

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – PPGEC

**AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA MARINHA EM ESTRUTURAS DE CONCRETO NA  
REGIÃO DE FLORIANÓPOLIS – SC**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

**RAPHAEL BARP GARCIA**

Florianópolis, maio de 2008.

**AVALIAÇÃO DA ATMOSFERA MARINHA EM ESTRUTURAS DE CONCRETO NA  
REGIÃO DE FLORIANÓPOLIS – SC**

**RAPHAEL BARP GARCIA**

Dissertação julgada adequada para a obtenção do Título de **Mestre em Engenharia Civil** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

---

Prof. Dr. Glicério Trichês – Coordenador do PPGEC – ECV/UFSC

---

Prof. Ivo José Padaratz, PhD. – Orientador

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Dr. Oswaldo Cascudo Matos – UFG

---

Dr. Luiz Roberto Prudêncio Júnior – ECV/UFSC

---

Dr. Wellington Longuini Repette – ECV/UFSC

À minha mãe Dra. Ivanir Barp Garcia.

“Para se chegar, aonde quer que seja, aprendemos que não é preciso dominar a força, mas a razão. É preciso, antes de mais nada, querer.”

Amyr Klink.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça da vida.

Aos meus pais Marco Aurélio Garcia e Ivanir Barp Garcia pela educação que me deram e ainda dão, por todo apoio que recebi de vocês, pelos problemas que superamos juntos e pela vida maravilhosa que me proporcionaram. Mãe em ti eu me espelhei durante todo este trabalho e me orgulho de carregar teu sangue. Pai, tu és sólido como uma pedra, ninguém te derruba!!

Ao meu querido orientador Professor Ivo José Padaratz, PhD, por toda a atenção dispensada, pelo conhecimento passado desde a graduação, pelos conselhos acadêmicos, profissionais e pessoais, pela amizade conquistada, pelo exemplo de profissional que sempre foste, pelas broncas que muitas vezes me balançaram para que pudesse seguir em frente, pelas inúmeras risadas que demos juntos nestes anos, por me liberar para velejar de vez em quando e, principalmente, pela oportunidade de ser seu orientado. Valeu fofo!

Ao Professor Dr. Luiz Roberto Prudêncio Júnior, por toda a ajuda neste trabalho, pelo brilhante professor que és, pela tua simplicidade ao transmitir o teu invejável conhecimento, pelas inúmeras vezes que fiquei impressionado com tua habilidade teórica e tua capacidade de encontrar a origem dos problemas, pelas conversas amigáveis que sempre tivemos e pela amizade que conquistamos. Pruda tu és o cara!

Ao Professor Dr. Bruno Szpoganicz, por ter disponibilizado o laboratório do Departamento de Química por mais de um ano, por todo suporte teórico na parte química, pela paciência e dedicação a esta pesquisa e pelo auxílio nos procedimentos de ensaio. Muito obrigado!

Ao Professor Roberto Caldas de Andrade Pinto, PhD, pelas contribuições na qualificação, pelas disciplinas da pós (cara como eu estudei) pelas contribuições neste trabalho, pela coordenação do GPEND onde sempre mantivemos um clima agradável e pela amizade conquistada. Valeu Bob!

Ao Professor Dr. Wellington Longuini Repette, pelas contribuições na qualificação e pelas aulas brilhantes na disciplina de Ciência e Tecnologia do Concreto, pela profundidade teórica de suas

críticas e, com elas, me fazer buscar um conhecimento que talvez nunca vá alcançar e por lembrar-me que sempre falta algo a aprender.

Ao Professor Dr. Oswaldo Cascudo Matos pelo brilhante livro que me norteou desde antes desta pesquisa e até hoje e pela honra de tê-lo como membro da banca.

Ao querido amigo Moacir Henrique de Andrade Carqueja, pelas grandes lições e conselhos, pelo respeito que tenho por ti, pela revisão de texto, por sempre me convidar para velejar (e foram milhas juntos, pelas minhas contas 1930) e pelo grande amigo que és!

Ao meu amigo do peito Msc. Alisson Hoffmann da Silva, pelo incentivo para que eu fizesse o Mestrado, pelas idéias que sempre trocamos sobre a profissão, a ética e a Filosofia e é claro pelas festas. Negão tu és um engenheiro de alto nível!

Aos queridos bolsistas de iniciação científica que participaram deste trabalho agradeço especialmente. Thiago, Anderson, Murilo, Paulinho, Diego e principalmente Rodolfo, Maisa e Mirele, que se dedicaram no natal, em janeiro e no carnaval, de forma incansável aos meus ensaios e muito contribuíram nesta pesquisa. Sem vocês isto seria inviável! Valeu galera!

À minha namorada Mariana Aviz da Costa Pereira pela paciência e dedicação, pelos lanchinhos no laboratório e pelo carinho. Também à sua família que tantos potinhos para guardar amostras me forneceram.

Aos colegas de mestrado, Vanessa Reinheimer, Arthur Medeiros e Tatiane Pezente, pelos estudos, festas e congressos juntos e por todas as vezes que nos matamos de rir no GPEND.

Ao GTec, por todo o auxílio prestado durante esta pesquisa, pelos inúmeros empréstimos de materiais, pela amizade que conquistamos, e principalmente aos amigos Denis Weidmann, Juliana Casali, Wilson Silva, Regina Prudêncio, Daniel Hastenpflug e Alexandre Oliveira (Leco), que muito me ajudaram ao longo destes anos.

Ao GPEND por ter me acolhido e disponibilizado os bolsistas para a realização desta pesquisa.

Ao LMCC da UFSC, especialmente Luiz, Renato e o figura Roque, por toda ajuda!

À construtora Formacco Cezarium, pelo apoio financeiro e especialmente os engenheiros Tonio Bento, Lara dos Santos e Felipe da Rosa e ao meu amigo Flávio Adílio Braz, por todo apoio!

Ao meu colega de ensaios químicos aos domingos e feriados Dr. Fábio da Silva Miranda que tanto me ajudou na parte experimental. Valeu Brother!

Ao meu irmão Giovani Barp Garcia pelo apoio e à Maria Luci Haugg por sempre organizar minhas coisas.

À EPAGRI pelo fornecimento dos dados ambientais.

À Capes pela bolsa de pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.

Aos proprietários dos terrenos onde foram instaladas as estações pela compreensão.

A todos meus amigos que compartilharam as minhas angústias e alegrias ao longo desses anos.

A todos que ajudaram o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A definição da classe de agressividade ambiental em que as estruturas estão inseridas é um dos primeiros parâmetros analisados na concepção dos projetos estruturais. A NBR 6118/2003 define quatro classes de agressividade ambiental sendo o ambiente marinho classificado como de agressividade forte e grande risco de deterioração da estrutura. A dificuldade atual é justamente a definição da extensão desse ambiente, motivo pelo qual alguns estudos já foram realizados no Brasil

Como a agressividade ambiental varia de região para região, desenvolveu-se nessa pesquisa o estudo da agressividade marinha medida pela taxa de deposição de cloretos na Região de Florianópolis – SC, Brasil, através do método proposto pela ASTM G 140 (aparato de vela úmida). O objetivo foi definir a que distância em relação ao mar é necessário considerar a agressividade dos cloretos provenientes da névoa salina no local estudado. Além da análise ambiental, prismas de concreto foram expostos juntamente com os aparatos de vela úmida, com o intuito de se verificar os perfis de ingresso de cloretos no concreto, a diferentes distâncias do mar.

Uma proposta de segmentação da zona de atmosfera marinha foi possível tomando-se os limites da taxa de deposição de cloretos propostos por Meira (2004), aplicados aos resultados dessa pesquisa, que obteve a distância de 1400 metros do mar como sendo o limite entre as classes de agressividade II e III definidas na NBR 6118/2003.



## ABSTRACT

The definition of the environmental aggressiveness is one of the prime parameters to be analysed on structures projects concept. The Brazilian standard NBR 6118/2003 defines four environmental levels of aggressiveness and the marine environment is classified as a strong aggressiveness environment with high risk of structure deterioration. The actual problem consists exactly on the extension of the marine environment and some researches have been made in Brazil with the purpose of defining it (MEIRA, 2004; ALBUQUERQUE e OTOCH, 2005; PONTES *et al.* 2007; GARCIA *et al.* 2007).

As environmental aggressiveness changes due to location of the structures, this research presents the evaluation of the marine aggressiveness, measured by the chloride deposition rate by ASTM G 140 method (wet candle apparatus), in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. The main aim of this evaluation was to define the critical distance to the sea that chlorides deriving from the sea shall be considered in the environmental aggressiveness. Besides this analysis, concrete prisms were exposed next to the wet candle apparatus to verify chlorides ingress profile into concrete, at different distances from the sea.

A segmentation proposal of the marine atmosphere zone was possible assuming the limits of chloride deposition rate defined by Meira (2004), applied to the results of this research. The limit between the aggressiveness levels II and III, defined in Brazilian standard 6118/2003, was found at 1,400 meters from the sea.

## SUMÁRIO

<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b><u>IX</u></b>
<b><u>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</u></b>	<b><u>XV</u></b>
<b><u>LISTA DE TABELAS</u></b>	<b><u>XX</u></b>
<b><u>1 INTRODUÇÃO</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1 IMPORTÂNCIA	1
1.2 OBJETIVO GERAL	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	3
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO	4
<b><u>2 ORIGEM E AVANÇO DO AEROSOL MARINHO</u></b>	<b><u>6</u></b>
2.1 ZONAS DE AGRESSIVIDADE	6
2.2 FORMAÇÃO DO AEROSOL	7
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O AEROSOL MARINHO E SEU AVANÇO CONTINENTAL	11
2.3.1 DISTÂNCIA EM RELAÇÃO AO MAR	11
2.3.2 VELOCIDADE E DIREÇÃO DO VENTO	14
2.3.3 ALTURA	18
2.3.4 PRESENÇA DE OBSTÁCULOS	20
2.3.5 ENERGIA DAS ONDAS	20
2.3.6 CHUVA	21
2.3.7 OUTROS FATORES	22
2.4 ESTUDOS E PUBLICAÇÕES RECENTES NO BRASIL	22
<b><u>3 PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO</u></b>	<b><u>27</u></b>
3.1 ABSORÇÃO CAPILAR	27
3.1.1 ENSAIO PARA VERIFICAÇÃO DA ABSORÇÃO	29

<b>3.2</b>	<b>PERMEABILIDADE</b>	<b>29</b>
<b>3.3</b>	<b>MIGRAÇÃO</b>	<b>31</b>
<b>3.4</b>	<b>DIFUSÃO</b>	<b>32</b>
<b>3.5</b>	<b>MECANISMOS COMBINADOS</b>	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO</b>	<b>36</b>
3.6.1	DIÂMETRO E INTERCONEXÃO DOS POROS	36
3.6.2	RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO	37
3.6.3	TIPO DE CIMENTO	39
3.6.4	DIÂMETRO DO AGREGADO	42
3.6.5	IDADE DO CONCRETO	42
3.6.6	TEMPERATURA	43
3.6.7	GRAU DE SATURAÇÃO DO CONCRETO	46
3.6.8	PRESENÇA DE FISSURAS	48
3.6.9	TIPO DE SAL	49
3.6.10	CARBONATAÇÃO	49
3.6.11	PRESENÇA DE SULFATOS	51
<b>4</b>	<b><u>CORROSÃO DAS ARMADURAS</u></b>	<b>52</b>
<b>4.1</b>	<b>PELICULA PASSIVADORA</b>	<b>52</b>
<b>4.2</b>	<b>A CARBONATAÇÃO</b>	<b>54</b>
<b>4.3</b>	<b>O ATAQUE DOS CLORETOS</b>	<b>56</b>
4.3.1	TEOR CRÍTICO DE CLORETOS	58
4.3.2	INTERAÇÃO DOS CLORETOS COM OS SULFATOS	60
<b>4.4</b>	<b>FORMAS DE CORROSÃO E SEUS PRODUTOS</b>	<b>65</b>
<b>4.5</b>	<b>CONSEQUÊNCIAS DA CORROSÃO</b>	<b>68</b>
<b>5</b>	<b><u>MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS</u></b>	<b>71</b>
<b>5.1</b>	<b>MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS</b>	<b>71</b>
5.1.1	LIMITAÇÕES DO MÉTODO	72
<b>5.2</b>	<b>TITULOMETRIA</b>	<b>72</b>
<b>5.3</b>	<b>POTENCIOMETRIA</b>	<b>74</b>
5.3.1	POTENCIOMETRIA DIRETA	75

5.3.2	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	76
<b>6</b>	<b><u>PROGRAMA EXPERIMENTAL</u></b>	<b>78</b>
<b>6.1</b>	<b>ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	<b>79</b>
<b>6.2</b>	<b>MONITORAMENTO AMBIENTAL</b>	<b>80</b>
6.2.1	MONITORAMENTO DA NÉVOA SALINA (PELA TAXA DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS)	80
6.2.2	MONITORAMENTO DOS DADOS CLIMATOLÓGICOS	83
<b>6.3</b>	<b>ESTUDO DO INGRESSO DOS CLORETOS EM PRISMAS EXPOSTOS AO AMBIENTE DE ATMOSFERA MARINHA</b>	<b>84</b>
6.3.1	PREPARAÇÃO DOS PRISMAS	84
6.3.2	EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	85
<b>6.4</b>	<b>DETERMINAÇÕES DOS TEORES DE CLORETOS</b>	<b>87</b>
6.4.1	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS NAS SOLUÇÕES PROVENIENTES DA VELA ÚMIDA	87
6.4.2	PROCEDIMENTO ADOTADO PARA EXTRAÇÃO DOS CLORETOS NO PÓ DE CONCRETO	88
6.4.3	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS NA SOLUÇÃO RESULTANTE DO “ATAQUE” AO PÓ DE CONCRETO	90
<b>6.5</b>	<b>FLUXOGRAMA GERAL DE ATIVIDADES</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b><u>RESULTADOS</u></b>	<b>92</b>
<b>7.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS</b>	<b>92</b>
7.1.1	CIMENTO	93
7.1.2	AGREGADOS	93
7.1.2.1	Agregados miúdos	94
7.1.2.2	Agregados graúdos	95
7.1.3	CONCRETO	97
7.1.3.1	Absorção de água por capilaridade	98
7.1.3.2	Absorção total	99
7.1.3.3	Coefficiente de difusão iônica	99
<b>7.2</b>	<b>MONITORAMENTO AMBIENTAL</b>	<b>99</b>
7.2.1	DADOS CLIMATOLÓGICOS	99
7.2.1.1	Temperatura	100
7.2.1.2	Precipitação	101

7.2.1.3	Umidade relativa do ar	101
7.2.1.4	Regime de ventos	102
7.2.1.5	Dados climatológicos agrupados	103
7.2.2	MONITORAMENTO DA NÉVOA SALINA	104
<b>7.3</b>	<b>ESTUDO DO INGRESSO DE CLORETOS NOS PRISMAS EXPOSTOS AO AMBIENTE DE</b>	
	<b>ATMOSFERA MARINHA</b>	<b>106</b>
7.3.1	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS EM AMOSTRAS COM TEOR CONHECIDO DE $Cl^-$	106
7.3.2	PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NOS PRIMAS EXPOSTOS AO AMBIENTE MARINHO	106
<b>8</b>	<b><u>ANALISE DOS RESULTADOS</u></b>	<b><u>114</u></b>
<b>8.1</b>	<b>NÉVOA SALINA</b>	<b>114</b>
8.1.1	INFLUÊNCIA DA DISTÂNCIA EM RELAÇÃO AO MAR	114
8.1.2	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO VENTO	117
8.1.3	INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE OBSTÁCULOS	121
<b>8.2</b>	<b>PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO EXPOSTO AO AMBIENTE DE ATMOSFERA</b>	
	<b>MARINHA</b>	<b>122</b>
<b>8.3</b>	<b>SEGMENTAÇÃO DA ZONA DE ATMOSFERA MARINHA COM BASE NOS RESULTADOS DESTA</b>	
	<b>PESQUISA</b>	<b>130</b>
<b>9</b>	<b><u>CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE PERFIS DE CLORETOS EM CONCRETO</u></b>	<b><u>134</u></b>
9.1	EXTRAÇÃO DOS CLORETOS	134
9.2	O PROBLEMA DO ÁCIDO NÍTRICO COM ELETRODOS DE PRATA	136
9.3	TESTES COM TEORES CONHECIDOS DE CLORETOS EM PASTA DE CIMENTO	140
<b>10</b>	<b><u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u></b>	<b><u>142</u></b>
10.1	CONCLUSÕES	142
10.2	UTILIZAÇÃO DOS RESULTADOS NA PRÁTICA	143
10.3	DIFICULDADES ENCONTRADAS	144
10.4	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
	<b><u>REFERENCIAS</u></b>	<b><u>147</u></b>

<b><u>ANEXO A – IMAGENS DAS ESTAÇÕES COM OBSTÁCULOS</u></b>	<b><u>161</u></b>
<b><u>ANEXO B – ESQUEMA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA</u></b>	<b><u>162</u></b>
<b><u>ANEXO C – VERIFICAÇÃO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO</u></b>	<b><u>163</u></b>
<b><u>ANEXO D – RESULTADO DA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS EM RELAÇÃO À MASSA DE CIMENTO DO PÓ DE CONCRETO</u></b>	<b><u>165</u></b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 2.1 – Zonas de agressividade segundo Meira (2004).</i>	7
<i>Figura 2.2 – Diagrama do balanço do aerosol na zona costeira. Fonte: Petelski e Chomka (1997)</i>	9
<i>Figura 2.3 – Modelo de Petelski ampliado por Meira. Fonte: Meira (2004)</i>	10
<i>Figura 2.4 – Concentração salina do aerosol marinho em função da distância em relação ao mar para ventos de 10 m/s. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)</i>	12
<i>Figura 2.5 – Deposição (<math>\text{mg}/\text{m}^2</math> dia) de cloretos x distância em relação ao mar partindo da Costa Norte. Fonte: Corvo et al. (1995)</i>	12
<i>Figura 2.6 – Relação entre o número e o diâmetro das partículas salinas do aerosol a diferentes distâncias em relação ao mar. Fonte: Petelski e Chomka (2000)</i>	13
<i>Figura 2.7 – Efeito do distanciamento do mar na taxa de deposição de cloretos do aerosol marinho. Fonte: Meira (2004)</i>	14
<i>Figura 2.8 – Concentração salina do aerosol em função da velocidade do vento. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)</i>	15
<i>Figura 2.9 - Modelo para deposição da névoa salina. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)</i>	16
<i>Figura 2.10 – Concentração do aerosol em função da velocidade dos ventos e do tamanho das partículas. Fonte: Piazzola e Despiau (1997)</i>	17
<i>Figura 2.11 – Relação entre a salinidade atmosférica e a potência do vento (ENE). Fonte: Morcillo et al. (2000)</i>	17
<i>Figura 2.12 - Concentração salina em função da velocidade do vento. Fonte: Lovett (1978)</i>	18
<i>Figura 2.13: Influência da altitude na concentração salina. Fonte: Meira (2004)</i>	19
<i>Figura 2.14: Perfil vertical da concentração salina. Fonte: Petelski e Chomka (1998)</i>	19
<i>Figura 2.15: Comparação entre a concentração salina na praia e na região de mar aberto. Fonte: Petelski e Chomka (2000)</i>	21
<i>Figura 2.16 - Taxa de deposição seca pelo método da vela úmida. Concentração em <math>\text{mgCl}/\text{m}^2</math> dia. Fonte: Meira e Padaratz (2002)</i>	22
<i>Figura 2.17 – Perfil da taxa de deposição de cloretos x distância do mar. Fonte: Meira e Padaratz (2002)</i>	23
<i>Figura 2.18 – Deposição de cloretos do aerosol marinho entre janeiro e junho de 2002. Fonte: Meira et al. (2003)</i>	23

<i>Figura 2.19 – Taxa de deposição média de cloretos no período de novembro de 2001 a agosto de 2003, nas distâncias de 10, 100, 200, 500, 1100 metros em relação ao mar. Fonte: Meira (2004)</i>	24
<i>Figura 2.20 – Taxa de deposição média de cloretos no período de novembro de 2001 a agosto de 2003, nas distâncias de 200, 500, 1100 metros em relação ao mar. Fonte: Meira (2004)</i>	24
<i>Figura 2.21 – Relação entre a deposição média de cloretos e a distância em relação ao mar. Fonte: Pontes et al. (2006)</i>	26
<i>Figura 2.22 – Esquema da canalização do vento na 5ª estação de monitoramento. Fonte: Pontes et al. (2006)</i>	26
<i>Figura 3.1 – Esquema de absorção capilar. Fonte: Hoffmann (2001)</i>	27
<i>Figura 3.2 – Esquema de permeabilidade. Fonte: Hoffmann (2001)</i>	30
<i>Figura 3.3 – Esquema da migração de cloretos no concreto. Fonte: Hoffmann (2001)</i>	31
<i>Figura 3.4 – Difusão entre meio externo e o interior do concreto. Fonte: Hoffmann (2001)</i>	33
<i>Figura 3.5 – Distribuição do tamanho dos poros em função da relação a/c. Fonte: Mehta e Monteiro (1994)</i>	38
<i>Figura 3.6 – Perda de peso relativa em função do tempo de secagem para duas relações água/cimento. Fonte: YURTDAS et al. (2006)</i>	38
<i>Figura 3.7 – Efeito da relação água/cimento na penetração de cloretos. Fonte: Jaegermann (1990) apud Meira (2004).</i>	39
<i>Figura 3.8 - (a) Perfil de cloretos solúvel em ácido; (b) Coeficiente de difusão médio. Fonte: Mohammed et al. (2002)</i>	41
<i>Figura 3.9 – Influência do diâmetro do agregado na permeabilidade. Fonte: Basheer et al. (2005)</i>	42
<i>Figura 3.10 – Influência da temperatura no teor de cloretos. Fonte: Al-Khaja (1997)</i>	44
<i>Figura 3.11 – Influência da temperatura no ingresso de cloretos. Fonte: Al-Khaja (1997)</i>	44
<i>Figura 3.12 – Influência da temperatura de cura sobre a carga passante. Fonte: Pereira (2001)</i>	46
<i>Figura 3.13 – Variação do coeficiente de difusão em função do grau de saturação. Fonte: Nielsen e Geiker (2003).</i>	47
<i>Figura 3.14 – Variação do coeficiente de difusão em função do grau de saturação para mesma relação a/c. Fonte: Guimarães e Helene (2006)</i>	48
<i>Figura 3.15 – Influência da carbonatação no ingresso de cloretos. Fonte: Jones et al. (1994) apud Meira (2004).</i>	50



<i>Figura 4.1 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termo-dinâmico para o sistema Fé-H<sub>2</sub>O a 25°C. Fonte: Cascudo (1997)</i>	54
<i>Figura 4.2 – Esquema da teoria do complexo transitório. Fonte: Cascudo (1997)</i>	58
<i>Figura 4.3 – Concentração de cloretos em concreto C30: (a) em solução de NaCl (3,5%) e (b) composta (NaCl 3,5% e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0%). Fonte: Zuquan et al. (2007)</i>	61
<i>Figura 4.4 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos imersos em soluções de NaCl e composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Fonte: Zuquan et al. (2007)</i>	62
<i>Figura 4.5 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos submetidos a ciclos de molhagem e secagem em soluções de NaCl e composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Fonte: Zuquan et al. (2007)</i>	63
<i>Figura 4.6 – Evolução dos cristais de etringita nos vazios de concreto submetido a ciclos de molhagem e secagem em solução composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): (a) 90 dias, (b) 250 dias e (c) 400 dias. Fonte: Zuquan et al. (2007)</i>	64
<i>Figura 4.7 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos com e sem adição de cinza volante. Fonte: Zuquan et al. (2007)</i>	64
<i>Figura 4.8 – Tipos de corrosão. Fonte: Pimenta (2007)</i>	66
<i>Figura 4.9 – Principais tipos de corrosão em estruturas de concreto e aço e suas causas principais. Fonte: Andrade (1992).</i>	66
<i>Figura 4.10 – Destacamento do concreto devido aos esforços causados pelos produtos expansivos da corrosão. Fonte: Cascudo (1997)</i>	67
<i>Figura 4.11 – Volumes relativos dos produtos de corrosão do ferro. Fonte: Mehta e Monteiro (1994).</i>	68
<i>Figura 4.12 – Problemas de corrosão em Florianópolis: (a) Pilar do trapiche da Beira-mar Norte. Foto: Moacir Carqueja. (b) Pilar da cabeceira insular da Ponte Colombo Salles. Foto: Moacir Carqueja. (c) Viga principal do trapiche do Iate Clube de Santa Catarina – Veleiros da Ilha.</i>	69
<i>Figura 5.1 – Curva de calibração para o ensaio de potenciometria direta.</i>	76
<i>Figura 5.2 – Resultado típico de uma titulação potenciométrica. Fonte: DAY e UNDERWOOD (1980)</i>	77
<i>Figura 6.1 – Direção dos ventos predominantes na Grande Florianópolis entre 1932 e 2004 . Fonte: KUMM (2005).</i>	79
<i>Figura 6.2 – Aparato de vela úmida. Fonte: ASTM G 140 – 96 (1996)</i>	80
<i>Figura 6.3 – Estação localizada a 1000 metros do mar.</i>	81

<i>Figura 6.4 – Estação localizada a 10 metros do mar.</i>	81
<i>Figura 6.5 – Visão geral da localização das estações.</i>	83
<i>Figura 6.6 – Esquema para extração das amostras (cotas em cm).</i>	86
<i>Figura 6.7 – Extração e coleta das amostras em pó.</i>	86
<i>Figura 7.1 – Evolução da resistência do concreto.</i>	98
<i>Figura 7.2 – Temperatura média diária entre 02/11/2006 e 25/10/2007.</i>	100
<i>Figura 7.3 – Temperaturas máxima e mínima diárias entre 02/11/2006 e 25/10/2007.</i>	100
<i>Figura 7.4 – Precipitação mensal entre 02/11/2006 e 25/10/2007.</i>	101
<i>Figura 7.5 – Umidade relativa do ar – médias diárias entre 02/11/2006 e 25/10/2007.</i>	102
<i>Figura 7.6 – Umidade relativa do ar média mensal (%).</i>	102
<i>Figura 7.7 – Velocidades de vento médias mensais e suas direções predominantes.</i>	103
<i>Figura 7.8 – Taxa de deposição seca média mensal a 10, 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, sem obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).</i>	104
<i>Figura 7.9 – Taxa de deposição seca média mensal a 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, sem obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).</i>	105
<i>Figura 7.10 – Taxa de deposição seca média mensal a 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, com obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).</i>	105
<i>Figura 7.11 – Perfil de cloretos no prisma “Branco” aos 12 meses.</i>	108
<i>Figura 7.12 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 10 metros do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	108
<i>Figura 7.13 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 100 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	109
<i>Figura 7.14 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 200 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	109
<i>Figura 7.15 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 400 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	110
<i>Figura 7.16 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 600 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	110
<i>Figura 7.17 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 1000 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	111
<i>Figura 7.18 – Perfil de cloretos do concreto exposto a 100 metros do mar (com obstáculos) aos 12 meses.</i>	111
<i>Figura 7.19 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 200 metros (com obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	112

<i>Figura 7.20 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 400 metros (com obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.</i>	112
<i>Figura 7.21 – Perfil de cloretos do concreto exposto a 600 metros do mar (com obstáculos) aos 9 meses.</i>	113
<i>Figura 8.1 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos.</i>	115
<i>Figura 8.2 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos: escala em y modificada.</i>	115
<i>Figura 8.3 - Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos: escalas em x e y modificadas.</i>	116
<i>Figura 8.4 – Taxa de deposição média de cloretos, em função da distância em relação ao mar, durante o período de coleta de cada estação.</i>	117
<i>Figura 8.5 – Comportamento do “wind power” (w) ao longo do período estudado.</i>	119
<i>Figura 8.6 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “wind power” mensal para a estação a 10 metros do mar.</i>	119
<i>Figura 8.7 – Taxa de deposição de cloretos em função do “wind power”, com escala modificada, na estação a 10 metros do mar.</i>	121
<i>Figura 8.8 – Teor de cloretos nos picos dos perfis de cada prisma em função da distância em relação ao mar e ao tempo de exposição.</i>	126
<i>Figura 8.9 - Teor de cloretos nos picos dos perfis de cada prisma (exceto os a 10 metros do mar) em função da distância em relação ao mar e ao tempo de exposição.</i>	127
<i>Figura 8.10 – Perfis de ingresso de cloretos dos primas livres de obstáculos aos doze meses de exposição natural.</i>	129
<i>Figura 8.11 – Perfis de ingresso de cloretos dos primas livres de obstáculos (exceto a 10 metros do mar) aos doze meses de exposição natural.</i>	129
<i>Figura 9.1 – Etapa de filtração para determinação do resíduo solúvel com ácidos acético e nítrico.</i>	135
<i>Figura 9.2 – Perfil de cloretos do prisma exposto a 10 metros do mar durante 12 meses.</i>	136
<i>Figura 9.3 – Perfil de ingresso de cloretos do prima a 10 metros do mar (12 meses de exposição) obtido com dois eletrodos indicadores distintos.</i>	138

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3-1 – Coeficiente de difusão a 25°C e relação a/c = 0,5. Fonte: Meira (2004)</i>	42
<i>Tabela 3-2 – Influência da temperatura no coeficiente de difusão. Fonte: Kropp (1995)</i>	45
<i>Tabela 3-3 – Abertura de fissuras limite, segundo NBR 6118/03.</i>	49
<i>Tabela 4-1 – Limites normativos para o teor de cloretos no concreto.</i>	59
<i>Tabela 4-2 – Teores críticos de Cl<sup>-</sup> para despassivação. Fonte: Ann e Song (2007), adaptada.</i>	60
<i>Tabela 5-1 – Erros relativos pelo Método de Volhard.</i>	74
<i>Tabela 5-2 – Ensaio para calibração da curva Potencial x Concentração de cloretos, pelo método da potenciometria direta com ESI.</i>	76
<i>Tabela 6-1 – Ensaio de caracterização de materiais.</i>	79
<i>Tabela 6-2 – Coordenadas das estações de monitoramento da névoa salina.</i>	82
<i>Tabela 7-1 – Períodos estudados e meses de referência.</i>	92
<i>Tabela 7-2 – Características físicas e químicas do cimento.</i>	93
<i>Tabela 7-3 – Distribuição granulométrica da areia média (industrial).</i>	94
<i>Tabela 7-4 – Características físico-químicas da areia média (industrial).</i>	94
<i>Tabela 7-5 - Distribuição granulométrica da areia fina.</i>	95
<i>Tabela 7-6 – Características físico-químicas da areia fina.</i>	95
<i>Tabela 7-7 – Distribuição granulométrica da brita 1 (3/4”).</i>	96
<i>Tabela 7-8 – Características físicas da brita 1 (3/4”).</i>	96
<i>Tabela 7-9 – Características físicas da brita 0 (pedrisco).</i>	96
<i>Tabela 7-10 – Distribuição granulométrica da brita 0 (pedrisco).</i>	97
<i>Tabela 7-11 – Características do concreto.</i>	97
<i>Tabela 7-12 – Resultados do ensaio de absorção capilar aos 90 dias.</i>	98
<i>Tabela 7-13 – Ensaio de absorção por imersão, índice de vazios e massa específica, aos 90 dias.</i>	99
<i>Tabela 7-14 – Coeficiente de difusão obtido no ensaio de imersão, no concreto com 90 dias.</i>	99
<i>Tabela 7-15 – Resumo dos dados climatológicos</i>	103
<i>Tabela 7-16 - Verificação do erro experimental para determinação de cloretos em pó de concreto.</i>	106
<i>Tabela 7-17 – Profundidades de carbonatação nos prismas com 12 meses de exposição.</i>	107
<i>Tabela 8-1 – Taxa de deposição de cloretos média mensal e do período (mg Cl<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>.dia).</i>	118

<i>Tabela 8-2 – Relações entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “w” mensal, para as estações livres de obstáculos.</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 8-3 – Redução da deposição de cloretos em função da presença de obstáculos.</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 8-4 – Deposição de cloretos acumulada e entre períodos para a estação a 10 metros do mar.</i>	<i>123</i>
<i>Tabela 8-5 – Proposta de Meira (2004) para a segmentação da zona de atmosfera marinha.</i>	<i>130</i>
<i>Tabela 8-6 – Comparação entre um concreto utilizado por Meira (2004) e o utilizado nesta pesquisa.</i>	<i>131</i>
<i>Tabela 8-7 – Proposta de segmentação da zona de atmosfera marinha na região de Florianópolis.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela 9-1 – Verificação do poder de dissolução dos ácidos acético e nítrico.</i>	<i>135</i>
<i>Tabela 9-2 – Resultados de Tritthart e Cavlek para titulação potenciométrica com ácido nítrico e acético para extração dos cloretos da pasta de cimento.</i>	<i>139</i>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 IMPORTÂNCIA

Os estudos sobre a degradação de estruturas de concreto armado por agressividade marinha estão, na sua maioria, relacionados a condições submersas ou em zonas de flutuação de maré, gerando resultados que se aplicam mais a estas condições de exposição (COSTA, 1999; SANDBERG *et al.*, 1998; SWAMMY *et al.*, 1994). Pouco se tem pesquisado sobre o efeito do ambiente marinho em estruturas que se encontram construídas a uma certa distância da costa, podendo-se citar no cenário nacional as pesquisas de Meira e Padaratz (2002), Meira *et al.* (2003), Meira (2004), Albuquerque e Otoch (2005), Kumm (2005), Kumm e Repette (2006), Pontes *et al.* (2006) e Garcia *et al.* (2007). No entanto, o Brasil possui uma extensa linha costeira e com uma importante ocupação urbana. Assim, conhecer a agressividade da zona de atmosfera marinha é de fundamental importância para a adequação do projeto de novas estruturas ao meio, bem como para a intervenção em estruturas já existentes.

O processo agressivo, na zona de atmosfera marinha, tem origem na formação e no transporte do aerossol marinho, onde o vento desempenha um importante papel (SPIEL e de LEEW, 1996). Os cloretos, como parte integrante deste aerossol, são transportados pelo deslocamento das massas de ar e se depositam na superfície do concreto. A partir deste ponto, são transportados para o interior do concreto através de mecanismos que envolvem, principalmente, a difusão. Quando a concentração de cloretos, nas regiões próximas à armadura, atinge um nível crítico para despassivar o aço, desencadeia-se o processo de corrosão. Os cloretos chegam à superfície das estruturas a distintos níveis de concentração, dependendo da distância em relação à sua fonte geradora que, no caso da atmosfera marinha, é o mar. Assim, as estruturas sofrem distintos níveis de agressividade, em função de sua distância em relação ao mar.

Nacionalmente o problema de corrosão de armaduras incide sobre praticamente todo o território, apresentando maior preocupação nas zonas litorâneas. Em estudos realizados na Região Norte, observou-se que 46% das manifestações patológicas eram devidas à corrosão de armaduras (ARANHA, 1994). Esses percentuais chegaram a 64% em Recife (ANDRADE, 1997), 30% na Região Centro-Oeste (NINCE e CLÍMACO, 1996) e 40% na Região Sul (DAL MOLIN, 1988).

Com o objetivo de reduzir esses percentuais, a NBR 6118 de 2003 definiu quatro classes de agressividade ambiental, sendo a classe III a de agressividade marinha, com grande risco de deterioração da estrutura. Entretanto, pela complexidade do problema, a norma não definiu exatamente até que distância em relação ao mar deve-se considerar essa classe e nem os parâmetros necessários para sua definição.

Com o intuito de preencher essa lacuna normativa, Meira (2004) realizou um dos mais completos trabalhos do país, relacionado a esse tema, em João Pessoa, PB, propondo parâmetros para a definição da classe sugerida pela referida norma. O próprio autor sugere que essa pesquisa seja desenvolvida em várias regiões do país, uma vez que as condições ambientais podem ser radicalmente diferentes. A grande diferença das condições ambientais entre João Pessoa e Florianópolis pode ser evidenciada pelas zonas climáticas em que cada uma está inserida, a primeira na Zona Tropical e a segunda na Zona Temperada. Por esse motivo, faz-se necessário o desenvolvimento de um estudo específico na Região de Florianópolis com o intuito de se avaliar a agressividade da atmosfera marinha dessa região.

A correta definição da zona de atmosfera marinha é importante para a vida útil das estruturas e, além disso, pode significar um menor consumo de cimento, pois a classe de agressividade ambiental III exige concreto com resistência característica maior que o recomendado para a classe II. Essa redução é particularmente interessante no contexto atual de preservação do meio ambiente, uma vez que 6 % de toda emissão de gás carbônico do mundo é proveniente da produção do clínquer<sup>1</sup>.

Por fim, a necessidade atual dos projetistas da região em definir corretamente a distância crítica, em relação ao mar, até a qual se estende a zona de atmosfera marinha, tem exigido uma resposta rápida do meio acadêmico.

---

<sup>1</sup> Dado fornecido por Mehta, P. K. em conferência no 48º Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON, Bento Gonçalves, RS – Setembro de 2007.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral dessa pesquisa é avaliar a influência da variável distância em relação ao mar na agressividade da atmosfera marinha sobre as estruturas de concreto armado. Para tanto, o indicador do nível de agressividade foi a concentração de íons cloreto medida nas estações de monitoramento da névoa salina. Com essa finalidade, foi realizado um estudo de campo, onde prismas de concreto foram submetidos às intempéries do ambiente marinho, juntamente com aparatos de vela úmida (ASTM G-140), a fim de se obter a curva da taxa de deposição de cloretos em função da distância em relação ao mar, bem como os perfis de concentração de cloretos nos prismas de concreto.

Almejou-se, dessa forma, apresentar uma resposta prática à necessidade dos projetistas da região no que diz respeito à definição do ambiente de atmosfera marinha em função da distância em relação ao mar.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos da pesquisa:

- avaliar a distância crítica, em relação ao mar, até a qual se estende a zona de atmosfera marinha, adotando a taxa de deposição de cloretos sugerida por Meira (2004) ( $10 \text{ mgCl}^- / \text{m}^2 \cdot \text{dia}$ ) como sendo o limite entre as classes de agressividade ambiental II e III;
- verificar o perfil de ingresso de cloretos no concreto comumente utilizado na Região de Florianópolis;
- segmentar a zona de atmosfera marinha da Região de Florianópolis, segundo a proposta de Meira (2004), em função da taxa de deposição de cloretos medida pela vela úmida.

## 1.4 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Esta pesquisa limitou-se a estudar a agressividade da atmosfera marinha em função da taxa de deposição de cloretos, não considerando outros agentes agressivos como os sulfatos, por exemplo. A interação entre os agentes agressivos citados, entretanto, está abordada em 4.3.2.



As estações de monitoramento da névoa salina foram instaladas no sul da Ilha de Santa Catarina, Florianópolis – SC, e isso, por si só, já é um aspecto limitante, uma vez que os resultados só podem ser aplicados em locais com características geográficas e climáticas semelhantes.

A taxa de deposição de cloretos foi avaliada através do uso do aparato de vela úmida (ASTM G – 140) que, apesar de ser utilizado mundialmente, pode não captar perfeitamente os íons cloretos presentes na atmosfera.

Foi utilizado somente um tipo de concreto para a avaliação do perfil de ingresso de cloretos, com resistência característica mínima recomendada pela NBR 6118/03 para a classe de agressividade ambiental II (zona urbana). Isso significa que a utilização de concretos mais resistentes pode apresentar desempenho ainda melhor no que diz respeito à durabilidade e à resistência ao ingresso dos cloretos.

Não foram realizadas simulações de vida útil das estruturas com base nos resultados desse trabalho e as taxas de deposição de cloretos limites propostas por Meira (2004) foram assumidas como válidas para essa pesquisa.

## **1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO**

O presente trabalho divide-se em 10 capítulos, sendo o primeiro destinado a apresentar importância do estudo, bem como seus objetivos e limitações.

Do capítulo 2 a 4 procura-se demonstrar, em ordem cronológica, o fenômeno completo do processo de deterioração de estruturas inseridas em ambientes com agressividade por cloretos.

No capítulo 2 descreve-se os principais mecanismos de formação e transporte do aerossol marinho no sentido continental e os fatores que preponderantemente influenciam nesse processo.

No capítulo 3 são apresentados os mecanismos de ingresso dos cloretos no concreto, uma vez que esses íons tenham atingido a superfície do elemento estrutural e os fatores que influenciam cada mecanismo.

O capítulo 4 apresenta a manifestação do problema das estruturas de concreto armado inseridas em ambientes ricos em cloretos: a corrosão. Em linhas gerais traça os mecanismos de corrosão das armaduras inseridas no concreto, suas causas e consequências. Apesar desse tema não ter sido diretamente abordado na pesquisa, esse capítulo foi escrito com o intuito de se registrar o problema das estruturas em ambiente de atmosfera marinha de forma completa.

Cabe ressaltar que, apesar da apresentação do fenômeno em sua ordem cronológica nos capítulos 2 a 4, essa pesquisa voltou-se principalmente para o assunto do capítulo 2 e de forma menos intensa para o do capítulo 3.

O capítulo 5 apresenta os principais métodos de determinação do teor de cloretos em soluções e alguns comentários a respeito dos mesmos.

No capítulo 6 está descrito o programa experimental da presente pesquisa.

No capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos através da metodologia descrita no capítulo 6.

O capítulo 8 traz a análise dos resultados com foco no comportamento da névoa salina em função da distância em relação ao mar e apresenta a proposta de segmentação da zona de atmosfera marinha da Região de Florianópolis.

No capítulo 9 são apresentadas algumas contribuições adicionais, no que diz respeito ao estudo do ingresso de cloretos no concreto, mais especificamente à obtenção do perfil de ingresso desses íons e as técnicas relacionadas.

No capítulo 10 são tecidos alguns comentários finais, com as conclusões da pesquisa, a utilização prática de seus resultados, as dificuldades encontradas e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2 ORIGEM E AVANÇO DO AEROSOL MARINHO

O problema da corrosão, devido ao ataque por cloretos, em estruturas de concreto armado expostas ao ambiente marinho tem seu início na formação do aerosol marinho, que transporta íons cloro pela atmosfera. Estes íons se depositam na superfície do concreto e, ao penetrar nele, desencadeiam, dependendo do seu teor na superfície da armadura, o processo de corrosão.

Destaca-se, neste capítulo, o processo de formação do aerosol marinho e seu transporte, indicando algumas variáveis que influenciam o processo.

### 2.1 ZONAS DE AGRESSIVIDADE

Os íons cloro estão presentes em diferentes ambientes aos quais o concreto pode estar exposto. Cada ambiente representa uma agressividade diferente e, portanto, faz-se necessária a divisão do ambiente em zonas de agressividade. Swamy *et al.* (1994) segmentaram o ambiente em cinco zonas:

**Zona submersa:** concreto abaixo do nível mínimo do mar (sempre exposto à água do mar);

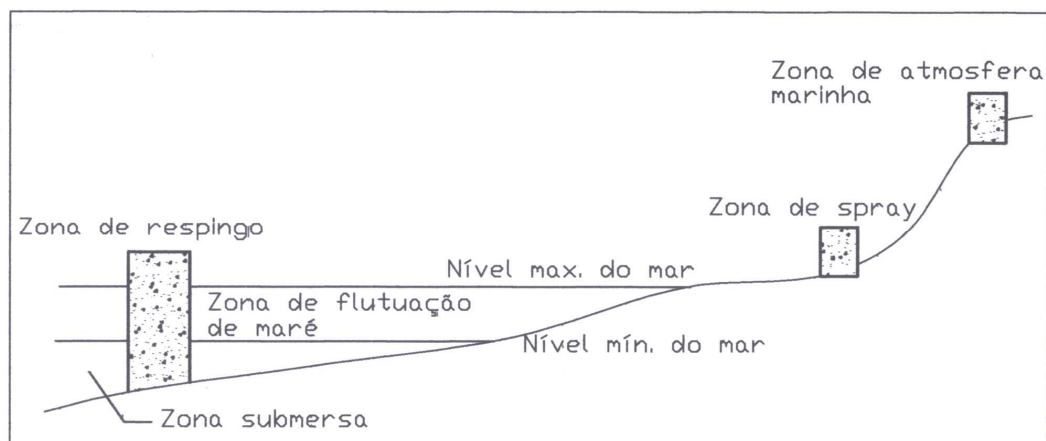
**Zona de flutuação de maré:** concreto entre o nível mínimo e máximo do mar, ou seja, apresentando ciclos de molhagem e secagem, estando submerso ou ao ar, em ciclos diários, provocados pela flutuação da maré;

**Zona de respingo:** concreto imediatamente acima do nível máximo do mar, sempre exposto aos respingos.

**Zona de interface solo/respingo** (zona de *spray*): o concreto está posicionado de tal forma que, quando os ventos são fortes e/ou as ondas são altas, a estrutura fica na zona de respingos, e quando os ventos são fracos, a estrutura fica na zona de solo;

**Zona de solo:** o concreto está localizado a uma certa distância do mar de tal forma que ele receba a ação do aerosol marinho, não sendo atingido pelos respingos.

Meira (2004) substitui o termo zona de solo por zona de atmosfera marinha (Figura 2.1), terminologia de acordo com a NBR 6118/2003.



**Figura 2.1 – Zonas de agressividade segundo Meira (2004).**

## 2.2 FORMAÇÃO DO AEROSOL

O aerossol marinho é formado pela agitação da superfície do mar devido à ação do vento. Esta agitação gera bolhas de ar aprisionado que em seguida explodem, lançando na atmosfera gotículas em forma de filme ou espuma. Isto acontece, segundo Zezza e Macrì (1995), porque a energia potencial armazenada na tensão superficial da bolha é transformada em energia cinética, lançando um jato de água na atmosfera que depois se divide em gotículas. Bolhas com 2 mm de diâmetro podem lançar jatos a alturas de 20 cm.

A zona de quebra das ondas é a responsável pela maior produção do aerossol, em virtude de um maior aprisionamento de ar no movimento de quebra das ondas (FITZGERALD, 1991 ; O'DOWD *et al.*, 1997). Nas áreas de mar aberto também há produção de aerossol pela própria agitação da superfície do oceano. Com velocidades de vento a partir de 3 m/s aparecem os “carneiros” no mar, produzindo bolhas e lançando-as na atmosfera (FITZGERALD, 1991).

Há uma outra origem de aerossol, provocado pela agitação das cristas das ondas em virtude do vento, que produz gotas na forma de espuma. Este efeito, segundo Fitzgerald (1991), é um importante contribuinte na formação de partículas de maior tamanho. Segundo Spiel e Leeuw (1996) e O'Dowd *et al.* (1997), este fenômeno ocorre quando o vento assume velocidades acima de 7 a 11 m/s.

As gotículas e filmes após evaporarem entram na atmosfera, quando a umidade relativa do ar na superfície do oceano fica em torno de 98%. Se a umidade da atmosfera é mais baixa, da ordem de 70% a 74%, as gotículas supersaturadas mudam de fase, formando sais. As partículas de sais formadas possuem volume de cerca de  $\frac{1}{4}$  do volume das gotículas que os geraram (ZEZZA e MACRÌ, 1995). Gustafsson e Franzén (1996) também estabelecem o valor de 75% de umidade relativa do ar, como o valor abaixo do qual as partículas cristalizam.

O aerosol marinho possui uma larga variação de tamanho de partículas. Segundo Zezza e Macrì (1995), esta variação vai de 0,1  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$ . Morcillo *et al.* (2000) relataram que partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$  ficam pouco tempo na atmosfera, sedimentando rapidamente, enquanto que partículas menores que 10  $\mu\text{m}$  podem viajar por centenas de quilômetros na atmosfera, sem sedimentar. Segundo Ambler e Bain (1955), a corrosão de superfícies metálicas é causada somente por partículas salinas acima de 10  $\mu\text{m}$ , o tipo que precipita. Estes autores lembram que estas partículas ficam pouco tempo em suspensão na atmosfera e que a corrosão perde as características marinhas (corrosão por pites, devida ao ataque de cloretos) a poucas centenas de metros de distância da costa.

Outras classificações com relação ao tamanho das partículas são encontradas na literatura [como em Taylor e Wu, (1992)]. No entanto, Meira (2004) ressalta que o importante é que as partículas menores permanecem mais tempo em suspensão na atmosfera e que as maiores precipitam rapidamente.

Cessada a produção de partículas, é iniciada a deposição tão logo o aerosol atinja o continente (entende-se como continente, aqui, também as ilhas de grande extensão, como no caso da Ilha de Santa Catarina, SC).

Petelski e Chomka (1997) apresentaram um modelo, baseado em dados coletados durante o Baltic Aerosol Experiment (BAEX-1), para determinar o processo de troca entre o mar e o ar na zona costeira, em forma de fluxos de aerosol que entram e saem na zona costeira (Figura 2.2).

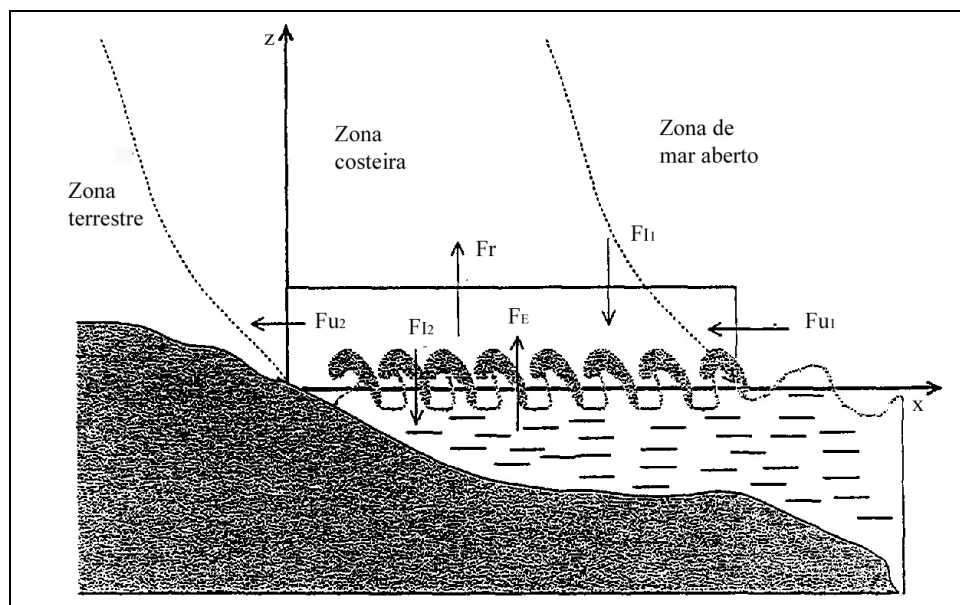


Figura 2.2 – Diagrama do balanço do aerossol na zona costeira. Fonte: Petelski e Chomka (1997)

$F_{i1}$  e  $F_{i2}$ : fluxos de deposição na zona costeira;

$F_r$ : fluxo de difusão turbulenta;

$F_{u1}$  e  $F_{u2}$ : fluxos advectivos que entram e saem na zona costeira;

$F_E$ : fluxo de emissão na base do cubóide (superfície do mar).

Os fluxos de deposição ( $F_i$ ) são gerados em função do efeito gravimétrico atuante nas partículas.

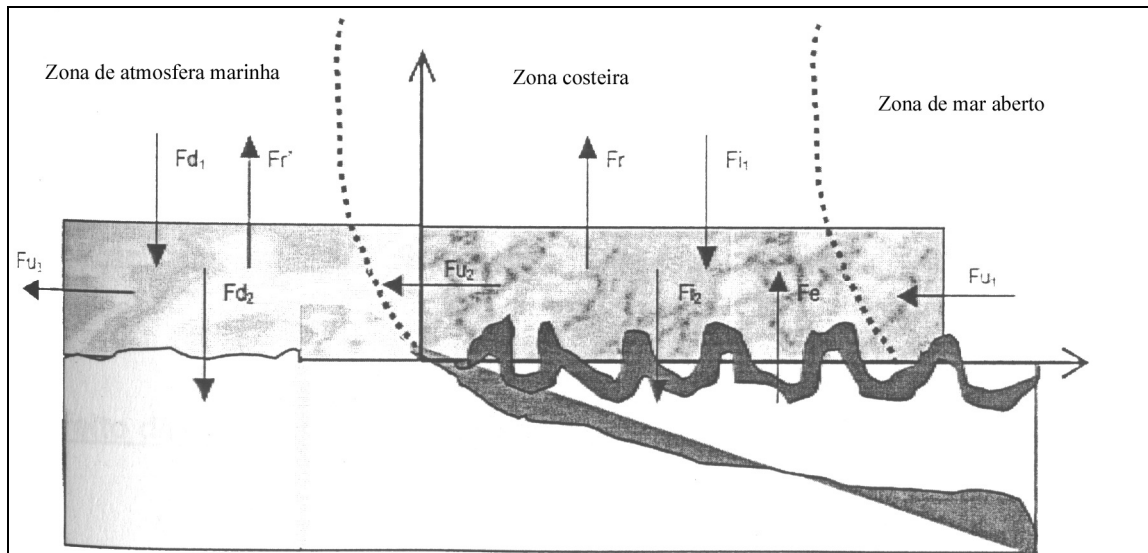
O fluxo de difusão turbulenta ( $F_r$ ) depende principalmente da dissipação de energia da quebra das ondas.

Os fluxos advectivos ( $F_u$ ) são os mais importantes para a zona costeira e são provocados pelo deslocamento das massas de ar pela ação do vento.

O fluxo de emissão ( $F_E$ ) é o resultado da geração do aerossol marinho, já explicado anteriormente.

Segundo Meira (2004), os fluxos advectivos são mais importantes pois esta é a zona de maior influência das partículas maiores, transportadas predominantemente pela ação dos ventos. Entrando na atmosfera marinha, as partículas do aerossol sofrem deposição por ação gravimétrica ou devido à fricção com obstáculos (quando presentes), além de um fenômeno menos

significativo que é a ressuspensão de pequenas partículas. Desta forma, Meira (2004) insere a zona de atmosfera marinha ao modelo de Petelski e Chomka (1997), conforme Figura 2.3.



**Figura 2.3 – Modelo de Petelski ampliado por Meira. Fonte: Meira (2004)**

$Fi_1$  e  $Fi_2$ : fluxos de deposição na zona costeira;

$Fr$ ,  $Fr'$ : fluxo de difusão turbulenta;

$Fu_1$ ,  $Fu_2$  e  $Fu_3$ : fluxos advectionais que entram e saem na zona costeira;

$Fe$ : fluxo de emissão na superfície do mar;

$Fd_1$  e  $Fd_2$ : fluxos de deposição na zona de atmosfera marinha.

Os fluxos de deposição ( $Fd$ ), da mesma forma que os fluxos de deposição ( $Fi$ ), são provocados pelo efeito gravimétrico, de tal forma que as partículas se movem para as camadas inferiores por ação da gravidade (MEIRA, 2004). Segundo o mesmo autor, a deposição também pode ocorrer pelo efeito de fricção entre as massas de ar e os obstáculos, fazendo com que as partículas salinas do aerossol se depositem sobre a superfície destes. Além disso os fluxos de deposição podem ocorrer tanto da forma úmida (acompanhados de chuva) como da forma seca (ausência de chuva).

