betonkonstrukties, deel 1, Vervangen of repareren van beschadigde konstrukties, **CUR-rapport 90**, uitgave Betonvereniging, Zoetermeer (1977).
31. Reparaties van betonkonstrukties, deel 2, Pleisteren, aanstorten, spuiten, **CUR-rapport 91**, uitgave Betonvereniging, Zoetermeer (1978).
32. Reparaties van betonkonstrukties, deel 3, Reparatie en bescherming door middel van kunstharsen, **CUR-rapport 110**, uitgave Betonvereniging, Zoetermeer (1982).
33. Transportverschijnselen in poreuze materialen, Symposium Delft, Aantasting en duurzaamheid van steenachtige bouwmaterialen, 1982.
34. **DE SITTER W.R.**, Zelfs beton vraagt aandacht, Cement XXXV (1983), Nr.3, p.188-193.
35. **RUFFERT G.**, Schaden an Betonbauwerken, Verlagsgesellschaft Rudolf Müller, Köln - Braunsfeld (1982)
36. **STEIJAERT P.D.**, Reparatie en bescherming van beton, Civiele techniek 38 (1983), Nr.10, p.23-28.
37. **TUUTTI K.**, Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), report FO-4-1982.
38. **BECKETT D.**, Influence of carbonation and chlorides on concrete durability, Concrete, Vol.17, N°6 (JUNE 1983), p.13-15.
39. **SCHLISSL P.**, Zur Frage der zulässigen Rissbreite und der erforderlichen Betondeckung in Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 255, Berlin (1976).
40. **VERBECK G.J.**, Mechanisms of corrosion in concrete, ACI-SP-49, Corrosion of metals in concrete, 1975, p.21-38.
41. **POURBAIX M.**, Leçons en corrosion électrochimique, Rapport Technique N° 91, CEBELCOR, 2ème édition, Brussel (1975).
42. **BUIST W.**, Wapeningskorrosie in gewapend/voorspanbeton, Aantasting en duurzaamheid van steenachtige bouwmaterialen, Delft (1982).
43. Cases of damage due to corrosion of prestressing steel, **CUR-rapport 49** (1971).
44. **12-CRC COMMITTEE**, Report of a meeting held at Wexham Springs, Slough, England, 6-9 September 1965.
45. **SIEMES A.J.M.**, Corrosie van gewapend beton (1), Bouwwereld-79 (1983), nr. 21, p.19-21.



46. **SIEMES A.J.M.**, Corrosie van gewapend beton (2), Bouwwereld-79, (1983), nr.22, p.50-52.
47. **WARNER C.D.**, Durability, Concrete, Vol. 17, N° 8 (1983), p.27-29.
48. **WITTEKIND P.**, A review os steel corrosion in concrete, Concrete, Vol.17, N° 6 (1983), p.13-15.
49. **NEVILLE A.**, Corrosion of reinforcement, Concrete, Vol.17, N° 6 (1983), p.48-50.
50. **BRE Digest 59**, Protection against corrosion of reinforcing steel in concrete, Medical and Technical Publishing Company Ltd., Lancaster (1974).
51. **LUKAS W.**, On the binding of chlorides and on chloride corrosion of steel after chloride penetration in concrete, International colloquium: Materials science and restoration, Esslingen, 6-8 september 1983, p.171-173.
52. **ACI-COMMITTEE 201**, Durability of concrete in service, ACI Manual of concrete practice, Part 1, American Concrete Institute, Detroit, Michigan (1976).
53. **TREADAWAY K.W.J.**, **PAGE C.L.**, The durability of steel in concrete, BRE-News 61, Winter 1983, p.4-5.
54. **WONG K.H.**, **WEYERS E.**, **CADY P.D.**, The retardation of reinforcing steel corrosion by alkali-alkoxy silane, Cement and concrete research, Vol. 13 (1983), p.778-788.
55. **KLIEGER P.**, Durability Studies at the Portland Cement Association, Durability of building materials and components, ASTM STP 691, P.J. Sereda ang G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing and Materials, 1980, p.282-300.
56. Chloride corrosion of steel in concrete, Symposium, Chicago III, 27 June - 2 July 1976, Tonini and Dean, Eds., SATM (1977).
57. **STEINOUR H.H.**, Influence of the cement on teh corrosion behaviour of steel in concrete, Portland Cement Association, Bulletin 168, 1964.
58. **ROBERTS M.H.**, Magazine of concrete research, Vol.14 (1962), N°42, p.143-154.
59. **TUUTTI K.**, Cracks and corrosion, Cement-och Betonginstitutet FO-6-1978, Stockholm (1978).
60. **BROWNE R.D.**, **GEORGHEGAN M.P.**, The corrosion of concrete marine structures, Society of chemical industry, London (1979).
61. **ACI**, Performance of concrete in marine environment, ACI, Publication SP-65, 1980.
62. **FIP**, Report on prestressing steel, 1. Types and properties, FIP/5/3 - August 1976.
63. **REHM G.**, **RAUEN A.**, Korrosion von Stahl in Beton, Betonwerk un Fertigteil-Technik (1968), Heft 5, p.258-264.
64. **EVANS G.**, **RAUEN A.**, The corrosion and oxidation of metals, Edward Arnold Publishers Ltd, London (1960), p.303-308.
65. Diffusiemodel voor het binnendringen van chloride in gewapend beton, Rapport BI-83-67/60.1.4040, Instituut **TNO** voor Bouwmaterialen en Bouwkonstrukties, Rijswijk (1983).
66. **BROWNE R.D.**, Design prediction of the life for reinforced concrete in marine and other chloride environments, Durability of building materials, N° 1 (1982), p.113-125.
67. **CBI**, Corrosion of steel in concrete, CBI - Swedish cement and concrete research institute, Report of activities 1978-79, p.24-30.
68. **CROZIER W.F.G.**, **FIP** - Comission on concrete sea structures, FIP - Notes 87, July-August 1980, p.2-5.