O fluxo advectional ( $Fu_3$ ) é o deslocamento do aerossol (já presente na atmosfera marinha) provocado pela ação do vento.

O fluxo turbulento ( $Fr'$ ) possui as mesmas características daquele presente na zona costeira e é menos expressivo com relação aos demais. Além disso, fluxos difusos podem ocorrer em paralelo aos fluxos advectivos, apesar de serem bem menos significativos, motivo pelo qual não são apresentados no modelo em questão e são considerados integrados aos fluxos de deposição e advectivos (MEIRA, 2004).

## **2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O AEROSOL MARINHO E SEU AVANÇO CONTINENTAL**

Alguns fatores podem influenciar a formação e o avanço do aerosol marinho para o continente. Apresenta-se, a seguir, os fatores de maior relevância neste processo.

### **2.3.1 Distância em relação ao mar**

As partículas mais pesadas se depositam rapidamente uma vez que o aerosol tenha atingido o continente, devido ao efeito gravitacional, enquanto que as partículas mais leves viajam por mais tempo. Com isto, a concentração de sais decresce à medida que o aerosol avança no sentido continental (GUSTAFSSON e FRAZÉN, 1996). A Figura 2.4 apresenta os resultados encontrados pelos referidos autores na Costa da Suécia. Estes autores apresentam a seguinte equação que descreve a taxa de deposição de sais em função da distância em relação ao mar:

$$y = 2,301 \log x + 7,843 \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

$y$  = taxa de deposição salina ( $\text{mg cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ );

$x$  = distância em relação ao mar (m).



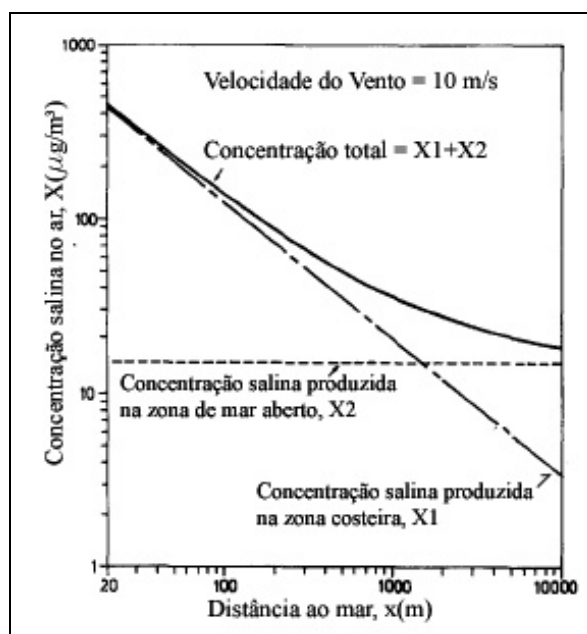


Figura 2.4 – Concentração salina do aerosol marinho em função da distância em relação ao mar para ventos de 10 m/s. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)

A Figura 2.5 confirma esta tendência, em estudo realizado por Corvo *et al.* (1995) em Cuba. Nota-se ainda a grande diferença de deposição de cloretos entre a Costa Norte e a Costa Sul, consequência do regime de ventos da região segundo os autores (esta influência é abordada no item 3.3.2).

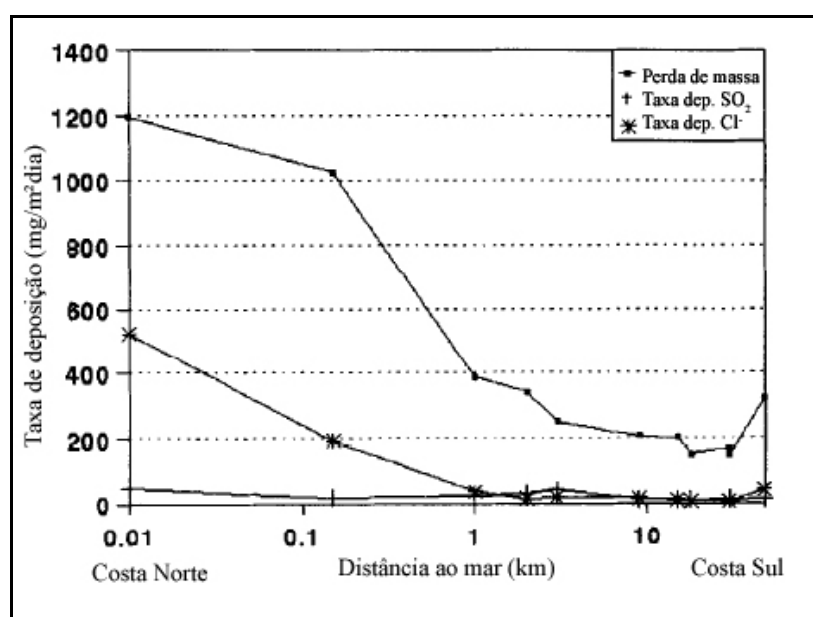
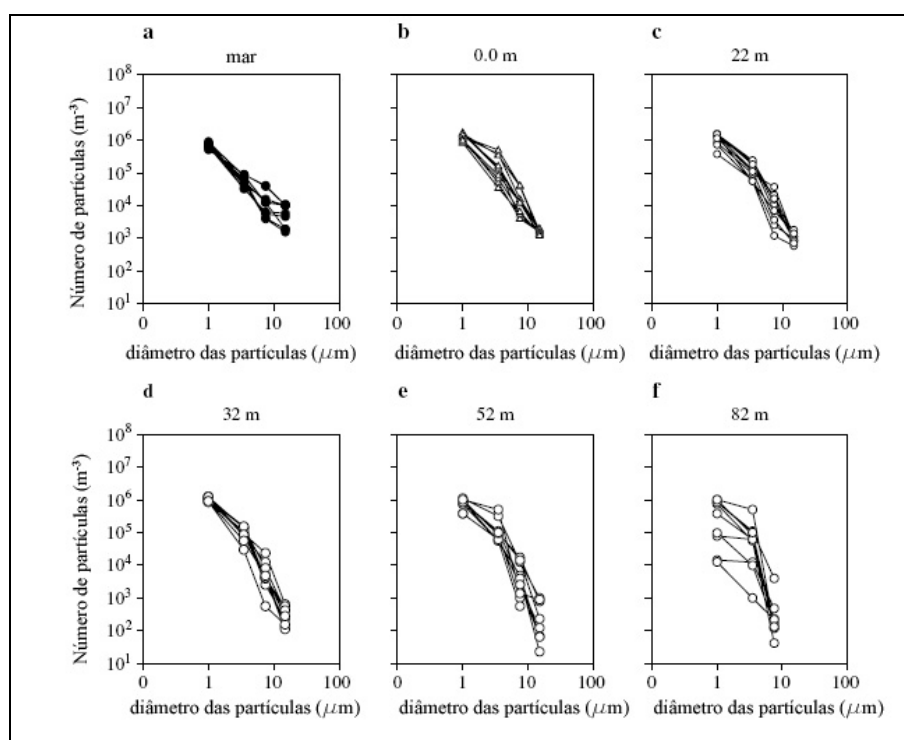


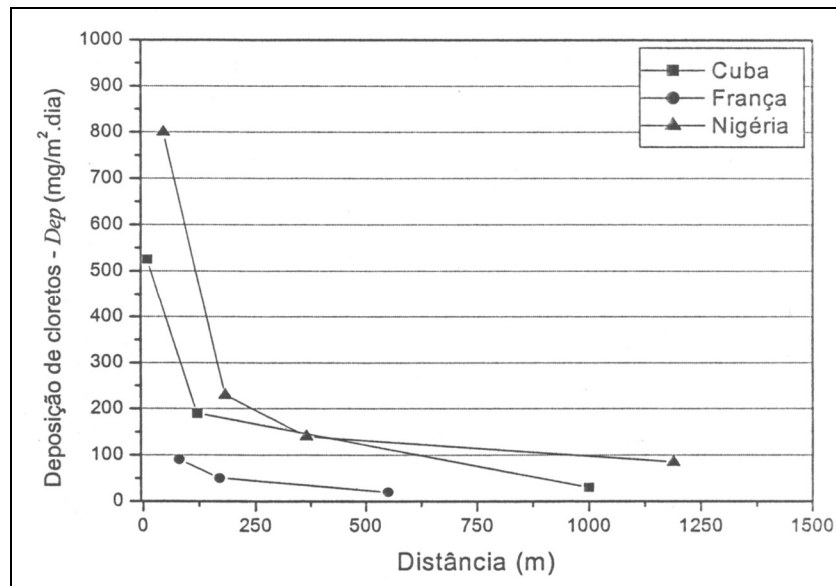
Figura 2.5 – Deposição ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{dia}$ ) de cloretos x distância em relação ao mar partindo da Costa Norte. Fonte: Corvo *et al.* (1995)

Petelski e Chomka (2000) estudaram, no Mar Báltico e na Lituânia, a influência da distância em relação ao mar no tamanho das partículas salinas do aerosol (Figura 2.6). Observa-se que nenhuma partícula com mais de 10  $\mu\text{m}$  foi encontrada a 82 metros de distância da costa. Esta é mais uma forma de se observar a redução da concentração salina com o aumento da distância ao mar (MEIRA, 2004).

Meira (2004) compilou os resultados de Ambler e Bain (1955), Corvo *et al.* (1995) e Morcillo *et al.* (1999), mostrando a tendência de redução da concentração salina com o distanciamento em relação ao mar em vários países, conforme a Figura 2.7, onde se pode observar a drástica redução da concentração salina que ocorre da costa até os primeiros 250 metros de distância em relação ao mar.



**Figura 2.6 – Relação entre o número e o diâmetro das partículas salinas do aerosol a diferentes distâncias em relação ao mar. Fonte: Petelski e Chomka (2000)**



**Figura 2.7 – Efeito do distanciamento do mar na taxa de deposição de cloretos do aerosol marinho. Fonte: Meira (2004)**

### 2.3.2 Velocidade e direção do vento

“Na atmosfera marinha, a concentração do aerosol varia com a altura e a velocidade de vento.” (ZEZZA e MACRÌ, 1995).

A velocidade e a direção do vento são fatores que exercem grande influência no avanço do aerosol marinho para o continente. A névoa salina se move mais rapidamente com ventos mais fortes e, portanto, as partículas com maior tempo de residência<sup>2</sup> podem viajar mais longe, o que faz com que a zona de atmosfera marinha tenha sua faixa alargada (quando os ventos deslocam a névoa do mar para o continente).

Morcillo *et al.* (2000) relataram que nem sempre o aumento da velocidade do vento aumenta a concentração salina do ar no continente, pois este resultado depende da direção do vento atuante. Em algumas situações (vento proveniente do continente) o aumento da velocidade do vento pode reduzir a concentração salina da região (continental). Naturalmente, isto depende da situação da

<sup>2</sup> É o tempo que uma partícula permanece em suspensão antes de se depositar.

área de estudo em relação ao mar e do tempo de atuação e da velocidade do vento durante um determinado período.

No que diz respeito à área marinha, quanto maior a velocidade do vento, maior a formação de aerossol, e, ainda, maior a formação de partículas maiores e de maior massa. Entretanto, partículas muito grandes contribuem para a concentração do aerossol apenas na superfície do oceano (LOVETT, 1978), uma vez que sua deposição ocorre muito rapidamente.

Gustaffson e Franzén (1996) estudaram valores de concentração salina em função da distância em relação ao mar e da velocidade do vento, na Suécia. A Figura 2.8 traz os resultados encontrados pelos referidos autores. Observa-se que para um aumento na velocidade do vento com fator igual a dois (o dobro), a concentração salina tem aumento de um fator maior que 20, tomando-se como exemplo a distância de 1 m do mar e as velocidades de vento aumentando de 8 para 16 m/s. Estes autores apresentaram um modelo que considera o efeito do vento na concentração salina (Figura 2.9). A deposição seca, citada pelos autores, é a deposição salina sem considerar a influência da chuva (tanto o efeito de lavagem provocado quanto sua influência na própria deposição, levando partículas das camadas mais elevadas para as mais baixas).

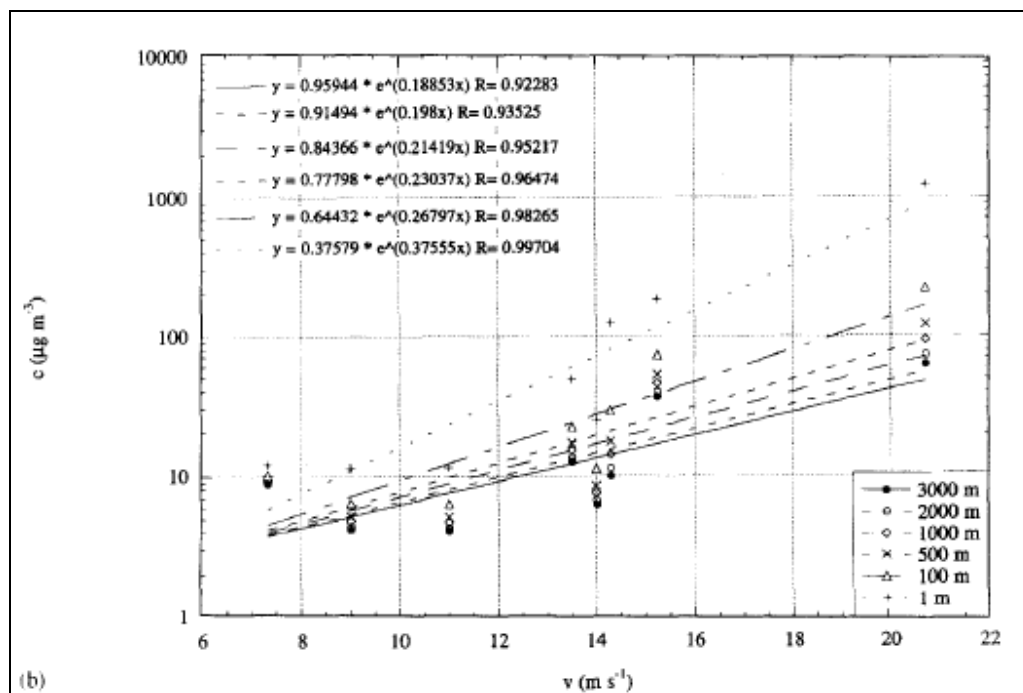


Figura 2.8 – Concentração salina do aerossol em função da velocidade do vento. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)

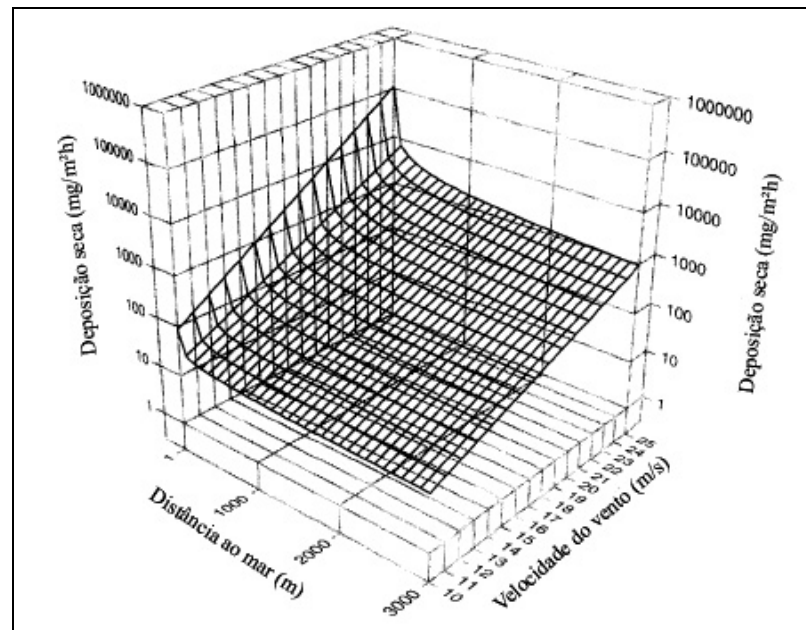


Figura 2.9 - Modelo para deposição da névoa salina. Fonte: Gustaffson e Franzén (1996)

Piazzola e Despiiau (1997) estudaram a influência da velocidade do vento na quantidade de partículas salinas no aerossol marinho, dividindo o estudo por faixas de tamanhos de partículas, na costa Mediterrânea (Figura 2.10). Com exceção das partículas entre  $0,045 \mu\text{m}$  e  $0,3 \mu\text{m}$ , o aumento da velocidade do vento sempre provoca um aumento na produção de partículas salinas, aumentando, assim, a concentração salina no aerossol. Os autores explicam que as partículas com tamanho entre  $0,045 \mu\text{m}$  e  $0,3 \mu\text{m}$  não são, teoricamente, formadas por agitação da superfície do mar mas sim pelo fenômeno de coagulação das partículas menores. Desta forma, quanto maior a agitação provocada pelo vento menor a capacidade coagulação das partículas e, provavelmente por isso, foi observada a tendência de diminuição de concentração destas partículas com o aumento da velocidade do vento. Também é notável que o aumento das partículas maiores ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ) é muito mais significativo para ventos de maior intensidade, como havia afirmado Lovett (1978).

Morcillo *et al.* (2000) também estudaram a influência do vento na concentração salina, na Espanha. Relacionando a salinidade atmosférica com o que os autores chamam de “*wind power*” (produto da velocidade do vento pelo seu tempo de atuação, aqui chamado de potência do vento) eles chegaram aos resultados da Figura 2.11, demonstrando que ventos mais fortes e duradouros geram uma quantidade de aerossol maior.

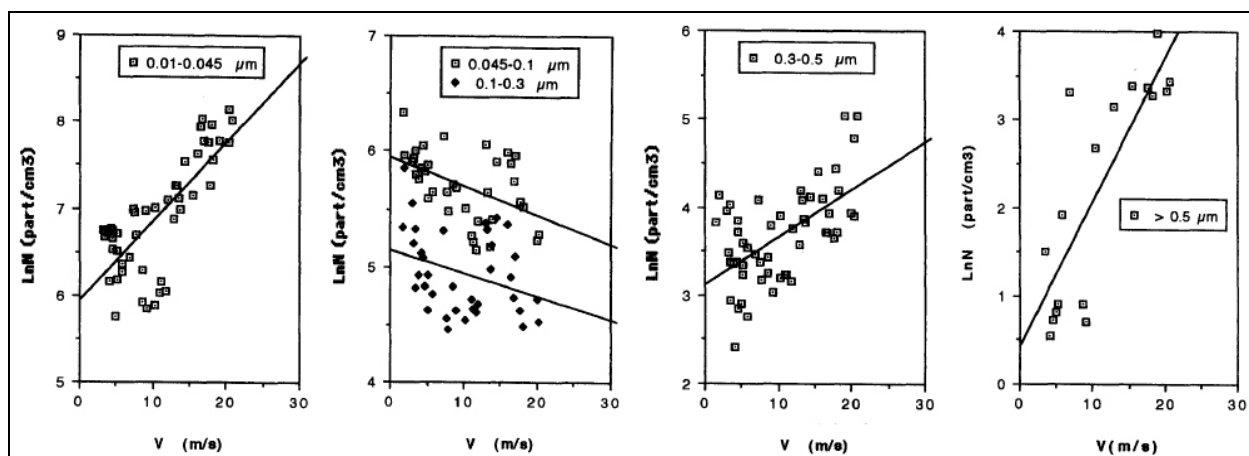


Figura 2.10 – Concentração do aerosol em função da velocidade dos ventos e do tamanho das partículas.

Fonte: Piazzola e Despiau (1997)

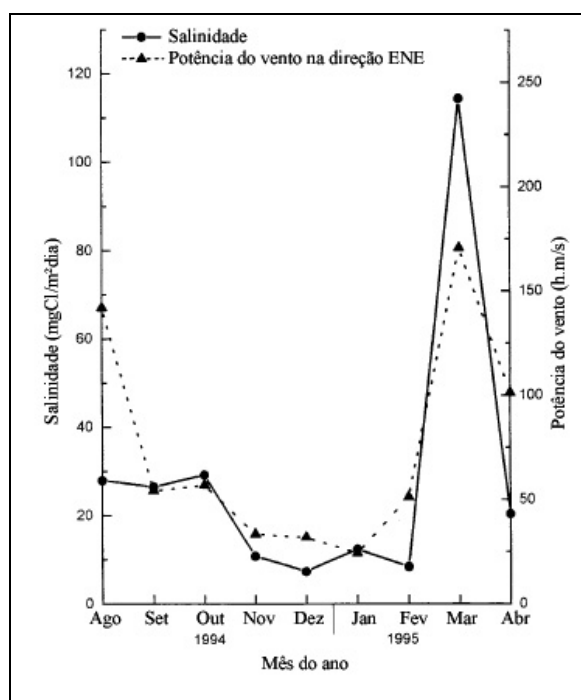
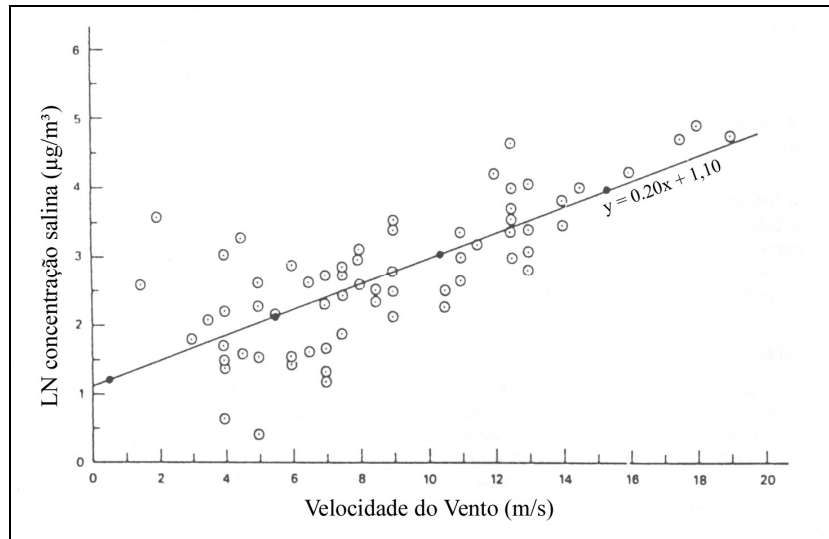


Figura 2.11 – Relação entre a salinidade atmosférica e a potência do vento (ENE). Fonte: Morcillo *et al.* (2000)

Lovett (1978), em estudo realizado no Atlântico Norte em 1975, em navios meteorológicos, chegou à relação entre a concentração salina e a velocidade do vento apresentada na Figura 2.12.

Observa-se o consenso dos autores internacionais sobre o fato de que: ventos intensos (ou de longa duração) produzem maior quantidade de partículas salinas, aumentando a concentração do aerosol marinho e transportando-o a distâncias maiores.



**Figura 2.12 - Concentração salina em função da velocidade do vento. Fonte: Lovett (1978)**

### 2.3.3 Altura

Lovett (1978), Blanchard e Woodcock (1980) e Zezza e Macrì (1995) observaram que a concentração do aerosol marinho decresce à medida que a altitude aumenta.

Como as partículas maiores ficam em suspensão por menos tempo, devido ao efeito gravitacional, é fácil entender que o aerosol possui uma distribuição vertical onde, nos limites mais altos, encontram-se as partículas menores e, na camada mais próxima do mar, as partículas maiores, fazendo com que a concentração salina diminua de baixo para cima. Este efeito foi constatado por Blanchard e Cipriano (1984) *apud* Meira (2004), como mostra a Figura 2.13, apesar de a diferença de concentração ter sido relativamente pequena em função da grande diferença de altitude.

Petelski e Chomka (1998) apresentaram, em um breve artigo, o perfil vertical do aerosol à diferentes alturas (2, 3, 4 e 5 metros) para velocidades de vento variando de 7,9 m/s a 9,2 m/s, conforme Figura 2.14. O aumento brusco da concentração salina de dois para três metros de

altura, provavelmente, deve-se ao fato que os jatos das bolhas de ar que estouram são lançados a alturas de até 3 metros, concentrando o aerosol nesta faixa de altura.

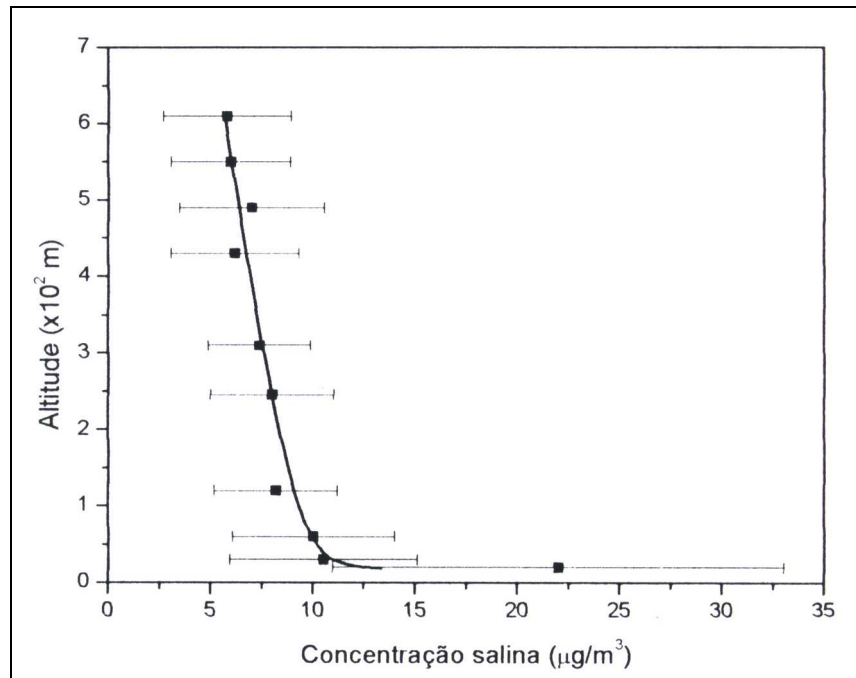


Figura 2.13: Influência da altitude na concentração salina. Fonte: Meira (2004)

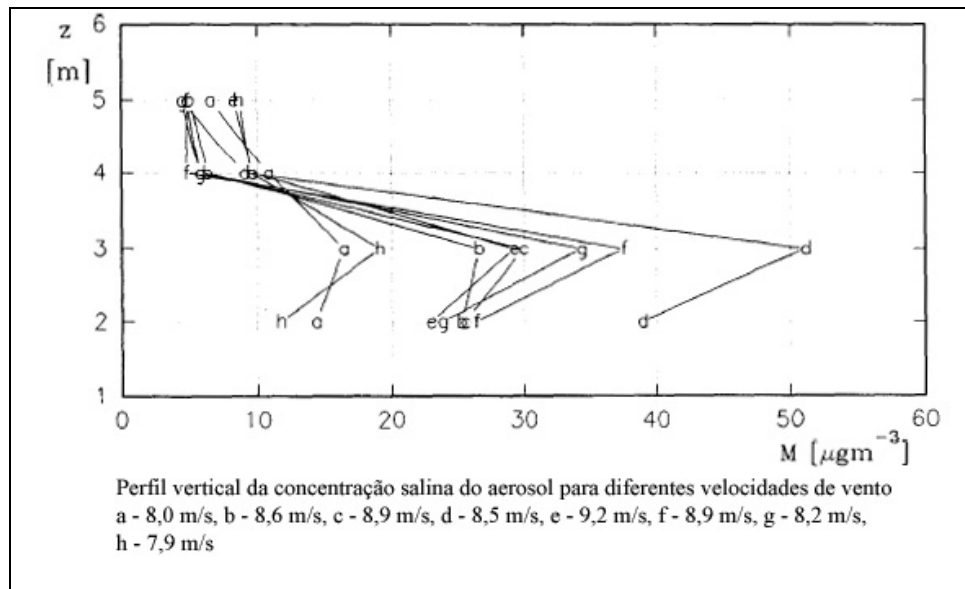


Figura 2.14: Perfil vertical da concentração salina. Fonte: Petelski e Chomka (1998)



#### 2.3.4 Presença de obstáculos

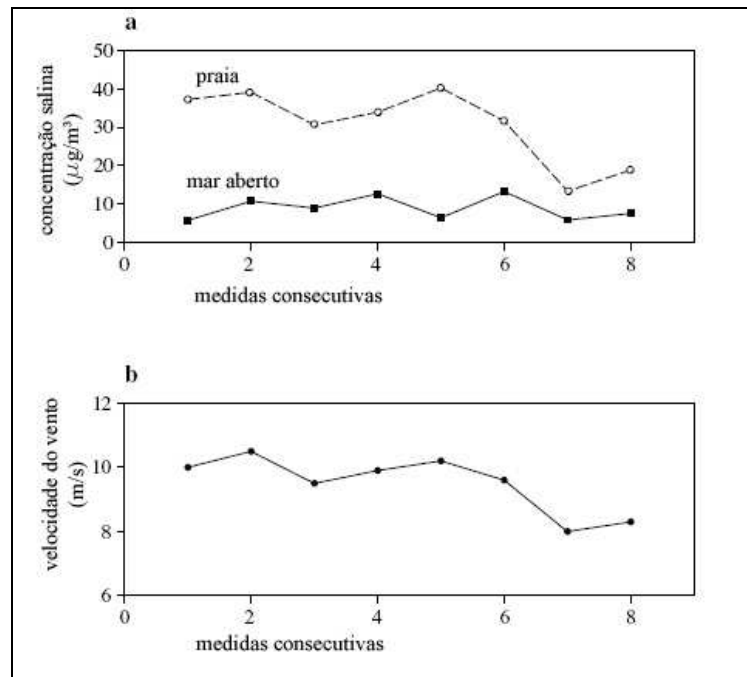
Morcillo *et al.* (2000) destacaram que o avanço do aerossol não depende somente da distância em relação ao mar e do regime de ventos, mas também da topografia e orografia do local.

Os obstáculos tendem a diminuir a concentração do aerossol durante seu avanço, uma vez que grande parte das partículas se deposita na superfície deles e, como em terra não há a formação do aerossol, estas partículas não são repostas na atmosfera.

#### 2.3.5 Energia das ondas

Petelski e Chomka (2000) mostraram que a emissão de aerossol na zona de quebra de ondas é intensa e maior que a emissão do *spray* nas áreas de mar aberto. Estes autores sugerem que a emissão do aerossol na zona costeira depende principalmente da energia da quebra das ondas nesta área e menos da velocidade do vento. A Figura 2.15 apresenta os resultados destes autores. Observa-se que a concentração salina do aerossol na praia sempre se manteve acima da concentração na região de mar aberto, para as mesmas condições de vento. Na medida 1, por exemplo, a concentração na praia chegou a ser da ordem de 7 vezes maior que na zona de mar aberto. Além disso, pode-se observar que à medida que o vento aumenta de intensidade, aumenta a diferença na produção de aerossol entre a praia e a região de mar aberto, isto porque com ventos mais intensos as ondas ganham altura e sua energia na zona de arrebentação sofre um incremento significativo.

A maior parte do aerossol é formada pelo aprisionamento de bolhas de ar que posteriormente explodem e lançam filmes e gotas carregadas de partículas salinas, conforme visto anteriormente no item 3.2. Naturalmente, se a energia da quebra das ondas for maior, maior será a produção de aerossol uma vez que mais bolhas de ar serão aprisionadas.



**Figura 2.15: Comparação entre a concentração salina na praia e na região de mar aberto. Fonte: Petelski e Chomka (2000)**

Apesar de ser pouco citado na literatura, este é um importante fator no estudo da formação da névoa salina. Regiões de praias sem arrebentação produzirão uma quantidade de aerossol menor do que regiões com uma arrebentação intensa.

### 2.3.6 Chuva

Algumas vezes são registrados altos teores de salinidade como resultado de tempestades que, a despeito de sua curta duração, depositam uma larga quantidade de sais, às vezes até maior que a deposição de um mês inteiro com o regime normal de ventos da região, o que Morcillo *et al.* (2000) consideram como um fato anormal ou não usual. Em um estudo realizado na costa oeste da Suécia, estes autores registraram uma deposição total de sais de  $4900 \text{ mg}/\text{m}^2$  em duas tempestades, uma de 12 horas e outra de 3 dias de duração. Entretanto, este fator só influencia a deposição nas áreas sujeitas à ação da chuva (deposição úmida).

### 2.3.7 Outros fatores

São vários os fatores que podem influenciar a formação da névoa salina, no entanto, nem todos são significativos. O trânsito de embarcações, bem como o movimento de animais marinhos na superfície, também agitam a superfície da água do mar, gerando uma pequena parcela de aerossol, fatores de difícil avaliação em casos reais. A própria variação da maré pode afastar ou aproximar a zona de arrebentação das ondas da costa, ou até mesmo seu tamanho (ondas provenientes do oceano ganham maiores alturas em bancadas mais rasas). Em suma, qualquer fator que provoque agitação da superfície da água do mar pode gerar aerossol marinho, entretanto, os mais importantes são aqueles que geram uma parcela significativa de aerossol e são de possível avaliação.

## 2.4 ESTUDOS E PUBLICAÇÕES RECENTES NO BRASIL

Alguns estudos sobre a névoa salina já foram realizados e outros se encontram em andamento no Brasil. Observando-se a ordem cronológica, estes estudos são relacionados a seguir.

**2002** - Meira e Padaratz (2002) estudaram o efeito do distanciamento do mar na agressividade por cloretos, entre novembro de 2001 e março de 2002, em João Pessoa, Paraíba, observando o rápido decréscimo da concentração salina da atmosfera com o distanciamento em relação ao mar, principalmente nos primeiros 200 metros de distância em relação ao mar. A Figura 2.16 e a Figura 2.17 apresentam o resultado destes autores.

Distância (m)	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março	Média
10	639,92	729,16	483,56	412,45	438,61	540,74
100	187,95	213,51	74,48	69,70	80,68	125,26
200	13,16	13,27	9,85	12,60	20,59	13,89
500		9,85	8,92	13,04	15,17	11,74
1100				5,88	6,02	5,95

**Figura 2.16 - Taxa de deposição seca pelo método da vela úmida. Concentração em mgCl/m<sup>2</sup>dia. Fonte: Meira e Padaratz (2002)**

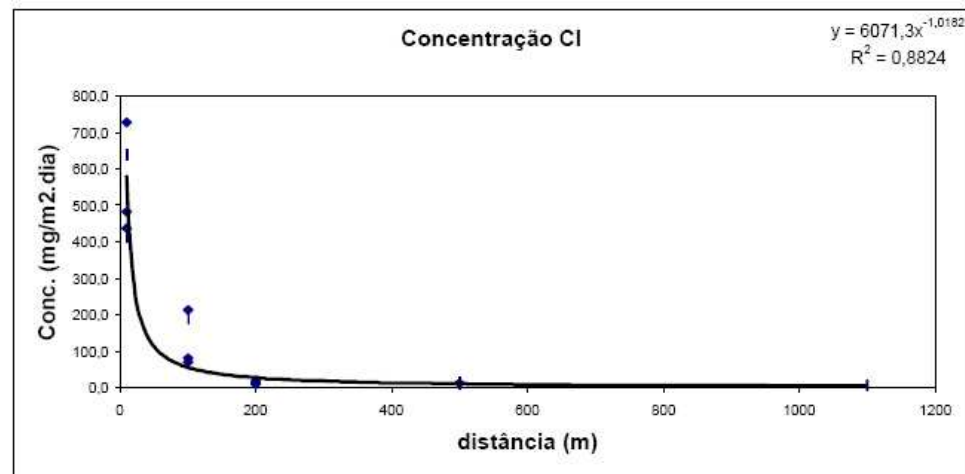


Figura 2.17 – Perfil da taxa de deposição de cloretos x distância do mar. Fonte: Meira e Padaratz (2002)

**2003** – Meira *et al.* (2003) dão continuidade ao seu estudo sobre o efeito do distanciamento em relação ao mar na agressividade por cloretos, apresentando os resultados de deposição de cloretos de janeiro a junho de 2002, conforme Figura 2.18.

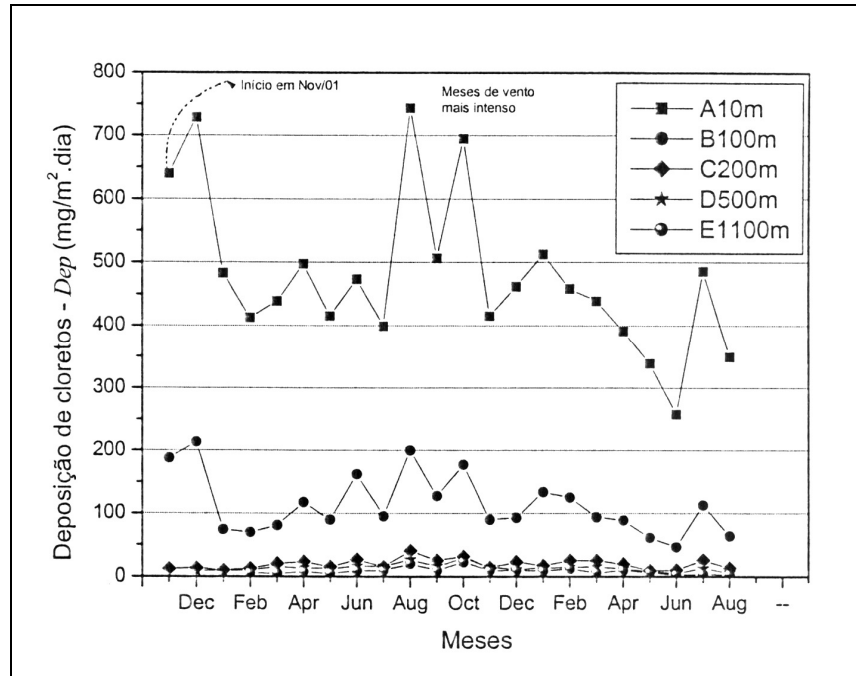
Distancia em relação ao mar (m)	Concentração (mg/m <sup>2</sup> .dia)						Média	Desvio (%)
	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun		
10	483,56	412,45	438,61	497,85	415,10	473,54	453,52	8,04
100	74,48	69,70	80,68	147,80	89,82	162,11	104,10	38,63
200	9,85	12,20	20,59	13,93	15,14	26,66	16,40	37,68
500	8,92	13,04	15,17	9,29	12,43	12,43	11,88	20,03
1100		5,88	6,02	3,57	5,18	9,29	5,99	34,83

Figura 2.18 – Deposição de cloretos do aerosol marinho entre janeiro e junho de 2002. Fonte: Meira *et al.* (2003)

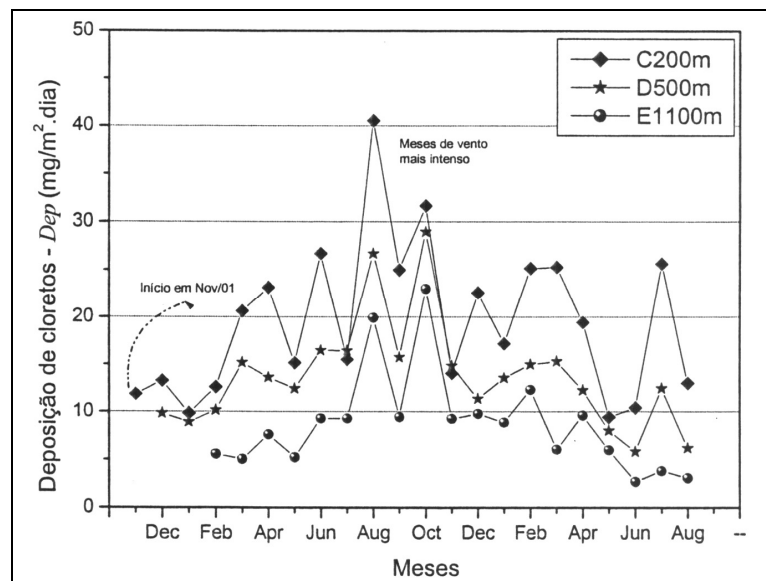
Como já observado anteriormente, fica clara a redução da taxa de deposição de cloretos a partir de uma faixa entre 100 m e 200 m em relação ao mar.

**2004** – Meira (2004) defende sua tese de doutorado, um dos trabalhos mais completos realizados no Brasil sobre a agressividade por cloretos na zona de atmosfera marinha junto com a problemática da corrosão em estruturas de concreto armado. Em sua tese, o autor considera inúmeras influências na formação e no avanço do aerosol no sentido continental, tais como a velocidade do vento e sua direção, a temperatura e a distância do mar, entre outros menos

significativos. Os resultados da taxa de deposição de cloretos, medida pelo método da vela úmida (ASTM G 140), em João Pessoa, PB, estão apresentados na Figura 2.19 e na Figura 2.20 .



**Figura 2.19 – Taxa de deposição média de cloretos no período de novembro de 2001 a agosto de 2003, nas distâncias de 10, 100, 200, 500, 1100 metros em relação ao mar. Fonte: Meira (2004)**



**Figura 2.20 – Taxa de deposição média de cloretos no período de novembro de 2001 a agosto de 2003, nas distâncias de 200, 500, 1100 metros em relação ao mar. Fonte: Meira (2004)**

Com dados captados durante 22 meses, fica clara a redução da concentração salina na atmosfera a partir de uma distância entre 100 m e 200 m em relação ao mar. Na própria estação de 200 metros a taxa de deposição de cloretos ficou abaixo de 30 mg/m<sup>2</sup>dia, exceto em dois picos, nos meses de vento mais intenso.

Outra observação é a grande influência da velocidade do vento, que aumenta a taxa de deposição de cloretos de uma faixa de 450 mg/m<sup>2</sup>dia para 700 mg/m<sup>2</sup>dia ou mais.

**2005** – Albuquerque e Otoch (2005) apresentaram uma proposta de classificação do ambiente na Região de Fortaleza, CE, onde sugeriram vários pontos de medição (a várias distâncias da costa), com o intuito de encontrar isolinhas que representariam o índice de cloretos e, a partir daí, identificar as zonas de agressividade ambiental em Fortaleza.

**2006** – Kumm e Repette (2006) propuseram uma metodologia para a avaliação da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto armado. Estes autores avaliaram o teor de cloretos no pó extraído de postes da rede de iluminação pública, posicionados a várias distâncias em relação ao mar (50, 100, 200 e 300 metros), em Florianópolis, SC. Os autores observaram a redução do teor de cloretos em função do distanciamento ao mar.

**2006** – Pontes *et al.* (2006) estudaram a concentração de cloretos na atmosfera marinha em Recife, PE. Utilizando o aparato de vela úmida (NBR 6211, 2001) os autores captaram a névoa salina da região em estações situadas a 7, 100, 160, 230 e 320 metros em relação ao mar entre agosto de 2005 e janeiro de 2006.

A Figura 2.21 apresenta a influência da distância em relação ao mar na deposição de cloretos, encontrada pelos autores. A relação entre a deposição de cloretos e a distância em relação ao mar encontrada é exponencial, da mesma forma que aquela encontrada por Meira e Padaratz (2002).

O fato da deposição na estação de 320 metros do mar ter sido maior que a da estação de 230 metros foi explicado pelos autores como sendo devido ao efeito da canalização do vento provocado pelas edificações, conforme Figura 2.22.

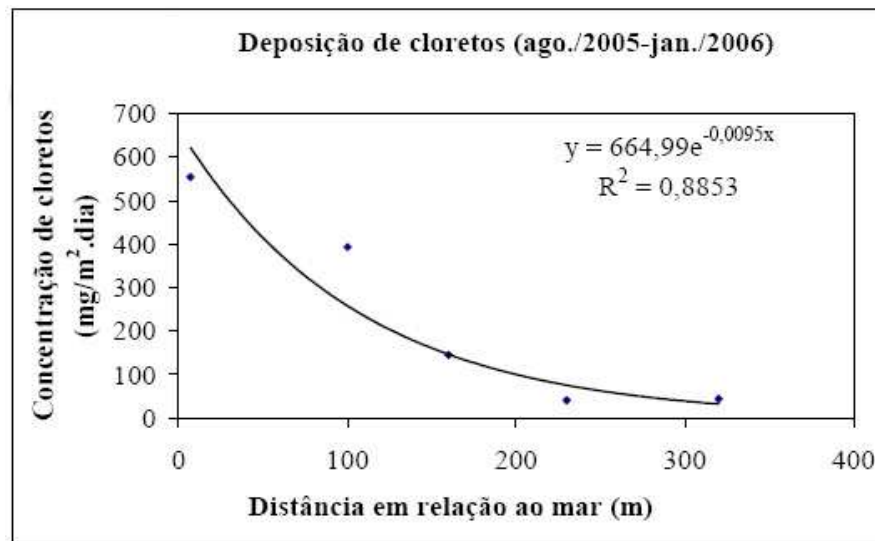


Figura 2.21 – Relação entre a deposição média de cloretos e a distância em relação ao mar. Fonte: Pontes *et al.* (2006)

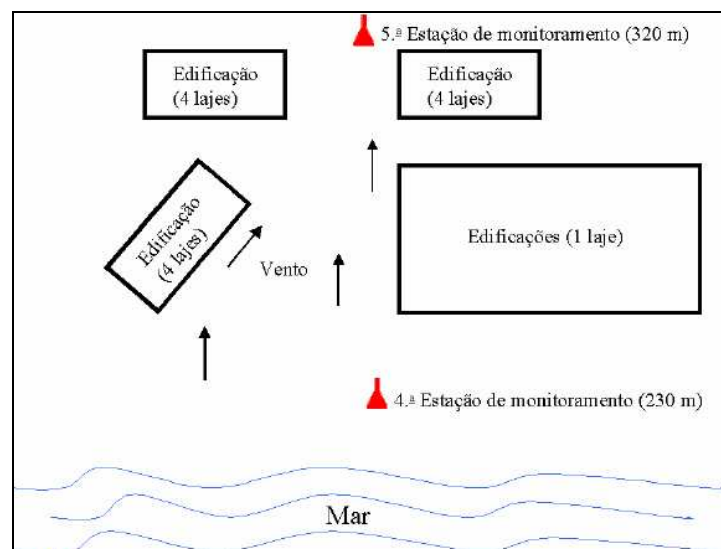


Figura 2.22 – Esquema da canalização do vento na 5ª estação de monitoramento. Fonte: Pontes *et al.* (2006)

2007 – Garcia *et al.* (2007) apresentaram os resultados preliminares desta pesquisa.

### 3 PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO

A durabilidade de estruturas de concreto armado depende da proteção adequada que o concreto confere ao aço. No caso específico, depende da resistência à penetração dos íons cloro que o concreto oferece.

O transporte destes íons no interior do concreto pode acontecer por meio de absorção capilar, permeabilidade e difusão iônica (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997) além da migração iônica (HELENE, 1993). No caso de estruturas sujeitas à atmosfera marinha (e não ambiente marinho) não há contato direto da água do mar com o concreto, motivo pelo qual o mecanismo da permeabilidade é menos importante, sendo mais relevantes a absorção capilar e especialmente a difusão iônica.

#### 3.1 ABSORÇÃO CAPILAR

A entrada de fluidos no concreto devida à tensão superficial atuante nos poros recebe o nome de absorção capilar (ver Figura 3.1). Neville (1997) afirma que este fenômeno é influenciado pelas características do líquido (viscosidade, tensão superficial e densidade), pelas características do sólido (estrutura e tortuosidade dos poros e continuidade dos capilares) e pelo teor de umidade. O mesmo autor afirma que só pode ocorrer sucção capilar em concretos parcialmente secos, não existindo absorção de água em concretos completamente saturados, conforme já afirmara Helene (1993).

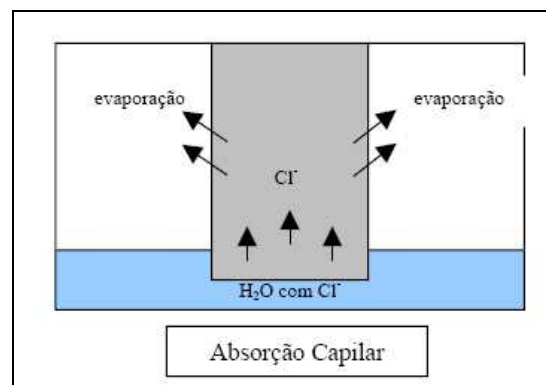


Figura 3.1 – Esquema de absorção capilar. Fonte: Hoffmann (2001)



O ingresso de íons cloro no concreto se dá por este mecanismo quando o cloreto se encontra dissolvido no fluido absorvido. Segundo Cascudo (1997), a solução salina pode penetrar vários milímetros em poucas horas, devido a este mecanismo.

Hong e Hooton (1999) afirmaram que a absorção capilar é o mecanismo predominante quando o concreto não se encontra saturado, principalmente na região de cobrimento de armadura. Se o concreto permanece saturado, ou próximo à saturação, o ingresso de cloretos se dá principalmente por difusão iônica, independentemente das condições de umidade do ambiente. Em profundidades maiores o mecanismo predominante passa a ser a difusão.

À medida que o diâmetro dos poros é reduzido, aumenta a força capilar sendo a profundidade atingida pelo fluido maior e a quantidade de fluido absorvido menor, com a diminuição dos poros. Os poros que mais influenciam na absorção são aqueles com diâmetro inferior a 10 nm. Com a redução da relação água/cimento, o diâmetro dos poros passa a ser menor, no entanto pode haver redução da comunicabilidade entre os poros, o que reduz a absorção (HELENE, 1993). Segundo Kattar *et al* (2004), o fluxo de água é influenciado muito mais pelo tamanho dos poros e sua distribuição do que pelo volume total de vazios. Basheer *et al.* (2001) consideram que a água existente em poros com mais de 50 nm se comporta como água livre e que seu papel é mais relevante na durabilidade do concreto.

A altura de ascensão capilar pode ser descrita pela Lei de Jurin, que relaciona a altura de ascensão capilar com o tempo de contato com a água (HELENE, 1993). Esta lei é uma modificação da Lei de Darcy, que considera o fluxo de água no concreto não saturado. (GRUBE *et al* 1995, *apud* CALÇADA, 2004)

$$h = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma \cdot r \cdot t}{\eta}} \quad \text{onde:} \quad (\text{Lei de Jurin})$$

h = altura de ascensão capilar (m);

$\sigma$  = tensão superficial da água ( $\approx 75 \times 10^{-4}$  kg/m);

r = raio do capilar (m);

t = período de tempo para atingir a penetração h (s);

$\eta$  = viscosidade da água ( $\approx 13,5 \times 10^{-5}$  kg.s/m<sup>2</sup>).

Segundo Calçada (2004), pode-se dizer que este fenômeno é de curta duração pois atingida uma determinada altura de ascensão, as forças capilares são insuficientes para movimentar o fluido.

### 3.1.1 Ensaio para verificação da absorção

A NBR 9779 (1995) descreve o método para determinação da absorção de água por capilaridade, em  $\text{g/cm}^2$ , fornecendo também a altura de ascensão capilar.

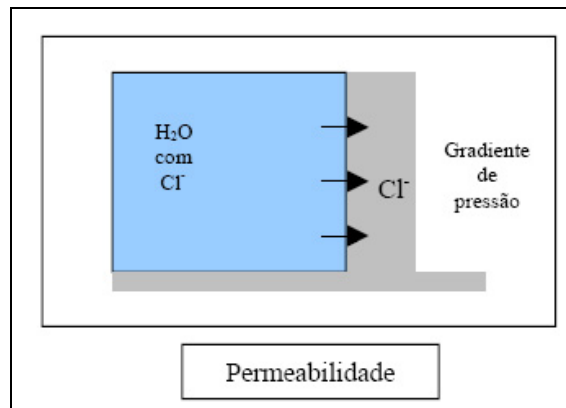
Além deste método, existem outros dois muito utilizados na literatura: o método da RILEM TC 116-PCD e o método de Kelham, este último pode ser encontrado em Moura (2000).

## 3.2 PERMEABILIDADE

Cincotto *et al.* (1995) classificam a permeabilidade como a propriedade que caracteriza a passagem de água através da argamassa (ou pasta, ou concreto) endurecida por meio de infiltração sob pressão, capilaridade ou difusão de vapor de água. Esta é uma definição geral de permeabilidade, usada para o movimento global dos fluidos através do concreto.

Mehta e Monteiro (1994) a definem como a “[...] a propriedade que governa a taxa de fluxo de um fluido para o interior de um sólido poroso.”

Em sentido estrito, a permeabilidade pode ser definida como o escoamento de um fluido através de um meio poroso e a permeabilidade do concreto como a facilidade com que os fluidos ingressam e se deslocam em seu interior (este deslocamento se dá por diferença de pressão). Este parâmetro é função da porosidade, das dimensões, distribuição, forma, tortuosidade e continuidade dos poros, variando este fator com a evolução da hidratação do cimento (NEVILLE, 1997). A Figura 3.2 apresenta um esquema do fenômeno.



**Figura 3.2 – Esquema de permeabilidade. Fonte: Hoffmann (2001)**

No concreto, diferentes tipos e tamanhos de poros são aleatoriamente distribuídos com poros descontínuos tanto na microestrutura como nas interfaces (pasta/agregado miúdo ou argamassa/agregado graúdo). Em razão desta porosidade, o movimento de fluidos é permitido no interior do concreto podendo degradá-lo total ou parcialmente. A porosidade pode ainda ser afetada pelo processo de dissolução dos produtos presentes nos espaços dos poros, principalmente o  $\text{Ca(OH)}_2$ , que pode se dissolver e aumentar ainda mais a porosidade da matriz. Utilizando-se uma baixa relação água/cimento, um processo de cura adequado e tipos de cimento apropriados ou ainda com adições minerais ao cimento (sílica ativa e escória de alto forno), pode-se reduzir significativamente a permeabilidade do concreto. (SILVA *et al.*, 2004).

O coeficiente de permeabilidade (K) pode ser determinado pela expressão de Darcy, para fluxos contínuos.

$$\frac{dq}{dt} = K \frac{\Delta H A}{L \mu} \quad (\text{expressão de Darcy para fluxos contínuos})$$

Onde:

$\frac{dq}{dt}$  é a taxa do fluxo de fluido;

$\mu$  é a viscosidade do fluido;

$\Delta H$  é o gradiente de pressão;

A é a área de superfície;

L a espessura do sólido.

Como visto anteriormente, o mecanismo da permeabilidade não acontece de forma tão importante em estruturas que não estão em contato direto com a água, motivo pelo qual não se demandará demasiada atenção a este processo de ingresso de íons no concreto.

### 3.3 MIGRAÇÃO

A migração é o transporte de íons que se dá em função de um campo elétrico (HELENE, 1993), ou seja, devido a uma diferença de potencial. Este campo elétrico pode ser gerado no concreto devido à própria corrente elétrica do processo eletroquímico de corrosão (entre ânodo e cátodo) ou pode ser proveniente de campos elétricos externos, como, por exemplo, no caso de proteção catódica (por corrente impressa) no controle da corrosão (CASCUDO, 1997). No entanto, este termo (migração de cloretos) é mais utilizado para ensaios específicos onde há imposição de uma diferença de potencial artificialmente. A Figura 3.3 apresenta o esquema do fenômeno.

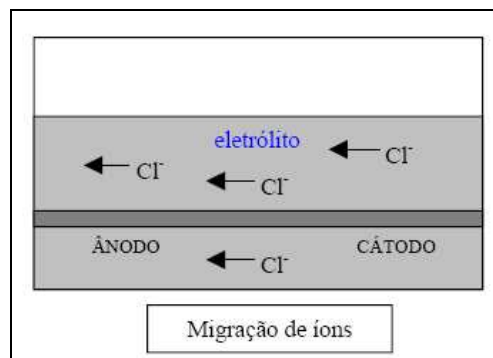


Figura 3.3 – Esquema da migração de cloretos no concreto. Fonte: Hoffmann (2001)

Kropp (1995), segundo Calçada (2004), afirma que a movimentação iônica por migração permite o fluxo de íons de região de maior concentração para regiões de menor concentração, no mesmo sentido do fluxo de difusão.

Para fluxos estacionários, a migração pode ser descrita pela equação modificada de Nernst-Planck<sup>3</sup>, que desconsidera as parcelas referentes à difusão e à convecção. (CALÇADA, 2004).

<sup>3</sup> Modelo geral para movimentação de íons em eletrólito.

$$J_i(x) = -\frac{z_j F}{R.T} \cdot D_j C_j \frac{\partial E(x)}{\partial(x)} \quad \text{Equação modificada de Nernst-Plank.}$$

Onde:

$J_i(x)$ : fluxo unidirecional da espécie j por migração ( $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ );

$D_j$ : coeficiente de difusão da espécie ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$\partial(x)$ : variação de distância (cm);

$z_j$ : carga elétrica da espécie j;

F: constante de Faraday (96.500 C/eq);

R: constante de Reynolds (8,314 J/mol K);

T: temperatura absoluta (K);

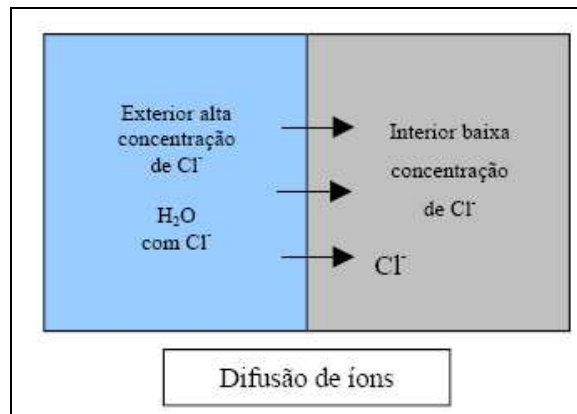
$C_j$ : concentração inicial da espécie j ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

$\partial E$ : variação de potencial (V).

### 3.4 DIFUSÃO

“Difusão é o processo no qual o fluido se desloca por efeito de uma diferença de concentração [...]” (NEVILLE, 1997). A difusão dos gases pode ocorrer em espaços preenchidos tanto com água quanto com ar, sendo o primeiro processo de  $10^4$  a  $10^6$  vezes mais lento que o segundo (NEVILLE, 1997). A difusão é, portanto, um processo decorrente de um gradiente de concentração iônica. É essencialmente por este processo que os íons cloro se movimentam no interior do concreto, devido ao seu alto teor de umidade (em geral); sem a presença de umidade os íons cloro não se movimentam por difusão, ao contrário dos gases (CASCUDO, 1997).

As diferenças de concentrações podem ser tanto entre o meio externo e o interior do concreto (Figura 3.4) como dentro do próprio concreto, sendo que o equilíbrio destas diferenças se dará com a movimentação dos íons. A difusão que ocorre no concreto é basicamente a difusão em meio aquoso e, se houver eletrólito e uma certa interconexão entre os capilares, a difusão pode se tornar mais importante que a permeabilidade no que diz respeito à durabilidade das estruturas de concreto armado. (CASCUDO, 1997)



**Figura 3.4 – Difusão entre meio externo e o interior do concreto. Fonte: Hoffmann (2001)**

Valores típicos de taxa de difusão iônica (para pastas de cimento totalmente saturadas) são da ordem de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s (CASCUDO, 1997). Hansson e Berke (1988), *apud* Helene (1993), admitem que a difusão em concretos e argamassas varia de  $2 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s a  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s, caso seja o aglomerante um cimento Portland de alto forno (CP-III) ou um cimento Portland comum, respectivamente, ficando a média coincidente com o valor sugerido por Cascudo (1997).

Helene (1993) ensaiou relações água/cimento variando de 0,38 a 0,48 em solução de cloreto de sódio a 3% durante dois anos e obteve um coeficiente efetivo de difusão iônica de  $2 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s a  $11 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s, respectivamente. Segundo o mesmo autor, a difusão depende também do cátion na solução porosa; em argamassas com o mesmo teor de íons cloro, quando este é proveniente do cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), a taxa de corrosão chega a ser de 2 a 3 vezes maior que a mesma taxa quando o cloreto é proveniente do cloreto de sódio (NaCl).

Um parâmetro importante no estudo do transporte de cloretos por difusão é o coeficiente de difusão, que é o parâmetro do material relacionado à facilidade de movimentação dos íons.

Em estado de fluxo estacionário (a concentração da espécie em um volume infinitesimal não varia com o tempo), a difusão das espécies (íons ou moléculas quaisquer) é proporcional ao gradiente de concentração destas espécies. A relação entre o fluxo de difusão e o gradiente de concentração pode ser descrita pela primeira lei de Fick, para o fluxo unidirecional e íons supostos como partículas não carregadas. (NUGUE *et al.*, 2004)

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Primeira lei de Fick.}$$

Onde:

J = fluxo de massa;

$\partial c$  = gradiente de concentração;

$\partial x$  = distância;

D = coeficiente de difusão do material para a espécie em movimento.

O sinal negativo da primeira lei de Fick indica que o fluxo ocorre no sentido do decréscimo do gradiente de concentração.

Dado que a difusão no concreto ocorre na solução dos poros, a primeira lei de Fick pode ser reescrita para poros saturados. (NUGUE *et al.*, 2004)

$$J_e = -D_e \frac{\partial c_{\text{livre}}}{\partial x} \quad \text{Primeira lei de Fick para poros saturados.}$$

Onde:

$J_e$  = fluxo efetivo;

$D_e$  = coeficiente de difusão efetivo;

$C_{\text{livre}}$  = concentração de íons na solução porosa

O coeficiente efetivo nos poros saturados pode ser relacionado com o coeficiente de difusão da mesma espécie na solução, utilizando-se dois parâmetros que levam em conta a tortuosidade dos poros e sua constrição. Estes parâmetros são introduzidos para se levar em conta a geometria do sistema poroso. (Nugue *et al.*, 2004)

$$D_e = \frac{\tau}{T_0} D \quad \text{Relação entre coeficiente efetivo e coeficiente de difusão}$$

Onde:

$\tau$  = constrição dos poros;

$T_0$  = tortuosidade dos poros.

No concreto, porém, o regime não é estacionário, ou seja, a concentração da espécie varia com o tempo. A equação que descreve o fluxo em regime não estacionário é a chamada segunda lei de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Segunda lei de Fick.}$$

Onde:

t = tempo;

c = concentração da espécie em estudo;

x = distância;

J = fluxo de massa;

D = coeficiente de difusão.

### 3.5 MECANISMOS COMBINADOS

O ingresso de cloretos no concreto pode ocorrer com simultaneidade de mecanismos. A difusão pura e a permeabilidade pura só podem ocorrer em casos específicos e com concreto totalmente saturado, onde não ocorre absorção ou sucção capilar. Estes mecanismos podem ser considerados em separados no estudo da penetração, mas sua inter-relação não pode ser desprezada, segundo Calçada (2004)

As maiores penetrações de cloretos podem ocorrer quando os mecanismos atuam simultaneamente (HELENE, 1993). Em estudo realizado com concretos sujeitos a ciclos de molhagem e secagem com solução 1,0 molar de NaCl, para diferentes relações água cimento (0,3 e 0,4), Hong e Hooton (1999) obtiveram resultados em que a absorção capilar ocorre no primeiro centímetro de profundidade no concreto e a difusão nas maiores profundidades, motivo pelo qual os cloretos atingem a armadura pela combinação destes dois mecanismos. Em geral, o cobrimento de concreto é de 2,5 centímetros para estruturas em ambiente urbano e de 3,0 centímetros em ambiente de atmosfera marinha, de acordo com a NBR 6118/2003.



As estruturas em ambiente de atmosfera marinha estão sujeitas, substancialmente, à absorção capilar e à difusão, uma vez que o concreto encontra-se parcialmente saturado na maior parte de sua vida útil (dependendo da umidade relativa média local). Por não haver diferença de pressão hidráulica nestas peças, não ocorre o mecanismo da permeabilidade e só ocorrerá a migração se houver diferença de potencial significativa nas armaduras (o que geralmente acontece depois de instalado o processo de corrosão).

O fluxo total portanto, pode ser considerado como a associação das equações que regem cada caso. (CALÇADA, 2004)

### **3.6 PRINCIPAIS FATORES QUE INFLUENCIAM NA PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO**

A penetração de cloretos no concreto depende de vários fatores, tanto das propriedades do concreto em si como das condições ambientais e o estado em que se encontra o concreto (se já deteriorado ou íntegro).

#### **3.6.1 Diâmetro e interconexão dos poros**

A porosidade é um dos principais fatores que influenciam na penetração de cloretos no concreto. Em geral, reduzindo-se o tamanho dos poros, reduz-se também sua intercomunicação. Entretanto, em alguns casos, pode-se ter diâmetros de poros maiores com pouca interconexão (caso de concretos com uso de aditivos incorporadores de ar).

Quanto menor o diâmetro dos poros maior a força de sucção capilar. Entretanto, esses poros devem estar intercomunicados para que o resultado seja significativo. Segundo Helene (1993), a absorção capilar acontece em função de poros com diâmetro entre 0,1  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Rostam (1993), segundo Cascudo (1997), porém, sugere valores de diâmetros de poros na faixa entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$  como os maiores responsáveis pela absorção capilar, pois, acima deste diâmetro as pressões capilares passam a ser muito pequenas .

Em torno de 30% de porosidade da pasta<sup>4</sup>, a interconexão entre os poros se torna tão tortuosa que a absorção tende a diminuir com a diminuição da porosidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Também a permeabilidade é influenciada pelo diâmetro dos poros, que tendem a dificultar a passagem da água com diâmetros menores, gerando, portanto, maior perda de carga e menor capacidade de transporte iônico.

### 3.6.2 Relação água/cimento

A permeabilidade das pastas de cimento está diretamente relacionada à relação água/cimento, uma vez que esta controla os poros capilares (em número, diâmetro e interconexões) (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Reduzindo-se a relação água/cimento, reduz-se, normalmente, o volume de poros e a permeabilidade do concreto, fatores que estão intimamente ligados à durabilidade do concreto e ao processo de corrosão (CASCUDO, 1997).

A absorção capilar é afetada diretamente pela relação água/cimento, pois quanto menor esta, menor também aquela, em função da quantidade reduzida de vazios capilares em concretos com relação a/c mais baixas.

A Figura 3.5, apresenta algumas curvas de distribuição do tamanho dos poros para várias relações água/cimento, obtidas por ensaio de intrusão de mercúrio. Em relações água/cimento mais altas (0,8 e 0,9), observa-se diâmetros de poro da ordem de 1  $\mu\text{m}$ , enquanto que nas mais baixas (0,3 a 0,5), os maiores diâmetros encontrados são 10 vezes menores, em torno de 100 nm. Além disso, a quantidade de mercúrio ingressada é da ordem de cinco vezes menor nas relações água/cimento mais baixas, quando comparadas com as mais altas. Isto demonstra que a interconexão dos poros é menor nas relações mais baixas, bem como a porosidade total. Entretanto, o que realmente comanda a permeabilidade do concreto aos agentes agressivos, como já visto anteriormente, é a interconexão dos poros.

Yurtdas *et al.* (2006) estudaram a perda de massa de corpos-de-prova de argamassa para duas relações água/cimento, submetidas à secagem. A perda de massa na secagem pode ser

---

<sup>4</sup> Tomando-se um concreto com relação a/c 0,65 e consumo de cimento de 300 kg/m<sup>3</sup>, essa porosidade fica em torno de 8,8 %.

relacionada à porosidade do material pois, quanto mais poroso, mais rapidamente perderá água na secagem. A Figura 3.6 apresenta o resultado destes autores, onde fica evidente a influência da relação água/cimento na porosidade do material.

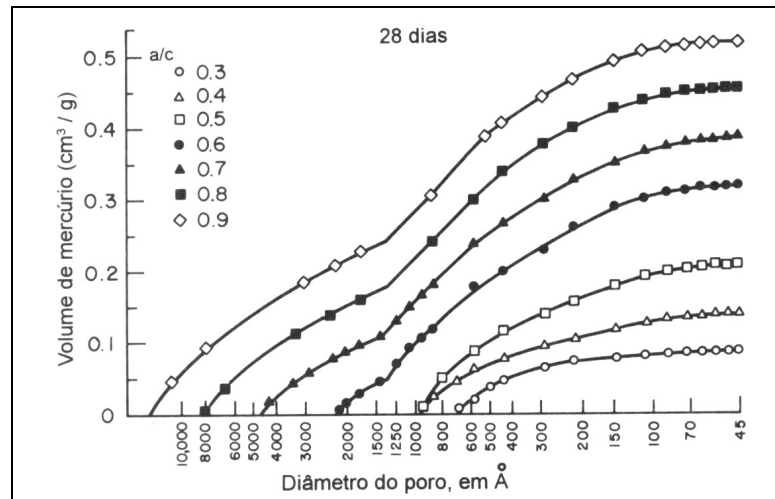


Figura 3.5 – Distribuição do tamanho dos poros em função da relação a/c. Fonte: Mehta e Monteiro (1994)

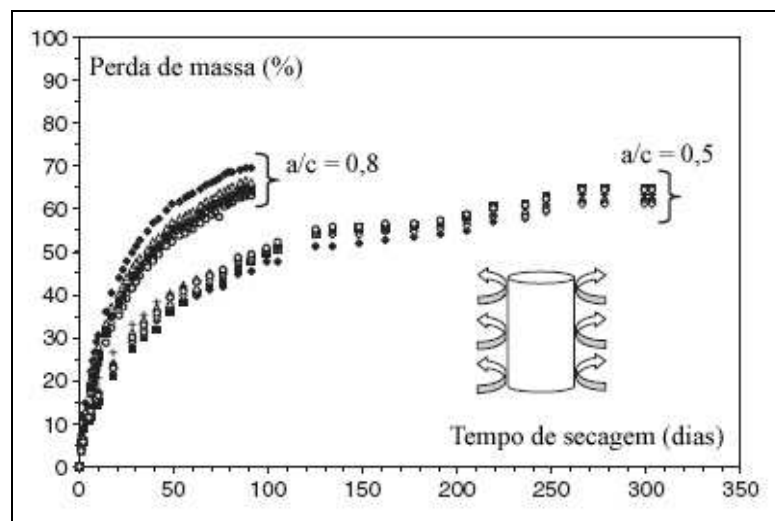
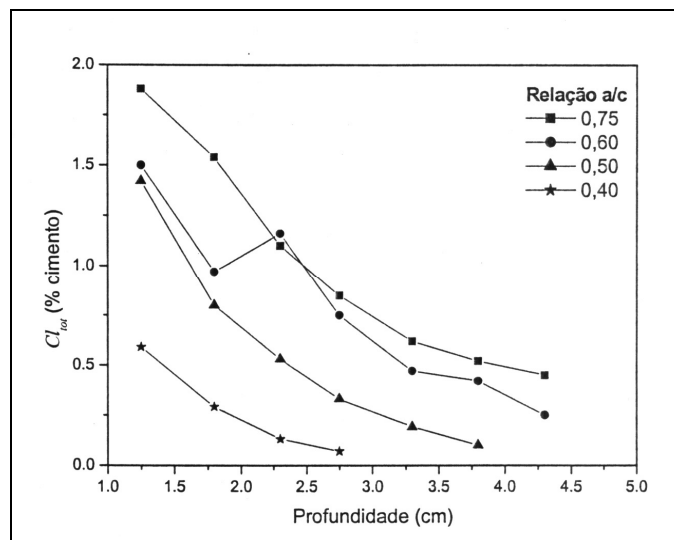


Figura 3.6 – Perda de peso relativa em função do tempo de secagem para duas relações água/cimento. Fonte: YURTDAS *et al.* (2006)

Swamy *et al.* (1995) e Dühr *et al.* (1996) promoveram pesquisas para avaliar a influência da relação água/cimento na penetração de cloretos no concreto, submetido a ciclos de molhagem e secagem. Foi constatado que, para relações água/cimento mais altas, a permeabilidade, a absorção capilar e o coeficiente de difusão aumentam, de tal forma que o ingresso de cloretos é maior. Esses autores comentam que com a diminuição da relação água/cimento, aumenta o

consumo de cimento, o que faz com que o concreto tenha maior capacidade de fixação de cloretos<sup>5</sup>, aumentando o tempo para despassivação da armadura.

Jaegermann (1990), *apud* Meira (2004), estudou a influência da relação água/cimento na penetração de cloretos no concreto. A Figura 3.7 apresenta a avaliação da quantidade de cloreto (em relação à de massa de cimento) em função da profundidade no concreto e de quatro relações água/cimento ensaiadas por aquele autor. Relações água/cimento mais altas aumentam o coeficiente de difusão, ou seja, facilitam o ingresso de cloretos por difusão iônica, além de permitirem que os íons atinjam profundidades maiores.



**Figura 3.7 – Efeito da relação água/cimento na penetração de cloretos. Fonte: Jaegermann (1990) *apud* Meira (2004).**

### 3.6.3 Tipo de cimento

O tipo de cimento utilizado na mistura influencia significativamente o ingresso de cloretos no concreto. Os teores de aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e de ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ), presentes no cimento, determinam a capacidade de fixação de cloretos do concreto, pois quando estes se combinam com o  $C_3A$  forma-se o sal de Friedel e quando se combinam com o  $C_4AF$  resulta o cloroferrato de cálcio ( $3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ ). Isto pode acontecer quando os íons cloro estão presentes no momento da mistura. Quando estes íons ingressam no concreto forma-se

<sup>5</sup> Os íons cloro podem se combinar com o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) formando o cloroaluminato de cálcio, conhecido como sal de Friedel ( $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ ).

uma pequena quantidade de cloroaluminato que pode sofrer dissociação, liberando-os novamente. (NEVILLE, 1997)

Rasheeduzzafar *et al.* (1992) ensaiaram pastas de cimento com vários teores de  $C_3A$  e verificaram que, para uma adição de 0,6% de cloretos, a quantidade de íons livres caiu de 41% para 12% quando o teor de  $C_3A$  subiu de 4% para 12% em relação à massa de cimento.

Reddy *et al.* (2002) estudaram os riscos de corrosão em função dos cloretos fixados no concreto e concluíram que pequenas reduções no pH do concreto (ainda que este permaneça alto, ao redor de 11,5) podem liberar estes íons na solução porosa novamente, o que faz com que o teor de cloretos mais significativo seja o dos íons solúveis em ácido e não somente em água<sup>6</sup>.

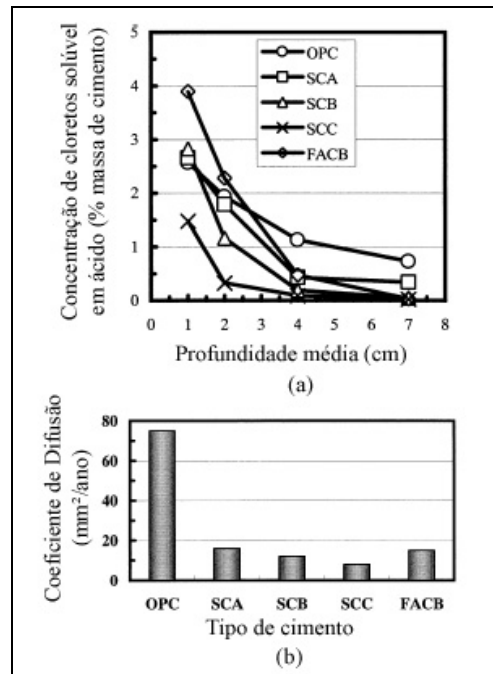
Dihl *et al.* (1996) verificaram que adições no cimento reduzem de maneira acentuada o coeficiente de difusão de cloretos, bem como Jones *et al.* (1997), que estudaram vários tipos de adições (sílica ativa, cinza volante, entre outros), verificando da mesma forma a redução neste coeficiente. Rizzon e Andrade (2006) avaliaram o coeficiente de difusão de cloretos em concretos com cimento branco e com cimento Portland pozolânico (CP-IV). A penetração de cloretos nos concretos com cimento branco foi maior, fato que foi explicado pelos autores como decorrente da diminuição do teor de material cimentício (pela substituição de clínquer por fíler calcário) e pela redução do  $C_3A$  para a fixação dos cloretos livres pois o fíler calcário reage com o  $C_3A$  e com o  $C_4AF$  formando monocarboaluminatos de cálcio, reduzindo a capacidade de fixação de cloretos pelo concreto.

Mohammed *et al.* (2002) estudaram o coeficiente de difusão de cloretos em concretos com diferentes tipos de cimento, chamados pelos autores de cimento portland comum (OPC), cimentos com três tipos de escória (SCA, SCB e SCC) e com cinza volante (FACB), após quinze anos de exposição em zona de flutuação de maré. A diferença mais significativa entre os três tipos de cimento com escória é que a finura (blaine) e a quantidade de aluminato seguem a seguinte ordem  $SCA < SCB < SCC$ , ou seja, o cimento SCC possui uma área específica maior que os outros e maior quantidade de aluminato. O coeficiente de difusão encontrado pelos autores foi

---

<sup>6</sup> Os íons cloro livres no concreto são solúveis em água, enquanto que os combinados na matriz do concreto são solúveis somente em ácido.

maior para concretos com cimento comum e reduziu drasticamente com o uso de cimentos contendo adições minerais, conforme se observa na Figura 3.8.



**Figura 3.8 - (a) Perfil de cloretos solúvel em ácido; (b) Coeficiente de difusão médio. Fonte: Mohammed *et al.* (2002)**

O melhor resultado foi o do cimento tipo SCC, com um coeficiente de difusão da ordem de  $8 \text{ mm}^2/\text{ano}$ , além de ter apresentado a menor concentração de cloretos nas menores profundidades, ou seja, próximo à superfície da peça de concreto. Esse fato foi explicado pelos autores como consequência na melhora da microestrutura do concreto (provocada pelo cimento SCC), reduzindo significativamente o volume de poros capilares na camada superficial de concreto.

Page *et al.* (1981), segundo Meira (2004), estudaram a difusão de cloretos em pastas de cimento portland comum, resistente a sulfatos, com escória de alto forno (65%) e com cinza volante (30%). Mais uma vez, os resultados mostram como as adições reduzem drasticamente o coeficiente de difusão, uma vez que reduzem a estrutura porosa (em volume e diâmetro). A Tabela 3-1 apresenta o resultado destes autores.

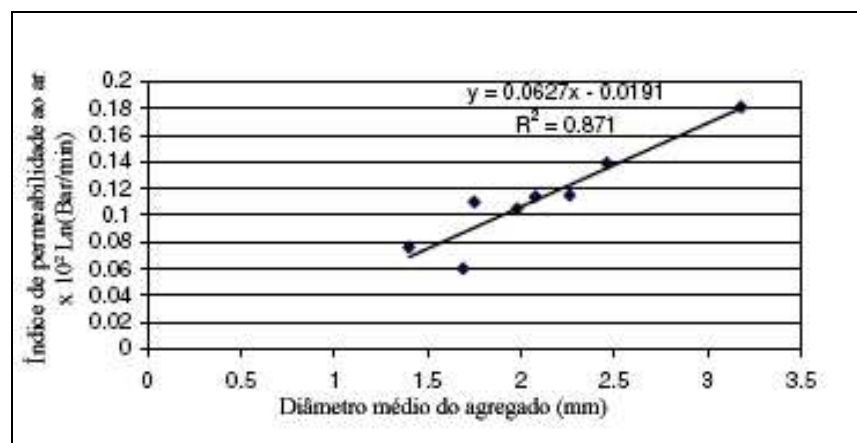
Tabela 3-1 – Coeficiente de difusão a 25°C e relação a/c = 0,5. Fonte: Meira (2004)

Tipo de cimento	Coeficiente de difusão x $10^{-9}$ (cm <sup>2</sup> /s)
Portland Comum	44,7
Com 30 % de cinza volante	14,7
Com 65% de escória	4,1
Resistente a sulfatos	100,0

### 3.6.4 Diâmetro do agregado

O diâmetro do agregado também é fator importante na penetração de agentes agressivos. Ao redor do agregado há uma região enfraquecida e mais porosa chamada “zona de transição”, que diminui a tortuosidade dos poros, facilitando o ingresso de agentes agressivos, como já visto no item 3.6.1. Na verdade, esta situação cria um caminho preferencial para os agentes agressivos, ao redor dos agregados.

Basheer *et al.* (2005) estudaram a influência do agregado graúdo na permeabilidade ao ar (pelo método de Basheer et al. (1994)) do concreto e perceberam que o aumento no diâmetro médio do agregado aumenta sua permeabilidade, conforme Figura 3.9.

Figura 3.9 – Influência do diâmetro do agregado na permeabilidade. Fonte: Basheer *et al.* (2005)

### 3.6.5 Idade do concreto

A hidratação do cimento é um processo no qual o espaço inicialmente ocupado pela água vai sendo gradativamente preenchido pelos produtos de hidratação do cimento, que chegam a ocupar

o dobro do volume ocupado pelo cimento anidro. Tem-se, assim, que com o avanço da idade do concreto (e conseqüentemente da hidratação do cimento), sua porosidade diminui, de tal forma que diminui a sucção capilar, a permeabilidade e a difusividade do concreto. (MEHTA e MONTEIRO, 1994)

Ollivier (1998) observou a variação do coeficiente de difusão em função da idade de concretos contendo, e não, sílica ativa. Em idades variando de 1 a 200 dias e teores de sílica ativa de 0 a 24%, foi constatada a diminuição do coeficiente de difusão do concreto com o incremento da idade. Ainda, quanto maior o teor de sílica ativa no concreto, maior a diminuição deste coeficiente. Nos concretos contendo 24% de sílica ativa no cimento, a redução do coeficiente foi de  $12 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  aos 3 dias para  $0,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  aos 200 dias de idade, ou seja, de 97%. Este autor afirma que a evolução da hidratação pode dificultar o ingresso de cloretos, pois ela bloqueia grande parte das conexões porosas, o que reduz tanto a sucção capilar como a difusão iônica.

Ferreira *et al.* (2004) encontrou a variável idade do concreto como sendo a que mais influenciou a absorção capilar de concretos com adições minerais, incrementando esta conforme o aumento da idade. Este comportamento foi atribuído ao progresso das reações de hidratação do cimento e pozolânicas que reduzem sensivelmente o diâmetro dos poros, aumentando a força de sucção capilar, o que resulta maiores alturas de absorção capilar.

### **3.6.6 Temperatura**

Al-Khaja (1997) estudou a influência da temperatura em concretos com cimento portland comum, com resistência convencional (CPC-C) e alta resistência (CPC-AR), e com cimento portland resistente a sulfatos com resistência convencional (CPRS-C) e alta resistência (CPRS-AR). A resistência convencional referida pelo autor fica na faixa de 40 MPa com relação a/c 0,48 e a alta resistência na faixa de 70 MPa com a/c 0,39. A Figura 3.10 apresenta o diagrama geral dos resultados do autor (à profundidade de 5 mm), e a Figura 3.11 a influência da temperatura no ingresso de cloretos.



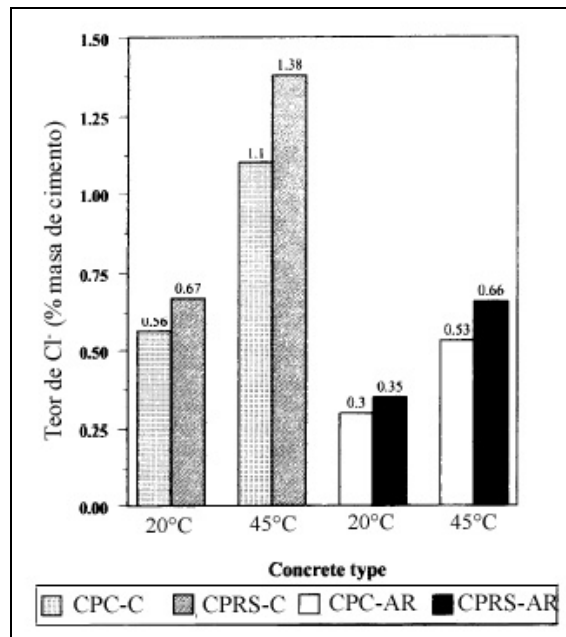


Figura 3.10 – Influência da temperatura no teor de cloretos. Fonte: Al-Khaja (1997)

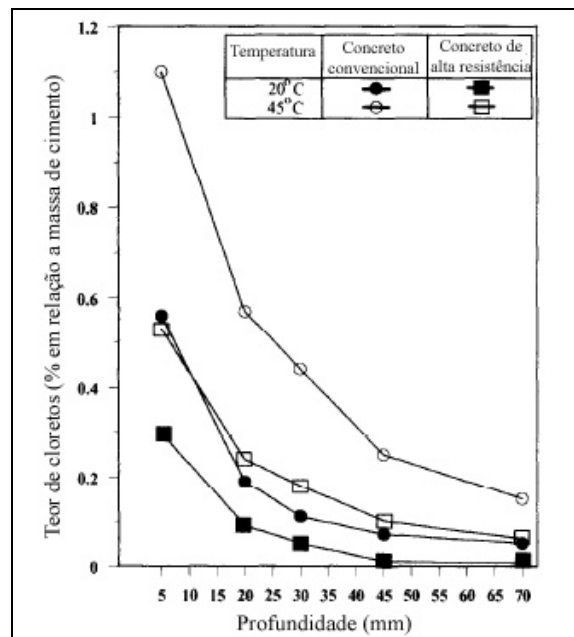


Figura 3.11 – Influência da temperatura no ingresso de cloretos. Fonte: Al-Khaja (1997)

Kropp (1995) explica que a mobilidade iônica aumenta conforme o aumento da temperatura, bem como Bentz *et al.* (1999), que afirma que o aumento da temperatura reduz a viscosidade dos fluidos, de tal forma que a permeabilidade e a absorção capilar são incrementadas. O primeiro autor apresenta uma tabela com a influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão iônica estudada por vários autores (Tabela 3-2).

**Tabela 3-2 – Influência da temperatura no coeficiente de difusão. Fonte: Kropp (1995)**

Autor	a/c	Temperatura (°C)	Cura (d)	D(10-12m <sup>2</sup> /s)	Tipo de mistura
Colleparidi (1972)	0,4	10	48 imersão	1,2	Pasta
		25		2,5	
		40		4,9	
		25	28 ao ar	1,7	Concreto
Goto (1981)	0,4	35	28 a 60°C	2,7	Pasta
		45		3,7	
		50		9,2	
Page (1981)	0,4	7	60 imersão	1,1	Pasta
		25		2,6	
		44		8,4	
	0,5	7		2,1	
		25		4,5	
		44		18,4	
	0,6	7		5,2	
		25		12,3	
		44		31,8	
Brodersen (1982)	0,6	15	7 imersão	4,21	Pasta
		21		6,21	
		25		7,83	
		30		10,79	

Pereira (2001) estudou a influência da temperatura de cura no coeficiente de difusão do concreto, para dois tipos de cimento (CP-II-F e CP-IV), através do método de carga passante normalizado pela ASTM 1202/92. Neste método, é medida a carga passante através de corpos-de-prova e, quanto maior esta carga, mais fácil é a penetrabilidade dos cloretos. A Figura 3.12 apresenta o gráfico que a autora obteve analisando somente o efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão iônica. Pode-se observar a clara redução da carga passante com o aumento da temperatura de cura, fato este explicado pela autora como resultado da aceleração das reações de hidratação, provocada por altas temperaturas, tornando a estrutura mais densa e menos permeável aos íons cloro.

Nesta figura também é possível observar que a temperatura de cura é mais influente no concreto elaborado com cimento CP-IV. Explica Pereira (2001), que isto ocorre em função da lentidão das reações pozolânicas, principalmente em temperaturas mais baixas, onde, segundo ela, estas reações são retardadas, mais acentuadamente que as reações de hidratação do cimento, tornando o concreto produzido com CP-IV mais sensível à temperatura de cura.

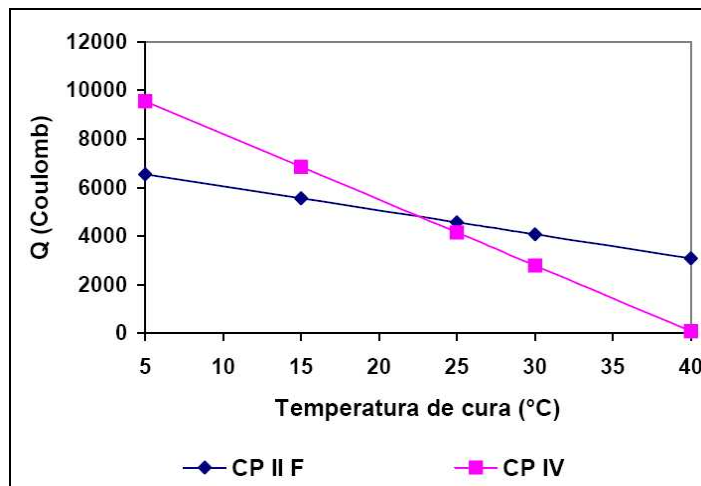


Figura 3.12 – Influência da temperatura de cura sobre a carga passante. Fonte: Pereira (2001)

Kropp (1995) sugere uma adaptação da equação de Arrhenius para descrever a variação do coeficiente de difusão com a temperatura.

$$D(T) = A.e^{-\frac{B}{R.T}} \quad \text{Equação de Arrhenius adaptada.}$$

Onde:

$D(T)$  = coeficiente de difusão para temperatura  $T$ ;

$A$  e  $B$  = constantes;

$R$  = constante universal dos gases (0,082 (atm.l / K.mol));

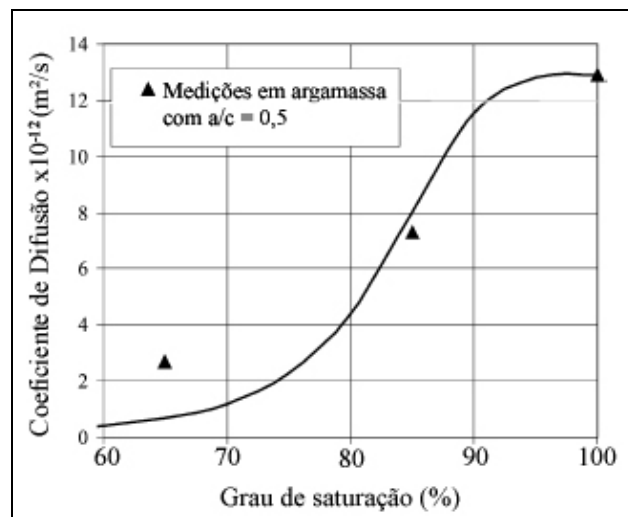
$T$  = temperatura absoluta (K).

### 3.6.7 Grau de saturação do concreto

Conforme já mencionado, a absorção capilar não pode ocorrer em concretos totalmente saturados, sendo que, quanto menos saturado, maiores as forças de sucção capilar. Já a difusão iônica é mais significativa quando o concreto encontra-se parcial ou totalmente saturado e não ocorre em concretos secos ou parcialmente secos, isto porque os íons precisam de um teor mínimo de umidade para se transportar e, quando encontram uma região de concreto seco em seu caminho, a difusão é interrompida. A difusão, portanto, diminui junto com o grau de saturação. (KROPP, 1995)

Quando o grau de saturação do concreto fica em torno de 85%, há uma redução drástica na taxa de difusão. Isto porque praticamente toda a água encontra-se adsorvida às paredes dos poros, de tal forma que o caminho dos íons, na difusão, fica muito tortuoso, reduzindo sua velocidade de ingresso no concreto. (GUIMARÃES e HELENE, 2002)

Nielsen e Geiker (2003) estudaram a influência do grau de saturação em argamassas com relação água/cimento 0,5 (Figura 3.13). Neste estudo também foi observada a redução do coeficiente de difusão com a diminuição do grau de saturação.



**Figura 3.13 – Variação do coeficiente de difusão em função do grau de saturação. Fonte: Nielsen e Geiker (2003).**

Guimarães e Helene (2006) estudaram a variação do coeficiente de difusão em função do grau de saturação para concretos pozolânicos (cimento CP-IV), com mesma relação água/cimento, porém traços diferentes, conforme Figura 3.14. Novamente, os autores constataram a forte redução deste coeficiente, principalmente da condição de concreto totalmente saturado (GS = 100%) para concreto com grau de saturação em torno de 85%. Abaixo deste valor, a difusão se dá de forma significativamente mais lenta.

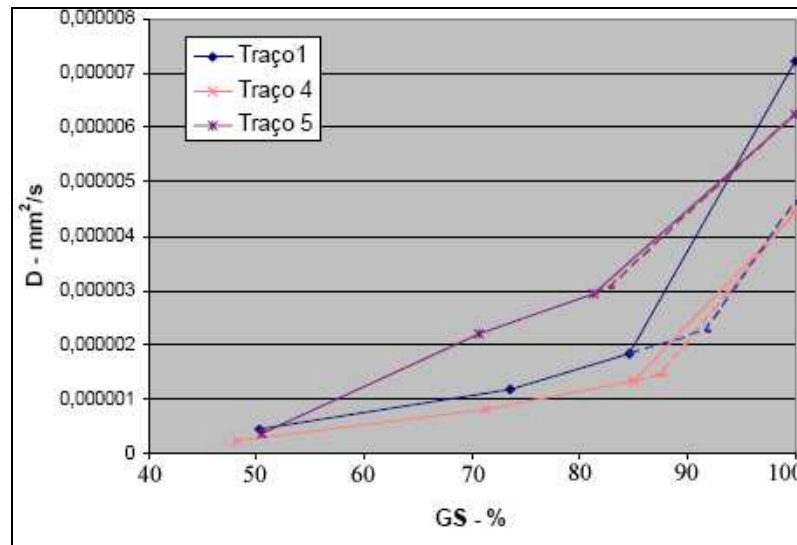


Figura 3.14 – Variação do coeficiente de difusão em função do grau de saturação para mesma relação a/c.

Fonte: Guimarães e Helene (2006)

Os traços de concreto utilizados pelos autores foram: traço 1 (1:5), traço 4 (1:4) e traço 5 (1:6), a relação água/cimento 0,54 e os consumos de cimento  $359 \text{ kg/m}^3$ ,  $411 \text{ kg/m}^3$  e  $308 \text{ kg/m}^3$ , respectivamente.

### 3.6.8 Presença de fissuras

A presença de fissuras no concreto aumenta a capacidade de ingresso de agentes agressivos, tanto por criar um caminho preferencial quanto por reduzir o caminho (pelo concreto) a ser percorrido até que estes agentes atinjam a armadura, especificamente no caso dos cloretos, despassivando-a.

Konin *et al.* (1998) e Jacobsen *et al.* (1996) estudaram o transporte de íons cloretos em concretos fissurados e não fissurados. Os primeiros autores verificaram que em estruturas fissuradas o ingresso de cloretos é mais acentuado e os últimos, que elementos fissurados permitem a migração de forma mais rápida.

Alguns autores, porém, como Andrade (1992), indicam que, enquanto as fissuras não ultrapassem a abertura de 0,4 mm, não há uma significativa influência na vida útil das estruturas, pois, em geral, essas fissuras são obturadas pelos próprios produtos da corrosão. Nesse sentido, Cascudo (1997) afirma que há uma linha de pensamento na qual se entende que as fissuras não

influenciam de forma significativa na intensidade da corrosão, a ponto de comprometerem a vida útil da estrutura, mas apenas antecipam o início do problema da corrosão.

A NBR 6118/03 limita a abertura de fissuras em função das classes de agressividade ambiental em que as estruturas podem se encontrar e, comparada com a versão anterior (NBR 6118/78), passou a ser mais tolerante. A Tabela 3-3 apresenta os valores limites sugeridos pela referida norma para estruturas de concreto armado e combinação freqüente de ações.

**Tabela 3-3 – Abertura de fissuras limite, segundo NBR 6118/03.**

<b>Classe de agressividade ambiental</b>	<b>Abertura de fissuras (wk)</b>
CAA I	$\leq 0,4$ mm
CAA II e CAA III	$\leq 0,3$ mm
CAA IV	$\leq 0,2$ mm

### 3.6.9 Tipo de sal

O tipo de cátion e sua concentração na solução influenciam a viscosidade e as tensões superficiais dessa solução, alterando, desta forma, a taxa de difusão e a absorção capilar. (KROPP, 1995)

Helene (1993) exemplifica que em argamassas com o mesmo teor de cloretos, quando o cátion é o  $\text{Ca}^{2+}$ , originário do  $\text{CaCl}_2$ , a taxa de corrosão pode ser de duas a três vezes maior que a observada quando o cátion é o  $\text{Na}^+$ , originário do  $\text{NaCl}$ .

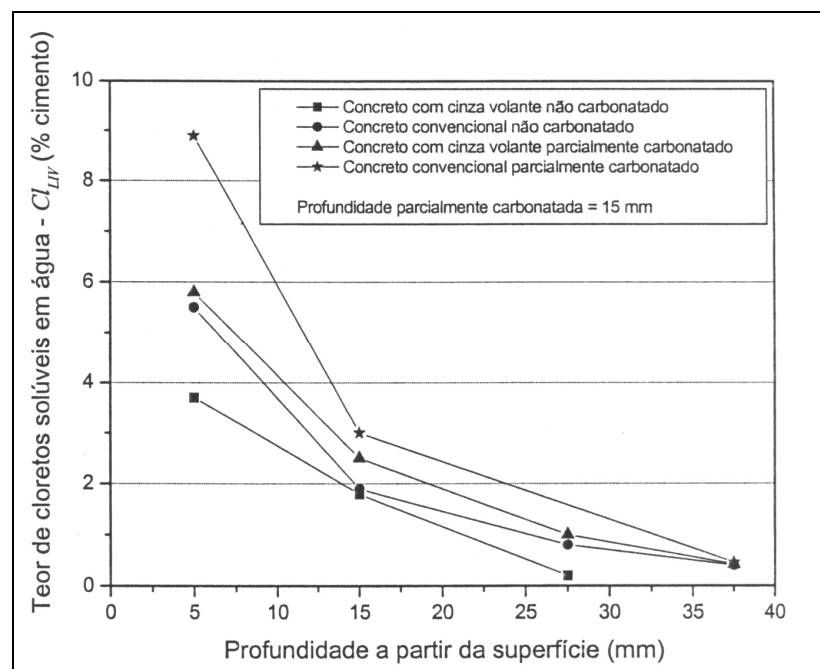
Segundo Tritthart (1989), o cátion presente na solução pode alterar também a quantidade de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) disponível nos poros capilares (caso de cátions capazes de formar hidróxidos). Isto faz com que a capacidade de fixação de cloretos seja reduzida e estes íons ingressem com maior facilidade no concreto.

### 3.6.10 Carbonatação

Conforme Reddy *et al.* (2002), como dito anteriormente (item 3.6.3), pequenas reduções no pH do concreto podem liberar os cloretos fixados nos produtos de hidratação do cimento. A carbonatação, como será explicado no próximo capítulo, reduz o pH do concreto nas camadas

superficiais, podendo assim liberar cloretos na solução dos poros do concreto, aumentando sua concentração e, conseqüentemente, a velocidade da difusão (para as camadas mais profundas, onde a concentração é menor).

Jones *et al.* (1994), *apud* Meira (2004), realizaram estudos em concretos com e sem adições, não carbonatados e parcialmente carbonatados. Este estudo revelou que concretos carbonatados possuem menor resistência ao ingresso de cloretos<sup>7</sup> (Figura 3.15), apesar da colmatção (refinamento) dos poros, promovida pelos produtos da carbonatação ( $\text{CaCO}_3$ ), o que, teoricamente, deveria reduzir o ingresso de íons agressivos (CASCUDO, 1997).



**Figura 3.15 – Influência da carbonatação no ingresso de cloretos. Fonte: Jones *et al.* (1994) *apud* Meira (2004).**

<sup>7</sup> Jones *et al.* (1994) analisaram o teor de cloretos solúvel em água. Entretanto, como já explicado, a redução de pH do concreto pode liberar os íons cloro combinados com os produtos da hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$ , o que aumenta o teor do cloretos livres no concreto, sem que estes íons tenham sido necessariamente provenientes de ataque externo. A análise destes autores fica prejudicada, pois não se sabe ao certo a quantidade de cloretos que efetivamente ingressou no concreto após a carbonatação, além da quantidade que pode ter sido liberada. Atacando-se as amostras com ácido, como o nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), por exemplo, seria possível determinar a quantidade total de cloretos no concreto e não somente a solúvel, o que permitiria uma análise precisa da quantidade de íons cloro que efetivamente ingressou no concreto e que pode ter sido favorecida pela carbonatação.

Além da redução de pH do concreto, a carbonatação pode gerar microfissuras no mesmo que, ao contrário da colmatação dos poros por ela promovida, facilitam o ingresso dos agentes agressivos. (KULAKOWSKI *et al.*, 2006)

### **3.6.11 Presença de sulfatos**

Este assunto é melhor abordado no item 4.3.2.



## **4 CORROSÃO DAS ARMADURAS**

A corrosão das armaduras inseridas no concreto ocorre pelo mecanismo da corrosão eletroquímica em meio aquoso (CASCUDO, 1997; HELENE, 1993; ANDRADE, 1992; MEHTA e MONTEIRO, 1994), onde se supõe a existência de uma reação de oxidação e outra de redução, além da circulação de íons através do eletrólito (ANDRADE, 1992) formando assim uma pilha de corrosão.

São necessários alguns componentes para que as pilhas de corrosão se formem. O ânodo é o eletrodo que sofre a reação de oxidação do metal, ou seja, o átomo metálico deixa o metal para formar íons deste metal no eletrólito. No cátodo ocorrem as reações de redução (do oxigênio no caso do concreto), ou seja, há um ganho de elétrons provenientes das reações anódicas, provocando a deposição catódica. O eletrólito é o condutor (com íons) que viabiliza a corrente elétrica do ânodo para o cátodo. No caso do concreto o eletrólito é a água contida em sua rede porosa. Por último, é necessária a ocorrência de um circuito metálico que nada mais é do que a ligação entre o ânodo e o cátodo, por onde se deslocam os elétrons (sentido ânodo-cátodo). (CASCUDO, 1997)

Para a ocorrência da corrosão é necessário, portanto, um eletrólito, uma diferença de potencial e oxigênio (HELENE, 1993). Se não houver um eletrólito, não há condução de corrente do ânodo para o cátodo. Não havendo diferença de potencial a pilha de corrosão não se forma e na falta de oxigênio as reações de redução não ocorrem. Desta forma, a inexistência de qualquer um dos três fatores citados implica não ocorrência da corrosão.

### **4.1 PELÍCULA PASSIVADORA**

A passivação é, segundo Helene (1993), “[...] a resistência à corrosão proporcionada por uma fina película de um filme de óxido estável e aderente formado na superfície do metal.”

Segundo Wijesinghe e Blackwood (2006) esta película é extremamente fina (menos de 5 nm), fortemente aderente e quimicamente estável. No entanto, em ambientes agressivos,

especialmente na presença de cloretos, esta camada pode ser pontualmente rompida e um rápido processo de corrosão é instaurado.

Sago-Crentsil e Glasser (1990) *apud* Cascudo (1997) explicam que este filme é composto por óxido de ferro, formado rapidamente a partir das reações de oxidação do ferro e redução do oxigênio inicialmente presente na água da rede capilar do concreto.

Sato (1978) *apud* Helene (1993) descreve a passivação como a formação de um filme fino, aderente e estável, composto de duas camadas de óxido, uma interna composta predominantemente de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e uma externa de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pagitsas e Sazou (1999) afirmam que as camadas de óxidos dependem do potencial do eletrodo; nos potenciais menos positivos há maior formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , menos estável e em potenciais mais positivos há maior formação de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , mais estável.

Helene (1986) explica que a passivação do aço no concreto pode, ainda, ser resultado da combinação da ferrugem superficial ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) com o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), formando o ferrado de cálcio ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O mecanismo de formação desta película ainda não é perfeitamente conhecido e há várias teorias que tentam descrevê-lo. No entanto, pode-se dizer que a passivação é uma modificação do potencial do eletrodo (o metal inserido em meio aquoso) no sentido de uma menor atividade, devido à formação de uma película protetora resultado dos produtos de corrosão (PIMENTA, 2007). Esta película leva cerca de sete dias para se formar no aço imerso em concreto de acordo com o estudo de Poursaee e Hansson (2007).

A ação desta película protetora é garantida, segundo Neville (1997) e Pourbaix (1987), pela alta alcalinidade do concreto. Este autor elaborou um diagrama (Figura 4.1) para o sistema  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , onde é possível observar as condições de pH e potencial nas quais o metal permanece em estado passivo.

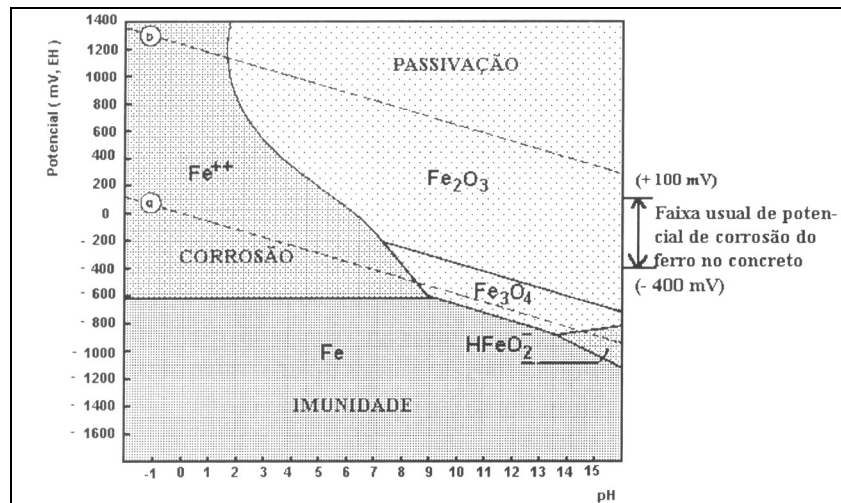
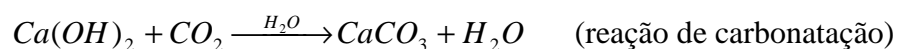


Figura 4.1 – Diagrama de Pourbaix de equilíbrio termo-dinâmico para o sistema Fé-H<sub>2</sub>O a 25°C. Fonte: Cascudo (1997)

Apesar de ser altamente benéfica à armadura inserida no concreto (por impedir a reação com o oxigênio e a água, segundo Neville (1997)) e ser quimicamente estável, a camada passivadora pode ser atacada por dois fatores principais: a redução do pH do concreto (provocada principalmente pela carbonatação) a níveis abaixo de 10,5 e a ação dos cloretos.

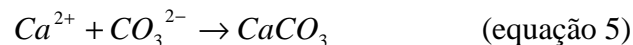
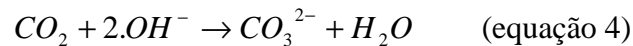
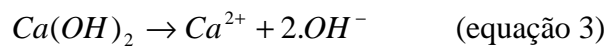
## 4.2 A CARBONATAÇÃO

O concreto propicia um meio altamente alcalino (pH em torno de 13,5) devido à grande quantidade de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) proveniente das reações de hidratação do cimento. A quantidade de hidróxido de cálcio do concreto pode ser reduzida com o tempo, principalmente pela ação do gás carbônico (CO<sub>2</sub>) presente no ar (e nos poros do concreto não saturados com água), processo que recebe o nome de carbonatação (reação de carbonatação). (CASCUDO, 1997)



A equação da carbonatação apresentada é a reação em sua forma simplificada, podendo ocorrer várias outras reações secundárias, mas, sempre com formação do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), segundo Nogueira (1989).

Taylor (1997) descreve o processo de maneira mais completa. Da dissolução do hidróxido de cálcio resulta os íons  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$ , conforme equação 3. O gás carbônico que ingressa no concreto é dissolvido na solução porosa consumindo as hidroxilas conforme equação 4. Finalizando o processo, o  $CO_3^{2-}$  reage com o íon cálcio formando então o carbonato de cálcio, conforme a equação 5. Segundo Cascudo (2000), neste processo pode haver a formação de ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), particularmente nos casos onde o pH da solução porosa resulta em valores baixos, da ordem de 8,5, isto porque provavelmente há ausência de cátions alcalinos na solução, resultando a formação do ácido carbônico.



Segundo Helene (1993), o pH de precipitação do  $CaCO_3$  varia de 8,3 a 9 e, como há redução do pH do concreto, a camada passivadora é alterada conforme diagrama de Pourbaix. Esta alteração reduz a proteção que o filme de óxidos oferece à armadura deixando-a vulnerável ao processo de corrosão. O avanço da frente de carbonatação é rápido nas primeiras idades e atenua-se com o tempo devido a colmatação dos poros superficiais do concreto que os produtos da carbonatação promovem, dificultando o ingresso do  $CO_2$  e outros agentes agressivos (CASCUDO, 1997).

A carbonatação pode ser verificada com o uso de soluções contendo indicadores, sendo os mais comuns a fenoftaleína e a timolftaleína. O primeiro indicador apresenta coloração vermelha-carmim em pHs iguais ou superiores à faixa entre 8,0 e 9,8 e o segundo coloração azul em pHs iguais ou superiores à faixa de 9,3 a 10,5, aproximadamente. Abaixo dessas faixas de pH, as soluções permanecem incolores. (CASCUDO, 2005)

A ocorrência deste fenômeno se dá com a formação de uma frente de avanço, separando duas zonas com pHs diferentes. A literatura (CASCUDO, 1997 ; ANDRADE, 1992) sugere intervalos de pH que separam estas zonas. O primeiro autor sugere zonas com pH menor que 9 como carbonatadas e maior que 12 como não carbonatadas. Andrade (1992) sugere esta situação com pHs 8 e 13 respectivamente. Entretanto, a frente de carbonatação é comumente determinada com o uso das soluções contendo indicadores e estas não fornecem uma zona intermediária como

sugerido e sim uma linha que separa duas zonas, uma com pH maior que o de viragem<sup>8</sup> (indicada com coloração típica) e outra com pH menor que o de viragem (incolor).