69. **EVERETT L.H., TREADAWAY K.W.J.**, Deterioration due to corrosion in reinforced concrete, BRE information IP-12/80.
70. **DECHAMPS Y.**, De duurzaamheid van beton, Uitgave WTCB (1983).
71. **GOUDA D.F.**, Anodic polarisation measurements of corrosion and corrosion inhibition of steel in concrete, British corrosion, I.I. (1966), p.138-142.
72. **RICHARTZ W.**, Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhartung, Zement-Kalk-Gips, 22 (1969), p.447-456.
73. **BS 0000**, The structural use of concrete (formerly CP 110), Part 1. Design, materials and workmanship, British Standards Institution draft for public comment, February 1982.
74. **HARNIK A.B., MEIER U., ROSLI A.**, Combined influence of freezing and deicing salt on concrete - Physical aspects, Durability of building materials and components, ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing and Materials, 1980, p.474-484.
75. **POWERS T.C.**, Resistance to weathering - freezing and thawing, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, N° 169, p.182-187 (1957).
76. **POWERS T.C., HELMUTH R.H.**, Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing, Proceedings Highway Research Board, 32 (1953), p.285-297.
77. **POWERS T.C.**, Basic considerations pertaining to freezing and thawing tests, Proceedings American Society for Testing and Materials, N° 55 (1955), p.1132-1155.
78. **LITVAN G.G.**, Phase transitions of absorbets : IV.Mechanism of frost action in hardened cement paste, Journal of the American Ceramic Society, Vol.55 (1972), N° 1, p.38-43.
79. **FAGERLUND G.**, Prediction of the service life of concrete exposed to frost action, Studies on concrete technology, Swedish cement and concrete institute, Stockholm (1979).
80. **WHITESIDE T.M., SWEET H.S.**, Effect of mortar saturation in concrete freezing, Proceedings Highway Research Board, 30 (1950), p.193-204.
81. **US BUREAU OF RECLAMATION**, Investigation into the effect of water/cement ratio on freezing/thawing resistance of non-air and air-entrained concrete, Concrete laboratory report N°C-810, Denver, Colorado
82. **MOLLER G.**, Tests of resistance of concrete to early frost action, Proceedings RILEM Symposium on winter concreting, Special Report, Danish National Institute of Building Research, Kopenhagen (1956).
83. **BACKSTROM J.E., BURROWS R.W., MIELENZ R.C., WALDOKOFF V.E.**, Origin, evaluation and effects of air void system in concrete, Part 2 : Influence of type and amount of air entraining agent, Proceedings American Concrete Institute, Vol.55 (1958), N° 2, p.261-272.
84. **BJEGOVIC D., MIKULIC D., ZAJC D., MILENKO R.**, Review of international applied methods for testing the resistance of concrete to frost and frost and deicing salt, International colloquium: Materials science and restoration, Esslingen, 6-8 September 1983, p. 87-91
85. The critical degree of saturation method of assessing the freeze/thaw resistance of concrete, Prepared on behalf of **RILEM** Committee 4 CDC by G. Fagerlund, Matériaux et résistance 1977, p. 217.
86. Methods of carrying out and reporting freeze/thaw tests on concrete without deicing chemicals, Matériaux et résistance 1977, p. 209-211.
87. **VERBECK G.J., KIEGER P.**, Studies of "salt" scaling, Highway Research Board Bulletin N° 150, 1956, reprinted as Portland Cement Association Research Department Bulletin N° 83, 1956.