A frente de carbonatação pode ser estimada, simplificada, com o uso da equação 6.

$$e = k\sqrt{t} \quad (\text{equação 6})$$

Onde :

e = espessura da camada carbonatada (mm) ;

k = coeficiente de carbonatação (mm/ano<sup>1/2</sup>) ;

t = tempo de exposição (anos).

Além da carbonatação, a redução do pH do concreto pode ocorrer por meio da lixiviação, ou seja, pela circulação de águas puras ou ligeiramente ácidas pelo interior do concreto. (ANDRADE, 1992)

### 4.3 O ATAQUE DOS CLORETOS

Os íons cloro que penetram no concreto pelos mecanismos já descritos no Capítulo 3 não reduzem o pH do meio como ocorre na carbonatação, mas provocam acidificações localizadas na superfície das armaduras, desestabilizando a película formada pelos óxidos (a camada passivadora), segundo Treadway (1988) citado por Cascudo (1997). Estes íons podem se encontrar no concreto sob três formas: quimicamente ligado ao C<sub>3</sub>A, adsorvido na superfície dos poros e livres. Os íons livres são os que se deslocam até o aço despassivando-o e tornando-o vulnerável à corrosão<sup>9</sup>.

O Comitê 222 do ACI descreve três teorias que explicam o efeito dos cloretos na corrosão das armaduras. Antes de transcrevê-las é preciso discorrer sobre os períodos de iniciação e

---

<sup>8</sup> Entende-se pH de viragem como sendo aquele onde ocorre a mudança na coloração da solução contendo indicadores: 8,0 a 9,8 para fenolftaleína e 9,3 a 10,5 para timolftaleína, aproximadamente.

<sup>9</sup> Como já explicado no item 3.6.10, os íons quimicamente combinados ao C<sub>3</sub>A podem vir a ser liberados, aumentando a concentração de íons livres no interior do concreto.

propagação da corrosão. O período de iniciação é aquele em que o aço encontra-se protegido pelo filme de óxidos até o momento da despassivação, a partir do qual o aço passa a sofrer uma deterioração cumulativa até que atinja um estado inaceitável de utilização, chamado período de propagação (ANDRADE, 1992). Estes períodos são descritos no modelo de vida útil de Tuutti (1982), encontrado em quase todas as publicações sobre corrosão.

- a) Teoria do filme óxido: essa teoria diz que os cloretos penetram na camada passivadora através de seus poros ou falhas. Estes íons podem ainda, dispersar-se em forma de colóides na película passivadora facilitando a penetração de mais cloretos e a posterior propagação da corrosão;
- b) Teoria da adsorção: o cloreto, adsorvido na superfície do aço e em concorrência com o oxigênio e as hidroxilas, promove a hidratação dos íons metálicos, o que facilita sua posterior dissolução;
- c) Teoria do complexo transitório: os cloretos competem com as hidroxilas para a formação de íons ferrosos pela corrosão. O complexo solúvel de cloreto de ferro formado difunde-se das zonas anódicas destruindo a camada protetora de hidróxido ferroso, tornando o aço ainda mais vulnerável ao processo corrosivo. Ao se afastar da zona anódica, o cloreto de ferro é dissolvido ficando o cloreto livre para carregar mais íons ferrosos da zona anódica e precipitando o hidróxido de ferro. Com o avanço do processo, mais íons ferro migram dentro do concreto formando óxidos com o oxigênio (volume quatro vezes maior), provocando um aumento de tensões internas e posterior fissuração.

Cascudo (1997) apresenta o esquema de Treadway (1988), que exemplifica o terceiro processo (Figura 4.2).

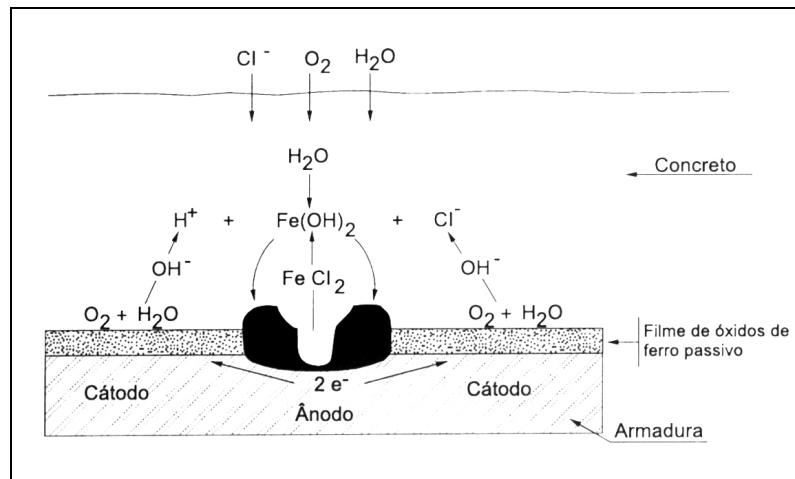


Figura 4.2 – Esquema da teoria do complexo transitório. Fonte: Cascudo (1997)

Apesar de sua ação deletéria, para que haja a despassivação da armadura é necessária uma certa quantidade de cloretos, conhecida como “teor crítico de cloretos”.

#### 4.3.1 Teor crítico de cloretos

Os estudos sobre a corrosão das armaduras provocada pelo ataque dos cloretos levaram a um parâmetro de estimativa da potencialidade destrutiva dos cloretos: seu teor crítico. O teor crítico de cloretos pode ser definido como a quantidade de cloretos, na profundidade da armadura, capaz de despassivar o aço e iniciar o processo de corrosão (ANN e SONG, 2007). Este teor normalmente é expresso em termos da quantidade de cloretos total ou livre em relação à massa de cimento ou da relação cloreto/hidroxila.

A Tabela 4-1 apresenta os valores máximos sugeridos por algumas normas, para que a armadura esteja protegida contra a corrosão.

Pode-se dizer que as normas internacionais tendem a trabalhar com um valor típico entre 0,3% e 0,4% nos casos usuais, apesar das controvérsias na literatura. Este limite na NB-1 1978 (NBR 6118/78) era fixado em termos da quantidade de cloreto por litro de água de amassamento em 500 mg/l. Considerando-se um concreto com consumo de cimento de 350 kg/m<sup>3</sup> e relação água/cimento de 0,67 (usual para  $f_{ck} = 25$  MPa, na Região de Florianópolis), tem-se uma quantidade de água de 234,5 litros, obtendo-se um teor máximo de cloretos de 0,03 % em relação à massa de cimento. Este valor era extremamente rigoroso em comparação com os limites

propostos pelas normas internacionais. A NBR 6118/2003 não se referiu ao tema e finalmente a NBR 12655/2006 elevou os limites a patamares usualmente utilizados no cenário internacional.

**Tabela 4-1 – Limites normativos para o teor de cloretos no concreto.**

NORMA	Ano	Teor limite de Cloretos para concreto armado	Varição	Medida
EH - 88 (Espanha)	1988	0,40		Cl totais (% massa de ci)
ENV 206 (Portugal)	1991		Cl totais (% massa de ci)	
BS - 8110:1(Inglaterra)	1985	0,20-0,40	com tipo de cimento	Cl totais (% massa de ci)
ACI – 318-05 (EUA)	2005	0,06	concreto protendido	Cl solúvel em água (% massa de ci)
		0,15	ambiente com cloretos	
		0,30	ambiente normal	
		1,00	ambiente seco	
CEB (Europa)	1991	0,40	concreto armado	Cl totais (% massa de ci)
		0,20	concreto protendido	
JCSE-SP2 (Japão)	1986	0,60	concreto armado	kg/m <sup>3</sup> de concreto
		0,30	concreto protendido	
NBR-12655 (Brasil)	2006	0,05	concreto protendido	Cl totais (% massa de ci)
		0,15	conc. exposto a Cl <sup>-</sup>	
		0,40	ambiente seco	
		0,30	outros tipos de const.	

A Tabela 4-2 apresenta os valores críticos de cloretos encontrados por alguns pesquisadores internacionais para a despassivação da armadura e início da corrosão.

Nas pesquisas de Oh, Jang e Shin (2003) e Thomas (1996), observa-se a redução do teor mínimo de cloretos necessário para a despassivação da armadura na presença de adições. Isto provavelmente porque os cimentos com maiores teores de pozolana (no caso, a cinza volante) geralmente possuem menores teores de C<sub>3</sub>A, responsável pela fixação dos cloretos, além de aumentarem a relação  $[Cl^-/OH^-]$ <sup>10</sup> na solução porosa pelo consumo do Ca(OH)<sub>2</sub>.

<sup>10</sup> Tanaka *et al.* (1981) explicam que a vulnerabilidade do aço ao ataque por pites é função do pH e que ela cresce conforme a alcalinidade do meio diminui. A manutenção da capa passivadora é dada entre a relação das atividades do íon OH<sup>-</sup> (responsável pela alcalinidade) e do íon Cl<sup>-</sup> (responsável pela acidez). Hussain *et al.* (1995) sugerem o valor limite de  $[Cl^-/OH^-] = 0,3$  e Hausmann (1967) como igual a 0,6.



**Tabela 4-2 – Teores críticos de  $cl^-$  para despassivação. Fonte: Ann e Song (2007), adaptada.**

Condições	Teor crítico- $cl^-$ total (% cim)	Método de detecção da despassivação e corrosão	Referência <sup>11</sup>
Cloretos no concreto, proveniente dos materiais constituintes (amostra)	0,5 - 2,0	Corrente em macrocélulas	P. Schiessl e Raupach (1990)
	0,079 - 0,19	Impedância AC	Hope e Ip (1989)
	0,32 - 1,90	Perda de massa	Treadway et al. (1989)
	0,78 - 0,93	Medida de potencial	Oh, Jang e Shin (2003)
	0,45 (cim. resist. sulfato)		
	0,90 (15% cinza volante)		
	0,68 (30% cinza volante)		
	0,97 (30% escória de alto forno)	Limite $Cl^-/OH^- = 0,3$	Hussain et al. (1995)
	0,35 (2,43 % de $C_3A$ )		
	0,62 (7,59 % de $C_3A$ )		
1,00 (14 % de $C_3A$ )			
Cloreto proveniente do meio-ambiente (amostra)	0,227	Polarização	Alonso et al. (2002)
	0,5 - 1,5	Medida de potencial	Bamforth (1999)
	0,70 (cimento Portl. comum)	Perda de massa	Thomas (1996)
	0,65 (15% cinza volante)		
	0,50 (30% cinza volante)		
	0,20 (50% cinza volante)		
	1,8 - 2,9	Polarização	Pettersson (1993)
0,6 - 1,4	Corrente em macrocélulas	Hansson et al. (1988)	
Estrutura	0,2 - 1,5	Perda de massa	Vassie (1984)

A definição de um valor típico de conteúdo de cloretos ou um intervalo de valores necessário para a despassivação da armadura é muito difícil, pois este teor depende de inúmeros fatores tais como: o tipo de cimento, a quantidade de adição mineral, o tipo de aço, as características da película nele formada, o pH do concreto entre outros. O ideal é que se estude o teor crítico de cloretos para cada caso, podendo-se inclusive montar um ábaco com os diversos valores encontrados.

### 4.3.2 Interação dos cloretos com os sulfatos

Muitos estudos foram realizados para a determinação do teor de cloretos necessário para a despassivação da armadura<sup>12</sup> e para o entendimento do ingresso de cloretos no concreto<sup>13</sup>. Poucos estudos (em comparação com os referidos temas), porém, foram realizados para verificar

<sup>11</sup> Algumas destas referências não foram encontradas e seus valores foram transcritos direto de Ann e Song (2007).

<sup>12</sup> Vide item 4.3.1.

<sup>13</sup> Vide capítulo 3.

a interação dos cloretos com os sulfatos na corrosão das armaduras e na deterioração do concreto.

Os sulfatos deterioram o concreto de duas formas principais: formando gipsita através da reação entre o sulfato de sódio e o hidróxido de cálcio e formando etringita através da reação entre a gipsita e os aluminatos de cálcio (HEKAL *et al.*, 2002). A etringita é expansiva e tende a gerar tensões internas no concreto com posteriores fissurações, aumentando desta forma a permeabilidade (no sentido amplo) do material. O ataque mais severo provém do sulfato de magnésio, que além de produzir etringita reduz o pH do concreto (pois consome o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), desestabilizando e atacando o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) também. (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997)

Zuquan *et al.* (2007) estudaram a interação entre sulfatos e cloretos no ataque a concretos elaborados com cimentos com e sem (similar ao CP-I brasileiro) cinza volante. A Figura 4.3 apresenta os perfis de ingresso de cloretos em concretos classe 30 MPa, sem adição de cinza volante, submersos em solução de NaCl (3,5 %) por 90, 250 e 400 dias, e submersos em solução composta de NaCl (3,5 %) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5,0 %), onde é possível observar que em soluções contendo sulfato o perfil de cloretos atinge concentrações menores. Isto é explicado pelos autores como sendo resultado da compactação da microestrutura do concreto promovida pela formação gradativa dos cristais de etringita, que ainda não são suficientemente grandes para provocar a fissuração do concreto.

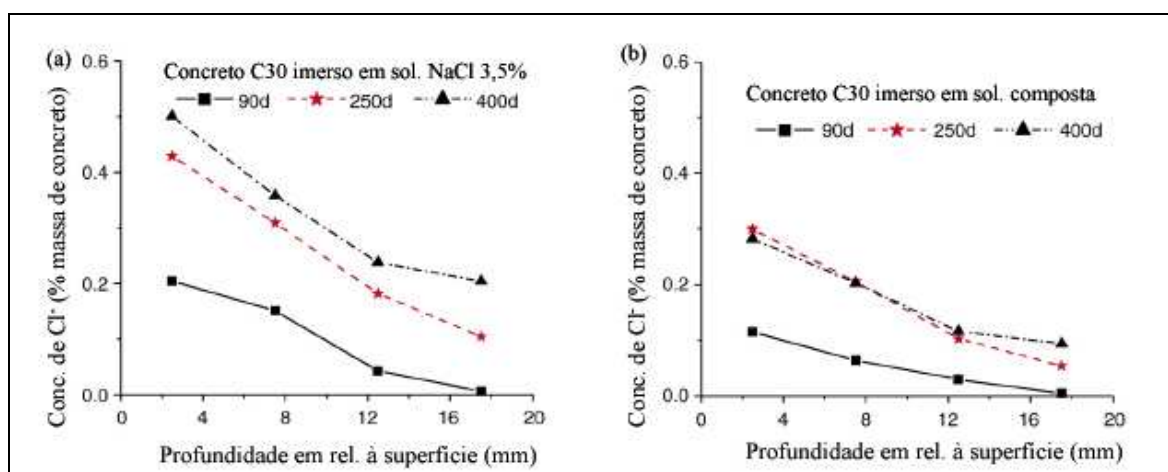
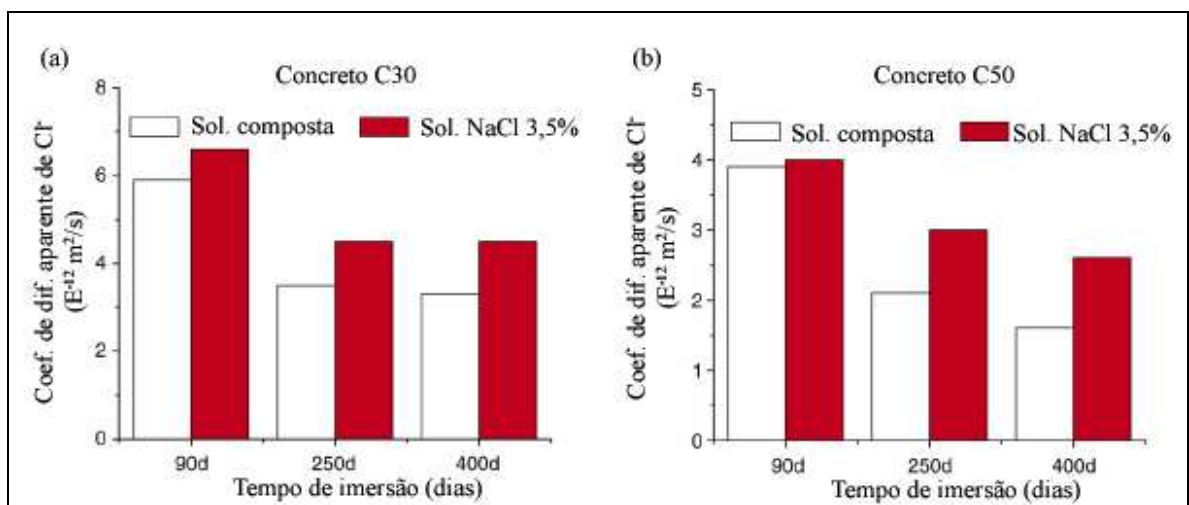


Figura 4.3 – Concentração de cloretos em concreto C30: (a) em solução de NaCl (3,5%) e (b) composta (NaCl 3,5% e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5,0%). Fonte: Zuquan *et al.* (2007)

Outra maneira de observar o efeito dos sulfatos no ingresso dos cloretos no concreto é através do coeficiente de difusão aparente destes íons. Esses autores apresentaram a evolução do coeficiente de difusão em concretos classe 30 MPa e 50 MPa, imersos em soluções de NaCl a 3,5% e composta com cloretos e sulfatos (NaCl a 3,5 % ou 21 g/l de Cl<sup>-</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 5,0 % ou 33,8 g/l de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Figura 4.4).

Para o concreto C30 (Figura 4.4 a) o coeficiente de difusão diminui de 90 para 250 dias e depois permanece quase constante, caracterizando o estado de fluxo estacionário. O efeito dos sulfatos pode ser observado na redução destes coeficientes em todos os períodos, comparando-se a imersão nas duas soluções. No concreto C50 o regime estacionário não pode ser observado nas idades ensaiadas, isto porque como o concreto é menos permeável (sentido amplo), o tempo para se chegar ao estado estacionário é maior. A redução do coeficiente de difusão dos cloretos na solução contendo sulfatos fica evidente, diminuindo cerca de 30%. Coeficientes mais baixos foram observados neste concreto quando comparado ao C30 como já era esperado.

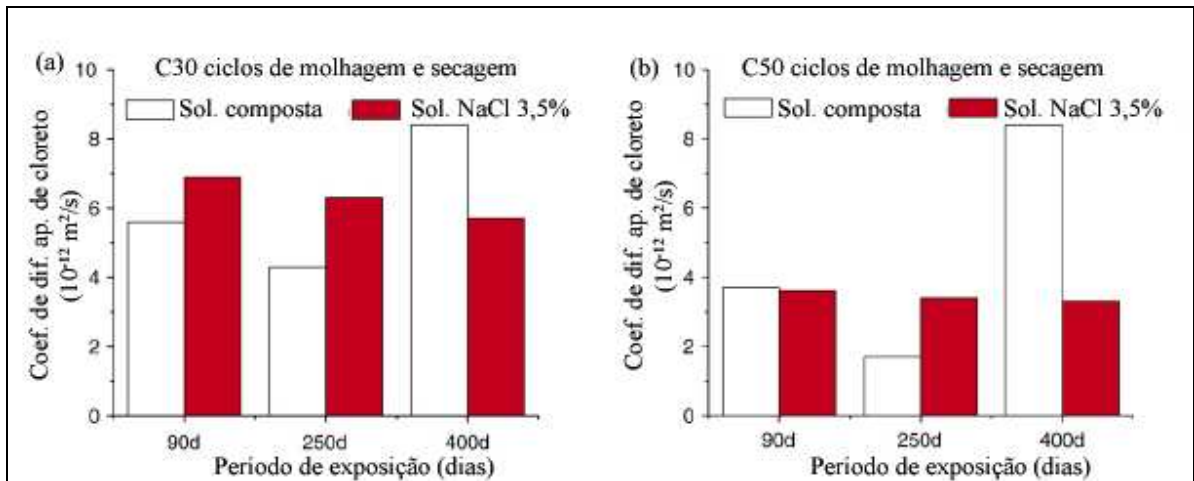


**Figura 4.4 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos imersos em soluções de NaCl e composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Fonte: Zuquan *et al.* (2007)**

Ao realizar este experimento, porém com ciclos de molhagem e secagem<sup>14</sup> (deterioração acelerada), Zuquan *et al.* (2007) verificaram que a presença de sulfatos diminui o ingresso de

<sup>14</sup> Os exemplares de concreto foram submetidos a secagem por 24 horas a 60 °C, resfriadas em sala climatizada por 3 horas e depois imersas nas soluções já comentadas por 45 horas. Este procedimento foi repetido várias vezes até as idades ensaiadas.

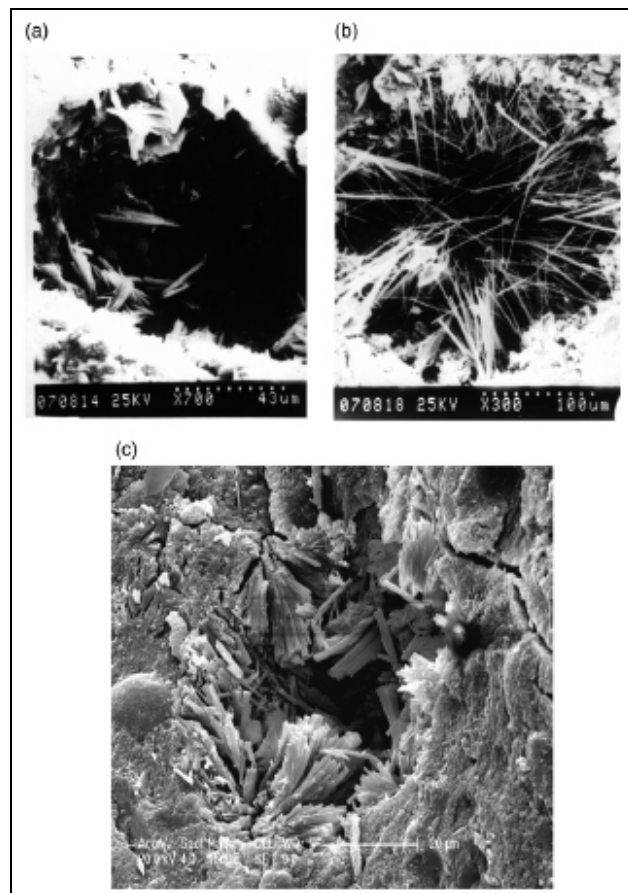
cloretos apenas nas primeiras idades e que em idades avançadas há um aumento brusco da difusão destes íons (Figura 4.5). Isto acontece, segundo os autores, porque os cristais de etringita formados nas reações com os sulfatos em idades mais avançadas crescem a ponto de elevarem as tensões internas do concreto o que, além de propagar as fissuras antigas, gera novas, aumentando a permeabilidade do sistema.



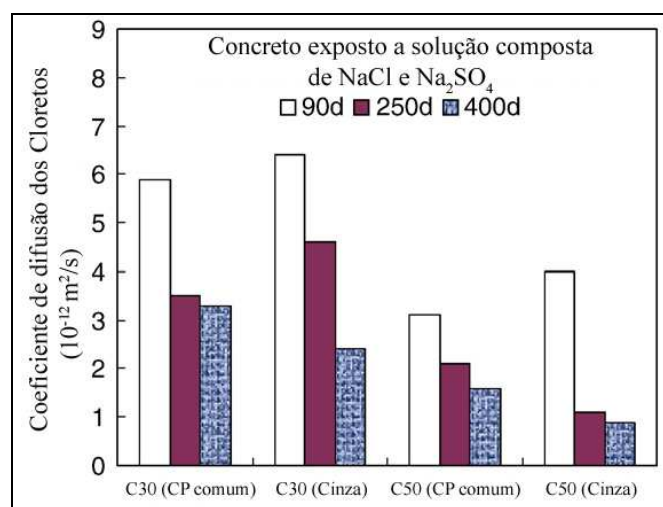
**Figura 4.5 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos submetidos a ciclos de molhagem e secagem em soluções de NaCl e composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Fonte: Zuquan *et al.* (2007)**

A Figura 4.6 mostra a evolução dos cristais de etringita nos vazios do concreto nas idades de 90 dias (a), 250 dias (b) e 400 dias (c), obtida por microscopia eletrônica. Na Figura 4.6 (c) pode-se observar a grande quantidade destes cristais no vazio (no centro da figura) e, no canto direito, pode-se observar a ocorrência de uma fissura.

Em concretos contendo adição de cinza volante (34% para C30 e 23% para C50), Zuquan *et al.* (2007) observaram que o coeficiente de difusão destes é maior que os do concreto com cimento Portland comum nas primeiras idades e menor nas mais avançadas. Isto porque nas primeiras idades há menos produtos de hidratação, uma vez que a pozolana ainda não está ativa. Em idades mais avançadas a pozolana consome o hidróxido de cálcio e produz C-S-H, reduzindo a rede porosa e, conseqüentemente, o coeficiente de difusão. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.7.



**Figura 4.6 – Evolução dos cristais de etringita nos vazios de concreto submetido a ciclos de molhagem e secagem em solução composta (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): (a) 90 dias, (b) 250 dias e (c) 400 dias. Fonte: Zuquan *et al.* (2007)**



**Figura 4.7 – Coeficiente de difusão aparente de cloretos em concretos com e sem adição de cinza volante. Fonte: Zuquan *et al.* (2007)**

Tumidjaski e Chan (1996) estudaram o efeito sinérgico dos sulfatos no ingresso dos cloretos em concretos com cimento Portland comum e contendo escória (75%), em soluções com 22,2 g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 4,95 g/l de NaCl. Estes autores concluíram que no concreto sem escória a presença dos sulfatos reduz a difusão dos cloretos e naquele com adição de escória acontece o contrário. Os ensaios realizados não foram acelerados, tendo ocorrido ao longo de um período de cinco anos. Este fato e a concentração expressivamente menor de cloretos na solução de imersão em relação aos estudos de Zuquan *et al.* (2007) devem ser os responsáveis pela não observação do aumento da difusão dos cloretos em idades mais avançadas nas soluções contendo sulfatos.

Dehwah *et al.* (2002) estudaram a influência dos sulfatos na corrosão provocada por cloretos em concretos com cimento comum e resistente a sulfato, por um período de aproximadamente três anos e meio. Ao contrário dos autores citados anteriormente, estes não detectaram o efeito dos sulfatos nos cloretos para a despassivação da armadura. A taxa de corrosão medida pela corrente de corrosão, entretanto, aumentou significativamente com o aumento da concentração de sulfatos.

Hussain e Rasheeduzzafar (1994) concluíram que o aumento do teor de sulfatos na solução contida nos poros do concreto aumenta o teor de cloretos livres, isto porque a presença de sulfatos reduz a formação do sal de Friedel deixando mais íons cloro livres.

#### **4.4 FORMAS DE CORROSÃO E SEUS PRODUTOS**

Há várias formas de manifestação da corrosão metálica e, geralmente, elas estão associadas a um certo tipo de agente degradante ou mecanismo de corrosão. A Figura 4.8 apresenta um esquema com alguns tipos de corrosão.

Em estruturas de concreto armado são dois os tipos principais de corrosão: a generalizada, associada majoritariamente à carbonatação do concreto, e a localizada (em pites) devida geralmente ao ataque por cloretos. Em estruturas de concreto protendido há ainda um terceiro tipo, chamado corrosão sob tensão, que se manifesta por fragmentação/fissuração da superfície metálica. A Figura 4.9 apresenta um esquema com os mecanismos mais comuns em peças estruturais.

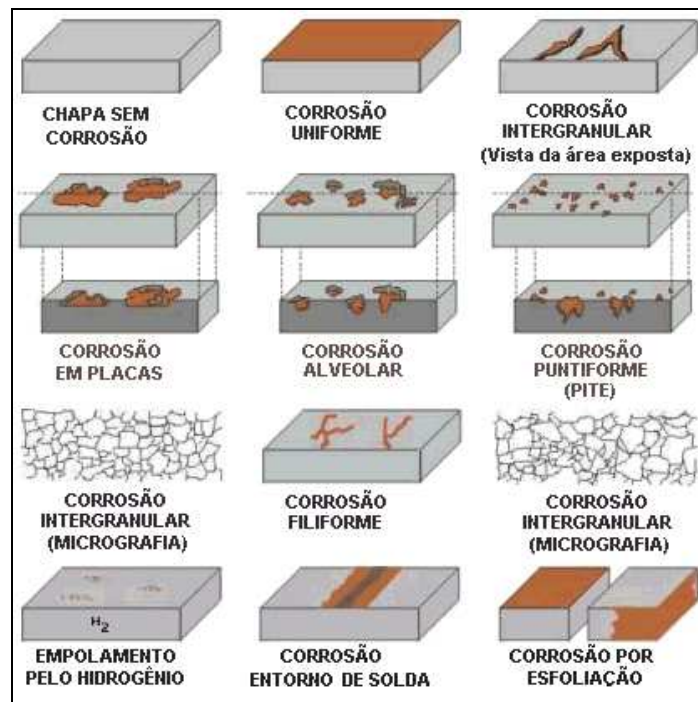


Figura 4.8 – Tipos de corrosão. Fonte: Pimenta (2007)

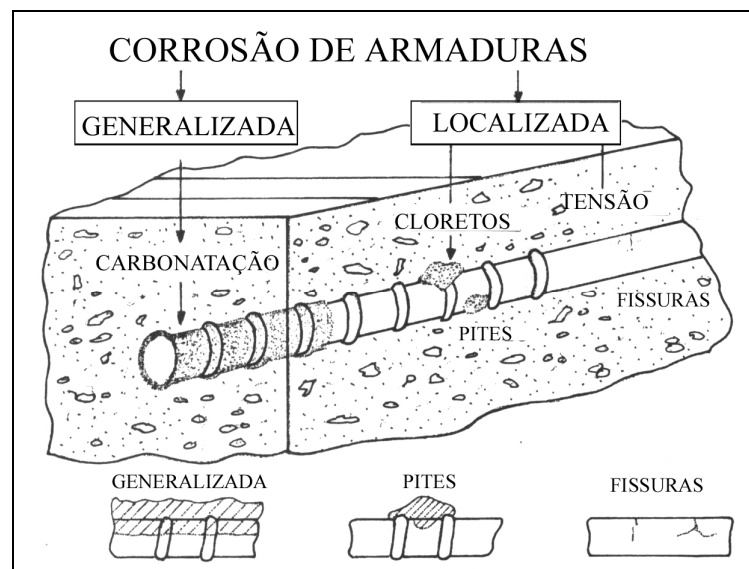
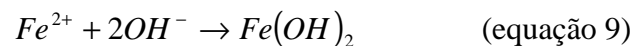
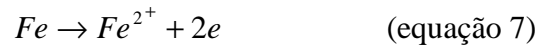


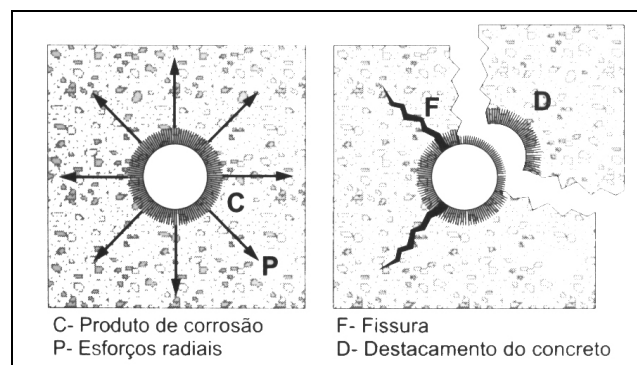
Figura 4.9 – Principais tipos de corrosão em estruturas de concreto e aço e suas causas principais. Fonte: Andrade (1992).

A corrosão das armaduras em concreto armado é um processo eletroquímico (CASCUDO, 1997; HELENE, 1993; ANDRADE, 1992; MEHTA e MONTEIRO, 1994) onde existem portanto, zonas anódicas e catódicas. Nas zonas anódicas ocorrem as reações de dissolução do ferro (equação 7) e nas catódicas as de redução do oxigênio (equação 8). Os íons ferro migram então

pelo eletrólito em direção ao cátodo e os íons hidroxila em direção ao ânodo, até se encontrarem, precipitando o hidróxido ferroso (equação 9). (CASCUDO, 1997)



Estas são as reações simplificadas do processo, podendo ocorrer várias outras com formação de produtos de corrosão distintos como o hidróxido férrico ( $Fe(OH)_3$ ) e o óxido férrico hidratado ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ), todos expansivos e que acabam levando à fissuração do concreto e ao destacamento de blocos de cobrimento (Figura 4.10), expondo ainda mais a armadura ao ataque dos agentes agressivos (CASCUDO, 1997).

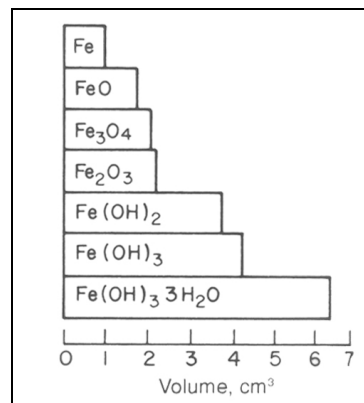


**Figura 4.10 – Destacamento do concreto devido aos esforços causados pelos produtos expansivos da corrosão.**

**Fonte: Cascudo (1997)**

A capacidade expansiva dos principais produtos de corrosão pode ser observada através de seus volumes relativos como mostra a Figura 4.11, onde, dependendo do produto formado, ocorre uma expansão de até mais de seis vezes o volume de Fe inicial.





**Figura 4.11 – Volumes relativos dos produtos de corrosão do ferro. Fonte: Mehta e Monteiro (1994).**

Segundo Cascudo (1997), um dos principais fatores que influencia nos produtos de corrosão formados é o teor de cloretos. Raharinaivo e Genin (1986), *apud* Cascudo (1997), apresentaram os produtos de corrosão formados em função do teor de cloretos (em relação à hidroxila). Estes autores encontraram as seguintes relações:

- a) para  $[Cl^-]/[OH^-] < 1$ , forma-se apenas goetita ( $\alpha$ -FeOOH) e magnetita ( $Fe_3O_4$ );
- b) para  $[Cl^-]/[OH^-] > 1$ , forma-se lepidocrocita ( $\gamma$ -8FeOOH, FeOCl), goetita, magnetita (até  $[Cl^-]/[OH^-] < 2,5$ ) e quando  $[Cl^-]/[OH^-] > 4$ , forma-se também a akaganeita ( $\beta$ -FeOOH).

#### 4.5 CONSEQUÊNCIAS DA CORROSÃO

Com o avanço do processo corrosivo, há um acúmulo de produtos de corrosão (expansivos) em torno das armaduras, o que provoca esforços no concreto no sentido radial das barras, induzindo tensões de tração e posterior fissuração (Figura 4.10), expondo a armadura diretamente ao ataque dos agentes agressivos. Além disso, a corrosão diminui gradativamente a seção do aço inserido no concreto. Esta diminuição é particularmente perigosa, pois pode fazer com que a estrutura sofra uma ruptura do tipo frágil<sup>15</sup> (domínios 4 e 5 de deformação)<sup>16</sup>.

<sup>15</sup> Tipo de ruptura em que o elemento atinge o estado limite último com pequenas deformações, ou seja, não “avisa” que vai romper.

<sup>16</sup> NBR 6118 (2003), Figura 17.1 e item 17.2.3.

A Figura 4.12 apresenta alguns dos problemas citados na Região de Florianópolis, Santa Catarina, local onde se desenvolveu a presente pesquisa. Em (a) pode-se observar as fissuras longitudinais na posição das armaduras, provocadas pela expansão dos produtos da corrosão. Além disso, manchas localizadas provocadas pelos óxidos e hidróxidos de ferro podem ser visualizadas, ocorrência típica do ataque por cloretos (pites). Em (b) o mecanismo da Figura 4.10 já ocorreu completamente, ou seja, houve destacamento do concreto de cobertura e o estribo apresenta-se em estágio de corrosão avançado, com fácil destacamento do material com a mão. Em (c) as fissuras seguem as armaduras longitudinais da viga e as manchas formadas pelos produtos da corrosão são nítidas. Neste estágio de corrosão o concreto de cobertura encontra-se na iminência do destacamento. As estruturas apresentadas em (a) e (c) estão inseridas em zona de *spray* e a (b) em zona de atmosfera marinha.



**Figura 4.12 – Problemas de corrosão em Florianópolis: (a) Pilar do trapiche da Beira-mar Norte. Foto: Moacir Carqueja. (b) Pilar da cabeceira insular da Ponte Colombo Salles. Foto: Moacir Carqueja. (c) Viga principal do trapiche do Iate Clube de Santa Catarina – Veleiros da Ilha.**

Os efeitos da corrosão das armaduras inseridas nas estruturas de concreto armado já citados respaldam os estudos que visam minimizar seus efeitos.

## 5 METODOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS

O teor de cloretos, como já visto nos capítulos anteriores, pode ser relativo à quantidade total destes íons no concreto ou à parcela de íons livres. O que determina se a análise é de cloretos totais ou livres é o método de extração destes íons do concreto. Após a extração, os teores de cloretos podem ser determinados por vários métodos quantitativos. Há basicamente duas formas de extração dos cloretos do concreto.

1. Extração dos cloretos livres: faz-se simplesmente com o uso de água<sup>17</sup> (destilada ou deionizada). Primeiramente é extraída uma amostra de pó do concreto que é posteriormente “atacada” com água, aquecida e filtrada para retenção do material;
2. Extração dos cloretos totais: faz-se com o uso de ácidos (geralmente o nítrico, HNO<sub>3</sub>), também em amostras em pó e aquecidas até fervura com posterior filtração do material.

Após a extração dos cloretos as soluções podem ser analisadas por vários métodos quantitativos para a determinação da concentração de cloretos. Neste trabalho serão citados alguns destes métodos, dando-se ênfase aos mais comumente utilizados. Estes também são utilizados para determinação do teor de cloretos em qualquer tipo de solução.

### 5.1 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Os métodos gravimétricos são basicamente baseados em reações químicas como:



onde  $a$  moléculas do íon analisado reagem com  $r$  moléculas do reagente formando uma substância pouco solúvel (precipitado) que pode ser pesada após secagem (DAY e UBDERWOOD, 1980). Um exemplo deste tipo de reação é a que ocorre entre o cloreto e a prata

---

<sup>17</sup> Deste ponto em diante sempre que se falar em água entenda-se destilada ou deionizada, em caso contrário será explicitado.

(equação 11). O produto desta reação é o precipitado de cloreto de prata, que permanece como uma partícula coloidal, ou seja, não dissolvida na água.



Para inibir a solubilidade do precipitado, uma quantidade em excesso de reagente é adicionada à solução. A amostra (líquida) é seca e seu peso determinado. Com este peso é possível determinar a quantidade de íon analisado na solução.

### 5.1.1 Limitações do método

Um dos problemas deste método é que o precipitado obtido deve ser puro ou quase puro. Se outros íons, capazes de formar precipitado, estiverem presentes grandes erros podem ser obtidos nessas determinações. No caso da adição de nitrato de prata às soluções contendo cloreto, por exemplo, outros produtos podem ser formados como  $AgCl_2^-$  ou  $AgCl_3^-$  (KENNEDY, 1984).

Além disso, devido ao grau de precisão das balanças usualmente encontradas em laboratórios analíticos (0,1 mg), teores muito baixos não podem ser determinados por este método.

## 5.2 TITULOMETRIA

A titulometria tem como base a seguinte reação:



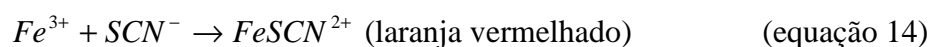
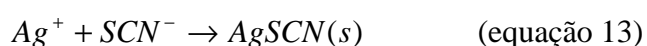
onde  $a$  moléculas da substância analisada reagem com  $t$  moléculas do reagente T. Este reagente é usualmente chamado de *titulante* e é adicionado em pequenas alíquotas (normalmente por uma bureta ou micropipeta) a uma concentração conhecida. A adição de titulante é feita até que uma quantidade quimicamente equivalente àquela da substância A tenha sido atingida. Para se saber quando parar a titulação, outra substância é adicionada e é chamada de *indicador*. O indicador responde ao excesso de titulante mudando de cor, e este ponto é chamado de “ponto de

viragem”<sup>18</sup>. Conhecendo-se a reação que gera os produtos, é possível determinar a quantidade da substância analisada na solução a partir do volume de titulante necessário para se atingir o ponto de viragem.

Dois métodos de titulometria para determinação de cloretos são muito difundidos, os de Mohr e o de Volhard.

No método de Mohr o indicador utilizado é o cromato de potássio que se combina com a prata (em excesso depois de reagir com os cloretos) formando o cromato de prata que apresenta coloração avermelhada. O inconveniente deste método é a exigência de um pH neutro. (CALÇADA, 2004)

No método de Volhard, à solução contendo cloretos é adicionado um volume de nitrato de prata conhecido e em excesso para formação do precipitado de cloreto de prata como visto no item anterior. A solução é então filtrada e titulada contra tiocianato de potássio (KSCN) em presença do indicador sulfato férrico de amônia. O tiocianato adicionado combina-se primeiro com a prata formando o tiocianato de prata conforme a equação 13. Quando não há mais prata na solução o tiocianato combina-se com o ferro formando o tiocianato de ferro, conforme equação 14, de coloração alaranjada. (DAY e UNDERWOOD, 1980)



Desta forma, é possível determinar-se o quanto de prata sobrou da primeira adição em excesso e daí chega-se na quantidade de cloretos que a amostra continha.

Alguns autores, entretanto, concluíram que estes métodos não possuem um bom grau de precisão, por dependerem da acuidade visual do operador na identificação do ponto de viragem. (GULIKERS, 2000; TRITTHART e CAVLEK, 2000).

---

<sup>18</sup> Em inglês usa-se a expressão “*end point*”.

O método de Volhard foi testado no presente trabalho, porém, considerou-se de difícil identificação o ponto de viragem. Os testes foram realizados em amostras com soluções conhecidas de cloreto de sódio e nitrato de prata (ambas a 0,05 M) tituladas contra tiocianato de potássio (0,05 M) e os altos erros encontrados podem ser visualizados na Tabela 5-1.

**Tabela 5-1 – Erros relativos pelo Método de Volhard.**

<b>Teste Método de Volhard</b>			
<b>Amostra</b>	<b>massa de Cl real (g)</b>	<b>massa de Cl determinada (g)</b>	<b>erro (%)</b>
1	8,86E-04	1,24E-03	40,1
2	8,86E-04	1,38E-03	55,8
3	8,86E-04	1,24E-03	40,1
4	8,86E-04	1,33E-03	50,0
5	8,86E-04	1,28E-03	44,0
6	8,86E-04	1,21E-03	36,0
7	8,86E-04	1,37E-03	54,1
8	8,86E-04	1,37E-03	54,1
9	8,86E-04	1,21E-03	36,0
10	8,86E-04	1,31E-03	48,1
<b>Média</b>	<b>8,86E-04</b>	<b>1,29E-03</b>	<b>45,8</b>
<b>Desv. padrão</b>	<b>-</b>	<b>6,73E-05</b>	<b>-</b>

### 5.3 POTENCIOMETRIA

O potencial das celas galvânicas depende basicamente da atividade de certos íons presentes na solução. Desta forma, medidas de potencial nestas celas podem fornecer a atividade dos íons analisados. Para tanto, são utilizados dois eletrodos, um chamado de *eletrodo indicador* e outro chamado *eletrodo de referência*. O eletrodo indicador deve ser aquele em que seu potencial dependa da atividade do íon a ser analisado enquanto que o eletrodo de referência possui um potencial fixo e conhecido. (DAY e UNDERWOOD, 1980)

Há dois métodos muito difundidos de potenciometria, são eles: a potenciometria direta e a titulação potenciométrica. Este último é na verdade um método combinado de titulometria e potenciometria.

### 5.3.1 Potenciometria direta

Na potenciometria direta o eletrodo indicador utilizado é, comumente, o *eletrodo seletivo de íons (ESI)*, e para o caso de análise de cloretos, o seletivo de íons cloreto. Este eletrodo é sensível à atividade dos íons cloro e a partir de uma curva de calibração obtida com concentrações conhecidas de cloretos pode-se determinar a concentração de uma amostra através de uma única leitura de potencial. (DAY e UNDERWOOD, 1980)

A precisão deste método pode chegar à até  $5 \times 10^{-5}$  mols/litro, aproximadamente 1,5 ppm (partes por milhão). Alguns autores afirmam que este é o método mais rápido para a determinação do teor de cloretos em amostras de concreto por ser rápido, apresentar boa confiabilidade, e ser de fácil execução (DIHR *et al.*, 1990).

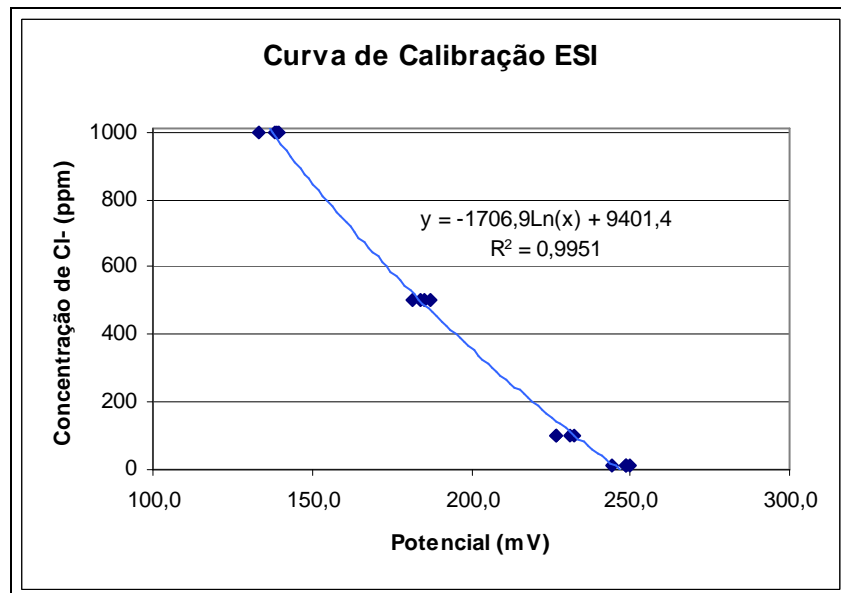
Neste trabalho a curva de calibração foi traçada com teores conhecidos de cloretos e força iônica constante, à temperatura de 25°C constante, eletrodo seletivo de íons cloreto da marca Analion, modelo CL-651 e eletrodo de referência prata/cloreto de prata, também da Analion, modelo R684. Observou-se que, ao contrário da afirmação de DIHR *et al.* (1990), para cada leitura é necessário cerca de trinta minutos para a estabilização do potencial. Além disso, para a curva encontrada, uma diferença de 1 mV na leitura do potencial pode significar um erro de 7 a 13 ppm, dependendo da faixa de concentração, erro grosseiro para pequenas concentrações (da ordem de 10 ppm). A Tabela 5-2 apresenta os resultados dos ensaios de calibração e a Figura 5.1 a curva de potencial por concentração.

Como pode ser observado, este método possui uma precisão razoável para elevados teores de cloretos (acima de 500 ppm), porém, uma precisão pequena para teores mais baixos.



**Tabela 5-2 – Ensaios para calibração da curva Potencial x Concentração de cloretos, pelo método da potenciometria direta com ESI.**

Calibração ESI						
Amostra (ppm)	E (mV)					
	1	2	3	4	Média	Desv. Pad
1000	138,0	133,2	139,1	139,8	137,5	2,98
500	184,3	185,2	187,3	181,7	184,6	2,32
100	226,5	232,1	231,0	226,7	229,1	2,89
10	244,0	248,8	249,6	248,8	247,8	2,56



**Figura 5.1 – Curva de calibração para o ensaio de potenciometria direta.**

### 5.3.2 Titulação potenciométrica

Este método é muito semelhante ao método da titulometria, porém, o “*end point*” é determinado pelo volume de titulante correspondente à maior variação de potencial ocorrida durante a titulação. O potencial entre o eletrodo indicador e o eletrodo de referência é medido após cada adição de titulante e os resultados são plotados em um gráfico potencial por volume de titulante adicionado. O “*end point*” é observado pela inflexão na curva potencial x volume de titulante (Figura 5.2 (a)) ou pelo máximo na derivada desta curva (Figura 5.2 (b)). Esta figura apresenta a

curva típica de titulação potenciométrica para reações “simétricas”, ou seja, um mol de titulante reage com um mol da substância titulada<sup>19</sup>. (DAY e UNDERWOOD, 1980)

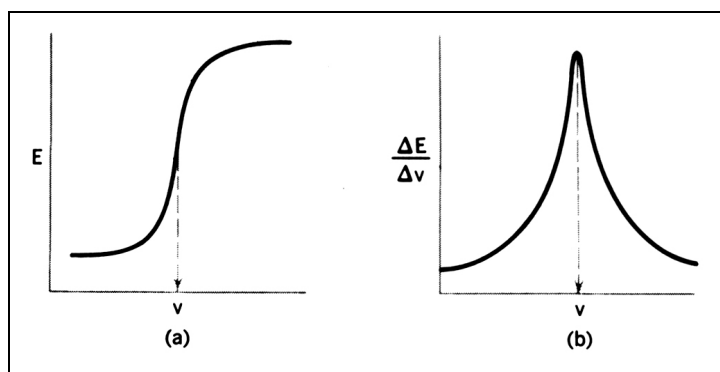


Figura 5.2 – Resultado típico de uma titulação potenciométrica. Fonte: DAY e UNDERWOOD (1980)

No caso da determinação do teor de cloretos na solução pode-se utilizar como indicador o eletrodo de fio ou anel de prata ou ainda o de íon seletivo e como referência um eletrodo de prata/cloreto de prata. O titulante mais apropriado neste caso é o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), fornecendo a seguinte reação:



Este método possui uma série de vantagens, pois não exige pH neutro, podendo ser realizado em qualquer meio, é de baixo custo, relativamente rápido se comparado aos outros métodos (cada titulação deste trabalho levou em média 15 minutos com fio de prata e 25 minutos com ESI), não depende do valor absoluto do potencial, mas das diferenças entre cada volume de titulante adicionado e é o que apresenta maior precisão<sup>20</sup> segundo Tritthart e Cavlek (2000) e Glass *et al.* (1996), além de ser o método recomendado pela ASTM C 114 – 04.

<sup>19</sup> Caso da reação entre a prata e o cloreto formando o cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ).

<sup>20</sup> Com uma bureta com precisão de 1  $\mu\text{l}$  erros de no máximo 2% foram encontrados nos testes realizados neste trabalho.

## 6 PROGRAMA EXPERIMENTAL

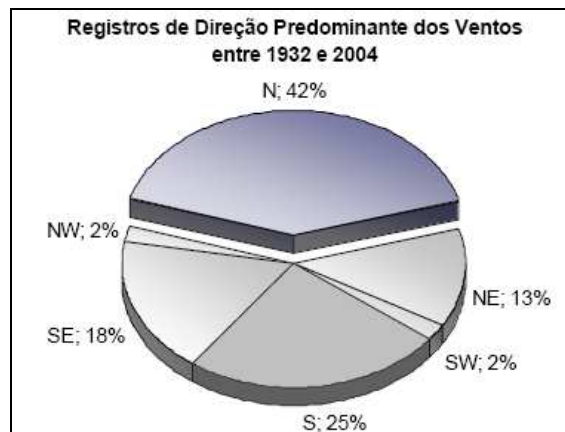
Com o intuito de se verificar a taxa de deposição de cloretos e o avanço continental da névoa salina na Região de Florianópolis, optou-se por realizar o estudo em uma região livre de obstáculos, voltada para a direção dos ventos de maior intensidade na Região, de forma que as estações de monitoramento fossem locadas em uma linha paralela a esta direção, podendo-se assim avaliar até que distância em relação ao mar a taxa de deposição é importante para fins de projetos estruturais.

O local escolhido para o estudo foi o Balneário dos Açores, situado no extremo sul da Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina. A escolha do local deve-se ao fato de estar voltado para os ventos de maior intensidade na região (sul e sudeste), o que ocasionaria um avanço maior do aerossol, conforme já visto no Capítulo 2. Há, entretanto, uma particularidade no regime de ventos da região. Na região Norte da Ilha de Santa Catarina, os ventos capazes de transportar o aerossol no sentido insular são os ventos de norte e nordeste, que somados são responsáveis por 55 % da direção dos ventos predominantes (Figura 6.1). Porém, não só a frequência dos ventos é responsável pelo avanço do aerossol, mas principalmente sua intensidade que, além de formar mais aerossol, o transporta por distâncias maiores, motivo pelo qual se optou pelo estudo no Sul da Ilha, onde os ventos sul e sudeste (capazes de transportar o aerossol no sentido continental) somam 43 % da direção predominante dos ventos e são de maior intensidade que os ventos de norte/nordeste.

Além disso, prismas de concreto foram expostos ao ambiente de atmosfera marinha, na mesma posição das estações de monitoramento, a fim de se verificar o perfil de ingresso de cloretos neste tipo de atmosfera ao longo do tempo de exposição.

Dessa forma, pode-se dividir o programa experimental em três etapas:

1. Caracterização dos materiais;
2. Monitoramento ambiental;
3. Estudo do ingresso de cloretos em prismas expostos à atmosfera marinha.



**Figura 6.1 – Direção dos ventos predominantes na Grande Florianópolis entre 1932 e 2004 <sup>21</sup>. Fonte: KUMM (2005).**

## 6.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As características físicas e químicas do cimento (CP-IV-RS) utilizado na elaboração do concreto dos prismas foram obtidas pelo laudo da fábrica desse material. A Tabela 6-1 apresenta os ensaios realizados nos agregados e no concreto utilizado nessa pesquisa.

**Tabela 6-1 – Ensaios de caracterização de materiais.**

Material	Propriedade	Norma
Agregado Miúdo	Propriedades físicas	NBRs NM248, 7251, 9776
	Impurezas e contaminações	NBRs 7218, NM 46, NM 49
Agregado Graúdo	Propriedades físicas	NBRs 7217, 7251
	Impurezas e contaminações	NBRs 7218, NM 46
Concreto	Consistência	NBRNM 67
	Massa específica (estado fresco)	NBR 9833
	Resistência à compressão	NBR 5739
	Absorção total	NBR 9778
	Absorção capilar	NBR 9779

<sup>21</sup> Dados do Centro Integrado de Meteorologia e Estudos Hídricos de Santa Catarina.

## 6.2 MONITORAMENTO AMBIENTAL

O monitoramento ambiental realizado neste trabalho teve como objetivo avaliar a taxa de deposição de cloretos na Região de Florianópolis, Santa Catarina, relacionando-a com o regime de ventos da região. Esta etapa pode ser subdividida em monitoramento da névoa salina e dos dados climatológicos.

### 6.2.1 Monitoramento da névoa salina (pela taxa de deposição de cloretos)

O monitoramento da névoa salina foi realizado com auxílio do aparato de vela úmida, de acordo com a ASTM G 140 – 96, que pode ser observado na Figura 6.2. A NBR 6211 disciplina a determinação de cloretos na atmosfera pelo método da vela úmida e, com relação ao aparato da ASTM G-140, não há diferenças significativas. Optou-se pela norma estrangeira para que os resultados possam ser utilizados internacionalmente.

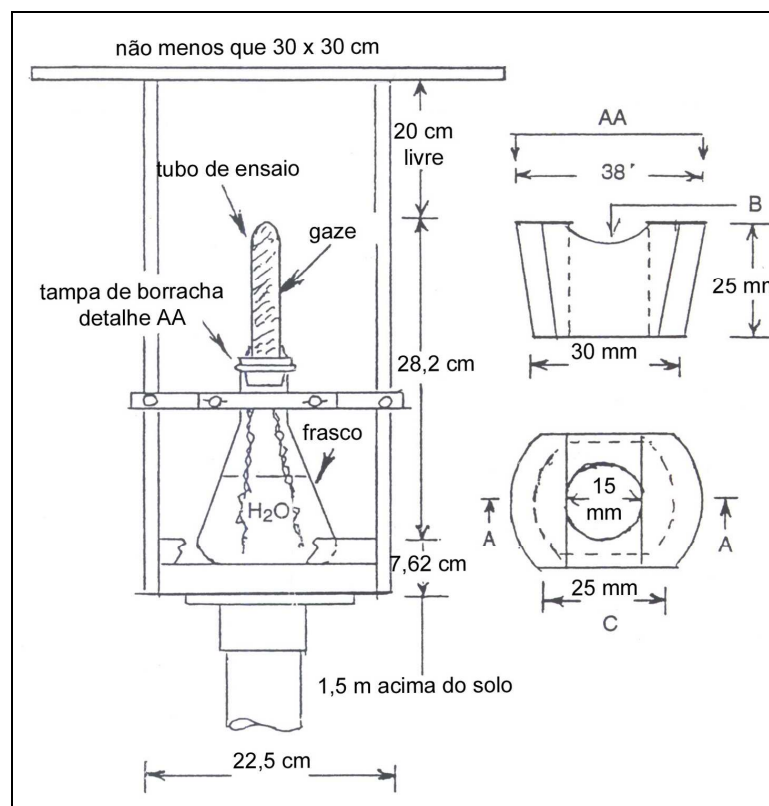


Figura 6.2 – Aparato de vela úmida. Fonte: ASTM G 140 – 96 (1996)

Inicialmente foram instaladas seis estações de monitoramento (contendo um aparato de vela úmida, com frasco de vidro, cada) no balneário dos Açores, sul da Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, posicionadas às distâncias de 10, 100, 200, 400, 600 e 1000 metros em relação ao mar, todas livres de obstáculos, salvo leve vegetação rasteira. Na Figura 6.3 visualiza-se a estação a 1000 metros do mar e na Figura 6.4 a instalada a 10 metros.



**Figura 6.3 – Estação localizada a 1000 metros do mar.**



**Figura 6.4 – Estação localizada a 10 metros do mar.**

No primeiro de mês de pesquisa as cinco primeiras estações foram furtadas e, em função do vandalismo, foram reinstaladas em terrenos onde havia constante presença dos proprietários. Dessa forma, as estações de 100 a 600 metros do mar passaram a sofrer a influência de obstáculos como edificações e árvores de grande porte. No quinto mês de pesquisa foram adquiridos frascos erlenmeyer de plástico e as estações furtadas foram reinstaladas, totalizando 10 estações deste mês em diante. Com frascos de plástico, apenas as estações a 400 e 600 metros do mar sofreram vandalismo em somente um dos meses de exposição. As estações com presença de obstáculos foram mantidas para efeito de comparação e receberam a denominação X após a respectiva distância em relação ao mar (em metros) e as livres a denominação L (livre), com exceção das estações a 10 e 1000 metros do mar que, estando sempre livre de obstáculos, não receberam designação diferenciada.

A Tabela 6-2 apresenta as coordenadas geográficas das estações de monitoramento e a Figura 6.5 a visão geral da localização das estações.

**Tabela 6-2 – Coordenadas das estações de monitoramento da névoa salina.**

Estação	Latitude	Longitude	Dist. ao mar (m)
10 m	S 27°47' 12,9"	W 048°31' 40,6"	10
100 L	S 27°47' 06,7"	W 048°31' 38,5"	100
200 L	S 27°47' 04,5"	W 048°31' 42,0"	215
400 L	S 27°47' 01,9"	W 048°31' 47,7"	395
600 L	S 27°46' 57,9"	W 048°31' 54,5"	614
1000 m	S 27°46' 53,3"	W 048°32' 08,1"	1012
100 X	S 27°47' 12,1"	W 48°31'46,6"	129
200 X	S 27°47' 11,3"	W 48°31' 50,0"	218
400 X	S 27°47' 6,6"	W 48°31' 56,9"	452
600 X	S 27°47' 03,7"	W 048°32' 02,1"	622



**Figura 6.5 – Visão geral da localização das estações.**

As coletas foram efetuadas mensalmente durante o período de 02/11/2006 a 05/11/2007 e o teor de cloretos da solução proveniente do aparato foi determinado com emprego do método da titulação potenciométrica com nitrato de prata e eletrodo indicador de fio de prata.

### **6.2.2 Monitoramento dos dados climatológicos**

Os dados climatológicos (velocidade e direção dos ventos, umidade relativa do ar, precipitação e temperatura) foram fornecidos pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (Epagri) e referem-se à estação da Ilha do Arvoredo, Florianópolis, Santa Catarina, cujas coordenadas são: 27°17'45'' S, 48°21'22'' O e elevação de 73 metros.

A estação da Epagri, bem como a região em estudo, recebe os ventos das direções sul e sudeste de forma livre e sua relativa proximidade à área de localização das estações (31 milhas náuticas ou 57,5 quilômetros) permite assumir os dados da estação Ilha do Arvoredo como representativos da região em questão.



### **6.3 ESTUDO DO INGRESSO DOS CLORETOS EM PRISMAS EXPOSTOS AO AMBIENTE DE ATMOSFERA MARINHA**

Com o objetivo de avaliar o perfil de cloretos no concreto comumente utilizado na Região de Florianópolis, exposto ao ambiente de atmosfera marinha, a diferentes distâncias do mar e sua evolução ao longo do tempo, três prismas de concreto foram expostos em cada estação de monitoramento ambiental, a um metro de altura em relação ao solo, e recolhidos aos 6, 9 e 12 meses de exposição para a extração das amostras e determinação dos teores de cloretos.

O concreto utilizado foi produzido pela concreteira responsável pela maior produção de concreto na Região da Grande Florianópolis, em caminhão betoneira, e possui resistência característica ( $f_{ck}$ ) de 25 MPa. Optou-se por utilizar este concreto para que o estudo do ingresso de cloretos fosse compatível com o concreto mais utilizado na região, aproximando os resultados da realidade prática. Um concreto dosado em laboratório certamente seria produzido com alguns parâmetros diferentes do produzido em um caminhão betoneira, tais como: o tempo de mistura, a energia da mistura, as condições de transporte, o tempo entre a mistura e a descarga, a perda de água por evaporação, entre outros. Estes fatores podem alterar significativamente as propriedades do concreto, de tal forma que o estudo com concretos produzidos em laboratório pode não ser representativo do concreto utilizado na prática. Entretanto, esta opção pode trazer alguns problemas para a avaliação do concreto; a determinação da relação água/cimento, no caso do concreto produzido no caminhão betoneira, por exemplo, torna-se bastante imprecisa.

#### **6.3.1 Preparação dos prismas**

Foram moldados 33 prismas de concreto com dimensões de 15 cm x 15 cm x 50 cm, sendo expostos três prismas por estação e outros três reservados para ensaios de determinação de cloretos, a fim de se saber a quantidade deste íon que o próprio material já continha antes de ser exposto (ensaio chamado “branco”). Além disso, foram moldados 12 corpos-de-prova cilíndricos de 10 cm x 20 cm para avaliação da resistência do concreto e outros nove para os ensaios de absorção (NBR 9779 e 9778). A moldagem foi realizada em obra, com fôrma de chapa de madeira compensada plastificada, sendo todo o concreto doado pela construtora responsável, proveniente de um único caminhão e adensado com vibrador. O concreto possuía  $f_{ck}$  de 25 MPa e o abatimento (*slump*), antes do lançamento nas formas, foi de 11,5 cm.

Os prismas foram desmoldados após 72 horas e conduzidos ao laboratório<sup>22</sup> onde sofreram cura em câmara úmida ( $h_{\text{médio}} = 100\%$  e  $t = 25^{\circ}\text{C}$ ) por mais seis dias. Após o processo de cura foi aplicada uma película hidrofugante (ver Figura 6.6), à base de asfalto emulsionado, nas faces laterais e superiores dos prismas (para evitar o ingresso por outras faces que não a frontal) que foram então levados às estações para exposição à atmosfera marinha.

### 6.3.2 Extração das amostras

Ao final de cada período de exposição (6, 9 e 12 meses), foi retirado um prisma de cada estação. Estes blocos foram desdobrados em pequenos prismas de aproximadamente 7,0 cm x 7,0 cm x 15,0 cm<sup>23</sup> (serrados a seco com disco diamantado), retirados da parte central do prisma maior, conforme a Figura 6.6, imediatamente após serem removidos do campo, exceto os prismas com 9 meses de exposição que foram desdobrados junto com os de 12 meses. No momento do desdobramento destes últimos, foi feita a determinação da profundidade de carbonatação com solução de fenolftaleína. Os pequenos prismas foram então fatiados (espessura da fatia de aproximadamente 3 mm) com disco diamantado, também a seco, até a profundidade de aproximadamente 3,0 cm, sendo o pó coletado com auxílio de um saco plástico<sup>24</sup> conforme a Figura 6.7. O prisma foi medido antes e depois de cada fatiada, a fim de se determinar a espessura exata de cada fatia; a profundidade utilizada como representativa da fatia foi seu ponto médio. Entre cada procedimento, a serra era limpa com pincel e jato de ar, para evitar contaminação das amostras.

O pó da superfície dos prismas (para análise dos cloretos depositados na face) foi extraído por meio de uma pedra de amolar acoplada a uma furadeira. O prisma foi lixado dentro de uma caixa plástica, para que fosse possível a coleta de todo o pó. Após cada coleta a caixa era limpa com pincel, papel seco e jato de ar.

---

<sup>22</sup> O transporte foi realizado com caminhão da construtora e durante o trajeto os prismas foram assentados sobre blocos de EPS para evitar vibrações excessivas e possíveis microfissuras no concreto.

<sup>23</sup> Esta dimensão foi escolhida em função do tamanho do disco compatível com a serra de corte disponível no laboratório da UFSC.

<sup>24</sup> Um saco novo era utilizado a cada fatia para evitar contaminações.

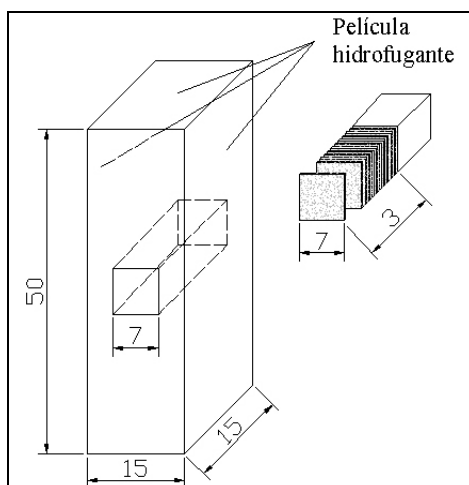


Figura 6.6 – Esquema para extração das amostras (cotas em cm).



Figura 6.7 – Extração e coleta das amostras em pó.

As amostras continham cerca de 20 gramas de pó de concreto, exceto as correspondentes à superfície que raramente atingiram 10 gramas, e foram armazenadas em tubos plásticos (embalagem de filmes fotográficos) até o momento da determinação do teor de cloretos.

## 6.4 DETERMINAÇÕES DOS TEORES DE CLORETOS

Os teores de cloretos das soluções provenientes da vela úmida foram determinados pelo método da titulação potenciométrica com eletrodo de fio de prata como indicador. Todavia, nas soluções provenientes do ataque ao pó de concreto, o eletrodo utilizado como indicador foi o seletivo de íons (cloreto) pelo motivo que será exposto no subitem 9.2. Descreve-se a seguir os procedimentos e equipamentos utilizados em cada caso.

### 6.4.1 Determinação do teor de cloretos nas soluções provenientes da vela úmida

Preparadas as amostras de acordo com a ASTM G 140 – 96, foi realizado o ensaio de titulação potenciométrica com nitrato de prata. Os equipamentos e reagentes utilizados foram:

- Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, marca Analion modelo R684;
- Eletrodo de fio de prata, marca Analion modelo ROX671F/P1;
- Multímetro comum com escala para mV;
- Reagente nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) marca Nuclear;
- Agitador magnético comum e barra magnética;
- Bureta marca Gilmont com capacidade para 2 ml e precisão de 1  $\mu\text{l}$ .

O procedimento adotado para o ensaio foi:

- 1) agitação da solução a ser ensaiada;
- 2) “rinsamento”<sup>25</sup> da pipeta volumétrica de 50 ml com a solução;
- 3) separação de 50 ml da amostra para ensaio (para evitar a influência da temperatura, a amostra era mantida a 25°C durante todo o ensaio);
- 4) introdução dos eletrodos na solução;
- 5) 5 minutos para estabilização do potencial inicial e da temperatura;

---

<sup>25</sup> Chama-se “rinsar” o procedimento de preencher a pipeta com a solução a ser ensaiada, esvaziá-la e preenchê-la novamente. Assim, evita-se uma diluição maior pelas gotículas que ficam aderidas na pipeta após a sua limpeza com água destilada.

- 6) primeira adição da solução de nitrato de prata (0,05 M ou 0,2 M dependendo do teor de cloretos);
- 7) leitura do potencial após estabilização (de trinta segundos a um minuto);
- 8) nova adição da solução de nitrato de prata e assim por diante até pelo menos cinco pontos após o salto do potencial;
- 9) lançamento dos dados no programa TableCurve 2D versão 4 para obtenção do volume de nitrato de prata correspondente ao pico da derivada;
- 10) com o volume de  $\text{AgNO}_3$  correspondente ao pico, determina-se o teor de cloretos (neste caso em mg/l);
- 11) utilizando-se a expressão da ASTM G 140 – 96<sup>26</sup>, obtém-se a taxa de deposição de cloretos no período de exposição do aparato.

Os ensaios foram realizados em duplicata e considerado o valor médio. Toda a vidraria utilizada foi limpa com água destilada e seca com papel neutro antes de cada utilização.

#### 6.4.2 Procedimento adotado para extração dos cloretos no pó de concreto

Para a análise dos perfis de ingresso de cloretos no concreto foi utilizado o teor total destes íons em relação à massa de cimento. O procedimento de extração do Comitê Técnico 178 da RILEM (2002) foi utilizado com algumas adaptações (massa da amostra de 5 g ao invés de 1 g e 25 ml de ácido nítrico 1:1 ao invés de 50 ml). A redução do volume de ácido utilizada deve-se ao fato da grande dificuldade em se conseguir este produto, pois ele é controlado pelo Exército Brasileiro. Além disso, testes com 50 ml e 25 ml de ácido nítrico 1:1 para o ataque das amostras foram realizados a fim de se avaliar se a dissolução do pó ocorreria com a mesma eficiência; os resultados mostraram que sim. Como se esperava baixos teores de cloretos nas amostras, a massa de pó foi aumentada para 5 g com a finalidade de atingir uma quantidade maior de cloretos na solução.

---

<sup>26</sup>  $[mgCl^- / m^2 dia] = \frac{[mgCl^- / l]}{2At}$  onde: t é o tempo em dias e A a área de gaze exposta conforme

equação  $A = \pi D(D + l)$ : onde D é o diâmetro do tubo de ensaio e l o comprimento exposto do tubo.

Para a determinação da quantidade de resíduo solúvel (“clínquer moído”, pois a pozolana é resíduo insolúvel e fica retida no papel filtro) contida na amostra, foram inseridas as etapas 6, 9 e 10 da descrição a seguir.

Dessa forma, o procedimento adotado para a extração dos cloretos foi:

1. secagem da amostra por 24 horas em estufa a aproximadamente 105°C;
2. pesagem, em um becker, de 5 gramas da amostra com precisão de 0,1 mg;
3. “ataque” à amostra com 25 ml de solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1:1;
4. aquecimento até fervura sendo mantido por mais um minuto;
5. adição de 50 ml de água bidestilada;
6. secagem do papel filtro;
7. filtração da suspensão quente a vácuo com papel de filtração quantitativa média;
8. recolhimento da solução filtrada e adição de água bidestilada até completar 100 ml;
9. secagem do filtro de papel com material retido;
10. pesagem do filtro com material retido.

Para que não houvesse perda de cloretos ou contaminação das amostras durante o procedimento descrito acima, alguns cuidados foram tomados:

- após o “ataque” com ácido, o bécker era coberto com vidro relógio até o momento da filtração;
- ao ser retirado, o vidro relógio era limpo com água bidestilada e a solução resultante da lavagem integrada à amostra;
- durante a filtração a vácuo o vidro relógio cobria o funil para evitar contaminação;
- terminada a filtração o papel era enxaguado com água bidestilada para que não se perdessem cloretos na umidade retida no papel;
- toda vidraria utilizada foi limpa com água bidestilada e seca antes do uso.

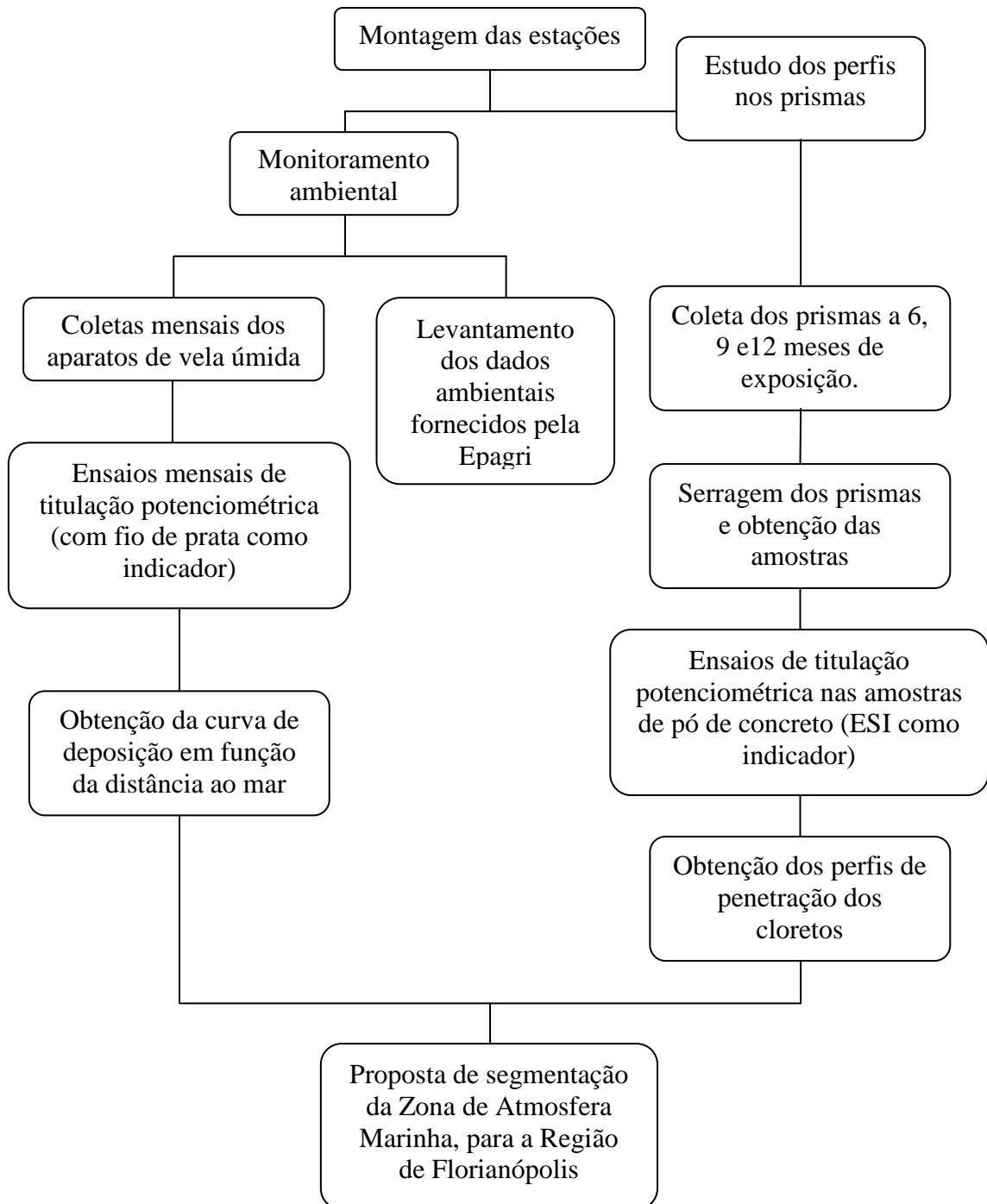
### **6.4.3 Determinação do teor de cloretos na solução resultante do “ataque” ao pó de concreto**

Os equipamentos utilizados para a determinação do teor de cloretos nas soluções resultantes da extração de cloretos do pó de concreto, pelo método da titulação potenciométrica, foram os seguintes:

- Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, marca Analion modelo R684;
- Eletrodo Seletivo de Íons Cloreto, marca Analion modelo CL-651;
- Medidor de pH microprocessado de bancada, marca Analion, modelo AN2000;
- Reagente nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) marca Nuclear;
- Reagente cloreto de sódio P.A. marca Nuclear;
- Agitador magnético comum e barra magnética;
- Bureta marca Gilmont com capacidade para 2 ml e precisão de 1  $\mu\text{l}$ .

O procedimento adotado para o ensaio foi o mesmo descrito em 6.4.1, alterando-se o tempo de espera de estabilização do potencial de 5 para 10 minutos e adicionando-se 0,5 ml de solução 0,05 M de NaCl antes do ensaio. A adição de um teor conhecido de cloretos antes do ensaio foi feita para que a curva da titulação não ficasse tão próxima do zero, impedindo a visualização do pico da derivada, conforme descrito em 5.3.2, devido aos baixos teores de cloretos nas amostras. Além disso, utilizou-se como eletrodo indicador o seletivo de íons pelo motivo que será exposto em 9.2. Os aparatos utilizados no ensaio podem ser visualizados no Anexo B.

## 6.5 FLUXOGRAMA GERAL DE ATIVIDADES





## 7 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados do monitoramento ambiental, do estudo do ingresso de cloretos no concreto e da caracterização dos materiais.

Cabe salientar que os períodos estudados não coincidiram perfeitamente com os meses do ano, entretanto, foi possível classificar meses de referência para facilitar as análises. A Tabela 7-1 apresenta os períodos mensais estudados e a nomenclatura de referência. Desta forma, sempre que se referir a um mês, desta parte em diante do trabalho, estar-se-á referindo ao período indicado nesta tabela.

**Tabela 7-1 – Períodos estudados e meses de referência.**

<b>Período</b>	<b>Tempo (d)</b>	<b>Mês referência</b>	<b>Período</b>	<b>Tempo (d)</b>	<b>Mês referência</b>
02/11/06 a 04/12/06	32	nov/06	09/05/07 a 07/06/07	29	mai/07
04/12/06 a 04/01/07	31	dez/06	07/06/07 a 06/07/07	29	jun/07
04/01/07 a 04/02/07	31	jan/07	06/07/07 a 06/08/07	31	jul/07
04/02/07 a 09/03/07	33	fev/07	06/08/07 a 06/09/07	31	ago/07
09/03/07 a 09/04/07	31	mar/07	06/09/07 a 05/10/07	29	set/07
09/04/07 a 09/05/07	30	abr/07	05/10/07 a 05/11/07	31	out/07

Os períodos começam às 12:00 horas do dia de início e terminam às 12:00 horas do último dia do período.

### 7.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização do concreto pode ser dividida entre seus componentes básicos e o concreto propriamente.

### 7.1.1 Cimento

O cimento utilizado foi o CP-IV – RS – 32, proveniente da Fábrica Rio Branco do Sul, Rio Branco do Sul, Paraná. O relatório fornecido pela empresa fabricante pode ser visualizado na Tabela 7-2.

**Tabela 7-2 – Características físicas e químicas do cimento.**

	<b>Item de Controle</b>	<b>Unid.</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>
<b>Ensaio Físicos</b>	Material Retido #200 (mesh)	%	0,29	0,12	0,1	0,8
	Material Retido #325 (mesh)	%	2,38	0,67	1,1	4,7
	Blaine	cm <sup>2</sup> /g	4740	104,0	4450	4920
	Água de Consistência	%	30,24	0,33	29,7	30,8
	Início de Pega	Horas	3:54	00:21	3:20	4:45
	Fim de Pega	Horas	04:59	00:23	4:15	5:55
	Expansibilidade a Quente	mm	0,00	0,00	0	0
	Resistência (3 dias)	MPa	24,38	0,51	23,40	25,50
	Resistência (7 dias)	MPa	28,98	0,72	27,60	30,30
	Resistência (28 dias)	MPa	41,58	0,79	40,20	42,90
<b>Ensaio Químicos</b>	Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	2,83	-	-	-
	Perda ao Fogo	%	3,17	0,31	2,60	3,98
	Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	%	31,26	0,41	30,43	32,62
	Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	11,33	0,27	10,78	12,23
	Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	%	3,63	0,08	3,49	3,87
	Óxido de Cálcio (CaO)	%	42,11	0,55	40,42	43,42
	Óxido de Magnésio (MgO)	%	4,91	0,08	4,76	5,15
	Óxido de Potássio (K <sub>2</sub> O)	%	1,36	0,03	1,31	1,43
	Óxido de Sódio (Na <sub>2</sub> O)	%	0,07	0,00	0,07	0,07
	Trióxido de Enxofre (SO <sub>3</sub> )	%	2,59	0,12	2,39	2,84
	Resíduo Insolúvel	%	30,00	1,06	27,55	33,38
	Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	%	2,38	0,20	1,84	2,77

### 7.1.2 Agregados

Os ensaios para caracterização dos agregados foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 7.1.2.1 Agregados miúdos

As distribuições granulométricas das areias média (industrial) e fina (duna) são apresentadas na Tabela 7-3 e Tabela 7-5, respectivamente, e as características físico-químicas das mesmas na Tabela 7-4 e Tabela 7-6, respectivamente.

**Tabela 7-3 – Distribuição granulométrica da areia média (industrial).**

<b>Peneiras #</b>	<b>Massa</b>	<b>%</b>	<b>% retida</b>
<b>mm</b>	<b>(g)</b>	<b>retida</b>	<b>acumulada</b>
9,5	-	-	-
6,3	1,94	0	<b>0</b>
4,8	4,18	1	<b>1</b>
2,4	112,01	16	<b>17</b>
1,2	191,07	27	<b>44</b>
0,6	107,54	15	<b>59</b>
0,3	102,47	15	<b>74</b>
0,15	70,68	10	<b>84</b>
Fundo	110,11	16	<b>100</b>
Total	700	100	

**Tabela 7-4 – Características físico-químicas da areia média (industrial).**

Módulo de finura	2,79
Dimensão máx. caract.	4,8 mm
Massa específica	2,63 kg/dm <sup>3</sup>
Argila em torrões	0%
Material pulverulento	8,50%
Matéria orgânica	Menor que a padrão
Massa unitária	1448 kg/m <sup>3</sup>
Mat. carbonosos	0

**Tabela 7-5 - Distribuição granulométrica da areia fina.**

<b>Peneiras #</b>	<b>Massa</b>	<b>%</b>	<b>% retida</b>
<b>mm</b>	<b>(g)</b>	<b>retida</b>	<b>acumulada</b>
9,5	-	-	-
6,3	-	-	-
4,8	-	-	-
2,4	0,43	0	<b>0</b>
1,2	0,21	0	<b>0</b>
0,6	0,17	0	<b>0</b>
0,3	2,18	0	<b>0</b>
0,15	539,79	77	<b>77</b>
Fundo	157,22	23	<b>100</b>
Total	700	100	

**Tabela 7-6 – Características físico-químicas da areia fina.**

Módulo de finura	0,77
Dimensão máx. caract	0,3 mm
Massa específica	2,63 kg/dm <sup>3</sup>
Argila em torrões	0,10%
Material pulverulento	1,50%
Matéria orgânica	Menor que a padrão
Massa unitária	1367 kg/m <sup>3</sup>
Mat. carbonosos	0

#### 7.1.2.2 Agregados graúdos

As distribuições granulométricas das britas 1 (19 mm) e 0 (pedrisco) são apresentadas na Tabela 7-7 e Tabela 7-10, respectivamente, e suas características físicas na Tabela 7-8 e Tabela 7-9, respectivamente.

Tabela 7-7 – Distribuição granulométrica da brita 1 (3/4”).

Peneiras # mm	Massa (g)	% retida	% retida acumulada
75	-	-	-
63	-	-	-
50	-	-	-
37,5	-	-	-
31,7	-	-	-
19	20	0	<b>0</b>
12,5	4.070	46	<b>46</b>
9,5	2.780	31	<b>77</b>
6,3	1.765	20	<b>97</b>
4,8	110	1	<b>98</b>
Fundo	205	2	<b>100</b>
Total	8.950	100	

Tabela 7-8 – Características físicas da brita 1 (3/4”).

Módulo de finura	6,65
Dimensão máx. caract	19 mm
Massa específica	2,64 kg/dm <sup>3</sup>
Material pulverulento	0,70%
Massa unitária solta	1,39 kg/dm <sup>3</sup>
Massa unitária compactada	1,60 kg/dm <sup>3</sup>

Tabela 7-9 – Características físicas da brita 0 (pedrisco).

Módulo de finura	5,55
Dimensão máx. caract	9,5 mm
Massa específica	2,62 kg/dm <sup>3</sup>
Material pulverulento	1,30%
Massa unitária solta	1,34 kg/dm <sup>3</sup>
Massa unitária compactada	1,54 kg/dm <sup>3</sup>

Tabela 7-10 – Distribuição granulométrica da brita 0 (pedrisco).

Peneiras # (mm)	Massa (g)	% retida	% retida acumulada
12,5	-	-	-
9,5	1,32	0	<b>0</b>
6,3	179,21	35	<b>35</b>
4,8	181,54	35	<b>70</b>
2,4	123,54	24	<b>94</b>
1,2	13,58	3	<b>97</b>
0,6	2,94	1	<b>98</b>
0,3	2,37	0	<b>98</b>
0,15	2,16	0	<b>98</b>
Fundo	10,17	2	<b>100</b>
Total	516,83	100	

### 7.1.3 Concreto

O traço unitário do concreto utilizado, em massa, foi 1:2,81:3,18<sup>27</sup>, sendo os agregados miúdos na seguinte proporção: 35 % de areia fina (de duna) e 65% de areia industrial e os agregados graúdos na proporção de 28% de brita 0 (pedrisco) e 72% de brita 1 (3/4”), em massa. Foi utilizado aditivo plastificante redutor de água WRDA<sup>TM</sup> 38 (da Grace Constructoion Products). A Tabela 7-11 apresenta as características do concreto de forma mais detalhada.

Tabela 7-11 – Características do concreto.

Dosagem (ci. ag. m.: ag. g.)	1 : 2,81 : 3,18
Tipo de cimento	CP - IV - RS - 32
Relação a/c	0,67
Consumo de cimento (kg/m <sup>3</sup> )	298
Teor de argamassa (%)	54,5
Abatimento do tronco de cone (cm)	11,5
f <sub>c7</sub> (MPa)	16,8
f <sub>c14</sub> (MPa)	20,6
f <sub>c21</sub> (MPa)	23,0
f <sub>c28</sub> (MPa)	24,5
Teor de aditivo (%)	0,47

<sup>27</sup> Traço fornecido pela concreteira responsável pela dosagem.

A evolução da resistência deste concreto, até os 28 dias, pode ser visualizada na Figura 7.1. Note-se que a resistência atingida aos 28 dias não atende o  $f_{ck}$  desejado pela obra (25 MPa), pois a resistência média ( $f_{cj}$ ) ficou aquém dos 28,3 MPa esperados<sup>28</sup>.

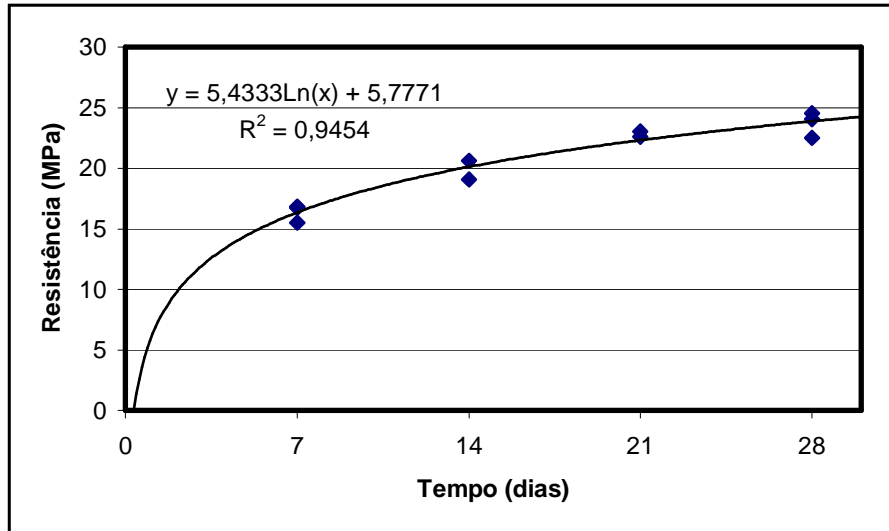


Figura 7.1 – Evolução da resistência do concreto.

#### 7.1.3.1 Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade foi realizada no concreto com 90 dias de idade, de acordo com a NBR 9779 (1995), e os resultados podem ser observados na Tabela 7-12.

Tabela 7-12 – Resultados do ensaio de absorção capilar aos 90 dias.

Item	CP1	CP2	CP3
massa corpo-de-prova seco - B (g)	3411	3417	3421,45
massa 72 horas - A (g)	3481,6	3510,0	3517,7
A - B	70,6	93,0	96,3
Área da seção transversal S (cm <sup>2</sup> )	78,54	78,54	78,54
Absorção por capilaridade C (g/cm <sup>2</sup> )	0,90	1,18	1,23
Altura de ascensão capilar (cm)	7,0	9,0	8,6
C médio (g/cm <sup>2</sup> )	1,10		

<sup>28</sup>  $f_{cj} = f_{ck} + 1,65 S_d$ . Adotou-se o  $S_d$  mínimo permitido pela NBR 12655 (2 MPa).

### 7.1.3.2 Absorção total

A absorção total foi determinada através do ensaio descrito na NBR 9778 (1987), no concreto com 90 dias de idade e os resultados do ensaio são apresentados na Tabela 7-13.

**Tabela 7-13 – Ensaio de absorção por imersão, índice de vazios e massa específica, aos 90 dias.**

Absorção por imersão (%)	4,02
Índice de Vazios (%)	9,18
Massa específica seca (g/cm <sup>3</sup> )	2,29
Massa específica saturada (g/cm <sup>3</sup> )	2,38
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	2,52

### 7.1.3.3 Coefficiente de difusão iônica

O coeficiente de difusão iônica foi determinado pela mesma metodologia utilizada por Calçada (2004), ensaio por imersão. O resultado dos ensaios é apresentado na Tabela 7-14.

**Tabela 7-14 – Coeficiente de difusão obtido no ensaio de imersão, no concreto com 90 dias.**

<b>Coeficiente de difusão (<math>\times 10^{-12}</math> m<sup>2</sup>/s)</b>	
Média	3,88
Desvio Padrão	1,02
Coef. De Variação (%)	26,29

## 7.2 MONITORAMENTO AMBIENTAL

Apresenta-se, nesta etapa, os resultados do levantamento dos dados climatológicos e da taxa de deposição de cloretos medida pela vela úmida.

### 7.2.1 **Dados climatológicos**

Os dados climatológicos dizem respeito à estação da Ilha do Arvoredo e foram fornecidos pela Epagri.



### 7.2.1.1 Temperatura

A Figura 7.2 apresenta as médias diárias de temperatura e a Figura 7.3 as máximas e mínimas diárias durante o período estudado. Observa-se, pela primeira, que as temperaturas médias diárias caíram significativamente, para baixo dos 20°C no mês de maio, chegando a 10°C no início de agosto e voltando ao patamar dos 20°C em setembro.

As temperaturas máximas e mínimas acompanham a tendência da média, entretanto, a diferença entre elas tende a ser menor nos meses mais frios, quando as duas “nuvens” de dados se encontram (Figura 7.3)

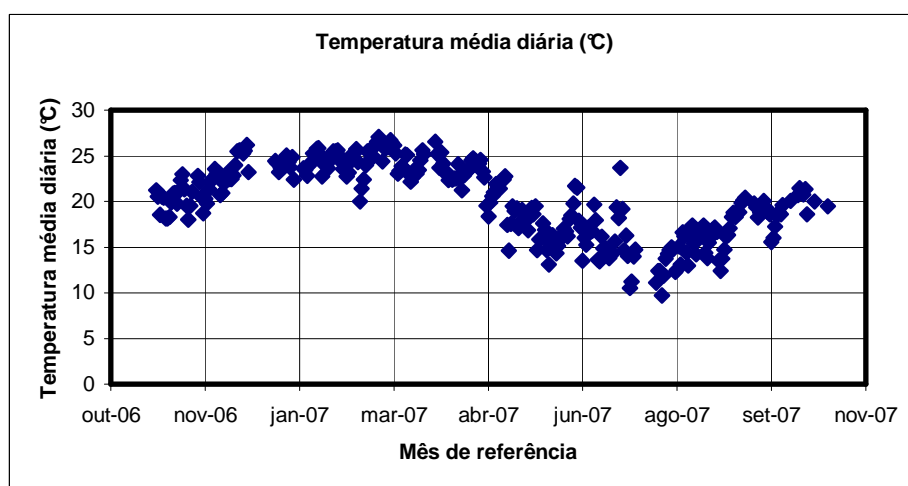


Figura 7.2 – Temperatura média diária entre 02/11/2006 e 25/10/2007.

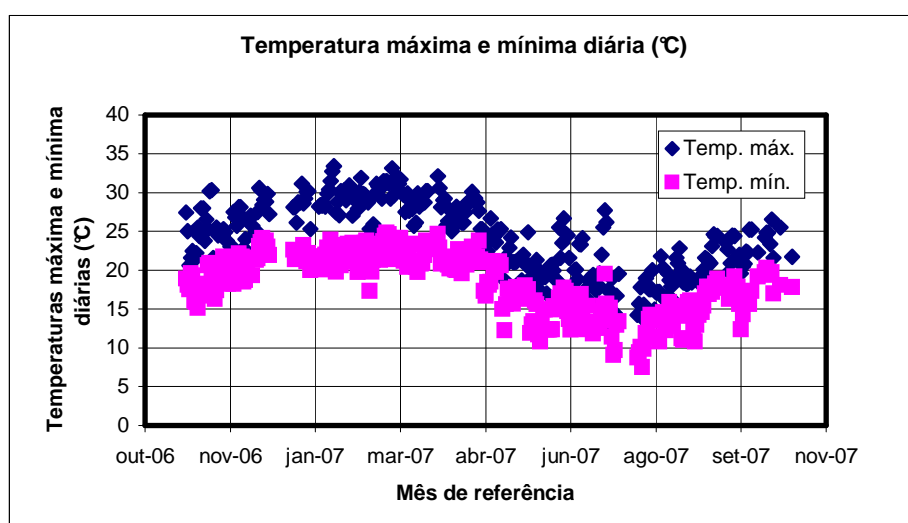


Figura 7.3 – Temperaturas máxima e mínima diárias entre 02/11/2006 e 25/10/2007.

Os dados de temperatura de 25 de outubro a 5 de novembro de 2007 (fim do monitoramento ambiental) não foram apresentados, pois o sensor de temperaturas passou por manutenção neste período.

### 7.2.1.2 Precipitação

A Figura 7.4 apresenta a precipitação total no período dos meses de referência. Nos meses de novembro de 2006 e março de 2007 ocorreram as maiores precipitações, com nível mensal ultrapassando 250 mm. Nos outros meses, porém, a precipitação mensal raras vezes ultrapassou os 100 mm e no mês de junho foi registrada a menor precipitação do período estudado, 11,6 mm.

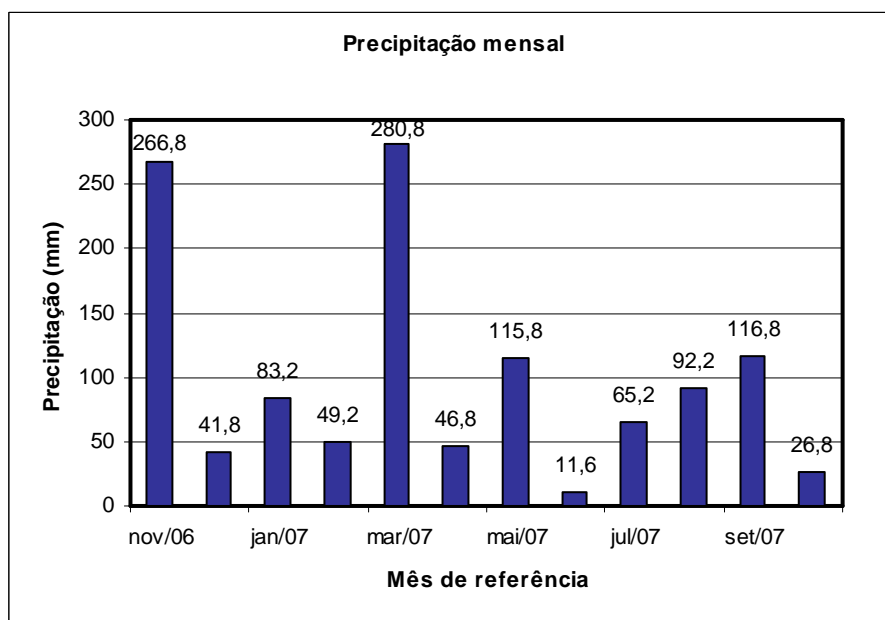


Figura 7.4 – Precipitação mensal entre 02/11/2006 e 25/10/2007.

### 7.2.1.3 Umidade relativa do ar

A umidade relativa do ar média diária referente ao período estudado pode ser visualizada na Figura 7.5. A umidade relativa do ar manteve-se na casa dos 85% (na média) nos primeiros meses e diminuiu sensivelmente, cerca de dez pontos percentuais (na média) a partir de março até maio, voltando a subir a partir de junho. Esta tendência pode ser melhor visualizada na Figura 7.6.

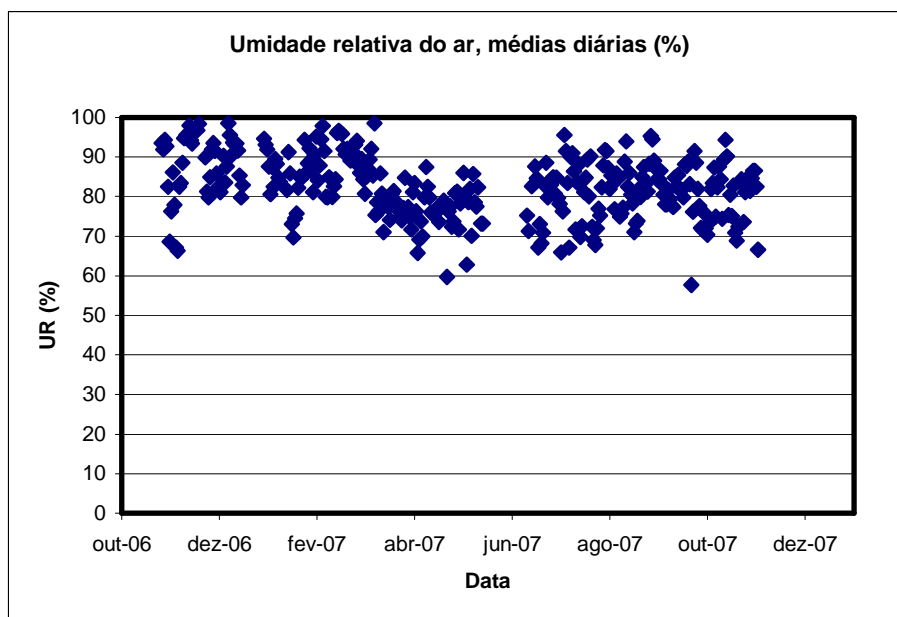


Figura 7.5 – Umidade relativa do ar – médias diárias entre 02/11/2006 e 25/10/2007.

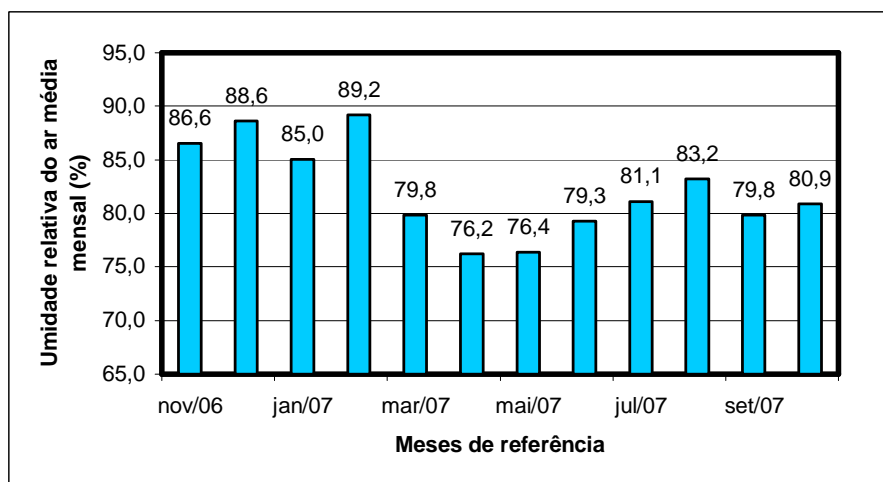


Figura 7.6 – Umidade relativa do ar média mensal (%).

#### 7.2.1.4 Regime de ventos

As direções predominantes dos ventos médios mensais durante o período estudado foram N, NE, S e SW, em ordem decrescente de frequência. A média dessas velocidades fica em torno de 6,0 m/s e a variação ao longo dos meses ( $S_d$ ) em torno de 0,5 m/s. A Figura 7.7 apresenta um esquema com as velocidades médias mensais e suas direções predominantes.

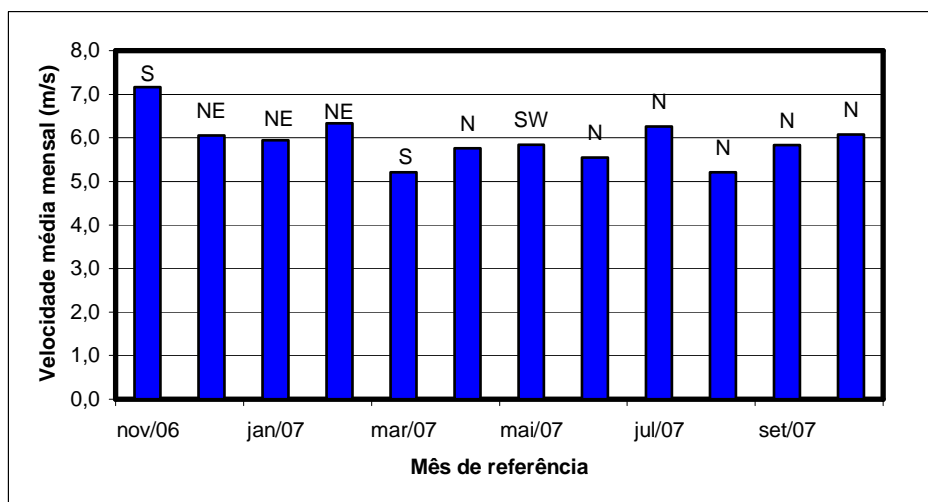


Figura 7.7 – Velocidades de vento médias mensais e suas direções predominantes.

Cabe ressaltar que os dados de ventos dos meses de referência dez/06 e out/07 fornecidos pela Epagri estão incompletos, faltando 12 e 20 dias, respectivamente, o que torna sua análise muito prejudicada.

#### 7.2.1.5 Dados climatológicos agrupados

A Tabela 7-15 apresenta o resumo dos dados climatológicos no período estudado.

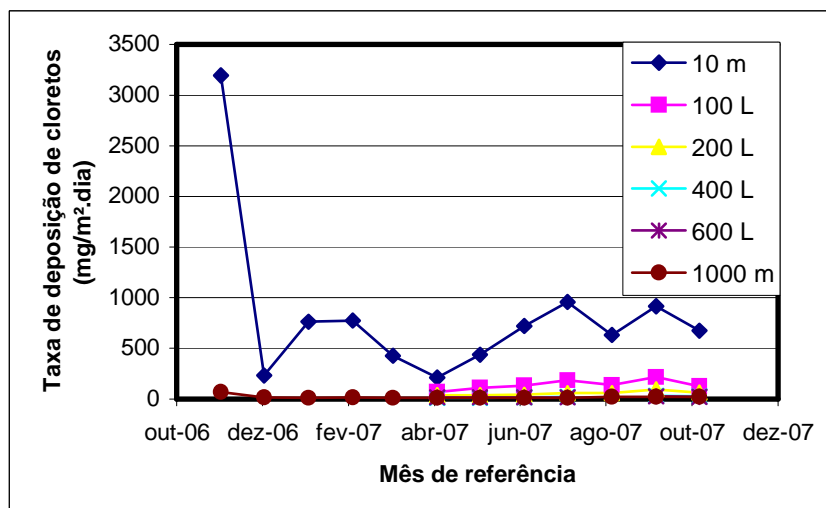
Tabela 7-15 – Resumo dos dados climatológicos

Mês referência	Vento						Temperatura			Precipitação (mm)	U. R. (%)			
	Vel. média (m/s)	Sd (m/s)	C. V. (m/s)	Direção pred.		Tempo de atuação (h)		Média (°C)	Sd (°C)		C.V. (%)	Média (%)	Sd (%)	C.V. (%)
				1	2	1	2							
nov/06	7,2	2,9	39,8	S	NE	148	141	20,6	1,5	7,5	266,8	86,6	9,5	11,0
dez/06	6,1	2,4	40,2	NE	N	191	94	23,6	1,7	7,1	41,8	88,6	5,4	6,1
jan/07	5,9	3,2	53,0	NE	S	156	137	24,2	0,9	3,6	83,2	85,0	6,4	7,6
fev/07	6,3	2,9	45,5	NE	N	220	216	24,9	1,6	6,3	49,2	89,2	5,4	6,1
mar/07	5,2	2,4	46,5	S	SW	135	134	23,9	1,2	5,0	280,8	79,8	6,1	7,6
abr/07	5,8	3,1	54,3	N	SW	204	132	22,1	2,3	10,4	46,8	76,2	5,7	7,5
mai/07	5,8	3,1	52,7	SW	N	158	130	16,9	1,8	10,4	115,8	76,4	6,7	8,8
jun/07	5,5	2,9	52,7	N	S	255	179	16,7	2,3	14,0	11,6	79,3	6,5	8,2
jul/07	6,3	3,5	56,0	N	S	136	124	14,0	3,1	22,2	65,2	81,1	8,8	10,9
ago/07	5,2	2,7	51,7	N	S	281	165	15,7	1,7	10,5	92,2	83,2	6,1	7,4
set/07	5,8	2,8	48,8	N	S	163	100	18,9	1,2	6,6	116,8	79,8	6,9	8,7
out/07	6,1	2,8	45,6	N	S	61	61	20,4	1,0	4,9	26,8	80,9	6,7	8,3
Período	5,9	0,5	8,9	N	S	1878	1434	20,1	3,7	18,4	1197	82,18	4,4	5,3

## 7.2.2 Monitoramento da névoa salina

O monitoramento da névoa salina foi realizado através da taxa de deposição média mensal de cloretos, proveniente da vela úmida (ASTM G-140). As figuras a seguir apresentam as medidas da taxa de deposição seca de cloretos média, nos meses de referência.

A Figura 7.8 mostra a redução acentuada da taxa de deposição de cloretos com o distanciamento do mar. A taxa de deposição de cloretos a 10 metros chega a ser da ordem de 15 vezes maior que a deposição a 200 metros do mar. Isto evidencia o que já era esperado, que a agressividade por cloretos é importante nas primeiras faixas de terra, reduzindo drasticamente com o distanciamento ao mar.



**Figura 7.8 – Taxa de deposição seca média mensal a 10, 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, sem obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).**

Pode-se observar pela Figura 7.9 que a taxa de deposição de cloretos a 100 metros do mar ainda é alta, reduzindo aproximadamente pela metade aos 200 metros e caindo a valores mais baixos e muito próximos nas distâncias de 400, 600 e 1000 metros do mar.

A Figura 7.10 mostra como a presença de obstáculos pode reduzir a taxa de deposição de cloretos. Tomada a distância de 100 metros do mar, por exemplo, a taxa de deposição de cloretos reduziu da ordem de aproximadamente 10 vezes em função da presença de algumas casas entre a estação em questão e o mar. Em todas as estações onde obstáculos estavam situados entre elas e o mar houve clara redução na taxa de deposição de cloretos.

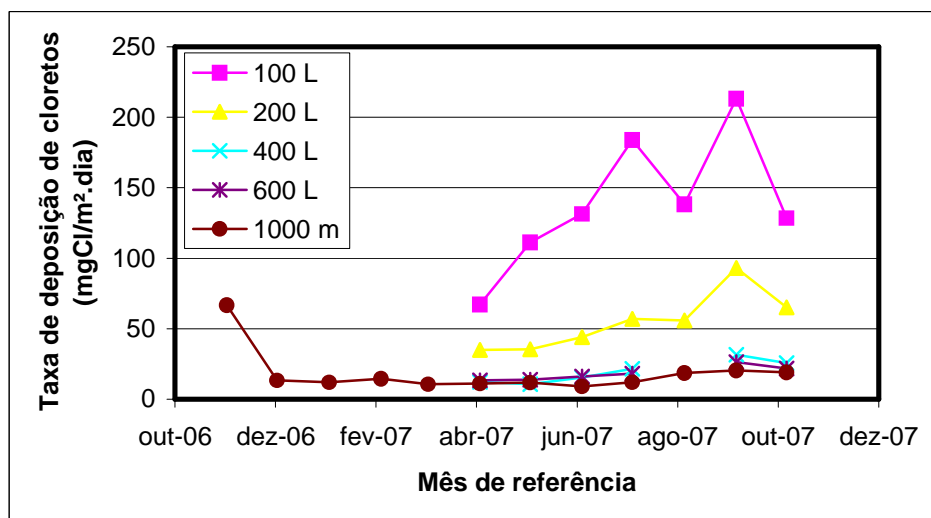


Figura 7.9 – Taxa de deposição seca média mensal a 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, sem obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).