88. Vorstdooizoutbestandheid, Symposium Delft: Aantasting en duurzaamheid van steenachtige bouwmaterialen, 23-25 november 1982.
89. Methods of carrying out and reporting freeze/thaw tests on concrete with deicing chemicals, *Matériaux et résistance* 1977, p.213.
90. **VAN GEMERT D., VANDEN BOSCH M.**, Dimensionering van gelijkde wapeningen bij op buiging belaste elementen, *Uittreksel uit het Tijdschrift der Openbare Werken*, N° 1 (1982).
91. **HIGGINS D.**, Repairs to cracks in concrete, *Concrete*, Febr. 1983, Vol. 17, N°2, p.23-24.
92. opgelet erik: laatste referentie bijvoegen van artikel over alkaliagregaatreactie in KVIV blad ! en dus ook toevoegen einde cap. 1.5.1.
93. seminarie November 1993 Leuven - artigo Lucie
94. Final report on Durability of Steel Fibre Reinforced Concrete, Dirk Nemegeer, Johan Vanbrabant, Henrik Stang, Bekaert S.A. & Technical University of Denmark (DTU) - Subtask 5.1 Durability of SFRC. Project funded by the European Community under the Industrial & Materials Technologies Programme (Brite-Euram III)

+ cursus chemie Etienne (!! referir a tradução

+ TNO report

+ Durability of Steel Fiber Reinforced sprayed concrete with regard to corrosion. Erik Nordstrom. Vattkraft Utveckling AB, 814 26 Alvkarleby, Sweden.

+ Durability of cracked Fibre reinforced Concrete Structures exposed to Chlorides. E.J.de HANSEN, T. EKMAN and K.K. HANSEN. 8<sup>th</sup> INT.

CONF. ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS. 1999 Vancouver, Canada

+ Korrosion von verzinkten Stahlfasern in gerissenem und ungerissenem Stahlfaserbeton bei Chloridbeaufschlagung.

+ Brühwiler & Wittmann: "The wedge splitting test, a new method of performing stable fracture mechanics tests." *Engineering Fracture Mechanics*, 35, no.1/2/3, 117-125, 1990.

+ Lemoine, L., Wenger, F. & Galland J.: Corrosion rates of steel in concrete, Study of the corrosion of concrete reinforcement by electrochemical impedance measurement, pp. 118 - 133. ASTM STP1065, Philadelphia, 1990.

+ Dawson, J.L.: Corrosion of reinforcement in concrete construction, Diagnosis, monitoring and repair, Part 3. Corrosion monitoring of steel in concrete, Chapter 12, pp. 173 - 191. Society of chemical industry, London and Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1983.

+ John, D.G., Coote A.T., Treadaway, K.W.J. & Dawson, J.L.: Corrosion of reinforcement in concrete construction, Diagnosis, monitoring and repair, Part 3. The repair of concrete - A laboratory and exposure site investigation, Chapter 17, AC impedance measurements, pp. 268 - 270. Society of chemical industry, London and Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1983.

+ Scully, J.R., Silverman, D.C. & Kendig, M.W.: Electrochemical impedance : Analysis and Interpretation. Corrosion of steel in soil and concrete, Part 5, pp. 347 - 384. ASTM STP 1188, Philadelphia, 1993.

+ Jafar, M.I., Dawson, J.L. & John, D.G. : Electrochemical impedance: Analysis and Interpretation. Electrochemical Impedance and Harmonic analysis measurements on steel in concrete, Part 5, pp. 384-403. ASTM STP 1188, Philadelphia, 1993.

- + John, D.G., Searson, P.G. & Dawson, J.L., *British Corrosion Journal*, Vol. 16, 1981, p. 102 + p. 178
- + Bernard A. Boukamp: Equivalent circuit software, report CT88/265/128 and CT89/214/128, may 1989. University of Twente; Department of Chemical Technology PO Box 217, 7500 AE Enschede The Netherlands.
- + Stern, M. & Geary, A.L.; *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 104, 1957, p.56.
- + EG&G PAR; Application Note Corr 1; Basics of corrosion measurements; 1982, p.4.
- + Gonzalez, J.A., Alonso, C. & Andrade, C.; Corrosion of reinforcement in concrete construction, Mechanisms, Part 2. Corrosion rate of reinforcements during accelerated carbonation of mortar made with different types of cement, Chapter 11, pp. 159 - 174. Society of chemical industry, London and Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1983.
- + Andrade, C. & Gonzalez, J.A.; *Werkstoffe und Korrosion* Vol. 29, 1978, p. 515.
- + Gonzalez, J.A., Algaba, S. & Andrade, C.; *British Corrosion Journal* Vol. 15, 1981, p.135.
- + Cavalier, P.G. and Vassie P.R.; *Proc. Instn Civ. Engrs.* 70,(1981) p. 461.
- + Browne, R.D., Geoghegan M.P. and Baker A.F.; Corrosion of reinforcement in concrete construction, Mechanisms, Part 3. Diagnosis and repair, Chapter 13, pp. 204 - 174. Society of chemical industry, London and Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1983.