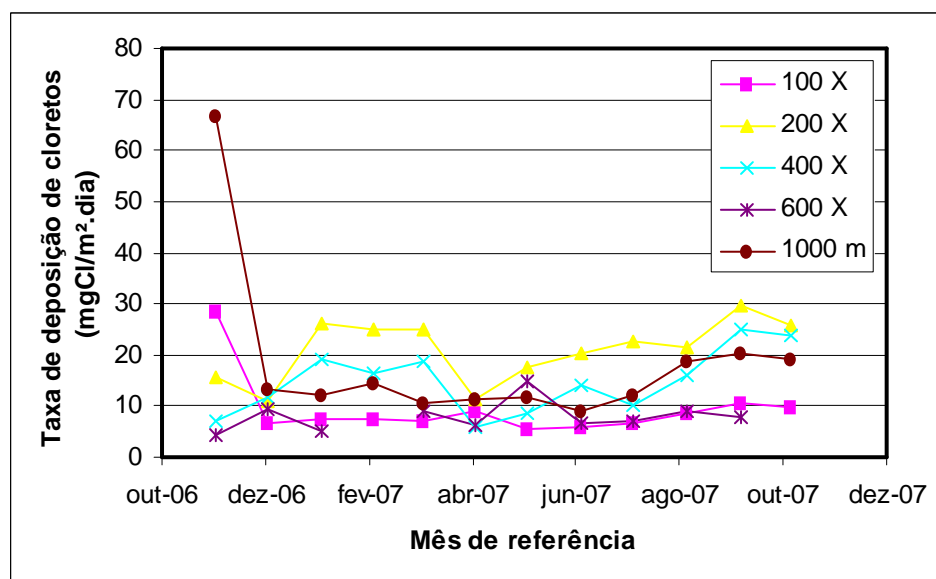


Figura 7.10 – Taxa de deposição seca média mensal a 100, 200, 400, 600 e 1000 metros da mar, com obstáculos, nos meses estudados (nov/06 a out/07).

### 7.3 ESTUDO DO INGRESSO DE CLORETOS NOS PRISMAS EXPOSTOS AO AMBIENTE DE ATMOSFERA MARINHA

#### 7.3.1 Determinação do teor de cloretos em amostras com teor conhecido de Cl<sup>-</sup>

A fim de se verificar a precisão do ensaio (titulação potenciométrica com ESI como indicador) na determinação do teor de cloretos, em pó de concreto, foram moldados 4 prismas de pasta de cimento<sup>29</sup> com teores conhecidos destes íons (pasta pura e com 0,08%, 0,20% e 0,35% de Cl<sup>-</sup> em relação à massa de cimento) e realizados os mesmos procedimentos de extração dos cloretos descrito em 6.4.2. Estes primas foram fatiados com 7 dias de idade e levados imediatamente para a estufa. O teor de cloretos encontrado na pasta pura foi acrescido aos resultados dos teores deste íon das outras pastas, sendo estes valores apresentados na Tabela 7-16.

**Tabela 7-16 - Verificação do erro experimental para determinação de cloretos em pó de concreto.**

[% Cl] teórica <sup>30</sup>	n	Média ensaio	Desv. Pad.	Erro (%)
pura	3	0,0177	0,0007	-
0,0845	6	0,0812	0,0062	-3,91777
0,2012	4	0,1948	0,0023	-3,18286
0,3516	6	0,3409	0,0035	-3,05446

Com os resultados desta tabela foi calculado o desvio padrão combinado e assumido como igual o desvio padrão dos grupos, obtendo-se o mesmo intervalo de confiança (de 95%) para todas as concentrações de cloretos.

#### 7.3.2 Perfis de concentração de cloretos nos primas expostos ao ambiente marinho

Os perfis de concentração de cloretos nos prismas expostos às distâncias estudadas e nas respectivas idades são apresentados a seguir, com intervalo de confiança de 95%. O teor de pozolana contido no cimento, considerado como o resíduo insolúvel apresentado no relatório da indústria fabricante (item 7.1.1), foi acrescentado à massa de resíduo solúvel determinado pelo procedimento descrito em 6.4.2 a fim de se obter a massa total do cimento CP-IV utilizada no

<sup>29</sup> CPIV, o mesmo utilizado no concreto dos prismas expostos ao ambiente marinho e relação a/c 0,4.

<sup>30</sup> % em relação à massa de cimento.

traço do concreto e ser possível a determinação do teor de cloretos em relação à de cimento. Na Figura 7.11 é apresentado o perfil de ingresso dos cloretos de um dos prismas que não foi exposto ao ambiente marinho<sup>31</sup> (chamado de branco), que foi ensaiado aos 12 meses de idade, para verificação da quantidade de cloretos contida na matéria-prima. Da Figura 7.12 à Figura 7.21 são apresentados os perfis de cloretos (com base nos dados do Anexo D) nas idades ensaiadas para cada distância de exposição (em relação ao mar), bem como a profundidade de carbonatação atingida aos 12 meses de exposição.

A Tabela 7-17 apresenta o resumo das profundidades de carbonatação nos concretos com 12 meses de exposição nas respectivas distâncias em relação ao mar (estações). No Anexo C podem ser visualizadas algumas determinações da profundidade de carbonatação nos prismas.

**Tabela 7-17 – Profundidades de carbonatação nos prismas com 12 meses de exposição.**

<b>Estação</b>	<b>Prof. Carb. (mm)</b>
10m	7,12
100L	4,81
200L	5,12
400L	6,15
600L	5,66
1000m	4,89
100X	4,19
200X	5,94
400X	5,85

---

<sup>31</sup> Ficou armazenado no laboratório da UFSC (GPEND), envelopado com saco plástico para que não houvesse contaminação.



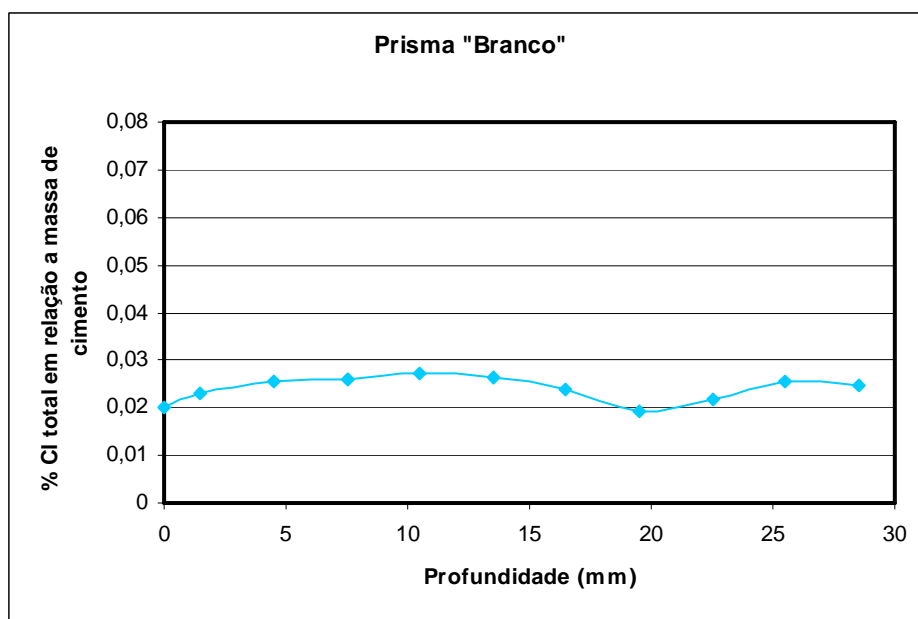


Figura 7.11 – Perfil de cloretos no prisma “Branco” aos 12 meses.

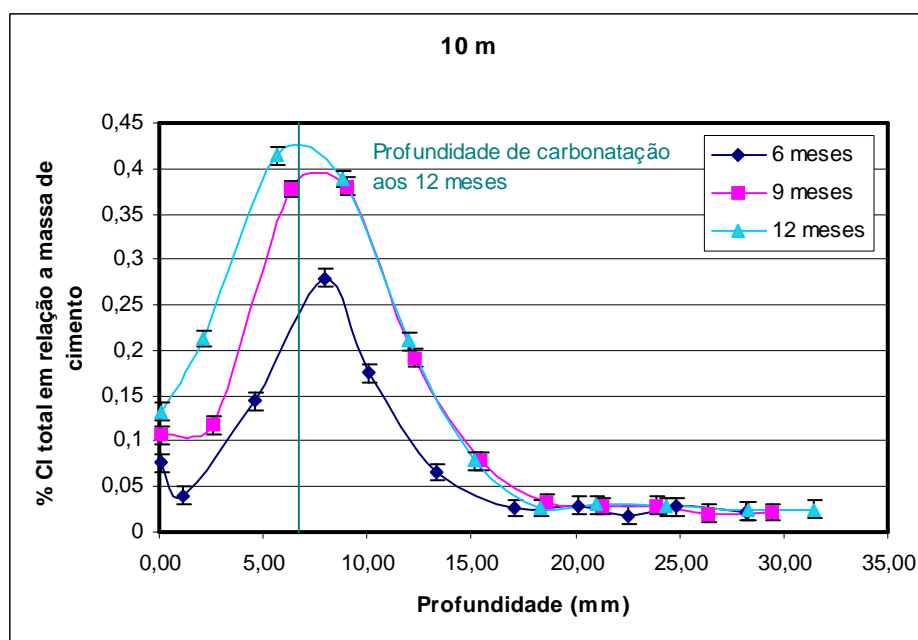
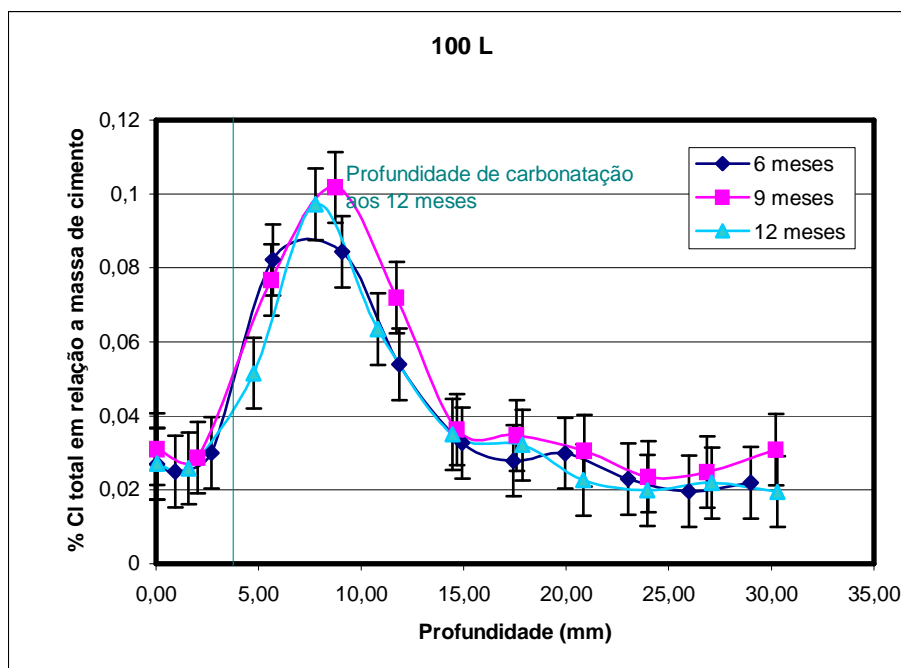
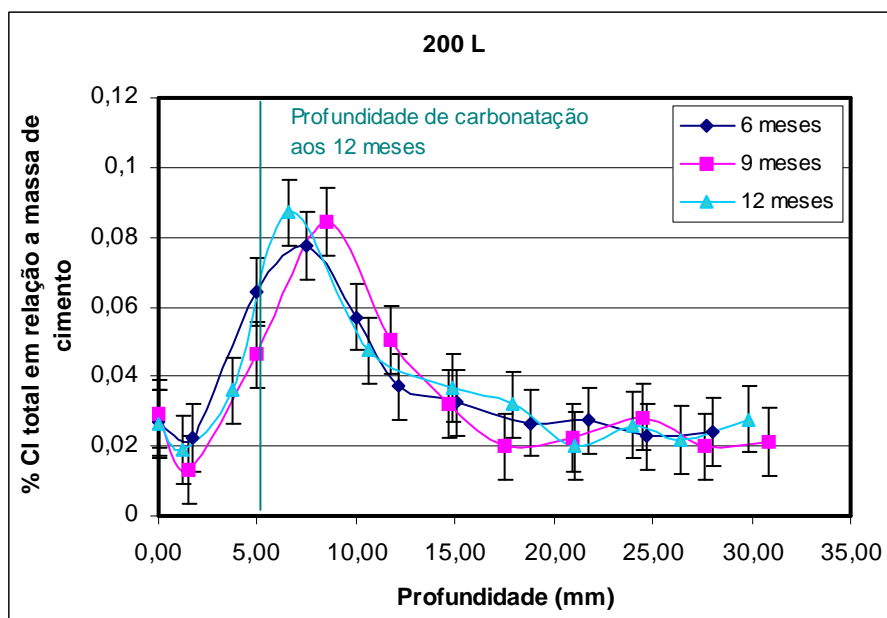


Figura 7.12 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 10 metros do mar aos 6, 9 e 12 meses.



**Figura 7.13 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 100 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.**



**Figura 7.14 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 200 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.**

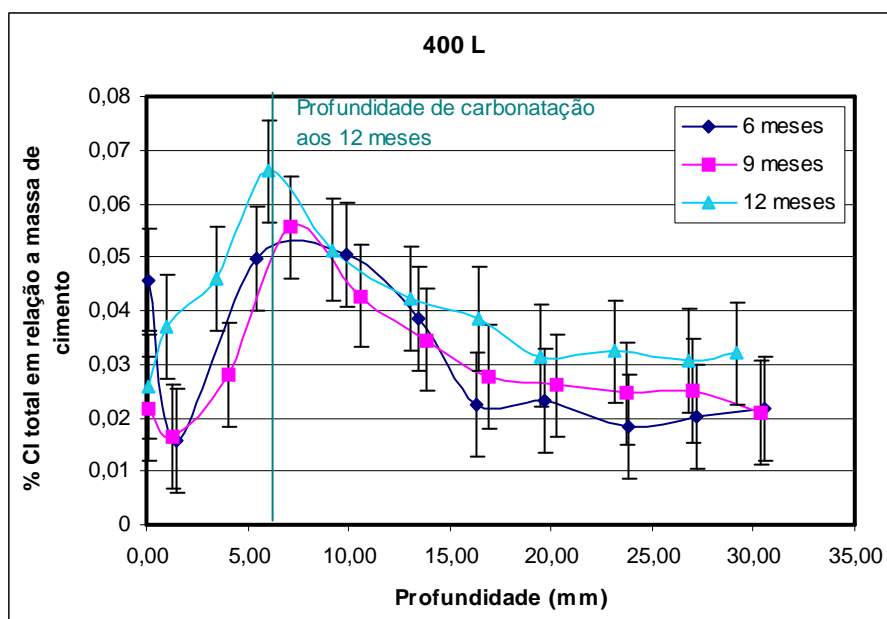


Figura 7.15 – Perfis de cloratos dos concretos expostos a 400 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.

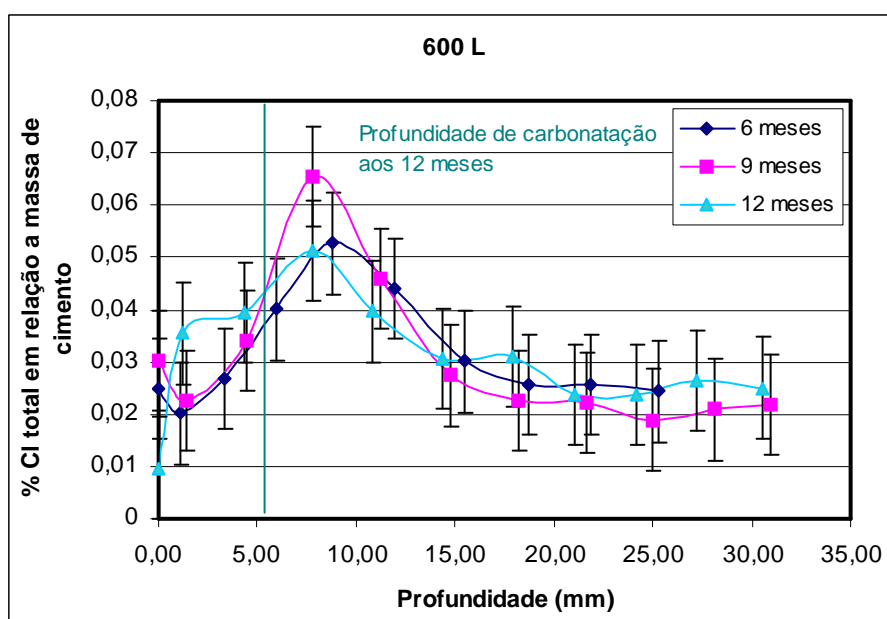


Figura 7.16 – Perfis de cloratos dos concretos expostos a 600 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.

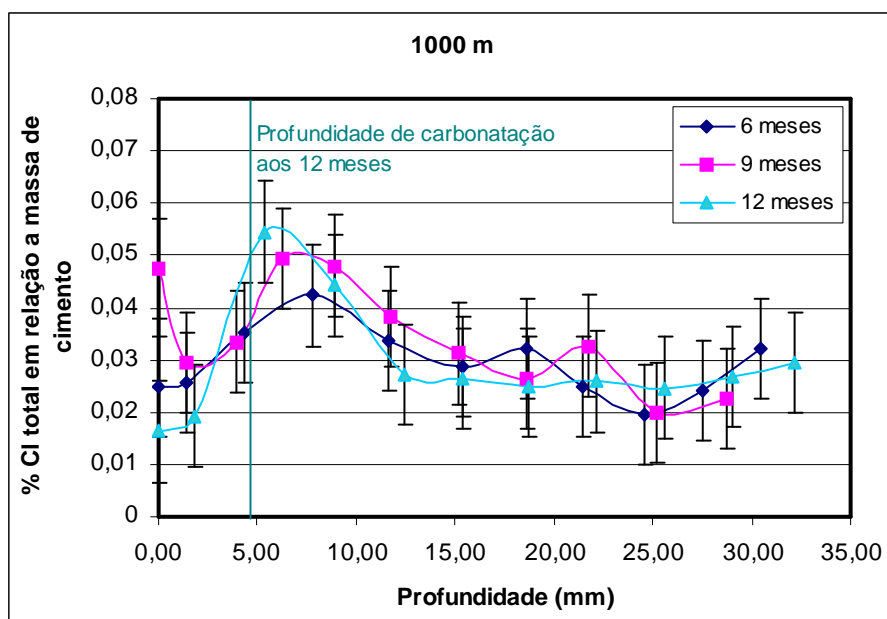


Figura 7.17 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 1000 metros (livres de obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.

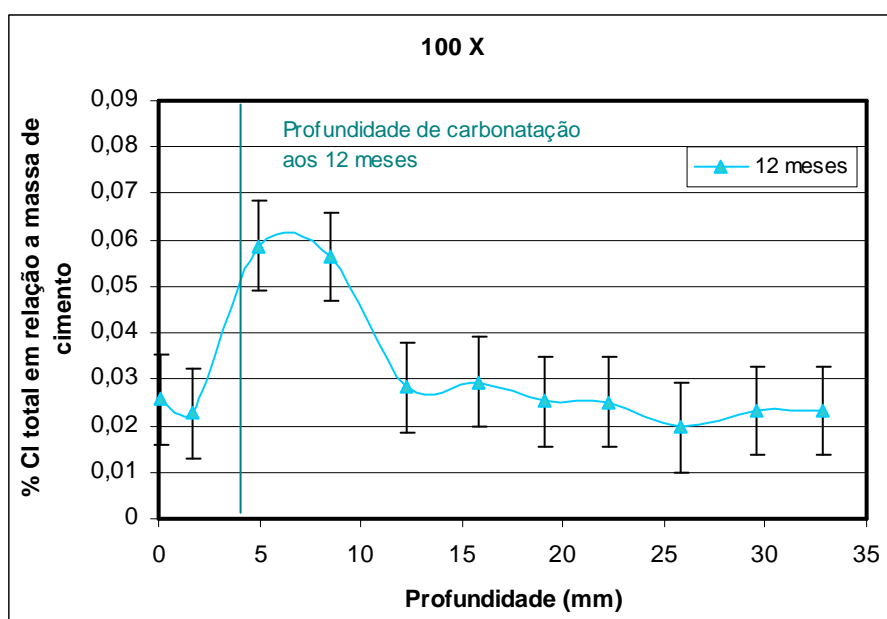


Figura 7.18 – Perfil de cloretos do concreto exposto a 100 metros do mar (com obstáculos) aos 12 meses.

Os prismas relativos a nove e seis meses de exposição foram extraviados e por isso na figura anterior não constam os dados destes períodos.

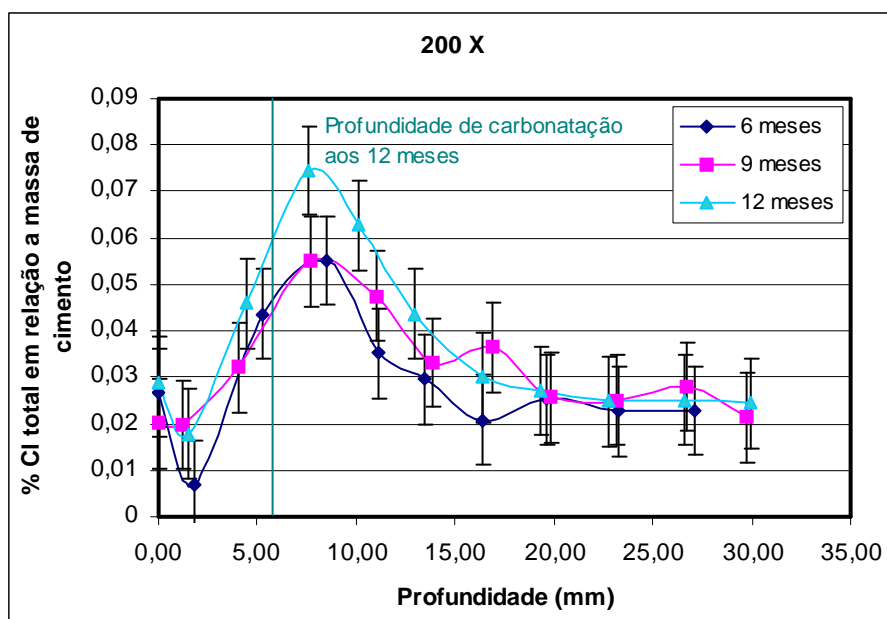


Figura 7.19 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 200 metros (com obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.

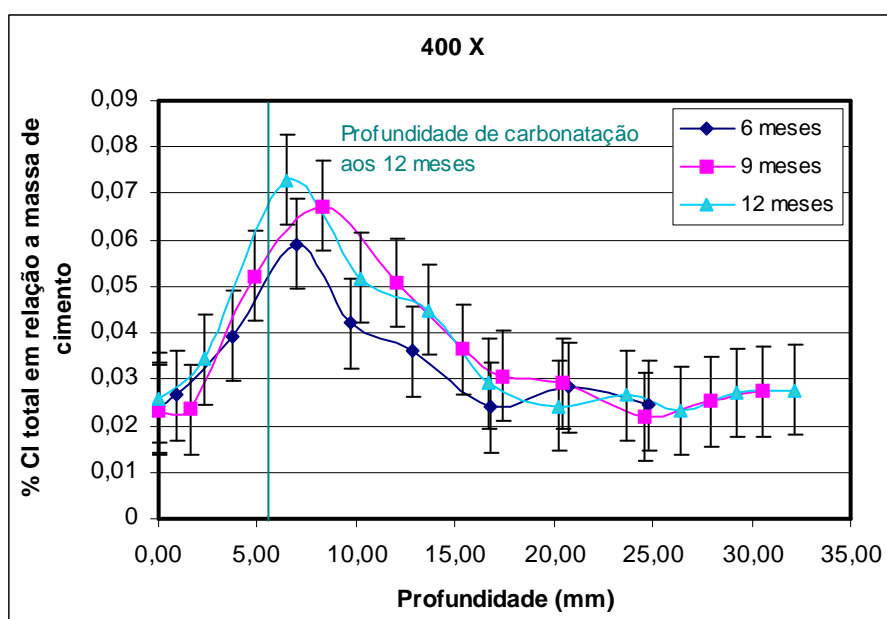


Figura 7.20 – Perfis de cloretos dos concretos expostos a 400 metros (com obstáculos) do mar aos 6, 9 e 12 meses.

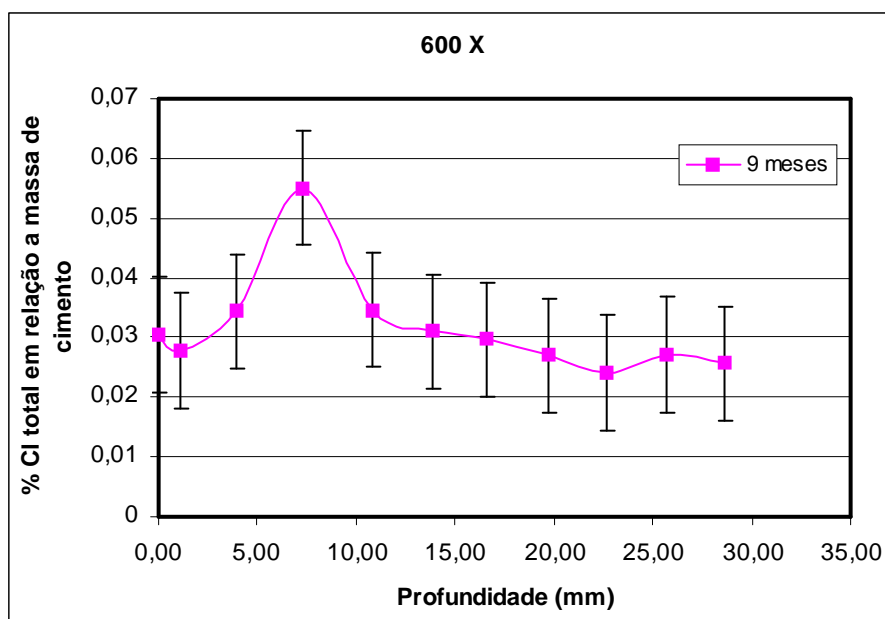


Figura 7.21 – Perfil de cloretos do concreto exposto a 600 metros do mar (com obstáculos) aos 9 meses.

Os prismas relativos aos períodos de 6 e 12 meses de exposição foram extraviados e por isso não constam, na figura anterior, os perfis relativos a estes períodos.

## **8 ANÁLISE DOS RESULTADOS**

Neste capítulo é feita a análise dos resultados apresentados no capítulo anterior e está dividido em três partes: monitoramento ambiental, névoa salina e perfis de cloretos nos prismas expostos ao ambiente de atmosfera marinha.

### **8.1 NÉVOA SALINA**

Dentre os fatores que influenciam a taxa de deposição de cloretos, pode-se citar a distância em relação ao mar, a velocidade do vento, a presença de obstáculos e a energia de quebra das ondas como os principais.

A energia de quebra de ondas, apesar de ser fator fundamental para a geração do aerosol, não foi possível de ser analisada neste trabalho, pois o equipamento do Laboratório de Hidráulica Marítima da Universidade Federal de Santa Catarina, que fazia a medição das alturas das ondas e a direção das vagas, foi desativado em meados de 2005 por falta de verbas para manutenção. Não havendo nenhum outro equipamento na região que registre tais dados, a análise inicialmente prevista tornou-se impossível.

#### **8.1.1 Influência da distância em relação ao mar**

Como pode ser observado no subitem 7.2.2, com o distanciamento em relação ao mar, a taxa de deposição de cloretos decresce consideravelmente. A Figura 8.1 apresenta a relação encontrada na presente pesquisa entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos. Para uma melhor visualização da curva de tendência, a Figura 8.2 apresenta a mesma relação com uma escala diferente no eixo da deposição e a Figura 8.3 com escala diferente no eixo da distância e da deposição.

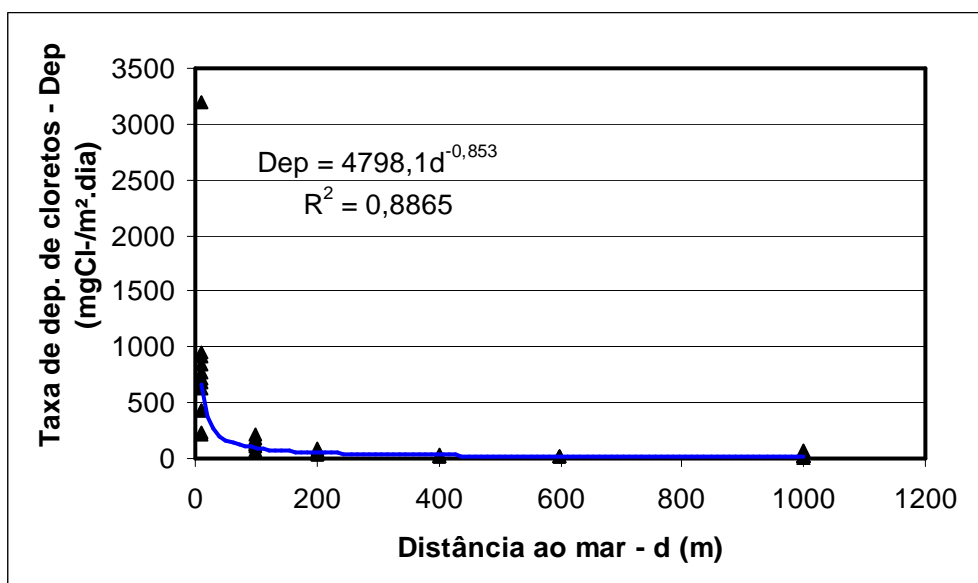


Figura 8.1 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos.

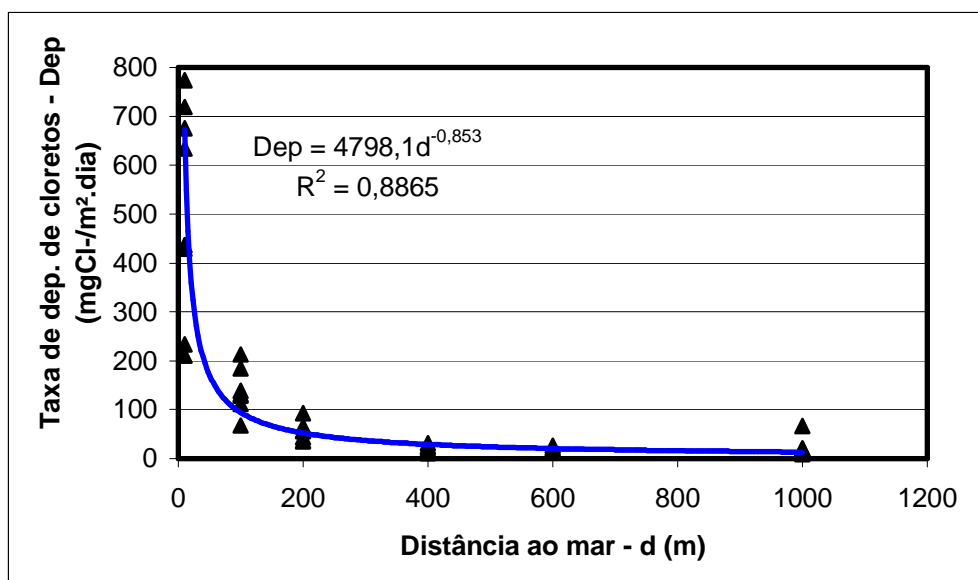
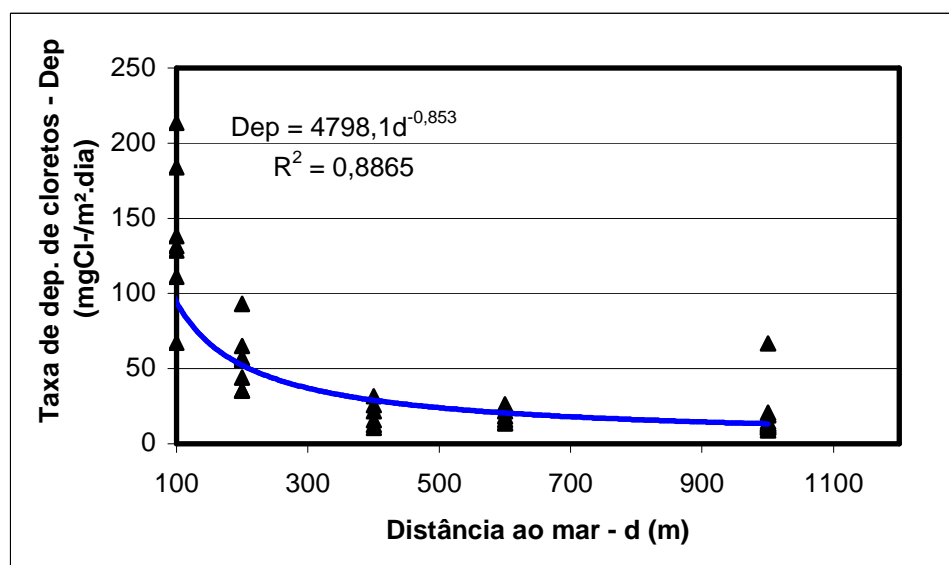


Figura 8.2 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos: escala em y modificada.

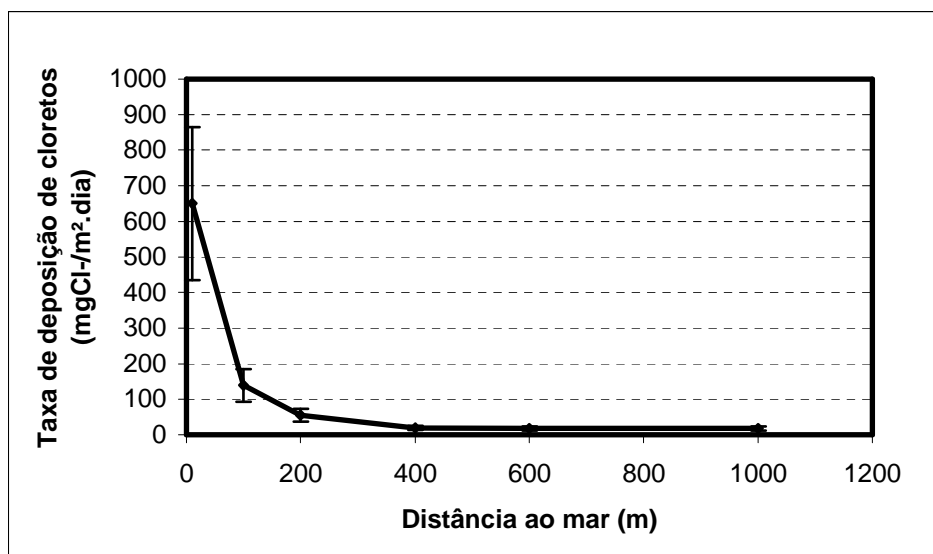




**Figura 8.3 - Relação entre a taxa de deposição de cloretos e a distância em relação ao mar, para as estações livres de obstáculos: escalas em x e y modificadas.**

A relação que melhor representou o fenômeno (com  $r^2 = 0,89$ ) foi a do tipo  $Dep = a.d^{-b}$ , sendo que relações do tipo  $Dep = a.e^{(-b).d}$ , escolhidas por Meira (2004) como as que melhor representaram seus resultados, não apresentaram boa relação entre as duas variáveis ( $r^2 = 0,19$ ) no presente estudo. Isto porque, dependendo das variações em torno da média (desvio padrão) e de outras variáveis (regime de ventos e energia de ondas, p.e.), a relação entre deposição de cloretos e distância em relação ao mar pode variar de região para região, não sendo uma lei universal o tipo de relação entre as variáveis.

Para fins de previsão de vida útil das estruturas (o que não faz parte do escopo deste trabalho), pode ser utilizada deposição média anual (ou de um período específico de tempo). Para isto, apresenta-se a Figura 8.4, que mostra a taxa de deposição média no período de coleta de cada estação, com intervalo de confiança de 95 %. Mais uma vez fica clara a redução da deposição com o distanciamento do mar.



**Figura 8.4 – Taxa de deposição média de cloretos, em função da distância em relação ao mar, durante o período de coleta de cada estação.**

### 8.1.2 Influência da velocidade do vento

A velocidade do vento influencia a formação do aerossol marinho mas, principalmente, seu transporte no sentido continental. É necessário, portanto, considerar os ventos capazes de transportar o aerossol no sentido continental que, no caso em estudo, são os ventos dos quadrantes S e SE.

Um parâmetro importante na análise da influência do vento é o chamado “*wind power*” ( $w$ ), já explicado no subitem 2.3.2, que considera, simultaneamente, o tempo de atuação de cada vento e sua intensidade. Isto porque, ventos brandos e constantes podem produzir quantidades de aerossol compatíveis com ventos intensos porém de curta duração e, a análise isolada da intensidade poderia induzir erro. Entretanto, há uma falha na utilização deste parâmetro quando se quer determinar a distância, em relação ao mar, limite entre as zonas de agressividade II e III: ainda que a produção de aerossol de ventos brandos e duradouros possa ser significativa, em função das baixas velocidades do vento, o aerossol não avança por muitos metros, depositando-se nas primeiras faixas de terra; ventos mais intensos, ainda que de curta duração, transportam o aerossol por distâncias maiores antes que as partículas (que também são maiores neste caso) se depositem, estendendo a faixa de agressividade marinha. Por este motivo, foi escolhida a direção dos ventos mais intensos da região e não somente a direção predominante (N/NE) no presente

estudo. A Tabela 8-1 apresenta o resumo das taxas de deposição de cloretos médias mensais e do parâmetro “*wind power*” mensal. Em função da deficiência nos dados de vento dos meses de dezembro de 2006 e outubro de 2007, o *w* médio foi calculado desconsiderando estes.

**Tabela 8-1 – Taxa de deposição de cloretos média mensal e do período (mg Cl/m<sup>2</sup>.dia).**

Mês referência	<i>Wind power</i> (m.h/s)	Estação									
		10 m	100L	200L	400L	600L	1000 m	100 X	200 X	400 X	600 X
nov/06	2075,1	3196,7					66,8	28,5	15,7	7,2	4,4
dez/06	495,8*	233,6					13,3	6,5	10,9	11,7	9,3
jan/07	1276,3	846,9					13,3	8,2	29,0	21,3	5,8
fev/07	1020,8	774,3					14,6	7,5	24,8	16,3	
mar/07	1040,7	428,8					10,6	6,9	25,0	18,6	9,0
abr/07	837,5	210,5	67,3	35,0	12,3	13,3	11,2	8,9	11,3	6,0	6,4
mai/07	964,7	436,9	111,3	35,5	10,6	13,9	11,7	5,4	17,4	8,4	14,8
jun/07	1341,2	719,0	131,4	44,1	15,5	16,1	9,0	6,0	20,4	14,0	6,5
jul/07	1208,3	958,1	183,9	57,0	21,5	18,1	11,9	6,7	22,8	10,2	6,9
ago/07	1171	633,6	138,3	55,8			18,7	8,6	21,5	16,2	8,8
set/07	1035	915,3	213,3	93,1	31,6	26,3	20,4	10,3	29,8	25,1	7,8
out/07	473,5*	676,0	128,4	65,1	25,6	21,8	19,1	9,9	25,7	23,7	
Média	1197,1	835,8	139,1	55,1	19,5	18,3	18,4	9,4	21,2	14,9	8,0

Para uma melhor visualização do comportamento do “*wind power*” ao longo do período estudado apresenta-se a Figura 8.5, onde foram excluídos os meses com deficiência nos dados das velocidades de vento. Nota-se que, com exceção do mês de novembro de 2006, os valores de *w* parecem oscilar em torno de um valor médio sem grandes variações (*Sd* = 161 m.h/s).

A Figura 8.6 apresenta a relação entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “*wind power*” (*w*) mensal, relativo aos ventos sul e sudeste, para a estação a 10 metros do mar. De todas as análises feitas com o parâmetro *w*, foram retirados os dados dos meses de dezembro de 2006 e outubro de 2007, pois metade dos dados de velocidade de vento destes meses foram prejudicados por falha na coleta.

\* Os dados de ventos destes meses estão incompletos, o que impossibilita a análise precisa do parâmetro.

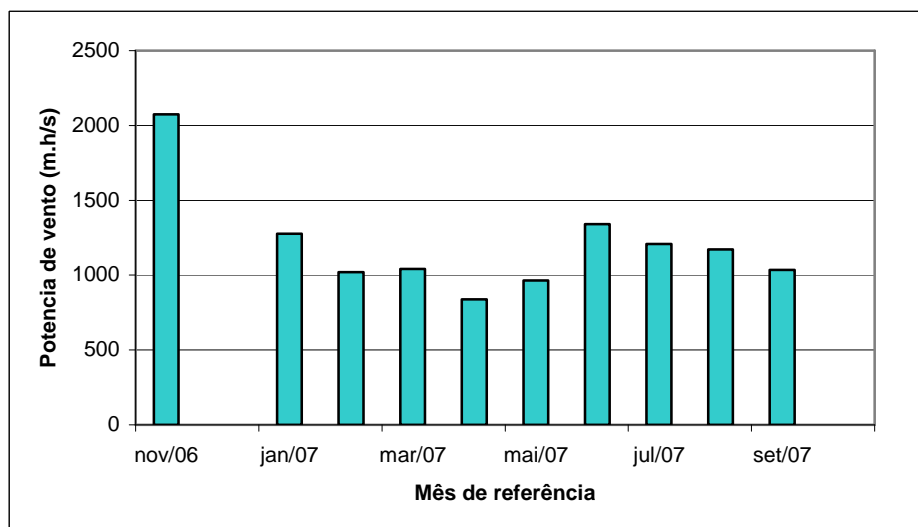


Figura 8.5 – Comportamento do “wind power” (w) ao longo do período estudado.

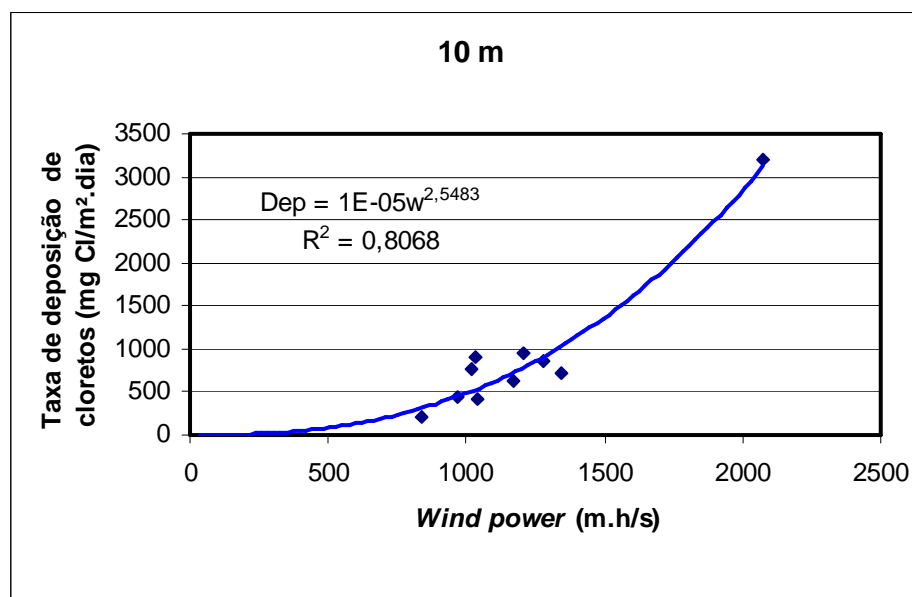


Figura 8.6 – Relação entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “wind power” mensal para a estação a 10 metros do mar.

As relações encontradas entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “w” para as estações livres de obstáculos são apresentadas na Tabela 8-2.

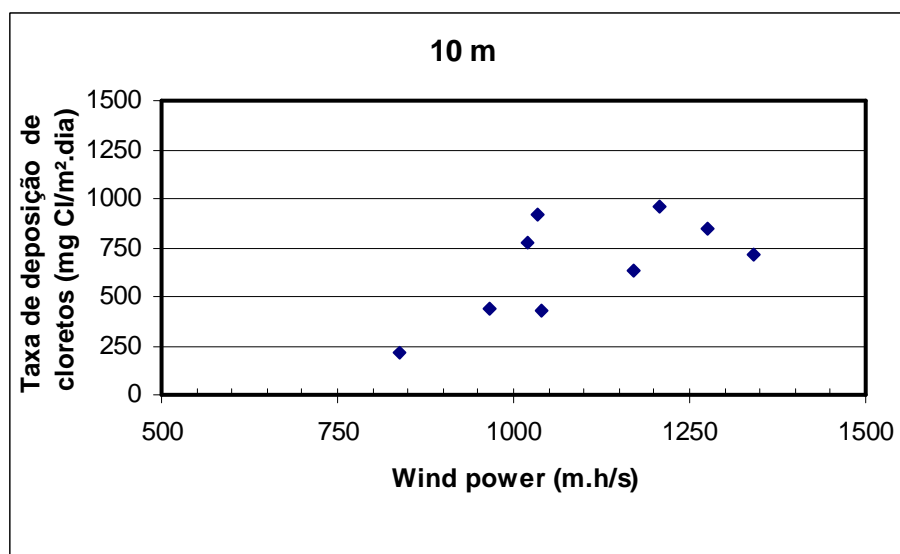
**Tabela 8-2 – Relações entre a taxa de deposição de cloretos e o parâmetro “w” mensal, para as estações livres de obstáculos.**

Distância ao mar (m)	Relação	r <sup>2</sup>
10	Dep = 10 <sup>-5</sup> .w <sup>2,5483</sup>	0,807
100	Dep = 0,0054.w <sup>1,4473</sup>	0,368
200	Dep = 0,4339.w <sup>0,6805</sup>	0,100
400	Dep = 0,0457.w <sup>0,8484</sup>	0,127
600	Dep = 0,7552.w <sup>0,4470</sup>	0,093
1000	Dep = 10 <sup>-4</sup> .w <sup>1,6730</sup>	0,520

Os baixos valores de r<sup>2</sup> encontrados nas relações apresentadas nesta tabela indicam que o vento não é o único responsável pela formação do aerossol. Como já foi dito no subitem 2.3.5, a energia de quebra das ondas é também um fator de grande relevância e será tanto ou mais relevante que o vento, dependendo do regime de ventos e ondas de cada região. A análise do regime de ondas, prevista inicialmente nesta pesquisa, não foi possível pelos motivos já expostos em 8.1, o que prejudica de forma significativa este ponto de análise. Entretanto, observando-se a Figura 8.7<sup>32</sup>, que é a repetição da Figura 8.6, com alteração de escala, nota-se que, para um mesmo “wind power”, por exemplo de aproximadamente 1050 m.h/s, a taxa de deposição nos meses de março, fevereiro e setembro de 2007 foi de 429 mg Cl<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>.dia, 774 mg Cl<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>.dia e 915 mg Cl<sup>-</sup>/m<sup>2</sup>.dia, respectivamente, mostrando que existe, além do vento, outra variável que influencia significativamente a taxa de deposição. Tal variável, provavelmente, é a energia das ondas na praia, pois os dados ambientais coletados no presente estudo não demonstram diferenças significativas nos referidos meses, exceto a média de ventos, que não apresentou relação direta com a taxa de deposição.

---

<sup>32</sup> Esta análise foi realizada apenas na estação a 10 metros do mar, pois esta é a que melhor reflete a formação do aerossol propriamente, dependendo menos que as outras da capacidade de transporte do aerossol em função do regime de ventos.



**Figura 8.7 – Taxa de deposição de cloretos em função do “wind power”, com escala modificada, na estação a 10 metros do mar.**

### 8.1.3 Influência da presença de obstáculos

Como os dados relativos às estações livres de obstáculos foram coletados durante sete meses, contra doze das estações com presença de obstáculos, a análise da redução da deposição, em função da presença de obstáculos, deve ser feita apenas no período em que as estações com e sem os obstáculos registraram a taxa de deposição de cloretos simultaneamente. A Tabela 8-3 apresenta esta redução para cada distância estudada com e sem obstáculos. Observa-se que reduções de até 94,3 % podem ser provocadas, dependendo dos obstáculos presentes no caminho do aerosol. A quantificação destes obstáculos é muito difícil, pois se deveria considerar, entre outros fatores, a altura, a rugosidade, a área exposta, a largura do obstáculo e sua distância até o ponto de deposição analisado. Este tipo de análise demandaria muitos meses de estudo sendo necessário o uso de túnel de vento e, por isso, apresenta-se apenas de forma genérica (podem ser visualizados os obstáculos no ANEXO - A) a influência dos obstáculos, com o intuito de indicar que este é um parâmetro muito importante, e que pode modificar sensivelmente a classificação da agressividade do meio (se classe II ou III, de acordo com a NBR 6118/2003).

O estudo aprofundado deste fator pode trazer benefícios imediatos à indústria da construção civil e ao meio ambiente. À indústria da construção civil, por reduzir os cobrimentos de concreto (da CAA III para a CAA II reduz 1 cm) e, conseqüentemente, o consumo de aço; ao meio ambiente,

por reduzir o consumo de cimento (concreto classe 30 MPa para CAA III e 25 MPa para CAA II, além da relação a/c máxima ser de 0,55 e 0,60, respectivamente), que produz grande quantidade de gás carbônico em sua fabricação.

**Tabela 8-3 – Redução da deposição de cloretos em função da presença de obstáculos.**

Mês referência	Distância ao mar (m)							
	100		200		400		600	
	L	X	L	X	L	X	L	X
abr/07	67,3	8,9	35,0	11,3	12,3	6,0	13,3	6,4
mai/07	111,3	5,4	35,5	17,4	10,6	8,4	13,9	14,8
jun/07	131,4	6,0	44,1	20,4	15,5	14,0	16,1	6,5
jul/07	183,9	6,7	57,0	22,8	21,5	10,2	18,1	6,9
ago/07	138,3	8,6	55,8	21,5	-	16,2	-	8,8
set/07	213,3	10,3	93,1	29,8	31,6	25,1	26,3	7,8
out/07	128,4	9,9	65,1	25,7	25,6	23,7	21,8	-
Período	139,1	8,0	55,1	21,2	19,5	14,8	18,3	8,5
<b>Redução (%)</b>	<b>94,3</b>		<b>61,4</b>		<b>24,2</b>		<b>53,2</b>	

## 8.2 PENETRAÇÃO DE CLORETOS NO CONCRETO EXPOSTO AO AMBIENTE DE ATMOSFERA MARINHA

A quantidade de cloretos existente no próprio concreto é apresentada na Figura 7.11, que mostra uma tendência ao valor médio de 0,025% de cloreto em relação à massa de cimento, bem abaixo do limite de 0,15% preconizado pela NBR 12655 (2006). Este teor diz respeito aos íons cloro contidos na água de amassamento e, eventualmente, na areia, brita, cimento e aditivo utilizados na dosagem do concreto.

Como já era esperado, o prisma de concreto exposto a 10 metros do mar (Figura 7.12), durante doze meses, foi o que apresentou maior pico (0,425%) de concentração de cloretos em relação à massa de cimento. Este pico atingiu a profundidade de aproximadamente 7,0 mm no período de doze meses. Muito próximo deste pico encontra-se o referente ao período de nove meses de exposição (aproximadamente 0,39%) e já bem abaixo, o pico referente ao período de seis meses

(aproximadamente 0,28%), sendo os picos de seis e nove meses quase que exatamente na mesma profundidade (8 mm).

Conforme verificado por Calçada (2004), o coeficiente de difusão dos cloretos no concreto diminui com o passar do tempo, para concretos dosados com cimento CP-IV, ainda que a concentração do meio permaneça constante, pois, com o avanço das reações pozolânicas, o tamanho dos poros e sua interconexão tendem a diminuir em função dos produtos dessas reações. De maneira geral, pode-se fazer este tipo de análise considerando os dados da Tabela 8-4, que apresenta a deposição acumulada nos períodos de exposição e a deposição acumulada entre os períodos.

**Tabela 8-4 – Deposição de cloretos acumulada e entre períodos para a estação a 10 metros do mar.**

<b>Tempo (meses)</b>	<b>Deposição acumulada (mg/m<sup>2</sup>)</b>
6	180 946
9	244 169
12	311 312
entre 6 e 9	63 223
entre 9 e 12	67 144

Observando-se os dados dessa tabela, seria esperado um incremento na quantidade de cloretos no interior do concreto maior entre nove e doze meses que entre seis e nove meses de exposição. Isto não aconteceu, provavelmente pela redução do coeficiente de difusão de cloretos como resultado das reações pozolânicas. Outro fator, porém, provavelmente teve forte influência neste resultado. A precipitação acumulada no período de nove a doze meses foi superior à do período de seis a nove meses (239 mm contra 193 mm, respectivamente), de tal forma que os 46 mm de chuva a mais no último período devem ter reduzido a concentração de cloretos na superfície do concreto (que ficava exposta à chuva) e, por consequência, a taxa de ingresso destes íons no concreto.



No concreto exposto a 100 metros do mar, livre de obstáculos (Figura 7.13), observa-se que o pico de cloretos no interior do prisma aos doze meses de exposição é menor que aos nove<sup>33</sup>. Como a taxa de deposição de cloretos a 100 metros é bem inferior à mesma taxa a 10 metros do mar, o efeito da chuva deve ser mais significativo naquela, uma vez que a concentração de cloretos na superfície do concreto é menor. Dependendo da relação entre a concentração superficial e a quantidade de sal que a chuva remove da superfície do concreto, o fluxo difusivo pode se inverter e ocorrer de dentro para fora da peça, reduzindo a concentração no interior. Provavelmente por isso o pico aos 12 meses ficou abaixo do pico aos 9 meses de exposição.

Além disso, observa-se a expressiva redução de concentração de cloretos no interior do concreto a 100 metros do mar quando comparado com os prismas expostos a 10 metros. A redução média da taxa de deposição, nos meses em que há dados relativos às duas distâncias foi de 77,3% e a redução do pico de concentração de cloretos no interior do concreto aos 12, 9 e 6 meses foi de 77,4%, 74,4% e 68,52%, respectivamente, mostrando que a medida feita pela vela úmida pode guardar boa proporção com o ingresso dos cloretos no concreto, pelo menos nestas primeiras distâncias.

O fato do pico de concentração de cloretos do prisma com nove meses de exposição (a 100 metros do mar) ter se dado um pouco mais no interior do concreto que o de 12 meses pode ser explicado por dois motivos: como a microestrutura dos concretos com CP-IV tende a ficar cada vez mais fechada (porosidade e interconexão porosa menores), o ingresso dos íons vai sendo dificultado com o tempo, havendo uma concentração maior nas primeiras camadas superficiais; se o fluxo difusivo dos íons realmente foi alterado em função do efeito de lavagem superficial pela chuva, nos últimos três meses de exposição, o pico pode ter se deslocado no sentido da superfície.

O perfil do prisma exposto a 200 metros do mar, livre de obstáculos (Figura 7.14), apresenta um comportamento parecido, com o pico de concentração dos nove meses 2 mm mais para dentro que o mesmo pico aos doze meses. Neste caso, porém, os dois picos de concentração encontram-se quase que no mesmo patamar.

---

<sup>33</sup> Teoricamente, quanto maior o tempo de exposição maior a concentração de cloretos no interior do concreto.

A redução média na taxa de deposição de cloretos de 10 para 200 metros do mar foi de 90,7% enquanto que a redução no pico de concentração de cloretos no interior do concreto, foi de 79,8%, 78,2% e 73,21% para 12, 9 e 6 meses de exposição, respectivamente. Novamente, observa-se que com o passar do tempo a redução é maior, o que pode ser explicado pelas mudanças na microestrutura do concreto.

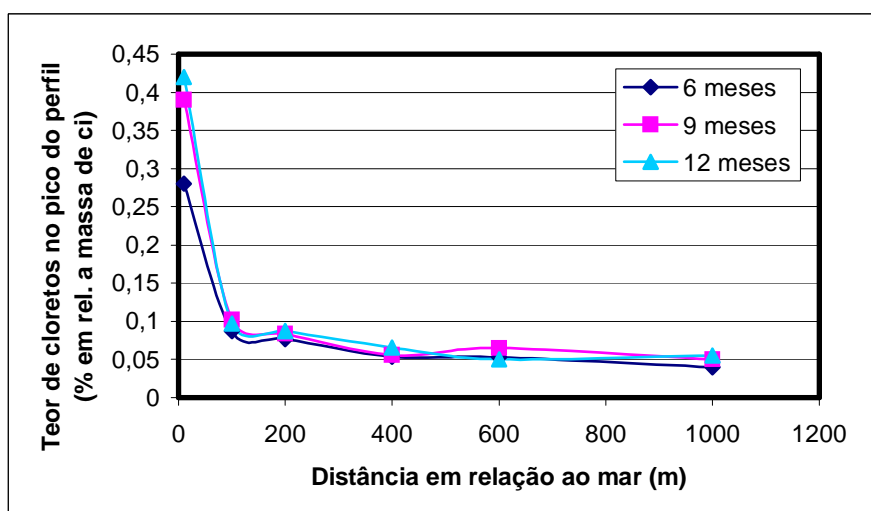
A 400 metros de distância em relação ao mar, livre de obstáculos (Figura 7.15), o comportamento foi diferente. Observa-se que o pico referente aos doze meses de exposição fica acima do pico referente aos nove meses. Essa estação estava localizada na parte com a vegetação mais alta de toda a faixa de terra da pesquisa. Apesar do aparato de vela úmida ter ficado acima desta vegetação (150 cm do solo), os blocos, que no início da pesquisa também tinham ficado acima, acabaram ficando na mesma altura da vegetação no final do período, por conta do crescimento desta, o que não ocorreu com as outras estações. Esta vegetação pode ter servido de barreira para a chuva dirigida pelo vento sul, diminuindo a quantidade de água de lavagem dos blocos mas ainda permitindo a deposição salina.

A curva mais distribuída (pico menos pronunciado) do perfil relativo aos 6 meses, provavelmente foi devida a uma interconexão quase que constante dos 5 mm a 10 mm de profundidade, e por isso um teor de cloretos similar nestas profundidades.

Na Figura 7.16, que se refere ao concreto exposto a 600 metros do mar, livre de obstáculos, nota-se um acúmulo de cloreto nos primeiros 5 mm (aos 12 meses de exposição), diferente dos outros casos, com o pico de concentração relativo aos 12 meses de exposição no mesmo patamar que o relativo aos 6 e bem abaixo do referente aos 9 meses. Este acúmulo nas primeiras “fatias”, aos 12 meses, indica que provavelmente este prisma em particular deve ter ficado com a estrutura mais fechada a partir dos 5 mm, ou seja, com uma interconexão porosa tão pobre que a difusão foi dificultada daí para dentro do concreto, o que também justifica o pico de concentração ter ficado abaixo do pico aos 6 meses.

A 1000 metros de distância em relação ao mar os picos de concentração relativos a 12 e 6 meses de exposição ficam muito próximos e seus valores já são muito baixos, pouco acima da quantidade de cloretos proveniente no concreto.

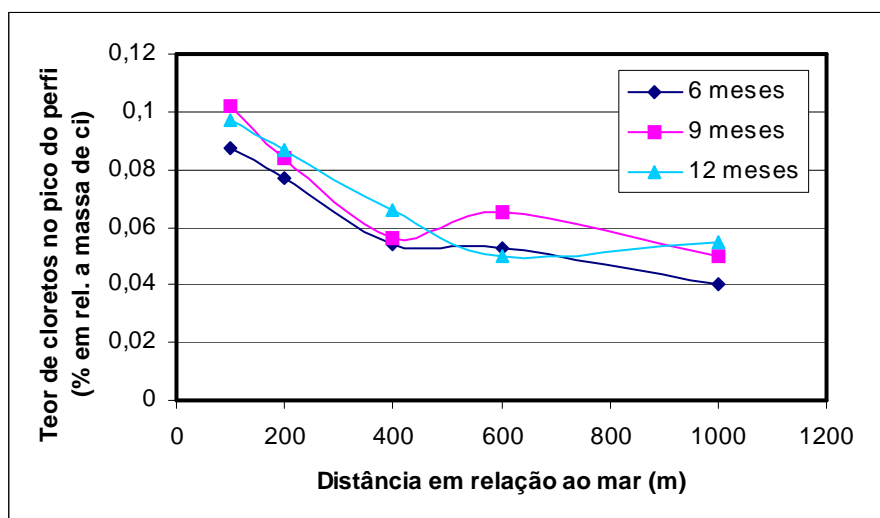
O comportamento, no que diz respeito ao teor de cloretos, dos picos dos perfis de ingresso de cloretos correspondentes aos tempos de exposição ao ambiente marinho, pode ser observado na Figura 8.8. Na Figura 8.9 os dados relativos aos prismas expostos a 10 metros do mar foram suprimidos para melhor visualização das outras tendências.



**Figura 8.8 – Teor de cloretos nos picos dos perfis de cada prisma em função da distância em relação ao mar e ao tempo de exposição.**

O pico do teor de cloretos nos concretos não depende somente de fatores externos, como a concentração de cloretos na superfície da peça, proveniente do meio externo, mas também de fatores intrínsecos ao próprio concreto. Por ser um material heterogêneo e em constante mudança (propriedades como a porosidade, a resistência mecânica e o grau de saturação, por exemplo, variam ao longo da vida útil do concreto), alguns fatores podem alterar de forma significativa suas propriedades. Como foram expostos 3 prismas em cada estação, sendo um para cada período de exposição, é possível que tenha havido diferenças nas características de cada prisma, de tal magnitude que, mesmo durante um período mais longo de exposição, alguns prismas tenham sido mais resistentes ao ingresso dos cloretos. Isto fica claro nos prismas expostos a 600 metros do mar onde, ao contrário dos outros, o prisma exposto durante nove meses apresentou um pico de concentração significativamente maior que o mesmo concreto exposto à atmosfera marinha durante doze meses. Admitindo que o efeito da chuva foi o mesmo em todos os

prismas<sup>34</sup> expostos durante o mesmo período, esse comportamento não poderia ser atribuído ao regime pluviométrico.



**Figura 8.9 - Teor de cloretos nos picos dos perfis de cada prisma (exceto os a 10 metros do mar) em função da distância em relação ao mar e ao tempo de exposição.**

Em concretos expostos ao ataque de cloretos provenientes do meio externo, os valores da literatura são variáveis no que diz respeito ao teor crítico para despassivação da armadura (ver Tabela 4-2). Este teor depende de uma série de fatores como o tipo de cimento e a forma de detecção da despassivação da armadura entre outros. Em cimentos contendo cinza volante na ordem de 30% (teor de pozolana do cimento utilizado nesta pesquisa), foram encontrados na literatura os teores críticos<sup>35</sup> de 0,50% (THOMAS, 1996), 0,68% (OH, JANG e SHIN, 2003) e 0,88 % (MEIRA, 2004). O prisma que apresentou o maior pico de concentração de cloretos foi o exposto a 10 metros do mar, que aos 12 meses de exposição apresentou pico de 0,42% de cloretos em relação à massa de cimento. Entretanto, este pico situa-se a aproximadamente 7,5 mm de profundidade, bem longe dos 30 mm de cobertura que a NBR 6118 (2003) estabelece para estruturas em zona de atmosfera marinha.

<sup>34</sup> Esta é uma presunção feita neste trabalho.

<sup>35</sup> Em relação a massa de cimento.

Fazendo uma interpolação dos perfis de ingresso de cloretos de Meira (2004), entre os períodos de 10 e 14 meses de exposição à atmosfera marinha e no concreto<sup>36</sup> exposto a 10 metros do mar, chega-se ao pico de concentração de cloretos de 0,51% aos 12 meses. No período de 12 meses Meira (2004) obteve uma deposição de cloretos acumulada, medida pela vela úmida, de 195 247 mgCl/m<sup>2</sup>, enquanto que neste trabalho, no período de 12 meses, a deposição de cloretos acumulada foi de 311 312 mgCl/m<sup>2</sup> (59% maior) e o pico do perfil de ingresso de cloretos do concreto exposto a 10 metros do mar foi de apenas 0,42 %. Isto pode ser explicado devido à grande diferença no índice de vazios do concreto desta pesquisa (9,18%) e do concreto de Meira (2004) (13,19%), na absorção capilar, 1,10 g/cm<sup>2</sup> e 1,42 g/cm<sup>2</sup> e na absorção total, 4,02% e 6,09%, respectivamente.

Como já exposto no Capítulo 3, um dos mecanismos de ingresso de cloretos mais importante em concretos expostos ao ambiente atmosférico é a absorção capilar. O concreto utilizado por Meira (2004) possuía uma absorção capilar 29% maior que a absorção do concreto desta pesquisa e, portanto, já era esperado que o ingresso de cloretos neste último fosse menor, para as mesmas condições de agressividade. Apesar da agressividade ter sido muito mais intensa em Florianópolis, o perfil de cloretos resultou em menores teores que aqueles encontrados por Meira (2004), deixando claro que a qualidade do concreto utilizado nesta pesquisa (que é o concreto comumente utilizado na região do estudo) foi muito superior a do concreto utilizado pelo referido pesquisador.

Finalmente, a Figura 8.10 apresenta os perfis de ingresso de cloretos nos prismas livres de obstáculos aos doze meses de exposição natural.

Para melhor visualização dos perfis menos pronunciados, a Figura 8.11 repete a Figura 8.10 anterior sem o perfil do prisma exposto a 10 metros do mar.

Observa-se, nestas figuras, que os perfis parecem respeitar um certo comportamento: quanto maior o teor de cloretos do pico de concentração do perfil, mais para dentro do concreto se encontra. Isto provavelmente se deve ao fato de que quanto maior a diferença de concentração

---

<sup>36</sup> CP-IV com relação a/c 0,65.

entre dois pontos (o gradiente de concentração), mais rápido será o transporte de íons de um para outro, ou seja, maior será o fluxo de massa, conforme a primeira Lei de Fick.

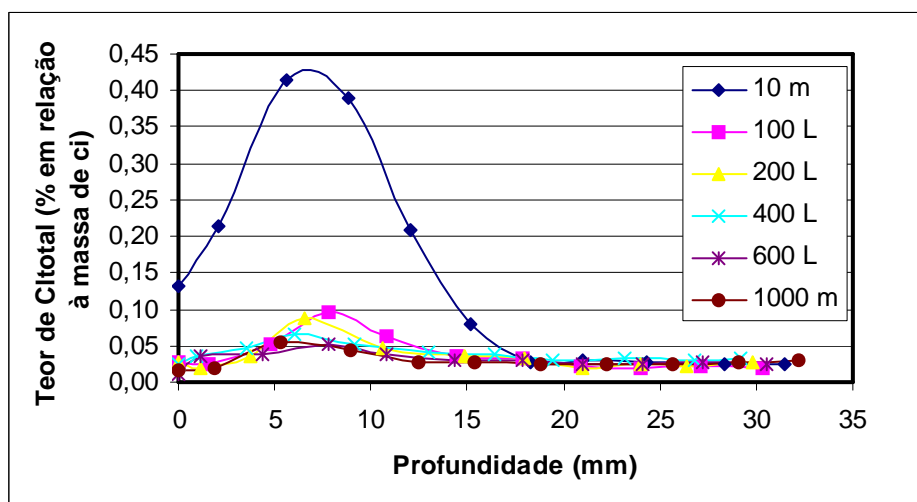


Figura 8.10 – Perfis de ingresso de cloretos dos primas livres de obstáculos aos doze meses de exposição natural.

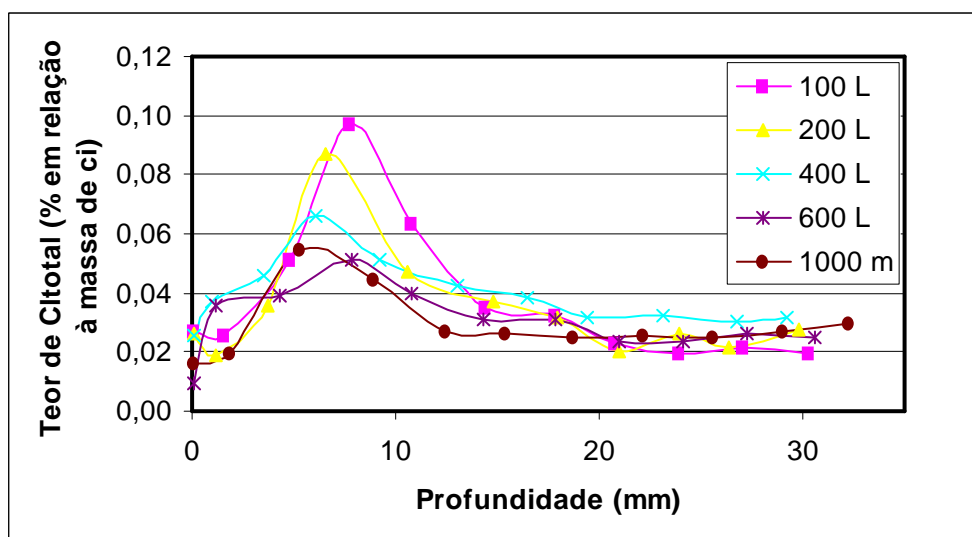


Figura 8.11 – Perfis de ingresso de cloretos dos primas livres de obstáculos (exceto a 10 metros do mar) aos doze meses de exposição natural.

Pode-se notar também a influência da distância ao mar nos perfis de cloretos dos respectivos primas, havendo drástica redução nos teores (do pico) encontrados no interior do material com o distanciamento da fonte geradora de aerosol, como, por exemplo, de 77% de 10 para 100 metros do mar. Note-se que o perfil do prisma exposto a 600 metros registrou um pico menor que o

exposto a 1000 metros. Entretanto, tomando-se a área sob estes dois perfis, até o ponto em que o teor de cloretos fica praticamente constante (“*base line*”), como sendo a quantidade total de cloretos que efetivamente ingressou no concreto (descontado o valor do “*base line*”), avalia-se que no prisma exposto a 600 metros do mar a quantidade de cloretos proveniente da atmosfera foi maior, apesar do pico ter sido menor, pois a área sob este perfil é 26,2% maior que a área sob o perfil do prisma a 1000 metros do mar.

### 8.3 SEGMENTAÇÃO DA ZONA DE ATMOSFERA MARINHA COM BASE NOS RESULTADOS DESTA PESQUISA

Com base nos resultados desta pesquisa, propõe-se, segundo a metodologia levantada por Meira (2004), a segmentação da zona de atmosfera marinha no sul da Ilha de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

Cabe salientar que a segmentação da zona de atmosfera marinha proposta por Meira (2004) leva em conta três formas de determinação desta segmentação, a saber: o comportamento da deposição de cloretos e sua redução ao longo das faixas continentais, o comportamento da concentração total média de cloretos no concreto e sua relação com a deposição na vela úmida e a vida útil da estrutura, baseada no teor de cloretos necessário para a despassivação da armadura. A Tabela 8-5 apresenta a proposta final de segmentação da zona de atmosfera marinha apresentada pelo referido autor.

**Tabela 8-5 – Proposta de Meira (2004) para a segmentação da zona de atmosfera marinha.**

Faixas de agressividade		
Nível de agressividade	Deposição média (mgCl/m <sup>2</sup> .dia)	
elevado	acima de 100	1a
moderado	entre 100 e 10	1b
mínimo	menor que 10	2

Como já mencionado, a qualidade do concreto influencia no limite de agressividade marinha, pois a segunda forma de determinação do limite entre as zonas de agressividade II e III, citadas

anteriormente, depende diretamente da qualidade do concreto. Com o intuito de se aplicar a proposta de Meira (2004) na região em estudo neste trabalho, apresenta-se a Tabela 8-6, que é um quadro comparativo entre o concreto utilizado nesta pesquisa e o do referido autor, dosado com o mesmo tipo de cimento e com a relação água/cimento mais próxima daquele concreto. Observa-se que o concreto elaborado em Florianópolis possui menor índice de vazios, absorção por capilaridade e absorção total e maior resistência à compressão aos 28 dias, o que indica melhor qualidade no que diz respeito à durabilidade, pois os agentes agressivos terão mais dificuldade para penetrar neste concreto do que no elaborado por Meira (2004). Desta forma, adotando-se os limites propostos por esse autor para segmentação da zona de atmosfera marinha de Florianópolis, está-se sendo conservador, no que diz respeito à qualidade do concreto, uma vez que concretos com a microestrutura mais fechada (caso do concreto de Florianópolis) resistem mais à penetração dos cloretos. Entretanto, a despeito do conservadorismo, é possível utilizar os limites propostos por aquele autor nesta pesquisa; seria inviável sua utilização caso o concreto desta pesquisa apresentasse qualidade inferior ao daquela, pois, nesse caso, a utilização seria contra a segurança.

**Tabela 8-6 – Comparação entre um concreto utilizado por Meira (2004) e o utilizado nesta pesquisa.**

Concreto	Florianópolis	Meira (2004)
Dosagem (ci: ag. m.: ag. g.)	1 : 2,81 : 3,18	1 : 2,63 : 2,96
Tipo de cimento	CPIV - RS - 32	CPIV - RS - 33
Relação a/c	0,67	0,65
Consumo de cimento (kg/m <sup>3</sup> )	298	320
Teor de argamassa (%)	54,5	55,1
Abatimento ( <i>Slump</i> ) (cm)	11,5	9 ± 1
Resist. 7 dias (MPa)	16,8	-
Resist. 14 dias (MPa)	20,6	-
Resist. 21 dias (MPa)	23,0	-
Resist. 28 dias (MPa)	24,5	21,0
Teor de aditivo (%)	0,47	sem
Absorção por capilaridade (g/cm <sup>2</sup> )	1,10	1,42
Absorção por imersão (%)	4,02	6,09
Índice de Vazios (%)	9,18	13,19
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	2,52	2,55



Para a determinação da zona de transição entre as classes de agressividade II e III, em função da distância em relação ao mar, Meira (2004) sugeriu a taxa de deposição de cloretos  $10 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ , em função dos parâmetros já comentados. Em João Pessoa, Paraíba, o autor encontrou a distância de 750 metros do mar como sendo o limite entre as referidas classes.

A taxa média de deposição de cloretos no ponto de monitoramento mais distante do mar nesta pesquisa (1000 metros) foi de  $18,4 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ . Extrapolando-se a curva da Figura 8.1 através da equação lá apresentada é possível determinar a distância ao mar em que a taxa de deposição de cloretos média corresponde ao valor limite de Meira (2004). Desta forma, sugere-se, com base nos resultados desta pesquisa, a distância de 1400 metros do mar como sendo o limite entre as classes de agressividade ambiental II e III, da NBR 6118 de 2003.

Além disso, o mesmo autor sugere uma segmentação dentro da própria zona de atmosfera marinha em zona de agressividade moderada (entre  $10 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$  e  $100 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ ) e zona de agressividade elevada (acima de  $100 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ ). Com os dados desta pesquisa, verifica-se de nível elevado a faixa até 95 metros do mar e de nível moderado a faixa entre 95 e 1400 metros do mar. A Tabela 8-7 apresenta a proposta de segmentação da zona de atmosfera marinha, conforme Meira (2004), para a região de Florianópolis, em função dos dados coletados nesta pesquisa. Fez-se uma adaptação com relação às definições do referido autor, alterando-se as classes 1 e 2 para as classes CAA III e II, respectivamente, para que a terminologia fique de acordo com a NBR 6118 de 2003.

**Tabela 8-7 – Proposta de segmentação da zona de atmosfera marinha na região de Florianópolis.**

Faixas de agressividade		Distância aproximada para a região de Florianópolis (m)		
Nível de agressividade	Deposição média ( $\text{mgCl}^-/\text{m}^2\cdot\text{dia}$ )			
elevado	acima de 100	até 95	III a	CAA III
moderado	entre 100 e 10	entre 95 e 1.400	III b	
mínimo	menor que 10	acima de 1.400	CAA II	

É importante salientar que esta proposta baseia-se apenas nos dados coletados nesta pesquisa e que correspondem a 12 meses de coletas para as estações a 10 e 1.000 metros do mar e 7 meses

para as estações a 100, 200, 400 e 600 metros do mar, todas livres de obstáculos. Isto faz com que estes dados tenham uma aplicabilidade muito restrita, no entanto, visam sanar a lacuna hoje existente na área de projetos estruturais.

## 9 CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE PERFIS DE CLORETOS EM CONCRETO

A maioria das análises de vida útil das estruturas baseia-se nos teores críticos de cloretos que atingem a armadura no interior do concreto. Para se determinar os teores a dadas profundidades costuma-se traçar o perfil de concentração de cloretos no concreto, em função da distância à superfície da peça estrutural. Neste trabalho foram traçados quase 30 perfis de cloretos, sem contar os testes preliminares, e testados alguns métodos de extração destes íons, bem como a determinação de seus teores em relação à massa de cimento. Em função do grande tempo despendido para a verificação e aprimoramento das técnicas envolvidas nesse processo, este capítulo é apresentado com o intuito de fornecer, de maneira compilada, alguns resultados que podem ser úteis aos pesquisadores da área.

### 9.1 EXTRAÇÃO DOS CLORETOS

Para a extração dos íons cloreto quimicamente combinados aos compostos resultantes da hidratação do cimento é usual a utilização do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), um ácido forte<sup>37</sup>. Este ácido possui o inconveniente de ser controlado pelo Exército Brasileiro e ser de difícil e demorada aquisição. Além disso, não são raros os estudos que indicam prejuízos à saúde devido à alta exposição aos vapores deste ácido. Em razão destes incômodos, e do que será exposto em no subitem 9.2, testou-se a utilização do ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), um ácido fraco que, apesar de ser controlado pela Polícia Federal, pode ser adquirido na quantidade de um litro por mês sem necessidade de autorização.

A Tabela 9-1 apresenta os resultados da dissolução com ácido acético (puro) e nítrico (1:1) de amostras de pó de pasta de cimento (CP-IV, 7 dias) para a verificação do poder de dissolução do primeiro. A Figura 9.1 apresenta a etapa de filtração para a determinação do resíduo solúvel. A

---

<sup>37</sup> Um ácido forte é aquele que se ioniza completamente em meio aquoso, liberando íons  $\text{H}^+$  e o ácido fraco libera apenas parcialmente os íons  $\text{H}^+$ , estabelecendo um equilíbrio químico, segundo definição de Arrhenius. São exemplos de ácidos fortes o clorídrico, sulfúrico e o nítrico e de ácido fraco o acético (ou etanoico).

solução de cor laranja escuro é a proveniente da dissolução com ácido acético e a clara da dissolução com ácido nítrico.

**Tabela 9-1 – Verificação do poder de dissolução dos ácidos acético e nítrico.**

Ácido	Massa amostra (g)	Resíduo solúvel (g)	R.S. (%)	% média de R.S.	Desvio Padrão (%)
HNO <sub>3</sub>	5,0052	3,3345	66,62	66,21	0,84
	5,0080	3,2677	65,25		
	5,0066	3,3431	66,77		
HAc (CH <sub>3</sub> COOH)	5,0058	1,9330	38,62	42,45	3,38
	5,0057	2,2540	45,03		
	5,0063	2,1875	43,69		



**Figura 9.1 – Etapa de filtração para determinação do resíduo solúvel com ácidos acético e nítrico.**

O ácido acético, por ser fraco, não dissolve completamente o resíduo solúvel do pó de cimento, como pode ser observado nessa tabela. Isto implica erros na determinação do teor de cloretos, pois parte destes íons não é liberada da ligação química com os produtos de hidratação do cimento. Além disso, a determinação do teor de cimento puro fica prejudicada por ele não ter sido dissolvido totalmente, resultando uma massa de cimento puro menor que a real, e ter apresentado maior desvio padrão na dissolução.

## 9.2 O PROBLEMA DO ÁCIDO NÍTRICO COM ELETRODOS DE PRATA

Os primeiros ensaios de determinação do teor de cloretos em pó de concreto foram realizados pelo método da titulação potenciométrica com eletrodo de fio de prata como indicador. Nas amostras com baixos teores de cloretos era adicionado um teor conhecido desses íons (0,5 ml de NaCl 0,05 M) para que o pico da curva de titulação não ocorresse logo no início dessa curva, o que dificulta a obtenção do valor relativo ao salto. Por isso, o teor mínimo de cloretos na determinação do ensaio deveria ser o teor de cloretos adicionado, caso o pó estivesse isento destes íons.

Por volta de cem ensaios já tinham sido realizados quando surgiu um problema. Nas últimas fatias dos prismas (as que continham menos cloretos) o teor de cloretos determinado começou a ser negativo<sup>38</sup> (Figura 9.2), sugerindo ou uma perda destes íons ou um ganho de íons prata, pois a titulação dos cloretos é feita contra nitrato de prata (vide subitem 5.3.2).

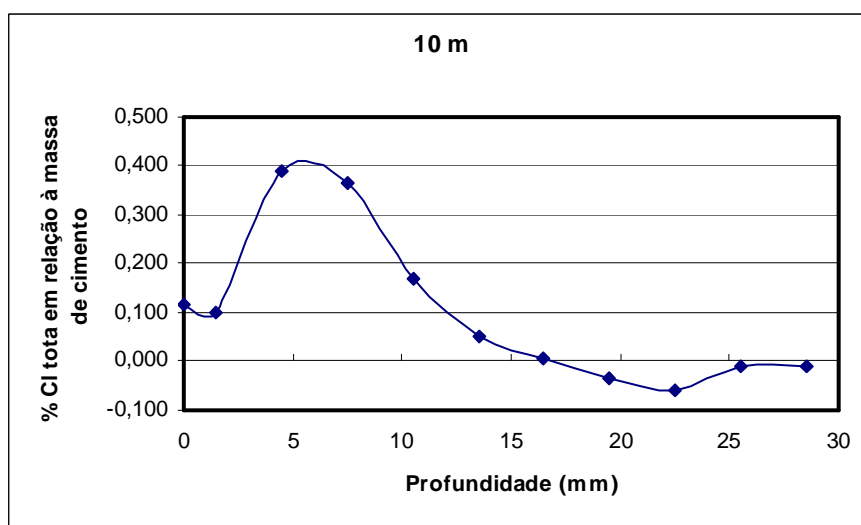


Figura 9.2 – Perfil de cloretos do prisma exposto a 10 metros do mar durante 12 meses.

A primeira hipótese levantada para o problema foi a de que as soluções de nitrato de prata 0,05 M e de NaCl 0,05 M estivessem com a concentração alterada. Contra-titulações foram realizadas para aferição das concentrações molares e esse problema foi descartado.

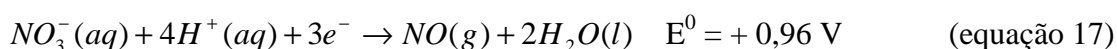
<sup>38</sup> Isso porque sempre era descontado o teor de cloretos adicionado inicialmente.

O que provavelmente ocorreu foi que o ácido nítrico funcionou como agente oxidante da prata do fio do eletrodo, liberando íons  $Ag^+$  na solução. Estes, por sua vez, combinam-se com os cloretos presentes no meio aquoso, formando cloreto de prata, e, dessa forma, a quantidade de nitrato de prata titulada foi menor, resultando daí os teores negativos de cloretos (estes teores são determinados com base na quantidade de nitrato de prata adicionado na solução). A oxidação da prata funcionou como uma fonte indesejada de íons  $Ag^+$ , quando estes deveriam surgir unicamente pela adição de nitrato de prata na solução. Chegou-se a essa conclusão analisando-se os potenciais-padrão das semi-reações de redução dos compostos (ATKINS e JONES, 2001).

Semi-reação de redução da prata:



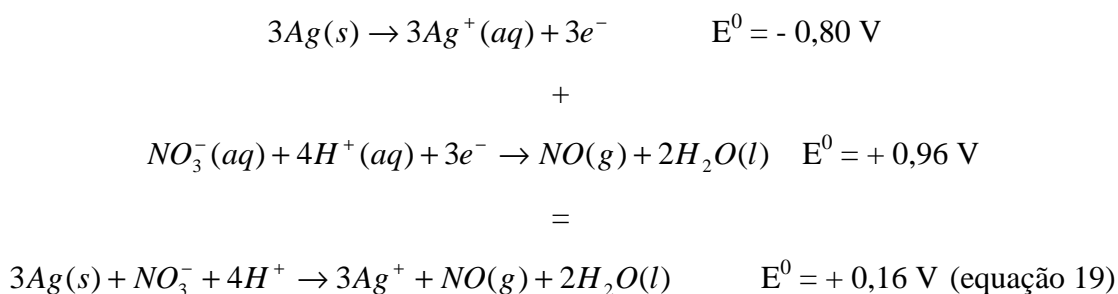
Semi-reação de redução do  $NO_3^-$ :



Suspeita-se que a prata do eletrodo sofreu oxidação e, por isso, a semi-reação da prata deve ser reescrita no sentido contrário daquele apresentado na equação 16.



Do equilíbrio das equações 17 e 18, obtém-se a reação simplificada do processo de oxidação. A equação 19 apresenta essa reação e dela é possível extrair alguns dados importantes. Nota-se que o potencial da reação é muito pequeno (+ 0,16 V), o que significa que ela ocorre de forma lenta e é favorecida no sentido da reação descrita.

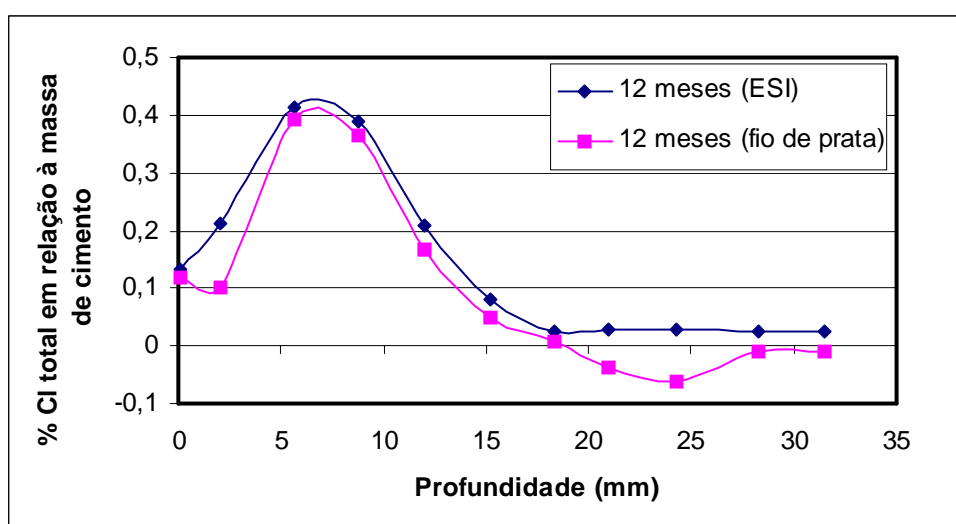


Mesmo encontrando-se a possível reação que estaria falseando os resultados, permaneceu a dúvida com relação aos teores negativos, que só começaram a aparecer após a realização de aproximadamente cem ensaios e não desde o início.

Provavelmente o fio de prata do eletrodo possuía uma fina camada protetora (ou camada passivadora), que impedia o acesso dos íons  $H^+$  e  $NO_3^-$  e que, com o uso contínuo nesse meio, foi desestabilizada permitindo então a ocorrência da reação 19.

Verificada esta hipótese e com base nos resultados obtidos, optou-se pela utilização do eletrodo seletivo de íons como indicador na titulação potenciométrica, por não possuir fio de prata e não gerar o inconveniente descrito.

A utilização do ácido acético ao invés do ácido nítrico resolveria o problema do “ataque” deste último à prata, mas, pela deficiência daquele na dissolução do pó de concreto, (conforme exposto em 9.1), optou-se pela mudança de eletrodo indicador, tomando-se o eletrodo seletivo de íons cloretos. A Figura 9.3 apresenta a comparação do perfil do concreto a 10 metros do mar exposto por 12 meses ao ambiente marinho, obtido pela titulação potenciométrica com eletrodo de fio de prata e seletivo de íons cloreto como indicadores, com as mesmas amostras.



**Figura 9.3 – Perfil de ingresso de cloretos do prima a 10 metros do mar (12 meses de exposição) obtido com dois eletrodos indicadores distintos.**

Observa-se que em todos os pontos, apesar da não linearidade da relação, o uso do eletrodo de fio de prata como indicador resultou em teores mais baixos de cloretos, provavelmente devido à liberação da prata do eletrodo, mascarando o resultado.

Tritthart e Cavlek (2000) utilizaram o ácido acético em comparação com o ácido nítrico, porém não quanto ao poder de dissolução mas quanto à precisão do ensaio de titulação potenciométrica. Estes autores concluíram que o ensaio de titulação potenciométrica é mais preciso quando a dissolução é feita com ácido acético, pois encontraram teores de cloretos menores e mais distantes do teórico (o teor adicionado propositalmente) quando utilizaram o ácido nítrico como solvente. A Tabela 9-2 apresenta o resultado destes autores. Os métodos de extração referidos nessa tabela são:

1. dissolução em ácido acético;
2. dissolução em ácido acético com adição de acetona antes da titulação;
3. dissolução em ácido nítrico 5 molar, pH ajustado e adição de acetona antes da titulação;
4. dissolução em ácido nítrico 5 molar, pH ajustado e íons ferro e alumínio removidos
5. dissolução em ácido nítrico diluído (1:1);
6. dissolução em ácido nítrico 5 molar.

**Tabela 9-2 – Resultados de Tritthart e Cavlek para titulação potenciométrica com ácido nítrico e acético para extração dos cloretos da pasta de cimento.**

Método	pH aprox.	[Cl <sup>-</sup> ] (% massa de amostra seca)		
		Amostra 1	Amostra 2	Média
1	3,0	0,83	0,81	0,82
2	3,0	0,83	0,83	0,83
3	3,0	0,83	0,85	0,84
4	3,0	0,81	0,79	0,80
5	0,5	0,69	0,68	0,69
6	0,5	0,69	0,65	0,67

Tritthart e Cavlek (2000) concluíram que quando o pH das soluções com ácido nítrico é ajustado para 3 o método da titulação potenciométrica é comparável com soluções com ácido acético na



mesma faixa de pH, mas, se não for feito o ajuste de pH, resultados muito diferentes são observados.

Talvez isso se deva ao fato de que quanto menor o pH da solução contendo ácido nítrico, maior a força iônica e, portanto, com mais facilidade ocorre a reação descrita na equação 19, resultando, conforme já explicado, teores menores de cloretos ao final da titulação. Ao ajustar o pH (para 3), os autores citados reduziram a força iônica e a concentração do ácido, fazendo com que esta reação ocorresse de forma lenta e imperceptível nos resultados.

Dessa forma, recomenda-se que não se utilize o eletrodo indicador de fio de prata na titulação potenciométrica quando a solução titulada contiver ácido nítrico em pH muito baixo. Neste caso, deve-se fazer a substituição do eletrodo de fio de prata pelo eletrodo seletivo de íons cloreto (ESI).

### **9.3 TESTES COM TEORES CONHECIDOS DE CLORETOS EM PASTA DE CIMENTO**

É comum o teste de métodos de determinação do teor de cloretos adicionando-se uma quantidade conhecida destes íons à pasta de cimento durante o amassamento e procedendo-se a verificação do teor resultante do ensaio. Esta adição geralmente é feita em relação à massa de cimento anidro e a determinação do teor de cloretos é feita posteriormente em relação à massa de pó da pasta, seco em estufa, geralmente à temperatura de 105°C, o que não permite a perda da água quimicamente combinada na pasta.

Como a adição de cloretos é feita em relação ao cimento anidro e a determinação de cloretos é feita em relação à massa de pó de cimento seco em estufa, deve-se corrigir a quantidade de água quimicamente combinada ao cimento, pois no pó proveniente da estufa existe uma parcela correspondente à água e que não foi considerada no momento da adição do teor conhecido de cloretos, ou seja, àquela massa de cimento anidro foi acrescida uma massa de água que ficou quimicamente combinada e que não é perdida na secagem a 105°C. Quando essa correção não é feita, há um erro na determinação de cloretos em relação à massa de cimento, erro este que será

sempre para menor, pois quanto mais massa, para uma mesma quantidade de cloretos, menor o teor deste íon.

O cálculo da massa de água acrescentada não é preciso mas pode ser realizado para reduzir a diferença entre a massa de cimento anidro e a massa da pasta de cimento (seca a 105°C) a uma certa idade.

Cook e Hover (1999) ensaiaram pastas com cimento Tipo I americano, similar ao CP-I nacional, e verificaram o grau de hidratação deste cimento ao longo do tempo. Aos 7 dias, o grau de hidratação do cimento das pastas com relação água/cimento 0,4 foi de aproximadamente 54%. Admitindo-se que a água necessária para toda a hidratação do cimento é de 23% da massa de cimento anidro (NEVILLE, 1997), pode-se chegar à quantidade de água não evaporável na pasta, na referida idade.

O teor teórico de cloretos, em relação à massa de cimento, determinado em 7.3.1 foi calculado considerando-se os pressupostos aqui mencionados. A quantidade de 500 gramas de cimento CP-IV continha 364,5 gramas de resíduo solúvel (admitiu-se este como sendo o clínquer moído); 23% dessa massa (83,8 g) seria a água total necessária para a hidratação total do cimento e 54% desta massa de água a consumida aos 7 dias de idade (45 gramas). Desta forma, a massa total do prisma era de 545 gramas, quando seco em estufa, e a quantidade de cloretos adicionada foi relacionada a essa massa.

## 10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões da pesquisa e as sugestões para trabalhos futuros.

### 10.1 CONCLUSÕES

Como já era esperado, foi possível observar a redução da taxa de deposição de cloretos em função do distanciamento ao mar. A relação que melhor descreve este comportamento para a região estudada é a do tipo  $Dep = a.d^{-b}$ , diferente da encontrada por Meira (2004) em João Pessoa, PB. Isso porque essa relação depende diretamente das condições climáticas da região. O regime de ventos e a energia das ondas muito influenciam na formação e transporte do aerossol, de tal forma que, dependendo do comportamento dessas variáveis, a taxa de deposição de cloretos pode sofrer mudanças no comportamento.

Além disso, a presença de obstáculos no caminho do aerossol no sentido continental reduz drasticamente a taxa de deposição de cloretos, provavelmente pelo efeito de fricção da névoa com os obstáculos, causando grande diminuição da concentração salina do aerossol. A influência de obstáculos deve ser melhor estudada e aponta que, quando há a presença deles, pode-se estreitar a faixa da zona de agressividade marinha. O problema está na quantificação desta redução e nesse sentido é que os estudos devem ser desenvolvidos, aproveitando-se os estudos em túneis de vento e comparando-os com resultados práticos.

Os perfis de cloretos no concreto utilizado nessa pesquisa (que é o amplamente utilizado na região em estudo) mostram que a qualidade do concreto utilizado nesse trabalho é superior à do utilizado por Meira (2004), pois, mesmo com uma maior deposição de cloretos acumulada, os perfis apresentaram teores de cloretos bem mais baixos que os encontrados pelo referido autor. Isso significa que, utilizando-se o limite proposto por aquele autor para a segmentação da zona de atmosfera marinha ( $10 \text{ mgCl}^-/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$ ), está-se sendo conservador, uma vez que o autor propôs esse limite baseado na qualidade dos concretos por ele desenvolvidos. Na falta de tempo e recursos para a elaboração de uma pesquisa completa como a do autor citado, que fez a projeção de vida útil, com ferramentas computacionais e matemáticas sofisticadas, baseada nos dados

coletados ao longo de 18 meses, considera-se razoável a utilização do limite por ele proposto, ainda que conservador.

Assim, o limite proposto nessa pesquisa entre as zonas de agressividade ambiental II e III, definidas pela NBR 6118 de 2003, para a região estudada é de 1400 metros de distância ao mar. Limite esse conservador, pois o concreto utilizado foi o de 25 MPa, recomendado pela referida norma para a classe de agressividade ambiental II e ainda, o valor limite atribuído por Meira (2004) levou em consideração um concreto com qualidade inferior ao utilizado nessa pesquisa.

Devido à grande quantidade de ensaios de determinação de teores de cloretos e a sua extração do pó de concreto, foi possível um aprimoramento dessas técnicas. Para a determinação de cloretos por meio da titulação potenciométrica, deve-se atentar para o problema de se utilizar o eletrodo de fio de prata como indicador quando a solução contém ácido nítrico (vide subitem 9.2), o ácido geralmente utilizado para a extração de cloretos totais do pó de concreto. A substituição desse ácido por outro também pode resultar em alguns desvios, como visto em 9.1 ; o ácido utilizado deve ser sempre um ácido forte e que tenha um poder de dissolução do material cimentício similar ao do ácido clorídrico, recomendado pela NBR 5744/77.

Os testes dos métodos de determinação dos teores de cloretos com quantidades conhecidas desse íon, adicionadas às amostras de pasta de cimento, devem levar em consideração a água combinada com o cimento que não evapora durante a secagem do pó a 105°C, temperatura usual de secagem. Isso porque se a massa é adicionada em relação ao cimento anidro, a quantidade de água combinada com este aumenta a massa total da amostra e, se o teor de cloretos for determinado em relação à massa de pó de pasta de cimento, certamente haverá um erro, que não decorre do ensaio, podendo muitas vezes ser a ele atribuído.

## **10.2 UTILIZAÇÃO DOS RESULTADOS NA PRÁTICA**

Como já mencionado anteriormente, a proposta do limite entre as zonas de agressividade ambiental II e III, apresentada nesse trabalho, é conservadora pois baseia-se na previsão de vida útil do estudo de Meira (2004) onde o cobrimento de concreto utilizado foi de 20 milímetros,

inferior ao próprio cobrimento recomendado pela NBR 6118/03 para a CAA II<sup>39</sup>, que é de 25 milímetros para vigas e pilares (considerando-se controle rigoroso das fôrmas).

Ainda assim, como não há dados suficientes da taxa deposição de cloretos, da penetração destes íons no concreto e do seu teor crítico para a despassivação da armadura, na Região de Florianópolis e nos concretos nela utilizados, essa pesquisa procurou oferecer um parâmetro inicial, ainda que conservador, para situar os projetistas em torno de uma distância “crítica” que define o limite entre as zonas urbana e de atmosfera marinha.

O projetista ao utilizar o limite proposto nessa pesquisa deve levar em conta que ela foi realizada apenas no Sul da Ilha de Santa Catarina, por um período curto de tempo, e que a taxa de deposição crítica de cloretos foi presumida como sendo a mesma da pesquisa de Meira (2004). Não foram realizadas previsões de vida útil com os dados aqui levantados e é possível que esse limite se desloque estendendo ou estreitando a zona de atmosfera marinha. Essa proposta é resultado de um estudo preliminar que visa preencher a lacuna deixada pela NBR 6118/03 na região em estudo e que deve ser aprimorada com a continuidade das medições.

### **10.3 DIFICULDADES ENCONTRADAS**

A primeira dificuldade encontrada nessa pesquisa, e talvez a maior delas, foi descobrir os proprietários dos terrenos selecionados para a instalação das estações e conseguir a autorização para tanto. Os vizinhos do terreno livre de obstáculos, que deve ter em torno de 150 000 m<sup>2</sup>, não sabiam ou informavam de forma equivocada o proprietário do terreno. A associação de moradores da região também tinha informações controversas e após inúmeras tentativas frustradas recorreu-se à Secretaria de Urbanismo e Serviços Públicos do município a fim de se obter o nome do proprietário do terreno, mas este órgão negou-se a fornecer a referida informação. Esta informação só foi obtida junto ao órgão municipal chamado Pró-cidadão. A partir dessa informação foi possível a autorização por parte do proprietário. Com relação aos terrenos com obstáculos, e que havia pessoas morando, foi mais fácil conseguir a autorização, com exceção de alguns proprietários.

---

<sup>39</sup> Classe de Agressividade Ambiental.

Algumas estações foram furtadas ao longo da pesquisa, apesar dos avisos fixados nas mesmas, e os dados perdidos dificultaram as análises de forma inevitável. A troca dos aparatos de vidro por plástico reduziu, mas não eliminou os furtos.

A estação a 1000 metros do mar foi instalada em uma região de banhado, onde algumas cabeças de gado eram criadas. Além da dificuldade de se chegar à estação em períodos onde havia chovido (pois o banhado ficava completamente alagado), algumas vezes o gado derrubava o suporte dos blocos de concreto.

A obtenção dos dados ambientais também pode ser difícil, dependendo da demanda no órgão a que se solicita. Além disso, os dados muitas vezes apresentam lacunas devido à manutenção dos aparelhos ou simples descuido na coleta dos mesmos.

A aquisição do ácido nítrico além de demorada exige certa burocracia, pois esse produto é controlado pelo Exército Brasileiro. A primeira autorização para a compra do produto chegou 4 meses após o pedido e por conter dados equivocados teve de ser refeita, fato que gerou uma demora de mais 9 meses, motivo pelo qual os ensaios no pó de concreto tiveram de ser realizados no final da pesquisa.

O concreto utilizado foi dosado e misturado pela concreteira responsável pela maior produção de concreto da região de Florianópolis. Entretanto, a determinação da relação água/cimento foi difícil, pois não há um controle rigoroso na quantidade de água adicionada ao concreto e, além disso, a quantidade dos materiais constante na nota fiscal nem sempre condiz com a efetivamente utilizada.

A quantidade de água deionizada ou bidestilada necessária para cada aparato de vela úmida, por mês, é de cerca de 650 ml, considerando todo o processo de montagem até a preparação da solução para ensaio, o que pode inviabilizar pesquisas com muitos pontos de monitoramento em função do seu custo. Este problema foi solucionado estabelecendo-se parceria com o Departamento de Química da UFSC, que possui laboratórios com equipamentos necessários para a produção destas águas.

## 10.4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar seguimento ao trabalho aqui realizado e aprimorar as técnicas sugere-se:

- a medição da taxa de deposição de cloretos, pela vela úmida, no Norte e Leste da Ilha de Santa Catarina para que os dados possam ser confrontados com os do Sul da Ilha, de preferência nas três regiões simultaneamente e montar uma estação de monitoramento ambiental em uma região livre de obstáculos, registrando os dados de vento, umidade relativa do ar e temperatura;
- a instalação de pilaretes com tipos de concreto compatíveis com as exigências da NBR 6118/03 para verificação do limite crítico de cloretos que provoca a despassivação da armadura na Região de Florianópolis e simulação da vida útil dessas estruturas;
- estudar influência de obstáculos na taxa de deposição de cloretos em túneis de vento que simulem, em escala reduzida, os obstáculos de uma situação real de coleta de dados;
- ao confeccionar concretos com cimento CP-IV, para expô-los ao ambiente de atmosfera marinha, moldar simultaneamente pastas com o mesmo cimento e determinar o teor de resíduo insolúvel destas aos 7 e 28 dias e na data de verificação do perfil de cloretos do concreto, a fim de se verificar quanto da pozolana já reagiu transformando-se em C-S-H (conseqüentemente se tornado resíduo solúvel em ácido nítrico) e dessa forma determinar a massa de cimento no pó do concreto com maior precisão;
- não utilizar eletrodo de fio de prata como indicador na titulação potenciométrica quando a solução a ser titulada contiver ácido nítrico com pH muito baixo (abaixo de 2,5) para evitar a liberação da prata do fio, substituindo-o pelo eletrodo seletivo de íons cloreto;
- nos testes em pastas com teores de cloretos conhecidos adicionados, em relação ao cimento anidro, considerar a água quimicamente combinada na massa do pó da pasta após secagem em estufa;

## REFERENCIAS

AL-KHAJA, WAHEEB A. Influence of temperature, cement type and level of concrete consolidation on chloride ingress in conventional and high strength concrete. **Construction and Building Materials**, v. 11, n° 1, pp. 9-13, 1997.

ALBUQUERQUE, A. T. de; OTOCH, S. Proposta de classificação da agressividade do ambiente na cidade de Fortaleza, **47º Congresso Brasileiro do Concreto**. Recife, IBRACON, 2005.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Corrosion of Metals in Concrete**. Reported by ACI Committee 222. In: ACI Manual for Concrete Practice, Detroit, V.1, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 114 – 04 Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement**. ASTM, Philadelphia, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 140 – 96. Standard test method for determining atmospheric chloride deposition rate by wet candle method**. ASTM, Philadelphia, 1996.

AMBLER, H. R.; BAIN, A. A. J. Corrosion of metals in the tropics. **Journal of Applied Chemistry**, pp. 437-467, 1955.

ANDRADE PEDRIX, M. del C. **Manual para Diagnósticos de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras**. São Paulo: PINI, 1992.

ANDRADE, J. J. de O. **Durabilidade das estruturas de concreto armado: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997. 148 p.

ANN, K. Y.; SONG, H-W. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. **Corrosion Science**. v. 49, pp. 4113-4133, 2007



ARANHA, P. M. S. **Contribuição ao estudo das manifestações patológicas em estruturas de concreto armado na região amazônica** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1994. 144 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5744: **Análise química do cimento portland – Determinação do resíduo insolúvel**. Rio de Janeiro, 1977.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: **Projeto de Estruturas de Concreto Armado**. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9779: **Argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12655: **Concreto de cimento Portland – Preparo, controle e recebimento – Procedimento**. Rio de Janeiro, 2006.

ATKINS, P. W.; JONES, L. L.; **Princípios de química**. Trad. Ignez Caracelli [*et. al*]. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BASHEER, L.; KROPP, J.; CLELAND, D. J. Assessment of durability of concrete from its permeation properties: a review. **Construction and Building Materials**. v. 15, pp. 93-103, 2001.

BASHEER, L.; BASHEER, P. A. M.; LONG, A. E. Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete. **Construction and Building Materials**, v. 19, pp 682-690, 2005.

BASHEER, P. A. M.; LONG, A. E.; MONTGOMERY, F. R. The Autoclam – a new test for permeability, concrete. **J. Concrete Society**. 1994 (July/August): 27–9.

BENTZ, D.P.; CLIFTON, J. R.; FERRARIS, C. F.; GARBOCZI, E. J. **Transport properties and durability of concrete: literature review and research plan**. National Institute of Standards and Technology, USA, 1999, p.41.

BLANCHARD, D. C.; CIPRIANO, R. J. The vertical distribution of the concentration of sea salt in the marine atmosphere near Hawaii. *Tellus*, v. 36B, pp.118-125, 1984.

BLANCHARD, D.C. ; WOODCOCK, A. H. The production, concentration and vertical distribution of sea salt aerosol. *Ann NY. Acad. Sci.*, 338: 330-347, 1980.

BOGUE, R. H. **The Chemistry of Portland Cement**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955. Cap. 10, pp. 245 – 268.

CALÇADA, L. M. L. **Estudo da eficácia do ensaio de migração em condições de fluxo não estacionário na previsão da penetração de cloretos em concreto** (Tese de doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 213 p.

CASCUDO, O. **O Controle da Corrosão de Armaduras em Concreto: Inspeção e técnicas eletroquímicas**. São Paulo: PINI; Goiânia, GO: Editora UFG, 1997.

CASCUDO, O. Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão. (Tese de doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

CASCUDO, O. Inspeção e Diagnóstico de Estruturas de Concreto com Problemas de Corrosão da Armadura. In: ISAIA, G.C. (Ed.). **Concreto: Ensino Pesquisa e Realizações**. v. 1. São Paulo, SP: IBRACON, 2005. pp. 1071-1108.

CINCOTTO, M.A.; SILVA, M.A.; CARASEK, H. **Argamassas de Revestimento: Características, propriedades e métodos de ensaio**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1995. (Boletim Técnico 68)

COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 29, pp. 933-943, 1999.

CORVO, F.; BETANCOURT, N.; MENDOZA, A. The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel. **Corrosion Science**, v.37, n. 12, p. 1889-1901, 1995.

COSTA, A.; APPLETON, J. Chloride penetration into concrete in marine environment – part II: prediction of long term chloride penetration. **Materials and Structures**, v.32, p. 354-359, 1999.

DAL MOLIN, D. C. C. **Fissuras em estruturas de concreto armado: análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1988.

DAY Jr, R. A.; UNDERWOOD, A. L. **Quantitative analysis**. USA: Prentice-Hall, 1980, 4<sup>a</sup> ed, 660 p.

DEHWAH, H. A. F.; MASLEHUDDIN, M.; AUSTIN, S. A. Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, pp. 17-25, 2002.

DIHR, R. K.; JONES, M. R.; AHMED, H. E. H.; Determination of total and soluble chlorides in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 20, n<sup>o</sup>4, pp. 579-590, 1990

DIHR, R. K.; JONES, M. R.; McCARTHY, M. J. Binder content influences on chloride ingress in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n<sup>o</sup> 12, p; 1761-1766, 1996.

FERREIRA, R.; CASTRO, A.; COUTO, A. P.; BRAUN, V.; CASCUDO, O. **Avaliação da Resistência à compressão, Módulo de Deformação e Absorção de água de Concretos contendo Adições Minerai**s. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 46<sup>o</sup>, Florianópolis, 2004. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004.

FITZGERALD, J. W. Marine aerosols: a review. *Atmospheric Environment*, v. 25A, n.3/4, pp. 533-545, 1991.

FRANGOPOL, D. M.; LIN, K-Y; ESTES, A. C. Life-cycle cost design of deteriorating structures. In: **Journal of Structural Engineering**, 1997, v.123, n. 10, pp. 1390 – 1401.

GARCIA, R. B.; PADARATZ, I. J.; SZPOGANICZ, B. **Agressividade marinha medida pela taxa de deposição de cloretos na Região da Grande Florianópolis**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 49º, Bento Gonçalves, 2007. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2007.

GLASS, G. K.; WANG, Y.; BUENFELD, N. R. An investigation of experimental methods used to determine free and total chloride contents. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n° 9, pp. 1443-1449, 1996.

GRUBE, H. *et al.* **Transport mechanisms and definitions**. Performance criteria for concrete durability, RILEM REPORT 12, pp. 4-13, 1995.

GUIMARÃES, A. T. C.; HELENE, P. R. L. **Influence of the saturation degree of concrete on chloride diffusion: laboratory and fields tests in marine structure 22 year-old**. In: Third International Conference on High Performance Concrete and Performance and Quality of Concrete Structures. Proceedings. Recife, pp. 169-192, 2002.

GUIMARÃES, A. T. C.; HELENE, P. R. L. **Modelos de variação da difusão de íons cloretos em função da variação do grau de saturação para diversos traços de concreto executados com cimento pozolânico**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48º, Rio de Janeiro, 2006. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2006.

GULIKERS, J. **Reliability of laboratory techniques for chloride analysis of reinforced concrete structures**. In: International RILEM Workshop on Testing and Modeling Chloride Ingress Into Concrete. Proceedings. Paris, 2000. 12 p.

GUSTAFFSON, M. E. R.; FRANZÉN, L. G. Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, SW Sweeden. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 6, p. 977-989, 1996.

HANSSON, Carolyn M.; BERKE, Neal S. Chlorides in concrete. In: Symposium on pore structure and permeability of cementitious materials, Boston, Nov. 1988. Proceedings. Materials Research Society, v. 137, p. 253-270, 1988.

HAUSMANN, D. A. Steel corrosion in concrete; How does it occur? **Materials and Protection**, v.6 (1967) 19-23.

HEKAL, E. E.; KISHAR, E.; MOSTAFA, H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances. **Cement and Concrete Research**, v. 32, pp. 1421-1427, 2002.

HELENE, P. R. do L. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. (Tese de livre docência) Universidade de São Paulo, 1993. 231 p.

HELENE, P. R. do L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: PINI, 1986, 47 p.

HOFFMANN, A. T. **Influência da adição de sílica ativa, relação água/aglomerante, temperatura e tempo de cura no coeficiente de difusão de cloretos em concretos** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

HONG, K.; HOOTON, R. D. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover. **Cement and Concrete Research**, v. 29, nº6, pp. 1379-1386, 1999.

HUSSAIN, S. E.; HASHEEDUZZAFAR, S. Influence of sulfates on chloride binding in cements. **Cement and Concrete Research**, v. 24, pp. 8-24, 1994.

HUSSAIN, S. E.; HASHEEDUZZAFAR, S.; AL-MUSALLAN, A.; AL-GAHTANI, A. S. Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, nº 7, pp. 1543-1555, 1995.

JACOBSEN, S.; MARCHAND, J.; BOISVERT, L. Effect of cracking and healing on chloride in OPC concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, nº6, pp. 869-881, 1996.

JAEGERMANN, C. Effect of water-cement ratio and curing on chloride penetration into concrete exposed to Mediterranean Sea climate. **ACI Materials Journal**, v. 87, n. 4, p. 333-339, 1990.

JONES, M. R.; McCARTHY, M. J.; DHIR, R. K. Chloride ingress and reinforcement corrosion in carbonated and sulphated concrete. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON CORROSION AND CORROSION PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE, 1994, Sheffield – UK. **Proceedings...** Sheffield: Sheffield Academic Press, 1994. pp. 365-376.

JONES, M. R.; DHIR, R. K.; MAGEE, B. J. Concrete containing ternary blended binders: resistance to chloride ingress and carbonation. **Cement and Concrete Research**, v.27, n.6, pp.825-831, 1997.

KATTAR, J. E.; ABREU, J. V.; REGATTIERI, C. E. X. **Inovações na metodologia para avaliação da permeabilidade por difusão ao ar.** In: Congresso Brasileiro do Concreto, 46°, Florianópolis, 2004. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004.

KENNEDY, J. H. **Analytical Chemistry.** USA: Harcourt Brace Jovanovich, 1984.

KONIN, A.; FRANÇOIS, R.; ARLIGUIE, G. Penetration of chlorides in relation to the microcracking state into reinforced ordinary and high strength concrete. **Materials and Structures**, v. 31, pp. 310-316, 1998.

KROPP, J. **Chlorides in concrete.** Performance criteria for concrete durability, RILEM REPORT 12, pp. 138-164, 1995.

KULAKOWSKI, M. P.; PEREIRA, M. P.; DAL MOLIN, D. C. C.; KAZMIERCZAK, C. S. **Estudo da porosidade como condicionante da durabilidade e da carbonatação em concretos.** In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48°, Rio de Janeiro, 2006. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2006.

KUMM, T. C. **Avaliação da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto armado do Norte da Ilha de Santa Catarina, frente à penetração de cloretos trazidos pela névoa salina** (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

KUMM, T. C.; REPETTE, W. L. **Proposta de metodologia para avaliação da agressividade do ambiente marinho às estruturas de concreto armado**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48º, Rio de Janeiro, 2006. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2006.

LOVETT, R. F. Quantitative measurement of airborne sea-salt in the North Atlantic. **Tellus**, v. 30, pp. 358-364, 1978.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MEIRA, G. R.; PADARATZ, I. J. **Efeito do distanciamento em relação ao mar na agressividade por cloretos**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 44º, Belo Horizonte, 2002. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2002.

MEIRA, G. R.; PADARATZ, I. J.; ALONSO, M. C.; ANDRADE, M. C. Agressividade por cloretos em estruturas de concreto em ambientes de atmosfera marinha. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 45º, Vitória, 2003. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2003.

MEIRA, G. R. **Agressividade por cloretos em zona de atmosfera marinha frente ao problema da corrosão em estruturas de concreto** (Tese de doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

MOHHAMED, T. U.; YAMAJI, T.; HAMADA, H. Chloride diffusion, microstructure and mineralogy of concrete after 15 years of exposure in tidal environment. **ACI Materials Journal**, v. 99, nº3, pp. 256-263, 2002.

MORCILLO, M.; CHICO, B.; OTERO, E.; MARIACA, L. Effect of marine aerosol on atmospheric corrosion. **Materials Performance**, v. 38, pp. 72-77, Apr. 1999.

MORCILLO, M.; CHICO, B.; MARIACA, L.; OTERO, E. Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. **Corrosion Science**, v. 42, p. 91-104, 2000.

MOURA, W. A. **Utilização de escória de cobre como adição e como agregado miúdo para concreto**. Porto Alegre, 2000, 207 p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1997, 2ª ed. 828 p.

NIELSEN, E. P.; GEIKER, M. R. Chloride diffusion in partially saturated cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v. 33, pp. 133-138, 2003.

NOGUEIRA, R. P. **A corrosão do aço em concreto**: influência do pH e do potencial de eletrodo. Rio de Janeiro, 1989. 112 p. Dissertação (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NINCE, A. A.; CLÍMACO, J. C. T. S. Levantamento de dados sobre deterioração de estruturas na região centro-oeste do Brasil. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES (1996: Florianópolis). **Anais...** Florianópolis: UFSC, 1996. p. 414 – 424.

NUGUE, F.; LORENTE, S.; OLLIVIER, J. P. Basis for the prediction of chloride ingress into cement-based materials. **e-Mat – Revista de ciência e tecnologia de materiais de construção civil**. Vol. 1, n. 1, p. 10-21, Maio 2004.

O'DOWD, C. D.; SMITH, M. H.; CONSTERDINE, I. A.; LOWE, J. A. Marine Aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. **Atmospheric Environment**, v. 31, n.1, p. 73-80, 1997.

OH, B.H.; JANG, S.Y.; SHIN, Y. S. Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures, **Magazine of Concrete Research** 55 (2003) 117–124.

OLLIVIER, J. P. **Durability of concrete**. Boletim técnico da Escola Politécnica da USP, BT/PCC/192, 129 p, 1998.



PADARATZ, I. J. Disciplina de Patologia das Edificações (Apostila). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFSC. 2005.

PAGE, C. L.; SHORT, N. R.; EI TARRAS, A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes. **Cement and concrete research**. v. 11, pp. 395-406, 1981.

PAGITSAS, M.; SAZOU, D. Current oscillations induced by chlorides during the passive-active transition of iron in a sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 471. 1999. pp. 132-145.

PEREIRA, V. G. A.; **Avaliação do coeficiente de difusão de cloretos em concretos: influência do tipo de cimento, da relação a/c, da temperatura e do tempo de cura**. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

PETELSKI, T.; CHOMKA, M. Marine aerosol fluxes in the coastal zone. **J. Aerosol Sci**. v. 28, pp. S105-S106, 1997.

PETELSKI, T.; CHOMKA, M. The marine aerosol over the coastal zone. **J. Aerosol Sci**. v. 29, pp. S697-S698, 1998.

PETELSKI, T.; CHOMKA, M. Sea salt emission from the coastal zone. **Oceanologia**. V. 42, n. 4, pp. 399-410, 2000.

PIAZZOLA, J. DESPIAU, S. Contribution of marine aerosols in the particle size distributions observed in Mediterranean coastal zone. **Atmospheric Environment**, v.18, pp.2991-3009, 1997.

PIMENTA, Gutemberg de Souza. **Corrosão**. Disponível em [www.iope.com.br](http://www.iope.com.br) acessado em 26/12/2007.

PONTES, R. B., et al. Estimativas da concentração de cloretos na atmosfera marinha da Região Metropolitana do Recife, **48º Congresso Brasileiro do Concreto**. Rio de Janeiro, IBRACON, 2006.

POSSER, N.D.; MASUERO, A.B.; ZIMMERMANN, N.; NAPPI, S. **Influência do uso de Aditivos nas Propriedades de Absorção, Permeabilidade e Porosidade em Argamassas de Recuperação**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 46º, Florianópolis, 2004. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004.

POURBAIX, M. **Lecciones de corrosión electroquímica**. 3ª ed. Bruselas: CEBELCOR, 1987, 387p.

POURSAEE, A.; HANSSON, C. M. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. . **Cement and concrete research**. v. 37, pp. 1127-1133, 2007.

PRUDÊNCIO JR., L. R. **Contribuição à Dosagem de Concreto Projetado**. (Tese de doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1993. 194 f.

RAHARINAIVO, A.; GENIN, J. M. Sur la corrosion des armatures du béton em présence de chlorures. **Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées**. V. 144, pp. 59-64, juil./août, 1986.

RASHEEDUZZAFAR, S.; HUSSAIN, E.; Al-SAADOUN. Effect of tricalcium aluminate content on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. **ACI Materials Journal**, v. 89, nº1, pp. 3-12, 1992.

REDDY, B.; GLASS, G.K.; LIM, P.J.; BUENFELD, N.R. On the corrosion risk presented by chloride boun in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, pp. 1-5, 2002.

REUNION INTERNATIONALE DE LABORATORIES D'ESSAIS ET MATERIAUX. Analysis of total chloride content in concrete. Reported by RILEM Technical Committee 178 – TMC. **Materials and Structures**, v. 35, p. 583-585, 2002.

RIZZON, A. C.; ANDRADE, J. J. de O.; **Determinação do coeficiente de difusão de cloretos e da vida útil de concretos de cimento branco**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 48º, Rio de Janeiro, 2006. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2006.

ROSTAM, S. Estruturas de concreto duráveis. São Paulo: Serrana S.<sup>a</sup> de Mineração, 1993. Material bibliográfico – Encontro Serrana de Tecnologia Avançada.

SAGOE-CRENTSIL, K. K.; GLASSER, F. P. Analysis of the steel: concrete interface. In: Corrosion of reinforcement in concrete. Londres: Society of Chemical Industry/ Elsevier Applied Science, 1990. pp. 74-86.

SANDBERG, P.; TANG, L.; ANDERSEN, A. Recurrent studies of chloride ingress in uncracked marine concrete at various exposure times and elevations. **Cement and Concrete Research**, 1998, v.28, n.10, pp.1489-1503.

SATO, N. **Passivity of metals**. Eletrochemical Society: Princenton, 1978. p.29

SHUI, Z.; XUAN, D.; CHEN, W.; YU, R.; ZHANG, R. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. **Construction and Building Materials**, 2007 (Article in press).

SILVA, I. J.; LIBORIO, J. B. L.; MELO, A. B. **Medida da Estrutura Porosa de Pasta de Concreto de Cimento Portland**. In: Congresso Brasileiro do Concreto, 46<sup>o</sup>, Florianópolis, 2004. **Anais...** São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2004.

SPIEL, D. E.; DE LEEW, G. Formation and production of sea spray aerosols. **Journal of Aerosol Science**, v.27, supplement 1, pp. S65-S66, 1996.

SWAMY, R. N.; HAMADA, H.; LAIW, J. C. **A critical evaluation of chloride penetration into concrete in marine environment**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CORROSION AND CORROSION PROTECTION OF STEEL IN CONCRETE, 1994, Sheffield (England), University of Sheffield, pp. 404-419.

SWAMY, R. N.; HAMADA, H.; FUKUTE, T.; TANIKAWA, S.; LAIW, J. C. **Chloride Penetration into Concrete Incorporating Mineral Admixtures or Protected with Surface Coating Material Under Chloride Environments**. In: Concrete Under Severe Conditions: Environment and Loading. Proceedings, v. 2, 1995, pp. 935-944.

TANAKA, D. K.; UEMOTO, K. L.; WOLYNEC, S. **Corrosão de canos galvanizados por argamassa com aditivos**. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO / SIMPÓSIO NACIONAL DE CORROSÃO NA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO ÁLCOOL, 1., Rio de Janeiro, 1981. **Anais...** Rio de Janeiro, ABRACO/FTI, 1981. pp. 47-59.

TAYLOR, N. J.; WU, J. Simultaneous measurements of spray and sea salt. **Journal of Geophysical Research**, v. 97, n. C5, pp. 7355-7360, 1992.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2<sup>a</sup> ed. United Kingdom: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, M. Chloride thresholds in marine concrete. **Cement and Concrete Research** v. 26, 1996, pp. 513–519.

TREADWAY, K. Corrosion period. In: SCHIESSL, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. Londres, Chapman and Hall, 1988. pp.56-69.

TRITTHART, J. Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding. **Cement and Concrete Research**, Volume 19, pp. 683-691, 1989.

TRITTHART, J.; CAVLEK, K. Determination of total and free chloride in cement paste and concrete. In: Second International RILEM Workshop on Testing and Modeling Chloride Ingress Into Concrete. Proceedings. Paris, 2000. pp. 429-438.

TUMIDJASKI, P. J.; CHAN, G. W. Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 4, pp. 551-556, 1996.

TUUTTI, K. Corrosion of steel in concrete. Stockholm, **Swedish Cement and Concrete Research Institute**, 1982.

WIJESINGHE, T. L. SUDESH L.; BLACKWOOD, D. J. Characterisation of passive films on 300 series stainless steels. **Applied Surface Science**, Volume 253, pp. 1006-1009, 2006.

YURTDAS, I.; PENG, H.; BURLION, N.; SKOCZYLAS, F. Influences of water by cement ratio on mechanical properties of mortars submitted to drying. **Cement and Concrete Research**, v.36, pp.1286-1293, 2006.

ZEZZA, F.; MACRI, F. Marine aerosol and stone decay. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 123-143, 1995.

ZUQUAN, J.; WEI, S.; YUNSHENG, Z.; JINYANG, J.; JIANZHONG, L. Interaction between sulfate and chloride solution solution attack of concretes with and without fly ash. **Cement and Concrete Research**, v.37, pp.1223-1232, 2007.

## ANEXO A – IMAGENS DAS ESTAÇÕES COM OBSTÁCULOS



Figura A.1 – Estação a 100 metros do mar com presença de obstáculos.



Figura A.2 – Estação a 200 metros do mar com presença de obstáculos.

## ANEXO B – ESQUEMA DA TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA



**Figura B.1 – Equipamento utilizado na titulação potenciométrica.**

Nessa figura é apresentado o esquema utilizado para a titulação potenciométrica. Nesse caso o eletrodo indicador é o seletivo de íons cloreto (eletrodo preto) e o de referência o de Ag/AgCl (eletrodo transparente). A solução era constantemente agitada por meio de agitador magnético e sua temperatura era mantida constante (25°C) através da circulação de água pelo recipiente de vidro (cela).



## ANEXO C – VERIFICAÇÃO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO

A profundidade de carbonatação foi verificada com solução de fenolftaleína a 1%, sendo 80% álcool etílico e 20% água bidestilada, e a medição feita com paquímetro digital. Algumas profundidades de carbonatação podem ser visualizadas a seguir.



**Figura C.1 – Frente de carbonatação no bloco a 100 metros do mar livre de obstáculos após 12 meses de exposição.**





**Figura C.2 – Frente de carbonatação no bloco a 600 metros do mar livre de obstáculos após 12 meses de exposição.**

## ANEXO D – RESULTADO DA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CLORETOS EM RELAÇÃO À MASSA DE CIMENTO DO PÓ DE CONCRETO

Apresenta-se, da Tabela A.1 a A.6, os resultados do teor de cloretos em relação à massa de cimento do pó de concreto dos prismas e a massa de cloreto determinada nos ensaios de titulação potenciométrica respectivos a cada amostra.

**Tabela A.1 – Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 6 meses, dos prismas 10m, 100L e 200L.**

6 meses 10 m											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5.0026	5.0075	5.0066	5.0019	5.0076	5.0032	5.0055	5.0078	5.0051	5.0029	5.0058
m filtro (g)	2,0236	1,8339	1,7767	1,8047	1,7779	1,7717	1,7154	1,7993	1,7972	1,7812	1,7744
m f+m.ret.(g)	5,9914	5,8738	6,0250	6,0594	6,0131	5,9590	5,9232	5,9718	5,9915	6,0055	5,9427
mat retido (g)	3,9678	4,0399	4,2483	4,2547	4,2352	4,1873	4,2078	4,1725	4,1943	4,2243	4,1683
massa ci puro	1,0348	0,9676	0,7583	0,7472	0,7724	0,8159	0,7977	0,8353	0,8108	0,7786	0,8375
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0011	0,0006	0,0016	0,0030	0,0019	0,0008	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,1086	0,0579	0,2057	0,3995	0,2502	0,0943	0,0378	0,0412	0,0258	0,0396	0,0326
massa CPIV	1,4783	1,3823	1,0833	1,0674	1,1034	1,1656	1,1396	1,1933	1,1583	1,1123	1,1964
%Cl/CPIV	0,0760	0,0405	0,1440	0,2797	0,1751	0,0660	0,0264	0,0288	0,0181	0,0277	0,0228

6 meses 100L												
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
m am. (g)	5.0024	5.0079	5.0081	5.0067	5.0056	4.9325	5.0071	4.8815	5.0060	5.0064	5.0062	5.0056
m filtro (g)	2,0485	1,8171	1,7455	1,7140	1,7569	1,7758	1,7759	1,7088	1,8125	1,8167	1,7322	1,7474
m f+m.ret.(g)	5,9733	5,7805	5,9261	5,8599	5,9098	5,8574	5,9480	5,7007	5,9643	5,9576	5,9285	5,9618
mat retido (g)	3,9248	3,9634	4,1806	4,1459	4,1529	4,0816	4,1721	3,9919	4,1518	4,1409	4,1963	4,2144
massa ci puro	1,0776	1,0445	0,8275	0,8608	0,8527	0,8509	0,8350	0,8896	0,8542	0,8655	0,8099	0,7912
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0004	0,0004	0,0010	0,0010	0,0007	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002
%Cl/ci	0,0385	0,0356	0,0428	0,1174	0,1206	0,0771	0,0467	0,0399	0,0427	0,0328	0,0280	0,0314
massa CPIV	1,5394	1,4921	1,1821	1,2297	1,2181	1,2156	1,1929	1,2709	1,2203	1,2364	1,1570	1,1303
%Cl/CPIV	0,0269	0,0249	0,0300	0,0822	0,0844	0,0540	0,0327	0,0279	0,0299	0,0229	0,0196	0,0220

6 meses 200L											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5.0032	5.0056	5.0081	5.0033	5.0064	5.0053	5.0034	5.0081	5.0047	5.0044	5.0078
m filtro (g)	1,9989	1,7527	1,7453	1,7556	2,0094	1,9551	2,0011	2,0178	2,0622	1,9332	1,9562
m f+m.ret.(g)	5,9074	5,8277	5,8934	5,8610	6,1409	6,0560	6,2168	6,2348	6,2772	6,1403	6,1986
mat retido (g)	3,9085	4,0750	4,1481	4,1054	4,1315	4,1009	4,2157	4,2170	4,2150	4,2071	4,2424
massa ci puro	1,0947	0,9306	0,8600	0,8979	0,8749	0,9044	0,7877	0,7911	0,7897	0,7973	0,7654
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0008	0,0010	0,0007	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0382	0,0320	0,0919	0,1106	0,0814	0,0529	0,0464	0,0381	0,0391	0,0325	0,0343
massa CPIV	1,5639	1,3294	1,2286	1,2827	1,2499	1,2920	1,1253	1,1301	1,1281	1,1390	1,0934
%Cl/CPIV	0,0268	0,0224	0,0644	0,0774	0,0570	0,0370	0,0325	0,0267	0,0273	0,0227	0,0240

**Tabela A.2 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 6 meses, dos prismas 400L, 600L, 1000 m e 200X.**

<b>6 meses 400L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
m am. (g)	1,8732	5,0050	5,0035	5,0062	5,0046	5,0062	5,0059	5,0056	5,0071	5,0045	
m filtro (g)	1,9453	1,7843	1,7282	1,7447	1,7614	1,7100	1,7368	1,7411	1,7453	1,7781	
m f+m.ret.(g)	3,4689	5,8872	5,9752	6,0158	5,9692	5,8745	5,8850	5,9304	5,9368	5,9388	
mat retido (g)	1,5236	4,1029	4,2470	4,2711	4,2078	4,1645	4,1482	4,1893	4,1915	4,1607	
massa ci puro	0,3496	0,9021	0,7565	0,7351	0,7968	0,8417	0,8577	0,8163	0,8156	0,8438	
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
massa Cl	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	
%Cl/ci	0,0629	0,0216	0,0684	0,0694	0,0529	0,0307	0,0318	0,0252	0,0278	0,0298	
massa CPIV	0,4802	1,2390	1,0390	1,0096	1,0944	1,1560	1,1780	1,1211	1,1202	1,1589	
%Cl/CPIV	0,0458	0,0157	0,0498	0,0506	0,0386	0,0224	0,0232	0,0183	0,0203	0,0217	
<b>6 meses 600L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
m am. (g)	5,0088	5,0052	5,0068	5,0052	5,0054	5,0082	5,0064	5,0044	5,0071	5,0034	
m filtro (g)	2,0382	1,7729	1,7241	1,6963	1,7346	2,0614	2,0068	2,0125	2,0775	1,9450	
m f+m.ret.(g)	5,8907	5,8680	5,9323	5,9214	5,9020	6,2036	6,1806	6,1376	6,2509	6,1110	
mat retido (g)	3,8525	4,0951	4,2082	4,2251	4,1674	4,1422	4,1738	4,1251	4,1734	4,1660	
massa ci puro	1,1563	0,9101	0,7986	0,7801	0,8380	0,8660	0,8326	0,8793	0,8337	0,8374	
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004	0,0006	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	
%Cl/ci	0,0343	0,0277	0,0368	0,0550	0,0723	0,0606	0,0413	0,0351	0,0353	0,0334	
massa CPIV	1,5881	1,2500	1,0968	1,0714	1,1509	1,1894	1,1435	1,2077	1,1450	1,1501	
%Cl/CPIV	0,0250	0,0201	0,0268	0,0400	0,0527	0,0441	0,0301	0,0255	0,0257	0,0244	
<b>6 meses 1000 m</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0058	5,0056	5,0068	5,0032	5,0053	5,0073	5,0083	5,0079	5,0078	5,0076	5,0034
m filtro (g)	2,0163	1,9555	2,0077	1,8863	2,0125	2,0061	1,9726	1,9971	2,0452	2,0674	2,0179
m f+m.ret.(g)	6,0422	6,0980	6,2494	6,1231	6,2124	6,1897	6,1527	6,1438	6,1971	6,2618	6,2280
mat retido (g)	4,0259	4,1425	4,2417	4,2368	4,1999	4,1836	4,1801	4,1467	4,1519	4,1944	4,2101
massa ci puro	0,9799	0,8631	0,7651	0,7664	0,8054	0,8237	0,8282	0,8612	0,8559	0,8132	0,7933
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	0,0004
%Cl/ci	0,0340	0,0353	0,0490	0,0582	0,0463	0,0396	0,0441	0,0342	0,0269	0,0331	0,0442
massa CPIV	1,3458	1,1854	1,0508	1,0526	1,1062	1,1313	1,1375	1,1828	1,1755	1,1169	1,0895
%Cl/CPIV	0,0248	0,0257	0,0357	0,0424	0,0337	0,0288	0,0321	0,0249	0,0196	0,0241	0,0322
<b>6 meses 200X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
m am. (g)	5,0040	5,0024	5,0080	5,0038	5,0063	5,0023	5,0021	5,0058	5,0055	5,0029	
m filtro (g)	1,9873	2,0023	2,0054	2,0010	2,0325	2,0004	1,9956	1,9924	1,9331	1,9716	
m f+m.ret.(g)	5,9080	6,1387	6,2326	6,1625	6,2310	6,2450	6,2159	6,2414	6,1659	6,2058	
mat retido (g)	3,9207	4,1364	4,2272	4,1615	4,1985	4,2446	4,2203	4,2490	4,2328	4,2342	
massa ci puro	1,0833	0,8660	0,7808	0,8423	0,8078	0,7577	0,7818	0,7568	0,7727	0,7687	
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
massa Cl	0,0004	0,0001	0,0005	0,0006	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	
%Cl/ci	0,0367	0,0094	0,0599	0,0758	0,0483	0,0407	0,0286	0,0347	0,0312	0,0314	
massa CPIV	1,4878	1,1894	1,0724	1,1568	1,1095	1,0407	1,0738	1,0394	1,0613	1,0558	
%Cl/CPIV	0,0267	0,0069	0,0436	0,0552	0,0352	0,0296	0,0208	0,0252	0,0227	0,0228	

**Tabela A.3 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 6 meses, do prisma 400X e 9 meses, dos prismas 10 m, 100L e 200L.**

<b>6 meses 400X</b>									
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8
m am. (g)	5,0062	5,0080	5,0039	5,0027	5,0025	5,0089	5,0038	5,0081	5,0022
m filtro (g)	2,0148	2,0231	2,0054	2,0126	1,9570	1,9812	1,9960	1,9854	1,9538
m f+m.ret.(g)	5,9963	6,1570	6,3989	6,3039	6,2958	6,1795	6,2165	6,4170	6,2985
mat retido (g)	3,9815	4,1339	4,3935	4,2913	4,3388	4,1983	4,2205	4,4316	4,3447
massa ci puro	1,0247	0,8741	0,6104	0,7114	0,6637	0,8106	0,7833	0,5765	0,6575
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0003	0,0006	0,0004	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002
%Cl/ci	0,0329	0,0365	0,0540	0,0812	0,0577	0,0494	0,0330	0,0387	0,0334
massa CPIV	1,4074	1,2005	0,8383	0,9771	0,9116	1,1133	1,0758	0,7918	0,9030
%Cl/CPIV	0,0239	0,0266	0,0393	0,0591	0,0420	0,0360	0,0241	0,0282	0,0243

<b>9 meses 10 m</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0045	5,0037	5,0070	5,0067	5,0039	5,0024	5,0024	5,0044	5,0065	5,0061	5,0059
m filtro (g)	1,7951	1,8317	1,8290	1,8348	1,8464	1,8429	1,8484	1,8671	1,7980	1,8762	1,8438
m f+m.ret.(g)	6,0710	6,0526	6,0251	5,9928	6,0008	6,0404	6,0355	6,0758	5,9307	6,0050	6,5966
mat retido (g)	4,2759	4,2209	4,1961	4,1580	4,1544	4,1975	4,1871	4,2087	4,1327	4,1288	4,7528
massa ci puro	0,7286	0,7828	0,8109	0,8487	0,8495	0,8049	0,8153	0,7957	0,8738	0,8773	0,2531
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0011	0,0013	0,0044	0,0046	0,0023	0,0009	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0001
%Cl/ci	0,1533	0,1680	0,5395	0,5430	0,2734	0,1114	0,0470	0,0405	0,0414	0,0287	0,0325
massa CPIV	1,0409	1,1183	1,1584	1,2124	1,2136	1,1499	1,1647	1,1367	1,2483	1,2533	0,3616
%Cl/CPIV	0,1073	0,1176	0,3777	0,3801	0,1913	0,0780	0,0329	0,0284	0,0290	0,0201	0,0227

<b>9 meses 100L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0032	5,0076	5,0050	5,0065	5,0091	5,0067	5,0046	5,0084	5,0029	5,0086	5,0079
m filtro (g)	1,8291	1,7870	1,7581	1,7789	1,8272	1,7861	1,8601	1,7726	1,7993	1,7653	1,8531
m f+m.ret.(g)	5,9605	5,9807	6,0551	5,6904	5,9468	5,9860	6,1499	5,9770	5,9075	5,9242	6,0495
mat retido (g)	4,1314	4,1937	4,2970	3,9115	4,1196	4,1999	4,2898	4,2044	4,1082	4,1589	4,1964
massa ci puro	0,8718	0,8139	0,7080	1,0950	0,8895	0,8068	0,7148	0,8040	0,8947	0,8497	0,8115
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0008	0,0016	0,0009	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004
%Cl/ci	0,0443	0,0409	0,1097	0,1454	0,1028	0,0519	0,0496	0,0437	0,0337	0,0355	0,0441
massa CPIV	1,2454	1,1627	1,0114	1,5643	1,2707	1,1526	1,0211	1,1486	1,2781	1,2139	1,1593
%Cl/CPIV	0,0310	0,0287	0,0768	0,1018	0,0720	0,0363	0,0347	0,0306	0,0236	0,0248	0,0309

<b>9 meses 200L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0033	5,0066	5,0039	5,0075	5,0068	5,0039	5,0054	5,0049	5,0090	5,0065	5,0052
m filtro (g)	1,8113	1,8430	1,7778	1,8470	1,7155	1,8702	1,8481	1,7726	1,8118	1,7955	1,8410
m f+m.ret.(g)	5,9592	5,9454	6,0410	6,0400	5,9325	6,0373	6,0027	5,9420	5,9911	6,0040	6,0014
mat retido (g)	4,1479	4,1024	4,2632	4,1930	4,2170	4,1671	4,1546	4,1694	4,1793	4,2085	4,1604
massa ci puro	0,8554	0,9042	0,7407	0,8145	0,7898	0,8368	0,8508	0,8355	0,8297	0,7980	0,8448
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0002	0,0005	0,0010	0,0006	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003
%Cl/ci	0,0419	0,0188	0,0661	0,1206	0,0723	0,0458	0,0283	0,0318	0,0406	0,0284	0,0302
massa CPIV	1,2220	1,2917	1,0581	1,1636	1,1283	1,1954	1,2154	1,1936	1,1853	1,1400	1,2069
%Cl/CPIV	0,0293	0,0132	0,0462	0,0844	0,0506	0,0320	0,0198	0,0223	0,0284	0,0199	0,0212

**Tabela A.4 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 9 meses, dos prismas 400L, 600L, 1000 m e 200X.**

<b>9 meses 400L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0052	5,0069	5,0079	5,0074	5,0060	5,0038	5,0053	5,0043	5,0075	5,0046	5,0074
m filtro (g)	1,7917	1,7683	1,7428	1,8146	1,8331	1,7764	1,8198	1,8432	1,8494	1,7934	1,7632
m f+m.ret.(g)	5,9599	5,8748	6,0510	6,0489	6,0550	6,0320	6,1172	6,1314	6,1195	6,0127	5,9209
mat retido (g)	4,1682	4,1065	4,3082	4,2343	4,2219	4,2556	4,2974	4,2882	4,2701	4,2193	4,1577
massa ci puro	0,8370	0,9004	0,6997	0,7731	0,7841	0,7482	0,7079	0,7161	0,7374	0,7853	0,8497
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0002	0,0003	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0309	0,0236	0,0400	0,0793	0,0610	0,0493	0,0396	0,0371	0,0351	0,0357	0,0300
massa CPIV	1,1957	1,2863	0,9996	1,1044	1,1201	1,0689	1,0113	1,0230	1,0534	1,1219	1,2139
%Cl/CPIV	0,0216	0,0165	0,0280	0,0555	0,0427	0,0345	0,0277	0,0260	0,0246	0,0250	0,0210
<b>9 meses 600L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0026	5,0066	5,0055	5,0053	5,0048	5,0037	5,0064	5,0038	5,0050	5,0077	5,0072
m filtro (g)	1,8024	1,8255	1,8664	1,8286	1,8243	1,8408	1,8459	1,8171	1,8435	1,8091	1,8032
m f+m.ret.(g)	6,0567	5,8894	6,1722	6,0602	6,0178	6,0845	6,1243	6,0947	6,0625	6,0564	6,0385
mat retido (g)	4,2543	4,0639	4,3058	4,2316	4,1935	4,2437	4,2784	4,2776	4,2190	4,2473	4,2353
massa ci puro	0,7483	0,9427	0,6997	0,7737	0,8113	0,7600	0,7280	0,7262	0,7860	0,7604	0,7719
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0003	0,0007	0,0005	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
%Cl/ci	0,0431	0,0323	0,0486	0,0935	0,0655	0,0392	0,0321	0,0317	0,0271	0,0298	0,0312
massa CPIV	1,0690	1,3467	0,9996	1,1053	1,1590	1,0857	1,0400	1,0374	1,1229	1,0863	1,1027
%Cl/CPIV	0,0302	0,0226	0,0340	0,0654	0,0459	0,0274	0,0225	0,0222	0,0189	0,0209	0,0219
<b>9 meses 1000 m</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0041	5,0037	5,0069	5,0044	5,0069	5,0053	5,0071	5,0064	5,0060	5,0070	5,0071
m filtro (g)	1,8221	1,8045	1,8569	1,7973	1,8234	1,8798	1,7722	1,8074	1,8577	1,8133	1,7995
m f+m.ret.(g)	6,2659	6,2022	6,1728	6,4335	6,0595	6,0819	6,0242	6,0365	6,0749	6,0595	6,0066
mat retido (g)	4,4438	4,3977	4,3159	4,6362	4,2361	4,2021	4,2520	4,2291	4,2172	4,2462	4,2071
massa ci puro	0,5603	0,6060	0,6910	0,3682	0,7708	0,8032	0,7551	0,7773	0,7888	0,7608	0,8000
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0004	0,0002	0,0003
%Cl/ci	0,0677	0,0421	0,0478	0,0705	0,0685	0,0548	0,0446	0,0379	0,0467	0,0284	0,0324
massa CPIV	0,8004	0,8657	0,9871	0,5260	1,1011	1,1474	1,0787	1,1104	1,1269	1,0869	1,1429
%Cl/CPIV	0,0474	0,0295	0,0335	0,0493	0,0480	0,0384	0,0312	0,0265	0,0327	0,0199	0,0226
<b>9 meses 200X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0062	5,0063	5,0034	5,0085	5,0070	5,0081	5,0081	5,0064	5,0080	5,0034	5,0032
m filtro (g)	1,8207	1,7787	1,7967	1,8597	1,8006	1,8607	1,8452	1,8250	1,7795	1,8197	1,8660
m f+m.ret.(g)	5,8853	5,8696	5,9994	6,0055	6,2017	6,0988	6,3077	6,0298	6,0461	6,0949	6,0482
mat retido (g)	4,0646	4,0909	4,2027	4,1458	4,4011	4,2381	4,4625	4,2048	4,2666	4,2752	4,1822
massa ci puro	0,9416	0,9154	0,8007	0,8627	0,6059	0,7700	0,5456	0,8016	0,7414	0,7282	0,8210
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0004	0,0007	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0286	0,0283	0,0460	0,0785	0,0679	0,0474	0,0520	0,0367	0,0359	0,0399	0,0307
massa CPIV	1,3451	1,3077	1,1439	1,2324	0,8656	1,1000	0,7794	1,1451	1,0591	1,0403	1,1729
%Cl/CPIV	0,0200	0,0198	0,0322	0,0549	0,0475	0,0332	0,0364	0,0257	0,0251	0,0279	0,0215

**Tabela A.5 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 9 meses, dos prismas 400X, 600X e 12 meses dos prismas 10 m e 100L.**

<b>9 meses 400X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0035	5,0023	5,0064	5,0082	5,0050	5,0074	5,0087	5,0036	5,0068	5,0029	5,0065
m filtro (g)	1,8341	1,7764	1,8157	1,7750	1,8328	1,7894	1,7847	1,8759	1,7930	1,8175	1,8359
m f+m.ret.(g)	5,9765	5,9151	6,2382	6,1560	6,1838	6,0902	6,0895	6,1626	6,0207	6,0225	6,0458
mat retido (g)	4,1424	4,1387	4,4225	4,3810	4,3510	4,3008	4,3048	4,2867	4,2277	4,2050	4,2099
massa ci puro	0,8611	0,8636	0,5839	0,6272	0,6540	0,7066	0,7039	0,7169	0,7791	0,7979	0,7966
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0004	0,0006	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0333	0,0337	0,0747	0,0961	0,0726	0,0522	0,0438	0,0415	0,0314	0,0360	0,0392
massa CPIV	1,2301	1,2337	0,8341	0,8960	0,9343	1,0094	1,0056	1,0241	1,1130	1,1399	1,1380
%Cl/CPIV	0,0233	0,0236	0,0523	0,0673	0,0508	0,0365	0,0307	0,0291	0,0220	0,0252	0,0274
<b>9 meses 600X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0036	4,8009	5,0067	5,0014	5,0053	5,0058	5,0089	5,0065	5,0082	5,0046	5,0071
m filtro (g)	1,7735	1,8652	1,8467	1,7738	1,8312	1,7681	1,7800	1,7993	1,7959	1,7691	1,8024
m f+m.ret.(g)	5,9308	5,8166	6,1379	6,0264	6,0631	6,0138	6,0789	5,9976	6,0220	6,0335	5,9971
mat retido (g)	4,1573	3,9514	4,2912	4,2526	4,2319	4,2457	4,2989	4,1983	4,2261	4,2644	4,1947
massa ci	0,8463	0,8495	0,7155	0,7488	0,7734	0,7601	0,7100	0,8082	0,7821	0,7402	0,8124
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0004	0,0006	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0436	0,0396	0,0491	0,0786	0,0495	0,0443	0,0424	0,0386	0,0345	0,0388	0,0367
massa CPIV	1,2090	1,2136	1,0221	1,0697	1,1049	1,0859	1,0143	1,1546	1,1173	1,0574	1,1606
%Cl/CPIV	0,0305	0,0278	0,0343	0,0550	0,0347	0,0310	0,0297	0,0270	0,0241	0,0272	0,0257
<b>12 meses 10m</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0048	5,0062	5,0048	5,0034	5,0032	5,0078	5,0039	5,0037	5,0064	5,0034	5,0047
m filtro (g)	1,7440	1,8345	1,8130	1,8483	1,8123	1,8102	1,8097	1,8160	1,8033	1,7875	1,7895
m f+m.ret.(g)	5,8881	6,2866	5,9836	6,0511	6,0191	6,0050	5,8391	6,0018	6,0035	6,0114	6,0064
mat retido (g)	4,1441	4,4521	4,1706	4,2028	4,2068	4,1948	4,0294	4,1858	4,2002	4,2239	4,2169
massa ci puro	0,8607	0,5541	0,8342	0,8006	0,7964	0,8130	0,9745	0,8179	0,8062	0,7795	0,7878
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0016	0,0017	0,0049	0,0044	0,0024	0,0009	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,1895	0,3039	0,5920	0,5553	0,2996	0,1125	0,0378	0,0429	0,0396	0,0337	0,0357
massa CPIV	1,2296	0,7916	1,1917	1,1437	1,1377	1,1614	1,3921	1,1684	1,1517	1,1136	1,1254
%Cl/CPIV	0,1326	0,2127	0,4144	0,3887	0,2097	0,0788	0,0265	0,0300	0,0277	0,0236	0,0250
<b>12 meses 100L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0053	5,0085	5,0037	5,0068	5,0087	5,0049	5,0054	5,0055	5,0061	5,0053	5,0044
m filtro (g)	1,7804	1,8515	1,7886	1,7972	1,8043	1,7525	1,8215	1,8333	1,7915	1,7527	1,7743
m f+m.ret.(g)	5,8535	6,0525	6,0462	5,9871	6,0389	5,8849	6,0000	6,0051	5,8976	5,8838	5,8763
mat retido (g)	4,0731	4,2010	4,2576	4,1899	4,2346	4,1324	4,1785	4,1718	4,1061	4,1311	4,1020
massa ci puro	0,9322	0,8075	0,7461	0,8169	0,7741	0,8725	0,8269	0,8337	0,9000	0,8742	0,9024
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0005	0,0011	0,0007	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0388	0,0369	0,0737	0,1389	0,0907	0,0500	0,0459	0,0323	0,0284	0,0312	0,0279
massa CPIV	1,3317	1,1536	1,0659	1,1670	1,1059	1,2464	1,1813	1,1910	1,2857	1,2489	1,2891
%Cl/CPIV	0,0272	0,0258	0,0516	0,0972	0,0635	0,0350	0,0321	0,0226	0,0199	0,0219	0,0195

**Tabela A.6 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 12 meses, dos prismas 200L, 400L, 600L e 1000 m.**

<b>12 meses 200L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0047	5,0040	5,0047	5,0054	5,0040	5,0076	5,0074	5,0058	5,0071	5,0044	5,0063
m filtro (g)	1,7821	1,8347	1,8310	1,8282	1,8107	1,8089	1,7890	1,8455	1,8272	1,8023	1,8372
m f+m.ret.(g)	5,8534	5,8543	6,0907	6,0467	5,9673	6,0281	6,0194	6,1968	6,0236	5,9793	6,0113
mat retido (g)	4,0713	4,0196	4,2597	4,2185	4,1566	4,2192	4,2304	4,3513	4,1964	4,1770	4,1741
massa ci	0,9334	0,9844	0,7450	0,7869	0,8474	0,7884	0,7770	0,6545	0,8107	0,8274	0,8322
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0003	0,0004	0,0010	0,0006	0,0004	0,0004	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0376	0,0270	0,0514	0,1243	0,0678	0,0526	0,0456	0,0287	0,0372	0,0313	0,0396
massa CPIV	1,3334	1,4063	1,0643	1,1241	1,2106	1,1263	1,1100	0,9350	1,1581	1,1820	1,1889
%Cl/CPIV	0,0263	0,0189	0,0360	0,0870	0,0474	0,0368	0,0319	0,0201	0,0260	0,0219	0,0277
<b>12 meses 400L</b>											
Amostra	SUP	1 (2)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0049	4,1068	5,0075	5,0048	5,0039	5,0078	5,0047	5,0054	5,0032	5,0037	5,0062
m filtro (g)	1,7723	1,8018	1,7589	1,8429	1,7562	1,7772	1,8517	1,7879	1,7927	1,8032	1,8393
m f+m.ret.(g)	5,9614	5,1640	6,0055	6,0229	6,0353	5,9716	6,0593	5,9917	5,9989	6,0263	6,0674
mat retido (g)	4,1891	3,3622	4,2466	4,1800	4,2791	4,1944	4,2076	4,2038	4,2062	4,2231	4,2281
massa ci puro	0,8158	0,7446	0,7609	0,8248	0,7248	0,8134	0,7971	0,8016	0,7970	0,7806	0,7781
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0004	0,0005	0,0008	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004
%Cl/ci	0,0369	0,0529	0,0657	0,0943	0,0734	0,0604	0,0551	0,0451	0,0462	0,0437	0,0457
massa CPIV	1,1654	1,0637	1,0870	1,1783	1,0354	1,1620	1,1387	1,1451	1,1386	1,1151	1,1116
%Cl/CPIV	0,0259	0,0370	0,0460	0,0660	0,0514	0,0423	0,0386	0,0315	0,0324	0,0306	0,0320
<b>12 meses 600L</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0058	3,1402	3,7880	5,0075	5,0077	5,0024	5,0046	5,0041	5,0089	5,0047	4,4099
m filtro (g)	1,7684	1,8011	1,8132	1,8063	1,8375	1,8228	1,7945	1,7808	1,7949	1,8156	1,8362
m f+m.ret.(g)	5,8820	4,3530	5,0207	6,0560	6,0123	5,9932	5,9882	5,9483	5,9317	6,0700	5,5321
mat retido (g)	4,1136	2,5519	3,2075	4,2497	4,1748	4,1704	4,1937	4,1675	4,1368	4,2544	3,6959
massa ci puro	0,8922	0,5883	0,5805	0,7578	0,8329	0,8320	0,8109	0,8366	0,8721	0,7503	0,7140
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0001	0,0003	0,0003	0,0006	0,0005	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0139	0,0506	0,0562	0,0735	0,0566	0,0439	0,0442	0,0339	0,0337	0,0378	0,0358
massa CPIV	1,2746	0,8404	0,8293	1,0826	1,1899	1,1886	1,1584	1,1951	1,2459	1,0719	1,0200
%Cl/CPIV	0,0097	0,0354	0,0393	0,0514	0,0396	0,0307	0,0309	0,0237	0,0236	0,0265	0,0250
<b>12 meses 1000m</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0043	5,0067	5,0037	5,0031	5,0034	5,0073	5,0047	5,0053	5,0027	5,0045	5,0031
m filtro (g)	1,8135	1,8194	1,8020	1,7785	1,8145	1,7560	1,7711	1,7843	1,8227	1,7874	1,8420
m f+m.ret.(g)	6,0113	6,0283	5,9955	5,9231	5,9380	5,9102	5,8574	5,9367	5,9802	5,9638	5,9749
mat retido (g)	4,1978	4,2089	4,1935	4,1446	4,1235	4,1542	4,0863	4,1524	4,1575	4,1764	4,1329
massa ci	0,8065	0,7978	0,8102	0,8585	0,8799	0,8531	0,9184	0,8529	0,8452	0,8281	0,8702
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0002	0,0002	0,0006	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004
%Cl/ci	0,0233	0,0276	0,0779	0,0632	0,0387	0,0378	0,0355	0,0370	0,0352	0,0381	0,0420
massa CPIV	1,1521	1,1397	1,1574	1,2264	1,2570	1,2187	1,3120	1,2184	1,2074	1,1830	1,2431
%Cl/CPIV	0,0163	0,0193	0,0545	0,0442	0,0271	0,0265	0,0249	0,0259	0,0247	0,0267	0,0294

**Tabela A.6 - Resultado da determinação do teor de cloretos em relação à massa de cimento total, na idade de 12 meses, dos prismas 100X, 200X e 400X.**

<b>12 meses 100X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0075	5,0056	5,0016	5,0058	5,0055	5,0069	5,0071	5,0072	5,0024	5,0091	5,0082
m filtro (g)	1,7718	1,8099	1,7661	1,8513	1,7732	1,7957	1,7492	1,8007	1,8149	1,7329	1,7745
m f+m.ret.(g)	5,9113	6,0371	6,0286	6,1703	5,9996	6,0783	6,0281	6,0650	6,0614	5,8995	5,9940
mat retido (g)	4,1395	4,2272	4,2625	4,3190	4,2264	4,2826	4,2789	4,2643	4,2465	4,1666	4,2195
massa ci	0,8680	0,7784	0,7391	0,6868	0,7791	0,7243	0,7282	0,7429	0,7559	0,8425	0,7887
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0003	0,0006	0,0006	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0368	0,0323	0,0839	0,0805	0,0405	0,0421	0,0360	0,0358	0,0281	0,0332	0,0333
massa CPIV	1,2400	1,1120	1,0559	0,9811	1,1130	1,0347	1,0403	1,0613	1,0799	1,2036	1,1267
%Cl/CPIV	0,0257	0,0226	0,0588	0,0564	0,0283	0,0295	0,0252	0,0251	0,0197	0,0233	0,0233
<b>12 meses 200X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0037	5,0055	5,0040	5,0077	5,0037	5,0065	5,0045	5,0063	5,0083	5,0052	5,0034
m filtro (g)	1,7615	1,8362	1,8334	1,7738	1,8015	1,8849	1,8443	1,8301	1,8554	1,8344	1,7864
m f+m.ret.(g)	5,8331	5,9787	6,0167	5,9682	5,9868	6,0789	6,0626	6,0148	6,0161	6,0115	5,9438
mat retido (g)	4,0716	4,1425	4,1833	4,1944	4,1853	4,1940	4,2183	4,1847	4,1607	4,1771	4,1574
massa ci	0,9321	0,8630	0,8207	0,8133	0,8184	0,8125	0,7862	0,8216	0,8476	0,8281	0,8460
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0004	0,0002	0,0005	0,0009	0,0007	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0415	0,0255	0,0657	0,1064	0,0897	0,0624	0,0428	0,0388	0,0356	0,0360	0,0348
massa CPIV	1,3316	1,2329	1,1724	1,1619	1,1691	1,1607	1,1231	1,1737	1,2109	1,1830	1,2086
%Cl/CPIV	0,0290	0,0178	0,0460	0,0745	0,0628	0,0437	0,0300	0,0272	0,0249	0,0252	0,0243
<b>12 meses 400X</b>											
Amostra	SUP	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
m am. (g)	5,0053	5,0044	5,0037	5,0050	5,0074	5,0067	5,0061	5,0066	5,0042	5,0044	5,0076
m filtro (g)	1,8103	1,8388	1,8358	1,8299	1,8042	1,8689	1,7653	1,8294	1,8448	1,8463	1,8061
m f+m.ret.(g)	5,9764	6,1117	6,1384	6,1073	6,0280	6,1423	6,0033	6,0436	6,0497	6,1642	6,0537
mat retido (g)	4,1661	4,2729	4,3026	4,2774	4,2238	4,2734	4,2380	4,2142	4,2049	4,3179	4,2476
massa ci	0,8392	0,7315	0,7011	0,7276	0,7836	0,7333	0,7681	0,7924	0,7993	0,6865	0,7600
Vol amostra	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
massa Cl	0,0003	0,0004	0,0007	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
%Cl/ci	0,0372	0,0490	0,1042	0,0741	0,0642	0,0416	0,0346	0,0380	0,0333	0,0387	0,0397
massa CPIV	1,1989	1,0450	1,0016	1,0394	1,1194	1,0476	1,0973	1,1320	1,1419	0,9807	1,0857
%Cl/CPIV	0,0260	0,0343	0,0729	0,0518	0,0450	0,0291	0,0242	0,0266	0,0233	0,0271	0,0278

Apresenta-se, a seguir, o resumo dos teores de cloretos e das profundidades médias de cada amostra.



**Tabela A.7 – Resumo dos teores de cloreto em relação à massa de cimento e as respectivas profundidades médias das amostras.**

<b>6 meses 10m</b>		<b>6 meses 100L</b>		<b>6 meses 200L</b>		<b>6 meses 400L</b>		<b>6 meses 600L</b>		<b>6 meses 1000m</b>	
D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-
0,1	0,08	0,1	0,03	0,1	0,03	0,1	0,05	0,1	0,03	0,1	0,02
1,2	0,04	0,9	0,02	1,7	0,02	1,5	0,02	1,1	0,02	1,4	0,03
4,6	0,14	2,7	0,03	5,0	0,06	5,4	0,05	3,4	0,03	4,3	0,04
8,0	0,28	5,7	0,08	7,5	0,08	9,9	0,05	5,9	0,04	7,8	0,04
10,0	0,18	9,1	0,08	10,0	0,06	13,4	0,04	8,8	0,05	11,6	0,03
13,3	0,07	11,9	0,05	12,2	0,04	16,4	0,02	12,0	0,04	15,4	0,03
17,1	0,03	14,9	0,03	15,1	0,03	19,7	0,02	15,5	0,03	18,6	0,03
20,1	0,03	17,4	0,03	18,8	0,03	23,9	0,02	18,7	0,03	21,5	0,02
22,5	0,02	19,9	0,03	21,8	0,03	27,2	0,02	21,9	0,03	24,6	0,02
24,8	0,03	23,0	0,02	24,7	0,02	30,5	0,02	25,3	0,02	27,6	0,02
28,1	0,02	26,0	0,02	28,0	0,02	-	-	-	-	30,5	0,03
-	-	29,0	0,02			-	-	-	-	-	-
<b>9 meses 10m</b>		<b>9meses 100L</b>		<b>9 meses 200L</b>		<b>9meses 400L</b>		<b>9 meses 600L</b>		<b>9 meses 1000m</b>	
D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-
0,1	0,11	0,1	0,03	0,1	0,03	0,1	0,02	0,1	0,03	0,1	0,05
2,6	0,12	2,0	0,03	1,6	0,01	1,3	0,02	1,4	0,02	1,4	0,03
6,3	0,38	5,6	0,08	5,0	0,05	4,0	0,03	4,5	0,03	4,0	0,03
9,0	0,38	8,7	0,10	8,5	0,08	7,1	0,06	7,8	0,07	6,2	0,05
12,3	0,19	11,7	0,07	11,8	0,05	10,5	0,04	11,3	0,05	8,9	0,05
15,5	0,08	14,7	0,04	14,7	0,03	13,8	0,03	14,8	0,03	11,8	0,04
18,6	0,03	17,6	0,03	17,5	0,02	16,9	0,03	18,3	0,02	15,2	0,03
21,3	0,03	20,9	0,03	20,9	0,02	20,3	0,03	21,6	0,02	18,7	0,03
23,9	0,03	24,0	0,02	24,5	0,03	23,8	0,02	25,0	0,02	21,8	0,03
26,4	0,02	26,9	0,02	27,6	0,02	27,0	0,02	28,2	0,02	25,2	0,02
29,5	0,02	30,2	0,03	30,9	0,02	30,4	0,02	30,9	0,02	28,8	0,02
<b>12 meses 10m</b>		<b>12 meses 100L</b>		<b>12meses 200L</b>		<b>12 meses 400L</b>		<b>12 meses 600L</b>		<b>12 meses 1000m</b>	
D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-	D (mm)	Teor Cl-
0,1	0,13	0,1	0,03	0,1	0,03	0,1	0,03	0,1	0,01	0,1	0,02
2,1	0,21	1,6	0,03	1,2	0,02	1,0	0,04	1,2	0,04	1,9	0,02
5,6	0,41	4,8	0,05	3,7	0,04	3,5	0,05	4,3	0,04	5,3	0,05
8,8	0,39	7,8	0,10	6,5	0,09	6,1	0,07	7,8	0,05	8,9	0,04
12,0	0,21	10,8	0,06	10,6	0,05	9,2	0,05	10,8	0,04	12,4	0,03
15,2	0,08	14,5	0,03	14,8	0,04	13,0	0,04	14,3	0,03	15,4	0,03
18,3	0,03	17,9	0,03	17,9	0,03	16,4	0,04	17,9	0,03	18,8	0,02
21,0	0,03	20,8	0,02	21,0	0,02	19,5	0,03	21,0	0,02	22,2	0,03
24,3	0,03	24,0	0,02	24,0	0,03	23,2	0,03	24,1	0,02	25,6	0,02
28,3	0,02	27,1	0,02	26,4	0,02	26,8	0,03	27,3	0,03	29,0	0,03
31,5	0,03	30,3	0,02	29,8	0,03	29,2	0,03	30,6	0,03	32,2	0,03